

Obtención de películas delgadas del compuesto ternario Cu_3SbSe_3 mediante el tratamiento térmico de capas de Sb_2Se_3 - CuSe

V. M. Martínez, S. Lugo, Y. Peña*

Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Fac. de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66451 México. Tel. (81) 83294000 Ext. 6363

*E-mail: yolapm@gmail.com

Recibido 16 de agosto de 2012, Aceptado 13 de septiembre de 2012

Resumen

En el presente trabajo se obtuvieron películas delgadas de Cu_3SbSe_3 a través del tratamiento térmico de películas delgadas de Sb_2Se_3 - CuSe , depositadas por la técnica de baño químico (CBD). Las películas fueron tratadas térmicamente a 250 y 300 °C en atmósfera de N_2 . Se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia UV-Vis, microscopia de fuerza atómica (AFM) y sus propiedades eléctricas mediante la técnica de las dos puntas. Las películas obtenidas mostraron el material ternario Cu_3SbSe_3 (JCPDS 086-1751), espesores promedio entre 320 y 350 nm, la conductividad evaluada entre 1.32 a 9.05 (Ωcm)⁻¹ y energía de banda prohibida (E_g) de 2.06 eV.

Palabras clave: Baño químico (CBD); Cu_3SbSe_3 ; película delgada.

1. Introducción

Desde hace un par de décadas se ha estudiado el Sb_2Se_3 y el CuSe por sus excelentes propiedades fotovoltaicas y termoeléctricas. El Sb_2Se_3 presenta una energía de banda prohibida (E_g) de 1-1.2 eV [1], mientras que el CuSe muestra una E_g de 2.18 eV [2]. La obtención del compuesto ternario Cu_3SbSe_3 a partir del tratamiento térmico de películas delgadas de los componentes binarios ha resultado con valores de energía de banda prohibida de 1.58-1.7 eV [3]. Actualmente, sólo ha sido obtenido mediante el depósito del componente binario Sb_2Se_3 sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de electrodeposición y posterior a ello se deposita CuSe sobre esta película mediante depósito por baño químico (CBD). En el presente trabajo se plantea la obtención de ambas películas delgadas de los componentes binarios mediante la técnica de baño químico (CBD) y para la obtención del compuesto ternario Cu_3SbSe_3 se realizó un tratamiento térmico a dichas películas.

2. Parte Experimental

La obtención de películas delgadas Sb_2Se_3 se realizó de acuerdo a la referencia [1], la cual parte de SbCl_3 y Na_2SeSO_3 . Para el depósito de las películas delgadas de CuSe sobre el sustrato con la película de Sb_2Se_3 se preparó un baño químico utilizando como precursores el $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y Na_2SeSO_3 y se mantuvieron estos durante un tiempo de depósito de 20 a 30 min, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire. Posteriormente se trataron térmicamente las películas binarias Sb_2Se_3 - CuSe a 250 y 300 °C durante un tiempo de 30 y 60 min en atmósfera de N_2 utilizando un horno tubular Thermolyne 21100.

La caracterización de las películas se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X (XRD) utilizando un difractómetro Rigaku D-Max 2000, la caracterización óptica mediante un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-1800 del rango de longitud de onda de 1100-300 nm y de los datos obtenidos calcular la energía de banda prohibida (E_g), el espesor se determinó mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) Angstrom Advance AA3000.

3. Resultados y discusión

Se realizaron diversos experimentos modificando factores que influyen en la obtención de las películas delgadas. En la tabla 1 se muestran las condiciones de cada uno de los experimentos realizados.

Tabla 1. Condiciones de las muestras analizadas para Cu_3SbSe_3 .

# Exp	Factor 1 [SbCl_3] (M)	Factor 2 Tiempo depósito de CuSe (min)	Factor 3 Temperatura de TT (°C)	Factor 4 Tiempo de TT (h)
a	0.02	20	250	0.5
b	0.02	20	250	1
c	0.025	20	250	1
d	0.025	30	250	0.5
e	0.025	30	250	1

*TT = Tratamiento térmico

Los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras presentan picos en los planos (211) y (142) que corresponden con el patrón de Cu_3SbSe_3 (JCPDS 086-1751), como se puede observar en la figura 1 la muestra d presenta mayor intensidad y picos más definidos.

En la figura 2 se puede observar la topografía de

la muestra *d*, la cual presenta un espesor promedio de 320 nm. En la figura 3 se muestra la micrografía obtenida para la muestra *e*, la cual mostrando un espesor promedio de 350 nm. De lo anterior, se observa un aumento en el tamaño de grano debido al mayor tiempo de tratamiento térmico.

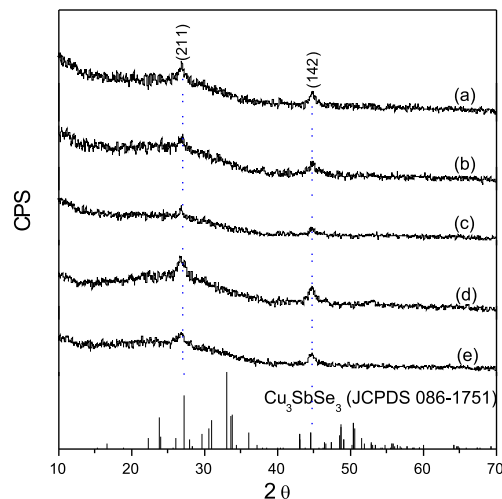


Figura 1. XRD de películas delgadas de Cu_3SbSe_3 tratadas a 250 °C en N_2 . Experimentos de acuerdo a la tabla 1.

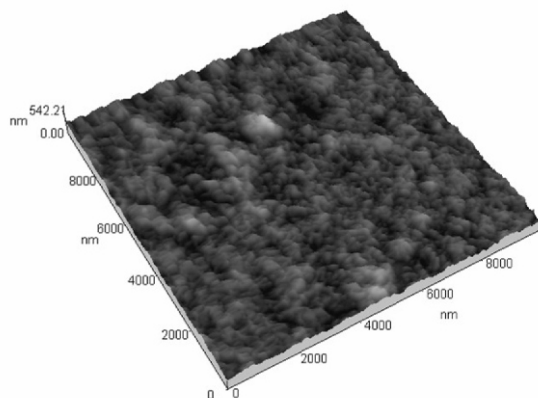


Figura 2. Micrografía de la muestra *d* (SbCl_3 0.025 M, CuSe 30 min) tratada a 250 °C en N_2 durante 0.5 h.

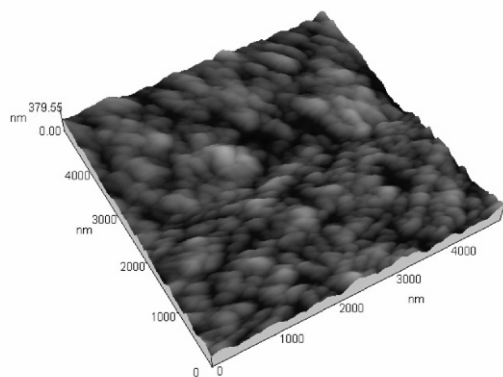


Figura 3. Micrografía de la muestra *e* (SbCl_3 0.025 M, CuSe 30 min) tratada a 250 °C en N_2 durante 1 h.

La transmisión de la luz de las muestras referidas a la tabla 1 está alrededor de 38 y 50 % (figura 4) y la reflectancia de 6 y 9 % (figura 5). Estos valores de %T y %R bajos muestran que las películas se encuentran absorbiendo la mayor parte de la radiación incidente. Los datos anteriores fueron utilizados para calcular la brecha de energía (figura 6).

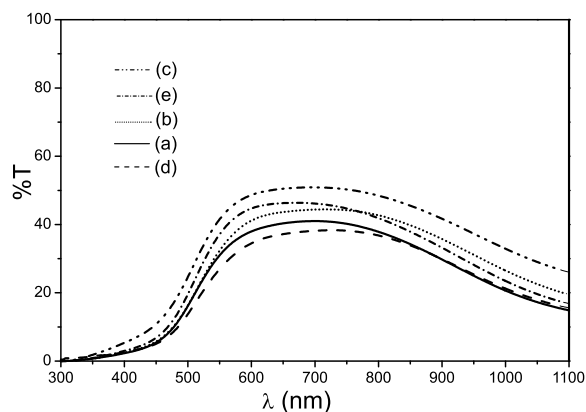


Figura 4. Espectros de %T de películas tratadas a 250 °C en N_2

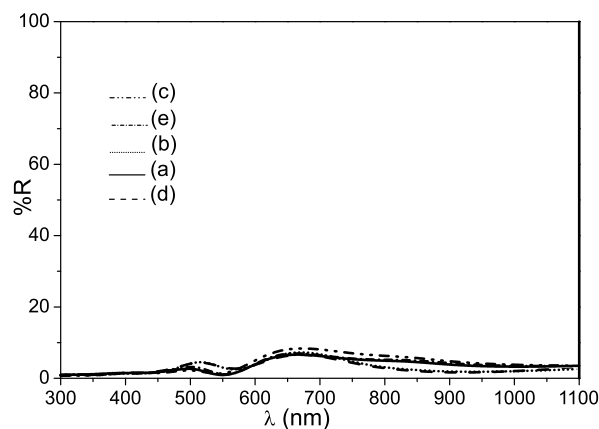


Figura 5. Espectros de %R de películas tratadas a 250 °C en N_2

En la tabla 2 se presentan todos los valores de (E_g) restantes. Los cuales son muy parecidos debido a que las concentraciones de los iones presentes no son tan distantes. Optimizando la obtención de estas películas se pueden reducir estos valores de E_g para mejorar la propiedad de las películas como material absorbedor en dispositivos fotovoltaicos.

Tabla 2. Valores de E_g y σ de cada una de las muestras

# Exp	E_g (eV)	σ (S/cm)
a	2.12	5.70
b	2.13	1.67
c	2.22	1.32
d	2.06	9.05
e	2.18	4.57

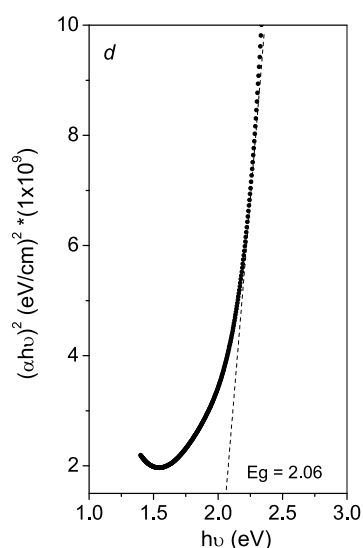


Figura 6. Gráficas de E_g de película tratada a 250 °C en N_2 durante 0.5 h, muestra d (SbCl_3 0.025 M, CuSe 30 min)

La figura 7 presenta la fotorrespuesta eléctrica de la muestra d, la cual se obtuvo al aplicar 1 V con luz y obscuridad en un tiempo de 30 s. Los datos proporcionados de corriente de cada una de las muestras fueron usados para calcular la conductividad, la cual se observa en la tabla 2. Dichos valores se pueden tomar en cuenta para sucesivas aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

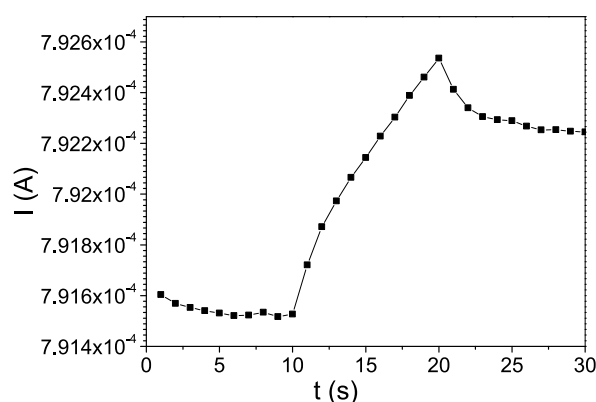


Figura 7. Gráfica de I vs t de la muestra d tratada a 250 °C en N_2 durante 0.5 h, (SbCl_3 0.025 M, CuSe 30 min)

4. Conclusiones

En el presente trabajo, se reportó la obtención de películas delgadas de Cu_3SbSe_3 mediante el tratamiento térmico a películas delgadas de Sb_2Se_3 - CuSe . El análisis de XRD muestra que se obtiene el compuesto ternario de acuerdo al patrón JCPDS-086-1751. Los valores obtenidos de E_g de las películas tratadas térmicamente se encuentran entre 2.06-2.21 eV. Los valores de conductividad obtenidos superan las expectativas planteadas por más de tres órdenes de magnitud, esto confiere una excelente propiedad al material y una potencial aplicación para celdas solares, ya que es un material con una conductividad entre 1.32-9.05 S/cm.

5. Referencias

- Rodríguez, Y.; Peña, Y.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. *Thin Solid Films* **2005**, 493, 77.
- Pathan, H. M.; Lokhande, C. D.; Amalnerkar, D. P.; Seth, T. *App. Surf. Sci.* **2003**, 211, 48.
- Fernández, A. M.; Turner, J. A. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **2003**, 79, 391.
- Calixto, M.; Sanchez, A. *Superficies y Vacío* **2007**, 20, 34.
- Peña, Y.; Lugo, S.; Calixto, M.; Vázquez, A.; Gómez, I.; Elizondo, P. *App. Surf. Sci.* **2011**, 257, 2193.
- Biomass Users Network, *Manuales sobre energía renovable: Solar Fotovoltaica*. Biomass Users Network (BUN-CA), 2002
- Poortmans, J.; Arkhipov, V. *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons, 2006.
- Ramanathan, K.; Contreras, M. A.; Perkins, C. L.; Asher, S.; Hasoon, F. S.; Keane, J.; Young, D.; Romero, M.; Metzger, W.; Noufi, R.; Ward, J.; Duda, A. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2003**, 11, 225.