

Películas delgadas semiconductoras Sb_2S_3 aplicadas en celdas solares

Verónica Estrella^{a*}, Arturo González^a, Laura Nadxieli Palacios^a y Armado de Jesús Ruiz^a.

^{a*} Departamento de Eléctrica Electrónica, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, , Av. Instituto Tecnológico s/n, Tlalnepantla, Estado de México, 54060 MEXICO.

*vestrella001@yahoo.com.mx y www.itla.edu.mx

Recibido 30 Agosto 2013, Aceptado 12 Septiembre 2013

Resumen

Las películas delgadas del Sb_2S_3 , han tenido una destacada participación en el desarrollo de películas delgadas semiconductoras de compuestos ternarios que reúnen características ópticas y eléctricas de un material absorbedor para aplicaciones fotovoltaicas, mediante el horneado de las capas de CuS-Sb. Esto último, ha sido la meta del presente trabajo. Se propuso que los átomos de metal de una capa evaporada están sujetos a una difusión rápida en la película delgada de CuS debido al tamaño de grano < 5 nm, común en las películas obtenidas por depósito químico. Los resultados presentados en este trabajo confirman que se forma el Sb_2S_3 a temperaturas de 250 - 300°C que benefician la difusión rápida e incluyen Sb evaporado en la capa de CuS, presentando características ópticas y eléctricas adecuadas para presentarse como materiales absorbedores en las celdas solares.

Palabras Clave: semiconductor, película delgada evaporada, Sb_2S_3 , material fotovoltaico

Abstract

Sb_2S_3 thin films have had a prominent rol in the development of semiconductor thin films of ternary compounds that meet optical and electrical characteristics of absorber material for photovoltaic applications, by heating of the layers CuS-Sb, has been the goal of this paper. It was proposed that the metal atoms evaporated layer are subject to rapid diffusion in the thin film due to CuS grain size < 5 nm, common in the films obtained by chemical deposition. The results presented here confirm that Sb_2S_3 is formed at temperatures of 250 - 300°C, benefiting rapid diffusion and include evaporated Sb on CuS layer, presenting optical and electrical characteristics presented as suitable for absorbing materials in solar cells.

Keywords: semiconductor, thin film evaporated Sb_2S_3 , photovoltaic material

1. Introducción

Con base a las características semiconductoras que presenta el Sb_2S_3 , ha sido propuesto en arreglos con celdas fotovoltaicas, fotoelectroquímicas y también ahora, se tiene gran interés para enfocarlo en la aplicación de la nanociencia y nanotecnología. Savadogo *et. al.* (1994) reporta al Sb_2S_3 , con la presencia de WO_3 preparadas por deposito químico, como un semiconductor tipo n, acoplado con p-Ge, para tener una celda con eficiencia del 7.2% [1]. Este grupo también reporta una celda de barrera Schottky (Pt/n- Sb_2S_3), con una eficiencia de 5.5% [2]. Deshmukh *et. al.* (1994) publica los resultados de la celda fotoelectroquímica n- Sb_2S_3 /ferroceno-DMSO/C, que presenta un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) = 0.155 V y una densidad de corriente a corto circuito (J_{cc}) = 0.14 mA/cm² [3]. Grozdanov (1998) mostró que en el Sb_2S_3 elaborado por *electroless*, el cambio de brecha de energía es de 2.48 eV en su forma amorfa y disminuye a 1.70 eV al hornear la película a 200°C [4]. Mane *et. al.* prepararon al Sb_2S_3 por medios no acuosos, y reportan una brecha de energía directa de 1.75 eV en forma amorfa y de 1.57 eV al hornear a 200°C. Al hornear esta película presenta una conductividad tipo n y una resistividad del orden de

10⁷ cm [5]. Rodríguez-Lazcano *et. al.* prepararon al Sb_2S_3 por depósito químico y reportan que tiene una $E_{gdir} = 2.2$ eV sin hornear y $E_{gdir} = 1.78$ eV al hornear a 350°C en una atmósfera de nitrógeno [6]. Salem *et. al.* [7] y Mane *et. al.* [8-10] analizaron el control del tamaño de grano de Sb_2S_3 para modificar sus propiedades ópticas y eléctricas en el área de la nanociencia y nanotecnología. Ellos reportaron que pueden variar la brecha óptica de energía del Sb_2S_3 al variar el tamaño de grano cristalino de 4 a 100 nm.

2. Parte experimental

Los sustratos de vidrio fueron colocados en una distancia vertical de 12 cm sobre el crisol de molibdeno en una cámara de evaporación térmica. Dependiendo del caso específico se evaporaron 15, 30 o 40 mg de antimonio (99.999 % de pureza de la marca "Aldrich"). El metal de antimonio para la evaporación, fue cortado de perdigones y sometido a un vacío de 10⁻⁶ Torr previamente establecido en la cámara de evaporación antes de que la temperatura del crisol fuera aumentada a 700-800°C y mantenida 60-120 s para evaporar lentamente la cantidad de antimonio. Para establecer los mecanismos de reacción entre el CuS- Sb_2S_3 para la formación de los compuestos se



propone se horneó la capa de CuS (100 nm) - Sb (75 nm) a 300°C.

3. Resultados y discusión

En la Fig.1 se muestran los patrones de XRD de la película delgada del Sb evaporada sobre sustratos de vidrio. Esta película es cristalina con picos correspondientes de XRD en posiciones de acuerdo al estándar de antimonio (PDF 35-0732) con estructura romboedral y constantes de red: $a = b = 0.43$ nm y $c = 1.12$ nm [11]. Al reaccionar la película delgada de Sb con el vapor de S en el horneado a 350°C, se convierte a Sb_2S_3 de acuerdo a la reacción propuesta. El espesor de las películas delgadas de Sb_2S_3 formada a 350°C es ≈ 120 nm (medido por Alfa-Step). En el horneado a 380°C, se observa el cambio de espesor a ≈ 90 nm, indicando una pérdida de material acompañado de la disminución de las intensidades de todos los picos. La comparación de los patrones observados para las películas horneadas a 350°C tomando como referencia el patrón estándar Sb_2S_3 (estibinita, PDF 42-1393, $a = 1.123$, $b = 1.13$ y $c = 0.38$ nm) [12], sugiere la conversión de Sb a Sb_2S_3 en una atmósfera de S . Esta formación de Sb_2S_3 -cristalino está de acuerdo con los resultados publicados de la preparación del Sb_2S_3 por depósito químico, en donde se menciona que las películas deben ser horneadas a temperaturas de $\approx 300^\circ\text{C}$ en nitrógeno para obtener una fase cristalina [13]. El tamaño de grano cristalino estimado usando la fórmula de Scherrer para el pico (120) a $2\theta = 17.450^\circ$ es de ≈ 30 nm para ambas películas horneadas de Sb_2S_3 .

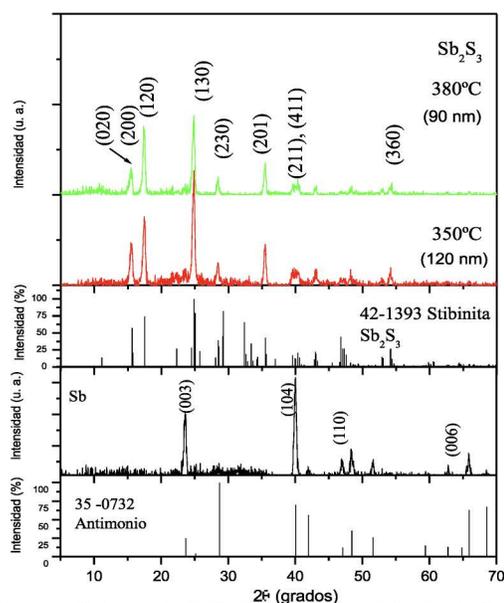


Figura 1. Patrones de XRD de las películas delgadas de Sb y Sb_2S_3 formadas a 350 y 380°C en una atmósfera de S -nitrógeno a 300 mTorr.

En su fase cristalina las películas delgadas de Sb_2S_3 han sido reportadas como fotoconductoras [13]. En la Fig.2 se muestra la respuesta de fotocorriente de la película delgada Sb_2S_3 formada a 350°C. La conductividad en oscuridad de la película es $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y la fotoconductividad es de un orden mayor; de $\approx 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Para los datos de la Fig.2, la muestra fue mantenida en oscuridad por 24 h para estabilizarla antes de comenzar la medición. La intensidad de iluminación fue suministrada por una lámpara de tungsteno-halógeno de 250 Wm^{-2} .

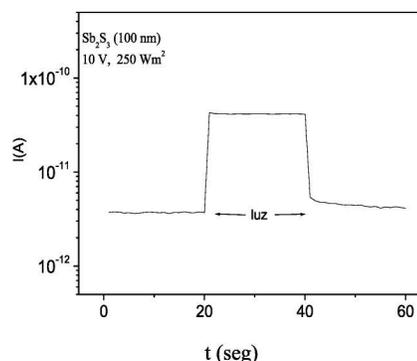
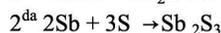
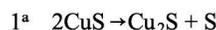


Figura 2. Fotorrespuesta de la película delgada de Sb_2S_3 (100 nm) formada mediante una película delgada de Sb a 350°C, durante 1 h, bajo una atmósfera S -nitrógeno a 300 mTorr

Formación de CuS - Sb

Para establecer los mecanismos de reacción entre el CuS - Sb_2S_3 para la formación de los compuestos a partir de la capa de CuS (100 nm) - Sb (75 nm) a 300°C. En la Fig.3 se observa que la formación de los compuestos ternarios se inicia a través de la formación de los siguientes compuestos:



De acuerdo a la primera reacción, se observa en la Fig.3 ($\theta = 1.5^\circ$) que la película delgada de CuS horneada a 300°C se transforma a $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, y de acuerdo a la segunda reacción se forma el Sb_2S_3 -estibinita. Se puede establecer por XRD realizados a $\theta = 0.2^\circ$ y 1.5° que la formación de $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ y Sb_2S_3 es homogénea a través del espesor de la capa: están presentes los picos en el difractograma de XRD de ambos compuestos en la capa superior, que participan en el XRD a $\theta = 0.2^\circ$.

Así, se puede establecer que durante 2 h de horneado a 300°C ocurre la difusión de Sb a través de todo el espesor de la película de CuS . El orden de magnitud de la constante de difusión involucrada se puede estimar como:

$$100 \text{ nm} \approx (D \times 7200 \text{ s})^{1/2}$$

$$D = 10^{-14} \text{ m}^2 / 7.2 \times 10^3 \text{ s} \approx 1.5 \times 10^{18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ ó } \approx 1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$



Este valor de coeficiente de difusión atómica a 300°C (573 K). Se debe reconocer aquí que el proceso de difusión CuS-Sb también involucra la difusión del Cu hacia $\text{Sb/Sb}_2\text{S}_3$, agilizado por un alto coeficiente de difusión del Cu en un sólido con $D \approx 10^{-10} - 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$. En la Fig. 4 se muestra el esquema de la formación de Sb_2S_3 a través de la reacción de la película delgada de Sb sobre CuS que ocurre a la temperatura de 300°C , que es menor que la temperatura requerida (350°C) en caso del Sb depositado directamente sobre sustratos de vidrio. En el presente caso la fuente de vapor-S del polvo elemental de azufre está complementada por el azufre generado por la descomposición de la película delgada de CuS a $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ a 300°C . Por otra parte la descomposición de CuS a $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ es agilizada por la presencia de Sb y su conversión a Sb_2S_3 , dado que una película delgada de CuS se debe hornear a 400°C para

convertirla a $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ [1]. Con base en este criterio se propone el esquema de la Fig.4 donde se muestra la reacción de acuerdo a lo observado en el patrón de XRD que se muestra en la Fig.3

4. Conclusiones

De los resultados obtenidos en la presente investigación, se pueden establecer que se encontraron las condiciones para obtener una película delgada de Sb_2S_3 , mediante el horneado bajo una atmósfera de S -nitrógeno a 350°C por 2 h a una presión de 300 mTorr, de una película delgada de Sb evaporada. Los patrones de XRD muestran la formación de Sb_2S_3 con un tamaño de grano cristalino de $\approx 30\text{ nm}$. La película delgada presenta una conductividad eléctrica de $10^{-7}\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$, común en esta película.

5. Referencias

1. Savadogo, O.; Mandal K. C., J. Electrochem. Soc. **1994**, 14, 2871-2880.
2. Savadogo O.; Mandal, K. C.; J. Phys. D. Appl. Phys. **1994**, 27, 1070-1077.
3. Deshmukh, L. P.; Holikatti, S. G.; Rane, B. P.; More, B. M.; Hankare, P. P. J. Electrochem. Soc. **1994**, 7, 1779-1784.
4. Grozdanov I.; Semicond. Sci. Technol. **1994**, 9, 1234-240.
5. Mane, R. S.; Sankapal, B. R.; Lokhande, C. D. Thin Solid Films, **1999**, 353, 29-38.
6. Rodríguez-Lazcano, Y.; Guerrero, L.; Gomez Daza, O.; S. Nair, M. T.; Nair, P. K. Superficies y Vacío, **1999**, 9, 100-107.
7. Salem, A.; Soliman, M. M. J. Phys. D. Appl. Phys. **2001**, 34, 12-19.
8. Mane, R. S.; Lokhande, C. D. Mater. Chem. Phys, **2002**, 78, 385-393.
9. Mane, R. S.; Lokhande, C. D. Mater. Chem. Phys. **2003**, 82, 347-356.
10. Mane, R. S.; Lokhande, C. D. Surface and Coatings Technologies, **2003**, 172, 51-60.
11. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card 35-0732
12. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card 42-1393.
13. Nair, M. T. S.; Peña, Y. Campos, J.; García, V. M.; Nair, P. K. J. Electrochem. Soc., **1998**, 145 (6) 2113- 2119.

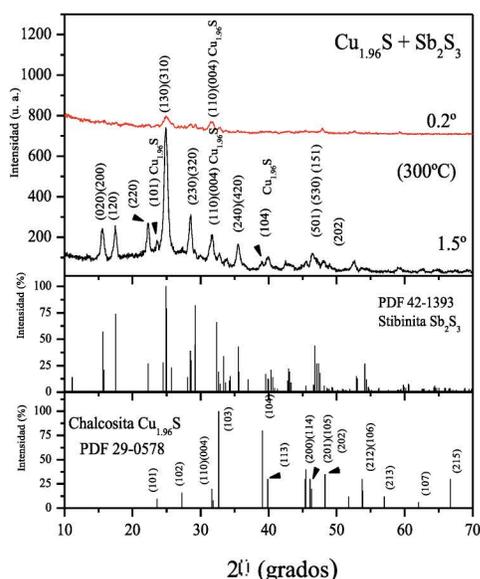


Figura 3. Formación de los compuestos de $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ y Sb_2S_3 a 300°C .

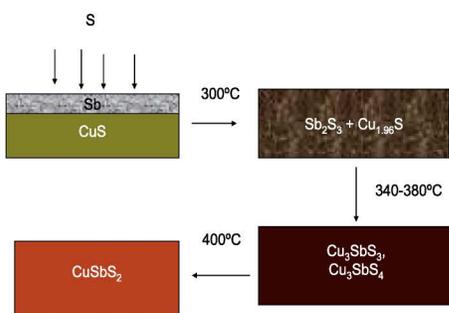


Figura 4 Esquema para la formación de compuestos Cu-Sb-S mediante el horneado de las capas de CuS-Sb en vapor de S .