

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE As_2S_3 POR DEPÓSITO QUÍMICO CON PERSPECTIVAS DE APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES

A. BENÍTEZ, S. LUGO, Y. PEÑA, P. ELIZONDO Y T. GARZA

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, C.P. 66451 San Nicolás de los Garza, N. L.

Abstract. In this paper we obtained thin films of As_2S_3 by chemical bath deposition. The films were prepared at a temperature of 80 °C for 3 hours each deposit. They were thermally treated at 180 °C and 250 °C for 30 minutes for 1 hour, respectively. The energy gap was calculated 2.9 eV. The conductivity was around, $3.62 \times 10^{-7} (\Omega \cdot cm)^{-1}$.

1. Introducción

Recientemente se han incrementado el interés del grupo V de la tabla periódica debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, los cuales los hacen útiles para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, celdas fotovoltaicas [1], celdas fotoquímicas y baterías de estado sólido.

Las películas delgadas de sulfuro de arsénico han sido preparadas por evaporación al vacío [2,3], vaporfísico [4], spin coating [5], electrodepósito [6] y depósito químico [7,8].

La técnica de depósito químico, que también es conocido como crecimiento en solución o precipitación controlada, presenta la ventaja de que su implementación es relativamente simple y de bajo costo, no requiere de alguna atmósfera especial, la temperatura de depósito casi siempre es cercana a la temperatura ambiente, y es posible obtener películas delgadas adherentes y uniformes, tanto en áreas pequeñas como en áreas grandes.

En la naturaleza el sulfuro de arsénico está presente como el mineral oropimiente (As_2S_3 , PDF 24-0075, monoclínico) de color amarillo con un punto de fusión de 320°C. Cuando una solución ácida de $NaAsO_2$, que reacciona con una fuente de iones sulfuro (por ejemplo, el tiosulfato de sodio, etc.) generando As_2S_3 . Los iones As^{3+} y S^{2-} condensan ion por ion sobre los sustratos dando As_2S_3 .

2. Procedimiento experimental

2.1 Materiales

Los reactivos utilizados para el depósito de las películas delgadas de sulfuro de arsénico fueron: $NaAsO_2$ (99%, Monterrey), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (99.8%, J.T. Baker), HCl (Fermont), H_2O desionizada y sustratos de vidrio con dimensiones de 2.5 X 7.5 x 0.1 cm marca Corning.

2.2 Tratamiento de sustratos

Los sustratos utilizados fueron lavados con detergente, abundante agua y agua desionizada y se secaron en aire.

Con la finalidad de obtener una buena adherencia se utilizó un pre-tratamiento a los sustratos. Esta solución fue preparada con 90 mL de etanol (CTR Scientific 99.95%) y 10 mL de agua desionizada, agitando hasta tener una solución homogénea, posteriormente se adicionaron 2 mL de organosilano ($C_6H_{17}NO_3Si$, 97%, Aldrich) a la solución y se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Concluyendo el tiempo de agitación se introdujeron los sustratos en el vaso con la solución y éste se colocó en una estufa (VWR international, modelo 1324) durante 1 hora a 50°C. Al término de este tiempo se sacaron los sustratos, se lavaron con etanol para posteriormente secarlos a 60°C durante 45 minutos para evaporar el remanente del alcohol presente en la superficie.

2.3 Depósito Químico de las Películas Delgadas

La composición química para llevar a cabo el depósito de las películas delgadas de As_2S_3 consistió en agregar: 10 mL de NaAsO_2 (0.5 M), 15 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M), 1 mL de HCl (12 M) para un volumen de 100 mL. Hecha la solución se introdujeron los sustratos con el pre-tratamiento en posición vertical en el vaso de precipitado. El baño químico se mantuvo en una estufa a 80°C durante 3 horas. Concluido el tiempo de depósito se sacaron las películas, se lavaron con agua desionizada y se secaron en aire. Para obtener un mayor espesor a ciertas películas se les realizó un doble depósito, es decir sobre la película ya obtenida se volvió a depositar As_2S_3 a las mismas condiciones del primer depósito. Posteriormente las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente en un horno (Furnace 1400, Barnstead thermolyne) durante 30 y 60 minutos a 180°C y 250°C.

2.4 Caracterización

La caracterización óptica de las películas se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 12 marca Perkin Elmer. Las mediciones se hicieron desde 1100 a 200 nm haciendo incidir el rayo de luz por el lado de la película, usando como muestra de referencia un sustrato de vidrio limpio.

El coeficiente de absorción (α) está en función de la energía de fotones, es evaluada usando la ecuación 1.

$$\alpha = \frac{1}{t} \left(\frac{100}{\%T} \right) \quad (1)$$

Donde t es el espesor de la película de As_2S_3 . La brecha de energía de las películas fue calculada mediante la ecuación 2.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

Donde A es constante en función de la probabilidad de transición. La brecha de energía fue determinada extrapolando la parte lineal de la gráfica (ν^2 contra ν) en el eje x.

Se pintaron dos electrodos de plata sobre las muestras de aproximadamente 1 cm x 0.3 cm y una distancia de separación entre ellos de aproximadamente 1 cm para medir la fotorrespuesta. Esta fue medida usando un picoamperímetro/Fuente de voltaje Marca Keithley modelo 6487. Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara incandescente (35 W, 120 V), aplicando un voltaje de 5 V. El tiempo de medición de corriente fue de 30 segundos en total: los primeros 10 s se midieron en oscuridad, 10 s bajo iluminación y 10 s en oscuridad.

Para determinar la conductividad de las películas delgadas de As_2S_3 se utiliza la siguiente ecuación en función de los parámetros medidos:

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{bd} \quad (3)$$

Donde:

V (V) = es el voltaje aplicado,

I (A) = es la corriente que circula a través del material,

b (cm) = es la longitud de los contactos eléctricos (Ag),

l (cm) = es la distancia de separación entre ellos,

d (cm) = es el espesor de la muestra.

3. Resultados y Discusión

Las propiedades ópticas de transmitancia (%T) de las películas de As_2S_3 se observan en la figura 1.

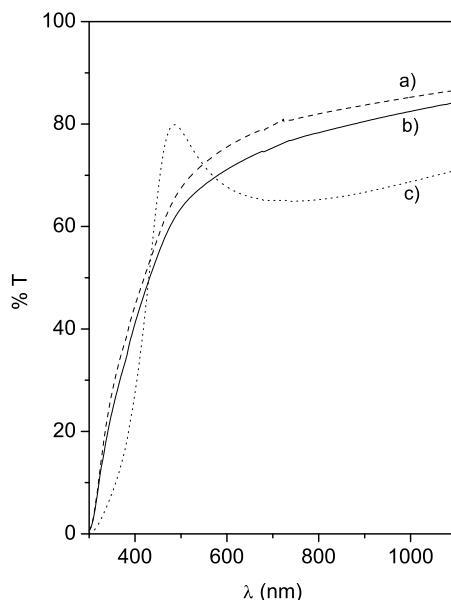


Figura 1. Espectro de % Transmision de As_2S_3 de 176.20nm a 80°, a) Sin tratamiento térmico, b) horneada a 180°C por 30 minutos c) con doble deposito, horneada a 250°C por 1 hora.

La brecha de energía fue evaluada al graficar $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$, donde α es el coeficiente de absorción y $h\nu$ es la energía del fotón correspondiente a la radiación electromagnética de la longitud de onda λ . Los valores del coeficiente de absorción se calcularon mediante los datos de las curvas de transmision, mostradas previamente. En la figura 2 se observa las graficas de la brecha de energía de las películas de As_2S_3 , obteniéndose los valores de $E_g = 3.17$ eV para un espesor de 176.20 nm, $E_g = 3.04$ eV horneada a 180°C durante 30 min y $E_g = 2.9$ eV horneada a 250°C durante 1 hora.

En la figura 3 se muestra la gráfica de fotorrespuesta de las películas de As_2S_3 . La conductividad fue calculada a partir de la ecuación 3 utilizando el espesor y la corriente en oscuridad.

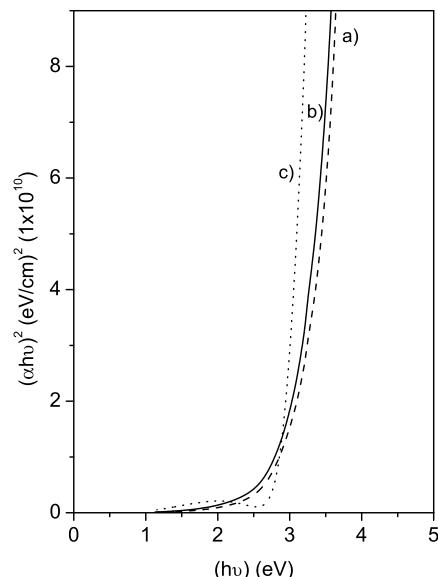


Figura 2. Brecha de energía de películas de As_2S_3 a) Sin tratamiento térmico $E_g = 3.17$ eV, b) horneada a 180°C por 30 minutos $E_g = 3.04$ eV c) con doble depósito, horneada a 250°C por 1 hora $E_g = 2.9$ eV.

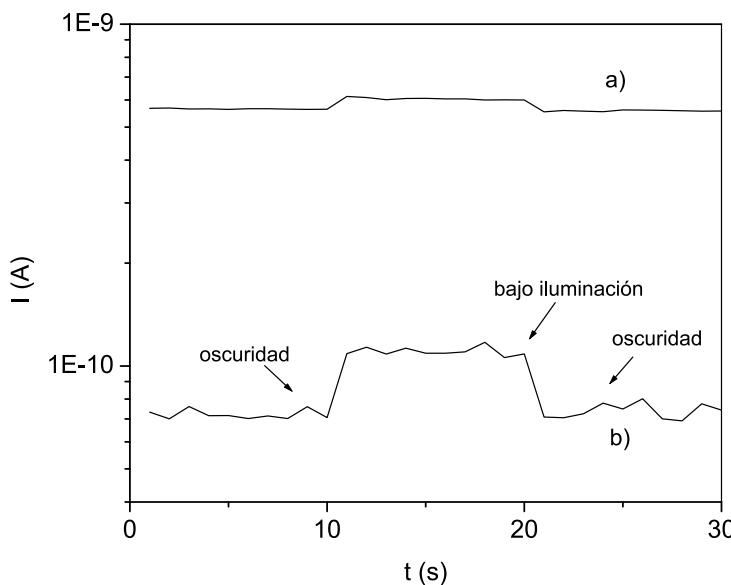


Figura 3. Fotorrespuesta para la película de As_2S_3 a 80°C . a) Sin tratamiento térmico, b) horneada a 180°C por 30 minutos.

Las conductividades obtenidas fueron de: a) *Sin tratamiento térmico*, b) *horneada a 180°C por 30 minutos*.

$$\text{a) } 6.396 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

$$\text{b) } 8.01 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$$

4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de As_2S_3 por el método de depósito químico, las películas fueron preparadas a temperatura de 80°C durante 3 horas cada depósito, se obtuvieron espesores desde 171.18 nm hasta 176.20 nm, las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente a 180°C durante 30 minutos, a 250°C por 1 hora y sin tratamiento térmico. Estas películas se caracterizaron utilizando varias técnicas como: espectroscopia UV-VIS, conductividad y evaluación de la banda de energía. La brecha de energía calculada fue de 3.04 eV, 2.9 eV y 3.17 eV, respectivamente. La conductividad fue del orden de $8.01 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $3.62 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ y $6.396 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

5. Referencias

- [1] L.P. Deshmukh, A.B. Palwe, V.S. Sawant , 1990, *Solar Cells*, Volume **28**, Issue 1, , Pages 1-10
- [2] Cimpl Z, Kosek F, and Lukes F 1987 *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** 439
- [3] Dikova J and Starbova K 2000 *Vacuum* **58** 490
- [4] White K, Kumar B, and Rai A K 1988 *Thin Solid Films* **147** 275
- [5] Santiago J J, Sano M, Hamman M and Chen N 1987 *Thin Solid Films* **147** 275
- [6] Yesugade N S, Lokhandr C D and Bhosale C H 1995 *Thin Solid Films*, **263** 145
- [7] Sartale S D and Lokhande C D 2000 *Mater. Res. Bul.* **35** 1345
- [8] Mane R S, sankapal B R and Lokhande C D 2000 *Mater. Chem. and phys.* **64** 215