

Síntesis de compuestos ternarios de calcogenuros de plata antimonio por depósito químico para aplicación en celdas solares

Sarah Messina^{a*}, Paz Hernández^a, Yolanda Peña^b

^aUniversidad Autónoma de Nayarit, Área de Ciencias Básicas e Ingenierías, Cd. De la Cultura Amado Nervo s/n, C.P. 36190, Tepic, Nayarit, México.

^bUniversidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Fac. de Ciencias Químicas, Lab. De Materiales, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. México.

*E-mail: sarah.mexxina.uan@gmail.com

Recibido 9 de julio de 2012, Aceptado 31 de julio de 2012

Resumen

En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de fases de Ag_3SbS_3 y AgSbSe_2 mediante tratamiento térmico de Sb_2S_3 - Ag_2S o Ag_2Se por el método de depósito químico. Éstas fueron de 400 y 120 nm, respectivamente, posteriormente fueron tratadas térmicamente a 350 °C para Ag_3SbS_3 , obteniendo además la fase AgSbS_2 y a 300 °C durante 1 h para AgSbSe_2 (PDF 12-0379) donde se observa la conversión total al material ternario. La E_g calculada fue de 1.2 y 1 eV, respectivamente. La conductividad fue del orden de $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Con los materiales obtenidos fueron incorporados a una estructura fotovoltaica: $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{CdS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{AgSb}(\text{S}/\text{Se})_2-\text{Ag}$ obteniendo un V_{oc} de 400 mV en un área de 0.25 cm^2 .

Palabras clave: Depósito químico, absorbedor, Calcogenuros.

1. Introducción

Materiales semiconductores con valores de brecha de energía óptica (E_g) en el intervalo de 1-2 eV, con características de abundancia y disponibilidad en la corteza terrestre, bajo nivel de toxicidad y estabilidad en el ambiente hacen que un material sea adecuado para aplicaciones fotovoltaicas.

Existen esfuerzos de investigación enfocados a la búsqueda de nuevos materiales absorbedores para aplicación en celdas solares que integren cobre o plata en su composición, debido a la conductividad tipo-p originada por el cobre, la cual puede ser utilizada para producir materiales alternativos al $\text{Cu}(\text{In}/\text{Ga})(\text{S}/\text{Se})_2$. Una opción para reemplazar al $\text{CuIn}(\text{S}/\text{Se})_2$ es el $\text{CuSb}(\text{S}/\text{Se})_2$ éste es parte del mismo grupo I-III-VI₂ de semiconductores con la estructura cristalina de la calcopirita.

El CuSbS_2 es un semiconductor tipo-p con conductividad eléctrica de $0.03 (\Omega\text{cm})^{-1}$ y $E_g = 1.52$ eV, la formación del ternario se puede llevar a cabo mediante la reacción en estado sólido a temperatura de 300-400 °C en N_2 de películas delgadas de Sb_2S_3 - CuS depositadas secuencialmente [1]. El uso de CuSbS_2 en estructuras fotovoltaicas tipo p-i-n ha mostrado valores de voltaje a circuito abierto $V_{oc} = 345$ mV [2].

Otra opción es la formación del AgSbSe_2 con $E_g = 0.9$ eV y conductividad eléctrica de $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$, este material se puede obtener combinando la técnica de depósito químico de Sb_2S_3 y Se con la evaporación térmica de películas de Ag; así, en estructuras fotovoltaicas tipo $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ se han observado valores de $V_{oc} = 530$ mV, como se reportó en la referencia [3].

La aplicación los materiales mencionados como capa absorbidora en heterouniones fotovoltaicas, y la utilización de la técnica de depósito por baño químico para la síntesis de los mismos, han dado resultados prometedores que sugieren que es posible desarrollar una tecnología fotovoltaica basada en este tipo de compuestos, tal como se ha demostrado en diversos trabajos reportados previamente [4-6].

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas de AgSbSe_2 y Ag_3SbSe_3 la cual se realizó mediante la reacción en estado sólido de películas de Sb_2S_3 y Ag_2Se , ambas obtenidas por depósito químico. Así y su aplicación en estructuras fotovoltaicas.

2. Desarrollo Experimental

Las composiciones de las soluciones de reacción utilizadas para la formación de las películas de composición binaria, de Sb_2S_3 y Ag_2Se necesarias para la formación de los compuestos ternarios de calcogenuros de plata antimonio se muestran en las tablas 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1. Solución de reacción para el baño de Sb_2S_3 [7]

Reactivo	Molaridad	Cantidad
SbCl_3		650 mg
Acetona		2.5 ml
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1M	25 ml
H_2O		72.5

Tabla 2. Solución de reacción para el baño de Ag₂Se [3]

Reactivo	Molaridad	Cantidad
AgNO ₃		10 mg
H ₂ O		10 ml
NH ₄ OH	7.5 M	4 ml
Na ₂ SeSO ₃	0.1 M	5 ml
H ₂ O		81 ml

Las películas delgadas de composición ternaria fueron obtenidas por la reacción en estado sólido entre películas de Sb₂Se₃ y Ag₂Se. La reacción se llevó a cabo a temperaturas de 200-300 °C en atmósfera de N₂ a 1 Torr.

2.1 Caracterización de los materiales

Se analizaron la estructura cristalina por XRD; las propiedades ópticas a través de los espectros de transmitancia y reflectancia en la región ultravioleta, visible y cercano infrarrojo; y las propiedades eléctricas por la medición de la fotorrespuesta.

3. Resultados

3.1 Análisis de la estructura cristalina por XRD

Los patrones de XRD de las películas delgadas se obtuvieron en un difractómetro Rigaku D-Max 2000 usando la radiación del Cu-Kα (λ= 1.5406Å). La medición se hizo en modo estándar θ-2θ y con diferentes ángulos de incidencia rasante.

La formación del compuesto ternario AgSbSe₂ se obtuvo mediante la reacción a 300 °C en atmósfera de N₂ y presencia de Se utilizando como fuente de selenio una películas delgada de selenio depositada químicamente. La reacción se llevó a cabo entre una película de Ag₂Se de 120 nm de espesor depositada sobre una película de Sb₂S₃ de 400 nm de espesor.

La figura 1 muestra el patrón de XRD de estas películas medido para ángulos de incidencia rasante de θ = 1.5° y 3°. Como se observa en la figura 1 los picos de XRD corresponden con los del estándar del AgSbSe₂ (PDF 12-0379) lo cual indica que con esta condición de horneado se obtiene una conversión total y uniforme a través del espesor del material.

Con la finalidad de simplificar los procesos de horneado para la obtención del compuesto ternario AgSbSe₂, se realizaron tratamientos térmicos de las ya mencionadas películas multicapa a 200 °C en N₂ seguido de horneado rápido en aire durante 5 min. Los patrones de XRD de estas películas se muestran en la figura 2. Como se observa en la figura 2, con tal condición de horneado la conversión a AgSbSe₂ no es total, y se obtiene un mezcla de fases entre el AgSbSe₂, Ag₃SbS₃ y el Sb₂S₃ que no reaccionó. Por lo tanto, se requiere mayor temperatura para llevar a cabo una reacción completa. Los patrones estándar del Sb₂S₃ y del Ag₃SbS₃ se dan para comparación.

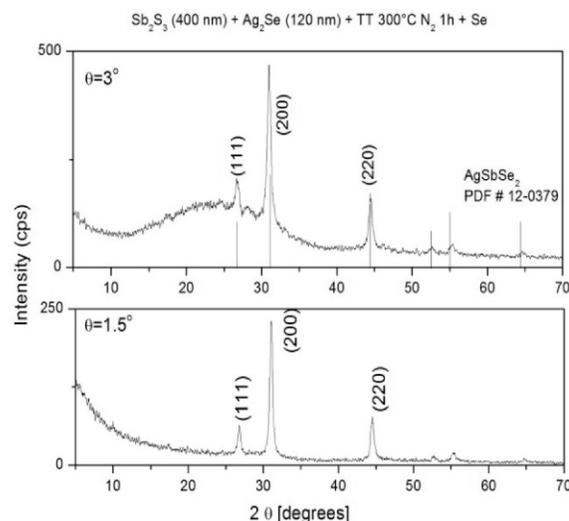


Figura 1. Patrón de XRD de las películas de AgSbSe₂ obtenido de la reacción entre Sb₂S₃ + Ag₂Se a 300 °C en N₂.

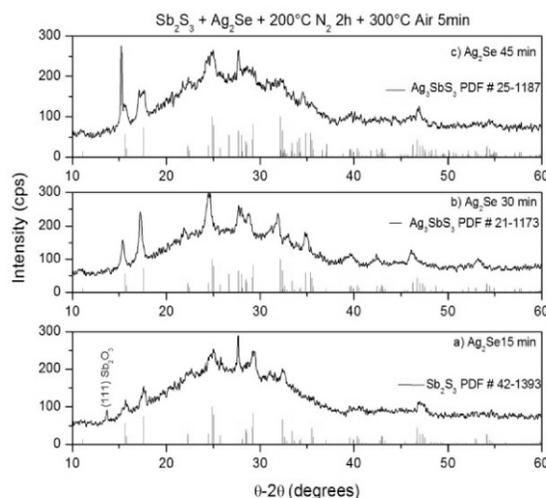


Figura 2. Patrones de XRD de las películas de Sb₂S₃(400nm) / Ag₂Se horneadas a 200 °C en N₂ durante 2h + tratamiento térmico en aire 5 min 300 °C para las diferentes duraciones de depósito del Ag₂Se: (a) Sb₂S₃ + Ag₂Se 15 min, (b) Sb₂S₃ + Ag₂Se 30 min y (c) Sb₂S₃ + Ag₂Se 45 min.

Finalmente se depositaron películas delgadas de Ag₂S durante 0.5 h sobre sustratos con capa previa de Sb₂S₃ de 400 nm de espesor, posteriormente, se hornearon para obtener la formación de compuestos ternarios tipo Ag-Sb-S, y su posible aplicación como material absorbedor en celdas solares.

La Figura 3 muestra los patrones XRD de la película de Ag₂S horneada a 250 °C en aire, y de la película multicapa de Sb₂S₃ + Ag₂S horneada a 350 °C durante 1 h en atmósfera de N₂.

Se observa en la figura 3 que con el horneado en aire a temperatura de 250 °C se obtiene la fase cristalina del Ag₂S cristalino. Del horneado a 350 °C de la película multicapa Sb₂S₃+Ag₂S resulta una mezcla de fases entre Ag₃SbS₃ y AgSbS₂ ya que como se observa en la figura 3 los picos de XRD caen entre los del estándares del PDF 21 1173 y 170546, respectivamente.

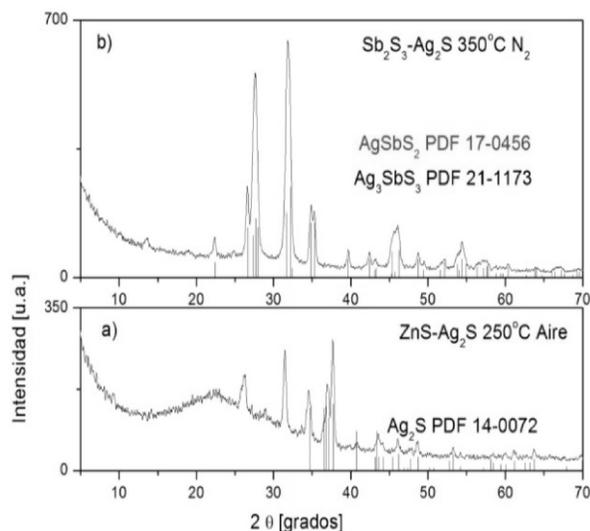


Figura 3. Patrón de XRD de las películas de a) Ag₂S horneado a 250 °C en aire y b) Sb₂S₃ + Ag₂S horneado a 350 °C en N₂.

Análisis de propiedades ópticas

Las propiedades ópticas se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV 3100 en las longitudes de onda de 250 a 2500 nm; considerando el aire y un espejo aluminizado como referencias. A partir de los espectros de T y R se calculó el coeficiente de absorción óptica α mediante la ecuación 1:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2 - \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \right] \quad (1)$$

Donde d es el espesor de la muestra, T y R son los valores en fracción de la transmitancia y reflectancia. El valor de E_g para cada material se obtuvo de la gráfica de $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^n$ que mejor correlaciona con una línea recta; el punto de intersección de dicha línea con el eje horizontal es el valor de E_g .

En la figura 4 se muestran las propiedades ópticas de los compuestos ternarios formados mediante el horneado de películas de Sb₂S₃ y Ag₂Se o Ag₂S. Los valores para E_g y α se obtuvieron de los espectros de transmitancia y reflectancia.

Los valores de $E_g = 1$ eV estimados para el AgSbSe₂ y de $E_g = 1.2$ para el Ag₃SbS₃ corresponden con lo reportado en la literatura para estos materiales.

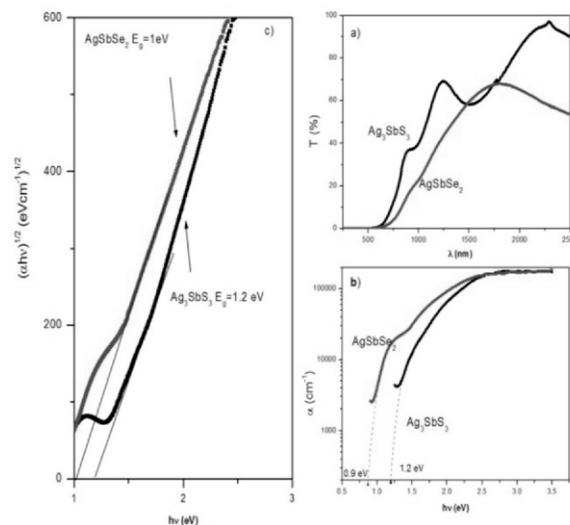


Figura 4. (a) Espectro de transmitancia de Sb₂S₃ + Ag₂Se horneadas a 200 °C en N₂ 2h + 300 °C en aire 5 min y de Sb₂S₃ + Ag₂Se 300 °C en N₂ 1h; (b) Coeficiente de absorción óptica del AgSbSe₂ y Ag₃SbS₃; (c) Evaluación del valor de E_g .

Caracterización Eléctrica

Para la caracterización eléctrica se pintaron sobre la superficie de la película electrodos de pintura de plata de 5 mm de largo por 5 mm de separación. Se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno para las mediciones en iluminación. Las muestras se mantuvieron en oscuridad para estabilizar la corriente antes de aplicar el voltaje a través de los electrodos. Como fuente de voltaje se utilizó una fuente reprogramable Keithley 230. La intensidad de corriente se midió usando un multímetro Keithley 619. Las gráficas de fotorrespuesta de las películas de Ag₃SbS₃ y AgSbSe₂ se muestran en las figuras 5 y 6, respectivamente.

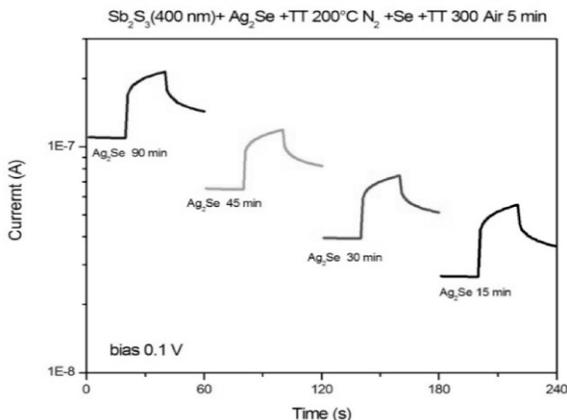


Figura 5. Fotorrespuesta de las películas de Sb_2S_3/Ag_2Se horneadas a $200^\circ C$ en N_2 2h + $300^\circ C$ en aire 5 min

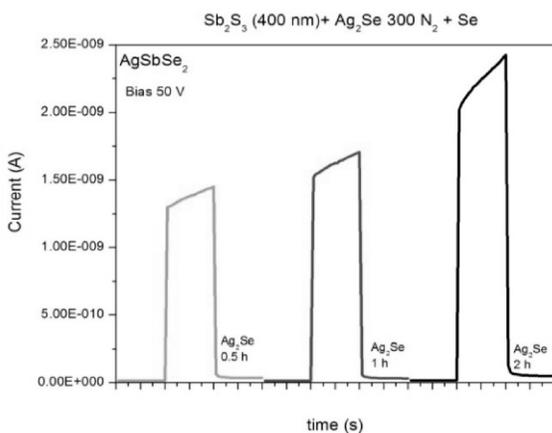


Figura 6. Fotorrespuesta de las películas de $AgSbSe_2$ obtenidas vía Sb_2S_3/Ag_2Se horneadas a $300^\circ C$ en N_2 1h en presencia de Selenio.

4. Conclusiones

Se utilizaron películas delgadas de Sb_2S_3 de 400 nm de espesor para formar compuestos semiconductores de composición ternaria. Se obtuvieron películas delgadas $AgSbSe_2$ mediante la reacción en estado sólido entre películas delgadas de $Sb_2S_3-Ag_2Se$ depositadas secuencialmente. Las películas son fotosensibles y con conductividad eléctrica de $10^{-3} (\Omega cm)^{-1}$, valores adecuados para utilizarse como material absorbedor en celdas solares en celdas solares. El uso de estas películas en estructuras fotovoltaicas elaboradas completamente por la técnica de depósito químico y tratamientos térmicos adecuados mostró un $V_{oc} = 400$ mV.

5. Referencias

- Rodríguez-Lazcano, Y.; Nair, M.T.S.; Nair, P. K. *J. Cryst. Growth* **2001**, *223*, 399–406.
- Rodríguez Lazcano, Y.; Nair, M.T.S.; Nair, P. K. *Journal of Electrochemical Society* **2005**, *152*, G635.
- Krishnan, B.; Campos, J.; Nair, M.T.S.; Nair, P. K. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, 496-504.
- Messina, S.; Nair, M.T.S.; Nair, P. K.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 095112–095121.
- Messina, S.; Nair, M.T.S.; Nair, P. K.; *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2503–2507.
- Messina, S.; Nair, M.T.S.; Nair, P. K.; *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, H327–H332.
- Messina, S.; Nair, M.; Nair, P. *Thin Solid Film* **2007**, *515*, 5777–5782.

Estructuras Fotovoltaicas

En la figura 7 se muestra la estructura fotovoltaica: $SnO_2:F-CdS-Sb_2S_3-AgSb(S/Se)_2-Ag$ así como sus valores medidos de voltaje de circuito abierto y corriente de corto circuito en un electrodo de 0.25 cm^2 de área.

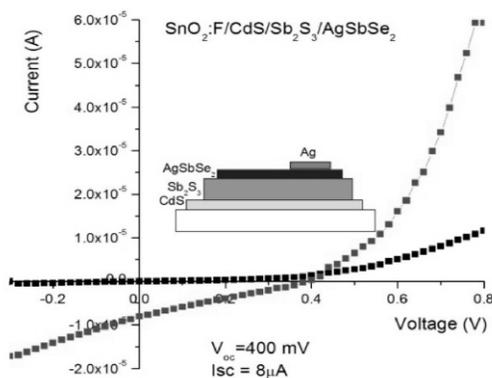


Figura 7. Curva característica I-V de la estructura $SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3/AgSbSe_2$

