

Propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ obtenidas por el método SILAR

Andrea Cerdán-Pasarán^{a*}, Eugenio Hernández-Fernández^a, Dalila Gómez Morales^b, Shadai Lugo Loredó^a, Lourdes Ramos Galicia^c, J. A. Hernández-Magallanes^a.

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Pedro de Alba s/n, Cd Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás de los Garza, N. L. México.

^bUniversidad Politécnica de Tlaxcala, Carretera Federal Tlax-Pue. Km 9.5, av. Universidad Politécnica No.1, C.P.90180, San Pedro Xalcaltzingo Tepeyanco, Tlax, México.

^cCentro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C. Unidad Monterrey, Av. Alianza Norte 202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, C.P.66600, Apodaca, N.L., México

*E-mail: andrea.cerdamps@uanl.edu.mx.

Recibido 30 septiembre 2022, Aceptado 19 octubre 2022

Resumen

Películas delgadas de $\text{Bi}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ fueron obtenidas por el método SILAR a partir de soluciones precursoras de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ y Na_2SeSO_3 . La composición de las películas se modificó mediante la razón S:Se, variando la concentración de las soluciones precursoras. Las películas fueron sometidas a tratamiento térmico a 300 °C en vacío. Las caracterizaciones estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas fueron llevadas a cabo. Se obtuvieron películas cristalinas que concuerdan con las fases Bi_2S_3 y Bi_2Se_3 , con tamaño de cristal desde 15 nm hasta 18 nm con el incremento de la cantidad de Se. La energía de banda prohibida calculada disminuyó desde 1.7 eV hasta 1.45 eV con el aumento de Se. Las películas mostraron foto-respuesta en la región del espectro visible, demostrando propiedades adecuadas para aplicaciones en celdas solares y fotoelectrolíticas.

Palabras clave: SILAR, películas delgadas, $\text{Bi}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$.

1. Introducción

En las últimas décadas, la generación de energía eléctrica a partir de fuentes renovables, tales como la energía solar, ha cobrado relevancia significativa de manera que el estudio de dispositivos para el mejoramiento de la eficiencia, el costo de producción y el procesamiento sustentable para el desarrollo de celdas solares se han visto favorecidos considerablemente [1].

Los principales materiales estudiados para este tipo de tecnologías incluyen materiales tóxicos como cadmio y plomo, o poco abundantes en la naturaleza, como el indio, lo cual afecta directamente en el costo [2-4]. Entre los diversos materiales calcogenuros no-tóxicos se encuentra el sulfuro (Bi_2S_3) y selenuro de bismuto (Bi_2Se_3) los cuales han sido ampliamente investigados [5]; sin embargo, los reportes de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ son limitados. Bi_2S_3 es un semiconductor tipo-n, tiene una energía de banda prohibida de 1.3-1.7 eV y un coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} [6, 7], mientras que Bi_2Se_3 posee una energía de banda prohibida de 0.9-2.3 eV y un coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} [8, 9].

$\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ha sido obtenido usualmente por el método de baño químico (CBD) [10, 11]. Por otro lado, el método de absorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR) es una variante del método CBD, en donde los sustratos se sumergen de forma sucesiva en

soluciones precursoras para que los iones reaccionen y formen un depósito uniforme y delgado, además, son sumergidos de forma alternada en un enjuague para eliminar los iones que no reaccionaron, conformando de esta manera un ciclo [12-14]. Mientras más ciclos se realicen, mayor es el crecimiento de grano del material depositado en el sustrato y, por lo tanto, de la película formada. Entre las ventajas que presenta este método de depósito está que es económico, fácil de implementar y puede ser fácilmente escalable.

En este trabajo se presenta el estudio de la obtención de películas delgadas de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ variando la concentración de las soluciones precursoras de S y Se para obtener las películas con las mejores propiedades ópticas y eléctricas que puedan ser usadas en la fabricación de celdas solares con un procesamiento de bajo costo como lo es el método SILAR.

2. Parte experimental

Se obtuvieron películas de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ sobre sustratos de vidrio por el método SILAR utilizando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ y Na_2SeSO_3 como soluciones precursoras de Bi, S y Se, respectivamente. En la solución de nitrato de bismuto se agregó trietanolamina como agente complejante. Los sustratos se limpiaron con baño ultrasónico en agua con jabón, acetona y etanol. Los sustratos se sumergieron en las soluciones

precursoras por separado variando el tiempo desde 20 s hasta 1 min. Posteriormente, se realizó un enjuague antes de sumergirlas en la siguiente solución para eliminar los iones en exceso, constituyendo de esta manera un ciclo. El número de ciclos se optimizó desde 35 hasta 50. La razón de S:Se se varió utilizando $x=0, 0.33, 0.5, 0.66$ y 1, como se indica en la Tabla 1, mientras que la concentración de la solución de Bi se mantuvo constante (3 mM). Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 300°C durante 30 min en un horno de vacío.

La caracterización estructural se llevó a cabo utilizando un difractómetro de rayos-X Panalytical Empyrean con irradiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) en el rango de 2θ de 10° a 55° con un ángulo de haz rasante de 0.5° . La morfología de las películas se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido FEI Nova NanoSem200. El espesor de las películas se obtuvo con un perfilómetro KDL Tencor modelo D-100. Las mediciones ópticas se realizaron con un espectrómetro JASCO V-770 en el rango de 300-1000 nm. Las caracterizaciones eléctricas se efectuaron con una unidad de fuente y medida marca Keithley Modelo 2450 adaptada con una lámpara de iluminación en la región visible, utilizando contactos de carbón de área 0.15 cm^2 (0.5×0.3) depositados sobre la película semiconductora y aplicando 10 V.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan las concentraciones de las soluciones utilizadas para el depósito de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ variando la composición de las soluciones precursoras, con la finalidad de obtener un semiconductor ternario.

Tabla 1. Soluciones precursoras utilizadas para el método SILAR

Muestra $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$	Solución	Concentración [M]
$x = 0$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0.003
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$	0.1
$x = 0.33$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0.003
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$	0.1
	Na_2SeSO_3	0.05
$x = 0.5$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0.003
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$	0.1
	Na_2SeSO_3	0.1
$x = 0.66$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0.003
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$	0.05
	Na_2SeSO_3	0.1
$x = 1$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0.003
	Na_2SeSO_3	0.1

La figura 1 muestra el difractograma de rayos-X de las películas depositadas después del tratamiento térmico. La muestra con $x = 0$ (Bi_2S_3) presenta los picos característicos de los planos (020), (120), (130), (230), (221) correspondientes a la fase ortorrómbica Bi_2S_3 (JCPDS No. 01-089-8965) [4]. La incorporación de Se

fue observada claramente con el incremento del valor de x , en donde se observan los picos de los planos (006), (104), (015) y (110), correspondientes a la fase romboédrica Bi_2Se_3 (JCPDS No. 33-0214) [15]. El tamaño promedio de cristal fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer [16]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} \quad (1)$$

donde D es el tamaño de cristal, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, β_{hkl} es el ancho a media altura del pico (FWHM) en radianes, θ es el ángulo de difracción y $k=0.9$ es el factor de forma. Los valores calculados fueron de 15.2 nm para la muestra con $x=0$, 17.1 nm para $x=0.33$, 17.2 nm para $x=0.5$, 18.2 nm para $x=0.66$ y 16.5 nm para $x=1$.

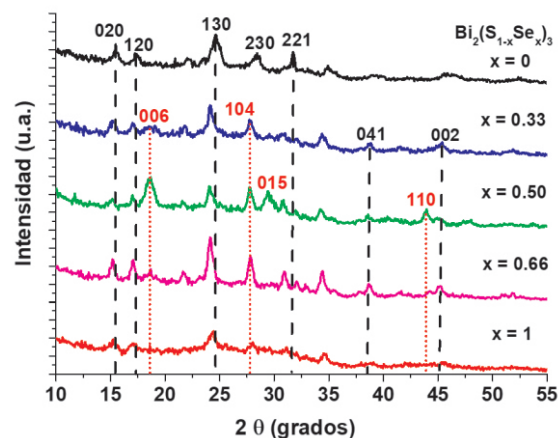


Figura 1. Difractograma de las películas delgadas de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ obtenidas variando la razón S:Se.

La figura 2 muestra las micrografías de la superficie de las películas de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ con $x = 0.5$ obtenidas por el método SILAR. Se observó la formación de esferas de $\sim 45 \text{ nm}$ (Figura 2A) y posteriormente al tratamiento térmico se observó la compactación de estas partículas formando una película delgada y homogénea (Figura 2B).

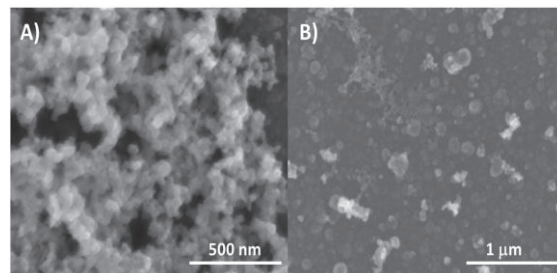


Figura 2. Micrografía SEM de las películas de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ obtenidas por el método SILAR a) antes y b) después del tratamiento térmico.

Es bien conocido que el tamaño de partícula incrementa con el aumento del número de ciclos SILAR, pudiendo obtenerse desde un punto cuántico hasta un

material semiconductor en bulto, por lo que la determinación de las condiciones óptimas de depósito es realizada con el método de prueba y error [12, 17]. Por lo tanto, se efectuó la variación del espesor realizando 35 y 50 ciclos, así como la variación del tiempo de inmersión desde 20 hasta 60 s. Con el número de ciclos el espesor incrementó ligeramente de 123 a 125 nm, mientras que con el tiempo de inmersión el incremento del espesor de la película obtenida pasó de 115 nm a 128 nm, por lo que se puede concluir que con 35 ciclos de depósito se obtuvo una película uniforme y homogénea, siendo innecesario un incremento del número de ciclos. Además, el tiempo de inmersión quedó establecido como 30 s, ya que un mayor tiempo significó una disminución del espesor de 12 nm, pudiendo atribuirse a una saturación de iones en la superficie del sustrato que no están reaccionando (Figura 3).

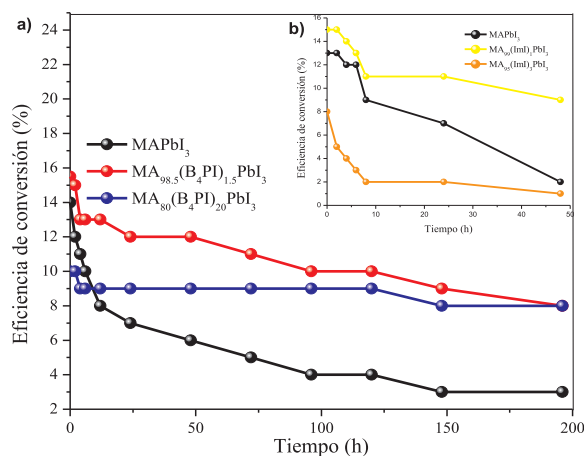


Figura 3. Variación del espesor de la película de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ depositada por el método SILAR con el número de ciclos y el tiempo de inmersión.

La figura 4 presenta los espectros de transmitancia y reflectancia difusa de las películas de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ obtenidas con diferente composición. La transmisión de la luz en la región del espectro visible fue de ~30% llegando hasta 60% en 1000 nm. Con el incremento de la cantidad de Se, la transmisión de luz disminuyó a ~10% en la región visible (Figura 4A). El valor de la reflectancia alcanzó valores de ~40%, llegando a un valor máximo de 50% en 835 nm en las muestras con $x=1$ y $x=0.50$. Con la disminución de la cantidad de Se, el valor de la reflectancia disminuyó hasta 30% (Figura 4B).

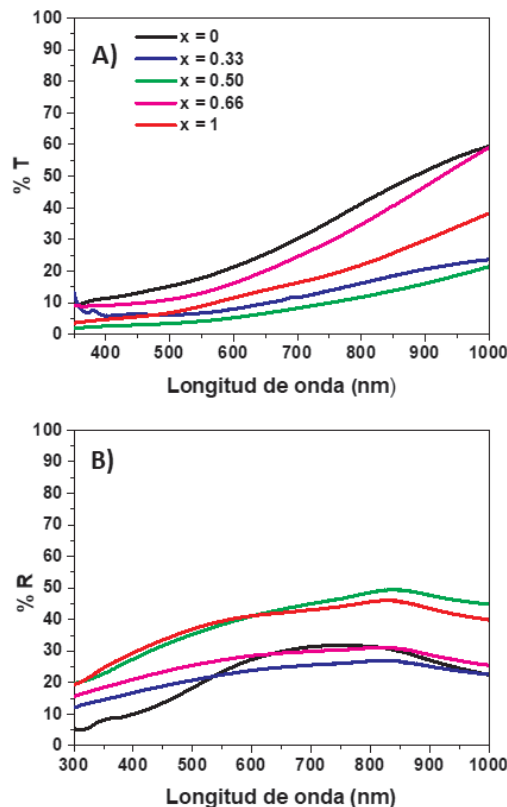


Figura 4. Espectros de A) Transmitancia y B) Reflectancia de las muestras depositadas con $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ variando la razón S:Se.

A partir de los datos de la figura 4, se calculó la energía de banda prohibida (E_g) para las muestras de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ (Figura 5). Se observó que el valor disminuyó desde 1.72 eV para la muestra con Bi_2S_3 hasta 1.45 eV para la muestra con Bi_2Se_3 , de acuerdo con el incremento de selenio incorporado. Esta sintonización de la energía de banda prohibida hacia la zona de mayor longitud de onda ha sido reportada en la formación de compuestos ternarios que incluyen ambos aniones (S y Se), en donde la disminución de la brecha de energía se atribuye al incremento de la cantidad de Se en las muestras [18-20]. Los valores calculados concuerdan con los reportados en la literatura y corresponden a una transición directa permitida [11].

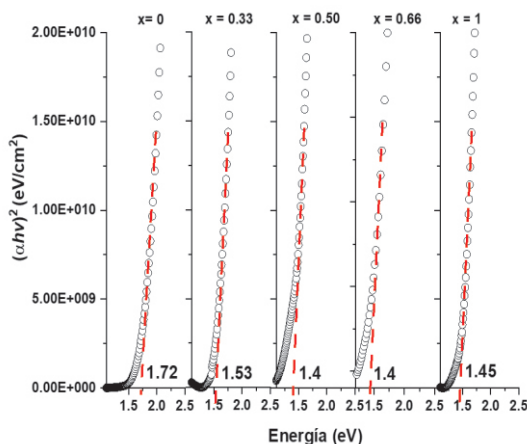


Figura 5. Energía de banda prohibida (E_g) de las películas de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ obtenidas con diferente razón S:Se.

La foto-respuesta obtenida de las películas con $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ se muestra en la figura 6. Se puede observar como la corriente obtenida incrementó en las muestras en donde tanto S como Se están presentes en cuatro órdenes de magnitud, sin embargo, las muestras que contenían solamente S y Se (Bi_2S_3 y Bi_2Se_3) presentan una forma de escalón bien definida, lo cual indica mejores mecanismos de transferencia de cargas en la película semiconductor.

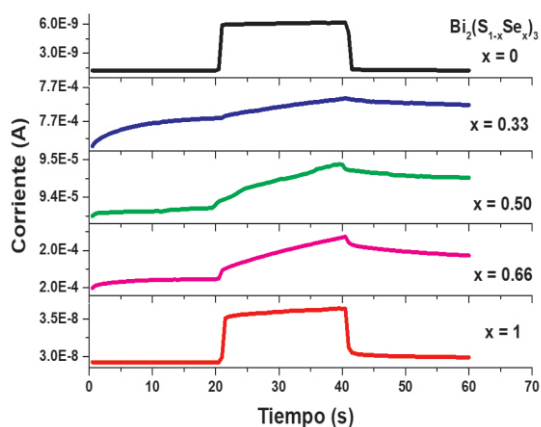


Figura 6. Foto-respuesta de las películas delgadas de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ con diferente razón S:Se.

4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas uniformes de $\text{Bi}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ con diferente composición por el método de SILAR. Las películas presentaron estructura cristalina y con una energía de banda prohibida sintonizable desde 1.7 eV hasta 1.45 eV con el incremento de la cantidad de Se. Además, las muestras presentaron foto-respuesta, lo cual muestra su potencial aplicación en celdas fotovoltaicas y fotoelectrolíticas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a PAICYT (IT1267-20) y FCQ-UANL por el financiamiento otorgado.

6. Referencias

- Nikolaïdou, K.; Sarang, S.; Ghosh, S. *Nano Futures* 2019, 3, 012002.
- Cerdán-Pasarán, A.; Esparza, D.; Zarazúa, I.; Resendiz, M.; López-Luke, T.; De la Rosa, E.; Fuentes-Ramírez, R.; Alatorre-Ordaz, A.; Martínez-Benítez, A. *J. Appl. Electrochem.* 2016, 46, 975-985.
- Cerdán-Pasarán, A.; Sidhik, S.; López-Luke, T.; De la Rosa, E. *Sol. Energy* 2019, 177, 538-544.
- Lee, T. D.; Ebong, A. U. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016, 70, 1286-1297.
- Moon, D.; Rehan S.; Yeon, D.; Lee S.; Park, S.; Ahn, S.; Cho, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2019, 200, 109963.
- Ma, Y.; Li, H.; Yuan, J. *Integrated Ferroelectrics* 2016, 169, 42-49.
- Moreno-García, H.; Messina, S.; Calixto-Rodríguez, M.; Martínez, H. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 311, 729-733.
- Desai, N.; Ghanwat, V.; Khot, K.; Mali, S.; Hong, C.; Bhosale, P. *J. Mater. Sci.* 2016, 27, 2385-2393.
- Manjulavalli, T.; Balasubramanian, T.; Nataraj, D. *Chalcogenide Letters* 2008, 11, 297-302.
- Sahare, S.; Salunkhe, M.; Ghoderao, P.; Bhave, T. *J. Mater. Sci. Mater.* 2018, 29, 9142-9154.
- Salunkhe, M.; Khot, K.; Sahare, S.; Bhosale, P.; Bhave, T. *RSC Adv.* 2015, 5, 57090.
- Becker, M.; Radich, J.; Bunker, B.; Kamat, P. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1575-1582.
- Nikam, P.; Baviskar, P.; Sali, J.; Gurav, K.; Kim, J. *Ceram. Int.* 2015, 41, 10394-10399.
- Sankapal, B.; Pathan, H.; Lokhande, C. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2001, 8, 223-227.
- Ramezani, M.; Sobhani-Nasab, A.; Davoodi, A. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015, 26, 5440-5445.
- Sotelo, R.; Sanchez, T.; Mathews, N.; Mathew, X. *Mater. Res. Bull.* 2017, 90, 285-294.
- Badawi, A. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* 2019, 109, 107-113.
- Patil, A. R.; Patil, V. N.; Bhosale, P. N.; Deshmukh, L. P. *Materials Chemistry and Physics.* 2000, 65, 266-274.
- Li, Z.; Yu, L.; Sun, S. *J. Nanopart. Res.* 2014, 16, 2779.
- Kwang, T.; Ha, J.; Myung, D.; Myung, Y.; Bok, G.; Sung, H.; Su, C.; Jae, Y.; Park, J.; Lee, C. L. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 4553-4561.