

Preparación y Caracterización de Películas Delgadas de Sb₂S₃

R. Garza¹, Y. Peña^{1*} y S. Lugo¹

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León UANL, Av. Universidad S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66451 México. Tel. 83294000, Ext. 6363

*Correo electrónico: yolapm@gmail.com

Recibido 25 de Octubre de 2011, Aceptado 20 de Noviembre de 2011

Resumen

En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de Sb₂S₃ por el método de depósito químico a 7 °C. Se obtuvieron espesores desde 223 hasta 457 nm, éstas fueron tratadas térmicamente a 250 °C y 300 °C durante 1 h. La brecha de energía calculada fue de 2.33 y 1.85 eV, respectivamente. La conductividad fue del orden de 2.42 x 10⁻⁸ (cm)⁻¹.

Palabras Clave: Sb₂S₃, técnica de depósito químico, película delgada.

1. Introducción

Gran parte de las expectativas de futuras tecnologías, están centradas en la construcción de dispositivos basados en materiales semiconductores, entre ellos destaca el sulfuro de antimonio (Sb₂S₃) debido a sus propiedades foto-sensitivas y termoeléctricas. El Sb₂S₃ es uno de los semiconductores más promisorios y con una gran aplicación, ya que se ha utilizado en la fabricación de cámaras de televisión [1], microondas [2], dispositivos optoelectrónicos [3] y en celdas solares como capa absorbedora [4]. Éste material tiene una banda de energía directa (E_g) de 1.78 - 2.5 eV, el cual cubre la región del visible y del infrarrojo cercano en el espectro de energía. Posee una estructura ortorrómbica lo cual lo hace un material con gran perspectiva para energía solar [5, 6].

Existe una gran variedad de técnicas para la preparación de películas delgadas de Sb₂S₃ como rocío pirolítico, evaporación instantánea, evaporación en vacío [7,8], entre otras. En este caso se eligió la técnica de depósito químico (CBD) ya que presenta la ventaja de ser un método sencillo, de bajo costo y se puede llevar a gran escala.

2. Parte Experimental

2.1 Materiales

Los reactivos utilizados para el depósito de películas delgadas de Sb₂S₃ fueron: SbCl₃ (99%, Monterrey), Na₂S₂O₃·5H₂O (99.8%, J.T. Baker), HOCH₂CH₂OH (Fermont), H₂O desionizada y sustratos de vidrio con dimensiones de 2.5 x 7.5 x 0.1 cm marca Corning.

2.2 Tratamiento de sustratos

Con el propósito de formar centros de nucleación sobre los sustratos, se depositó una capa de película delgada de ZnS de aproximadamente de 0.02 μm sobre sustratos de vidrio por el método de depósito químico [9].

2.3 Películas delgadas de Sb₂S₃

El depósito de las películas delgadas de Sb₂S₃ se llevó a cabo mezclando SbCl₃ y Na₂S₂O₃ como fuente de sulfuro. Una vez preparado el baño químico se sumergieron los sustratos cubiertos con la capa delgada de ZnS en posición vertical en el vaso de precipitado en un baño de recirculación (VWR, modelo 1150S) a 7 °C durante 21 h. Concluido el tiempo de depósito se sacaron las películas, se lavaron con agua desionizada y se secaron en aire. Para obtener un mayor espesor se realizó un doble depósito, es decir, sobre la

película ya obtenida se volvió a depositar Sb₂S₃ a las mismas condiciones del primero. Posteriormente, las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente en un horno (Furnace 1400, Barnstead Thermolyne) a una temperatura de 250 °C y 300 °C durante 1 h en atmósfera inerte.

2.5 Caracterización

La caracterización óptica de transmitancia y reflectancia fue realizada en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu UV 3101 PC. Las mediciones se hicieron desde 1100 a 200 nm pasando el haz de luz por el lado de la película. La referencia para medir la transmitancia fue el aire y para la reflectancia fue un espejo de plata.

La brecha de energía de las películas fue calculada usando la ecuación 1.

$$\alpha h\nu = A(\hbar\nu - E_g)^n \quad (1)$$

donde A es constante en función de la probabilidad de transición. La brecha de energía fue determinada extrapolando la parte lineal de la gráfica ($\alpha h\nu$)² contra ($\hbar\nu$) en el eje x.

La fotorrespuesta fue medida pintando sobre la superficie de las películas dos electrodos de plata de aproximadamente 0.5 cm² 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 100 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.

La conductividad eléctrica fue evaluada usando la ecuación 2, utilizando los valores obtenidos de la corriente en la medición de la fotorrespuesta.

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{bd} \quad (2)$$

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

3. Resultados y discusión

Los espesores obtenidos de las películas fueron desde 223 nm (21 h) hasta 457 nm (21 – 21 h), éste último se obtuvo de realizar un doble depósito.

En la figura 1 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de películas delgadas depositadas a 7 °C por doble depósito (21 – 21 h) sin y con tratamiento térmico a 250 °C durante 1 h con espesor de 457 nm. No se observaron picos definidos en ambas películas debido a la obtención de una estructura amorfa a esta temperatura.

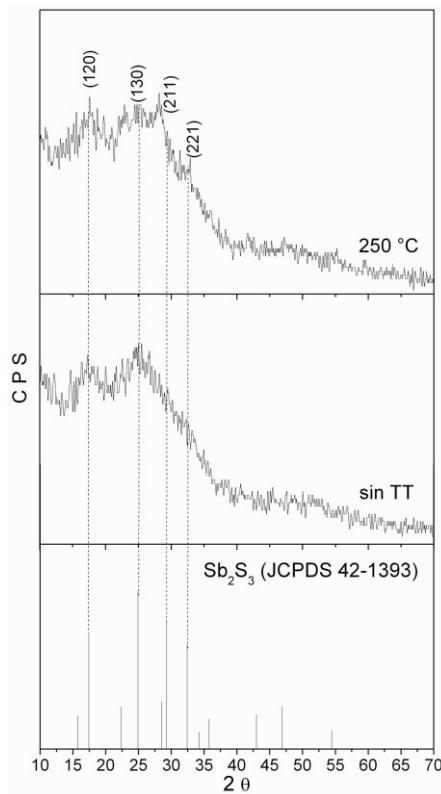


Figura 1. Difractograma de rayos-X de películas delgadas de Sb₂S₃ depositadas a 7 °C con doble depósito (21 – 21h) sin tratamiento térmico y 250 °C 1 h.

Al aumentar la temperatura a 300 °C se mejora la cristalinidad debido al crecimiento del tamaño de grano, como se puede observar en la figura 2. Los picos que se muestran en el difractograma coinciden con el mineral Sb₂S₃, reportado en JCPDS 42-1393.

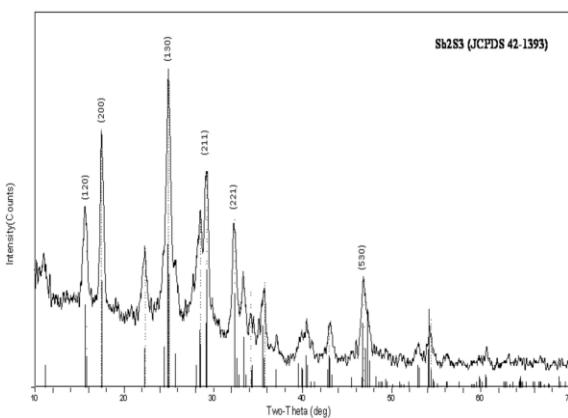


Figura 2. Difractograma de rayos-X para películas de Sb₂S₃ con doble depósito (21-21h) a 300 °C, 1 h.

En la figura 3 se presentan los espectros ópticos de transmitancia (%T) de películas delgadas de Sb₂S₃ depositadas durante 21 horas a 7 °C y un doble depósito (21 – 21 h), se observa que la transmitancia disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, debido a que existe un arreglo de átomos a largo alcance provocando que exista una mayor absorción por parte de éstas. Se observa la caída bien definida de absorción en la curva de transmitancia.

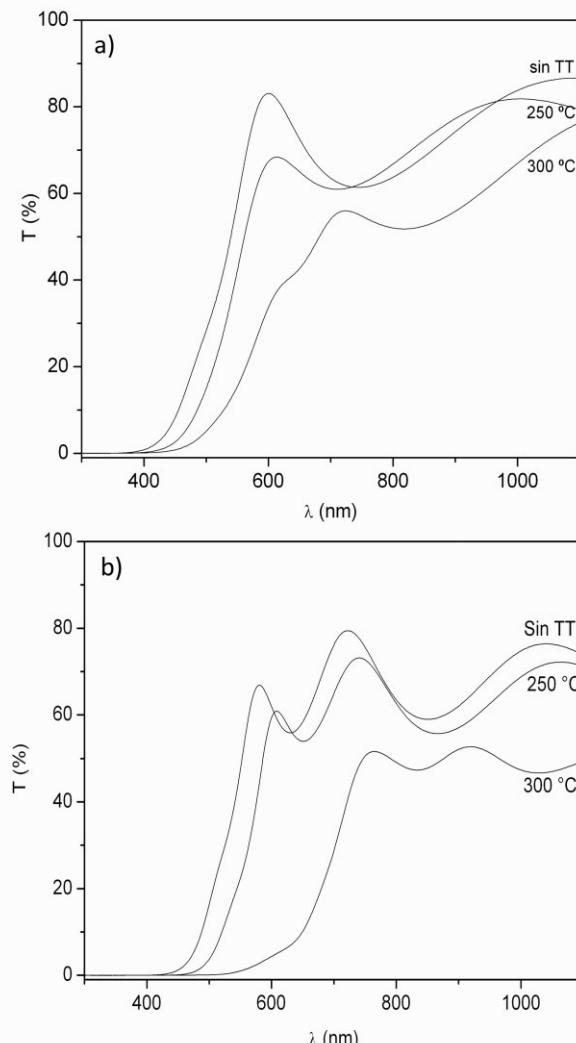


Figura 3. Espectros de transmitancia para películas delgadas de Sb₂S₃ depositadas a 7 °C a) Depósito de 21 h y b) Doble depósito 21-21h.

Utilizando los valores de transmitancia y reflectancia, se evaluó la brecha de energía de las películas mediante la extrapolación de la parte lineal de la gráfica $(ahv)^2$ contra (hv) al eje x evaluada para una transición directa, como se observa en la figura 4. Los valores obtenidos fueron de 2 y 1.8 eV para un depósito sencillo y doble respectivamente, tratadas térmicamente.

En la figura 5 se muestran las respuestas de photocorriente de las películas delgadas de Sb₂S₃ con un doble depósito tratadas térmicamente a 300 °C modificando el tiempo de depósito. Observando que al aumentar el tiempo de depósito aumenta su fotorrespuesta, debido al aumento en espesor de las películas.

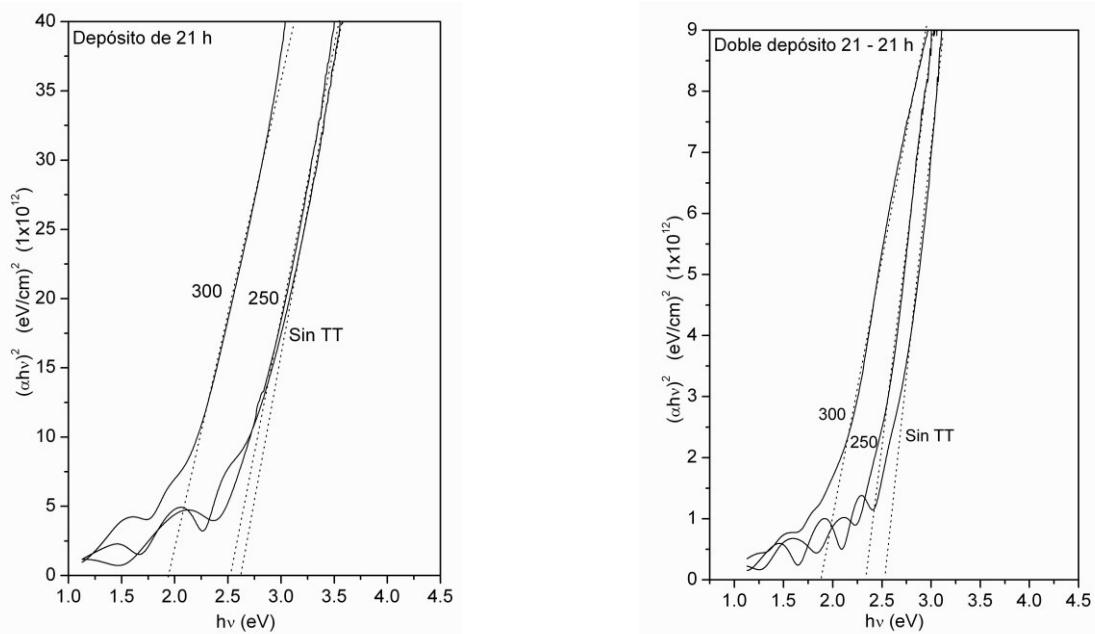


Figura 4. Brecha de energía E_g de películas de Sb₂S₃ sin tratamiento térmico y 250 - 300 °C, depositadas a 21h y con doble depósito 21-21h.

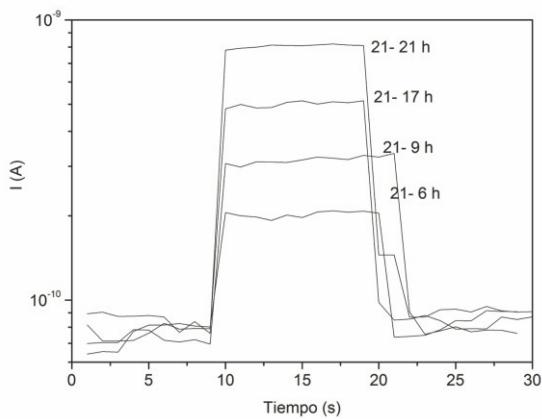


Figura 5. Fotorrespuesta de películas de Sb₂S₃ doble depósito a 300 °C.

Utilizando la ecuación (2) se calculó la conductividad de las películas de Sb₂S₃ a partir de los valores de la corriente en oscuridad y el voltaje aplicado (100 V). Obteniendo el valor máximo de conductividad de 2.42×10^{-8} (Ωcm)⁻¹ para espesores de 457 nm.

4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de Sb₂S₃ por el método de depósito químico de 457 nm a 7 °C. A través de XRD se observa que las películas tratadas térmicamente a 300 °C presentan picos que coinciden con el mineral estibnita (JCPDS 42-1393). La banda de energía prohibida evaluada para una transición directa de las películas fueron de 2 y 1.8 eV para un depósito sencillo y doble respectivamente, tratadas térmicamente. La conductividad para las últimas fue de 2.42×10^{-8} (Ωcm)⁻¹.

5. Referencias

1. R.S. Mane, C.D. Lokhande, Materials Chemistry and Physics 78 (2002) 15–17.
2. Y. Liu, Huayun Xu, Yitai Qian, Growth & Design 6, 6, (2006) 1304-1307.
3. Indra Puspitasari, T.P. Gujar, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, Journal of materials processing technology 201 (2008) 775–779.
4. S. Spiering, L. Bürkert, D. Hariskos, M. Powalla, B. Dimmler, C. Giesen, M. Heuken, Thin Solid Films 517 (2009) 2328–2331.
5. N. Naghavi, R. Henriquez, V. Laptev, D. Lincot, Applied Surface Science 222 (2004) 65–73.
6. A. Timoumi, H. Bouzouita, M. Kanzari, B. Rezig, Thin Solid Films 480–481 (2005) 124–128.
7. C. Sanz, C. Guillén, M.T. Gutiérrez, Thin Solid Films 511 – 512 (2006) 121 – 124.
8. T. Theresa John, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, Applied Surface Science 252 (2005) 1360–1367.
9. P.K Nair, M.T.S Nair, V.M García, O.L Arenas, Y Peña, A. Castillo, I.T Ayala, O Gomezdaza, A Sánchez, J Campos, H Hu, R Suárez, M.E Rincón, Solar Energy Mater. Solar Cells, 52, (1998) 313-344.