

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS DEPOSITADAS POR CO-EVAPORACIÓN DE S Y Sn

C. Cifuentes^{1,2}, M. Botero¹, C. Calderón¹ y G. Gordillo¹

1Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

2Departamento de Física, Universidad Pedagógica Nacional, Bogotá, Colombia

(Recibido 12 de Oct.2005; Aceptado 10 de Feb.2006; Publicado 28 de Abr. 2006)

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados relacionados con la preparación y estudio de propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de SnS. Este es un nuevo material que tiene excelentes propiedades para ser usado como capa absorbente en celdas solares. Las películas delgadas de SnS fueron crecidas a través de un proceso que incluye la reacción química de las especies precursoras co-evaporadas sobre un sustrato calentado previamente. Se estudió el efecto de los parámetros de deposición sobre la transmitancia espectral, la resistividad y el tipo de conductividad de las películas depositadas. A partir de las medidas de transmitancia se determinó la brecha de energía prohibida E_g y el coeficiente de absorción α de las películas de SnS.

Palabras claves: Películas delgadas de SnS, Co-evaporación.

ABSTRACT

This work presents results concerning the preparation and study of the optical and electrical properties of SnS thin films. This is a new material, which exhibits excellent properties to be used as absorbent layer in solar cells. The SnS films were grown through a process, including a chemical reaction of the precursor species, and co-evaporated on a previously heated substrate. The effect of the deposition parameters on the spectral transmittance, resistivity and conductivity type was studied. Finally, the energy band gap E_g and absorption coefficient α was determined from the transmittance measurements.

Keywords: SnS thin films, Co-evaporation.

1. INTRODUCCIÓN

El sulfuro de estaño (SnS) es uno de los materiales más prometedores para fabricar celdas solares de películas delgadas debido a su bajo costo [1] y a que los elementos constituyentes son abundantes en la naturaleza y no tóxicos, lo cual permite el desarrollo de dispositivos ambientalmente seguros [2]. Además, debido a que el SnS presenta un alto coeficiente de absorción (del orden de 10^4 cm^{-1}), se necesitan pequeños espesores para la absorción de la luz [3]. Las películas delgadas de SnS han sido depositadas usando varias técnicas tales como evaporación del compuesto SnS [4], evaporación por dos etapas [5], deposición electroquímica [6], spray pyrolysis [7] y chemical vapor deposition (CVD) [8]. En este trabajo se reportan resultados relacionados con las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de SnS depositadas a través de un novedoso procedimiento que incluye la reacción química entre las especies precursoras co-evaporadas Sn y S.

2. ASPECTOS EXPERIMENTALES

La deposición de las películas delgadas de SnS se realizó por el método físico de co-evaporación de S y Sn desde fuentes individuales. Para tal fin se utilizó el sistema que se esquematiza en la figura 1.

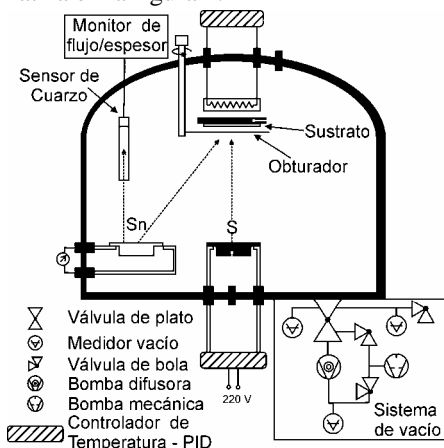


Fig.1. Equipo utilizado para la deposición de las películas delgadas de SnS por co-evaporación de Sn y S.

El sistema está constituido por una cámara de evaporación, dos crisoles (para evaporación de S y Sn), un portasustrato, un sistema tipo microbalanza con sensor de cuarzo para medir el flujo de las especies evaporadas y un sistema de alto vacío que permite llegar a presiones del orden de 10^{-6} mbar. La temperatura del portasustrato y del evaporador de S es regulada por un controlador de temperatura PID y la evaporación de Sn es controlada mediante una fuente de corriente y la microbalanza.

A las películas depositadas se le hicieron medidas de transmitancia espectral usando un espectrofotómetro Oriel. α y E_g fueron determinados usando los espectros experimentales de transmitancia y cálculos realizados con ayuda de un programa de simulación desarrollado por nuestro Grupo [9], basado en el modelo de Swanepoel [10]. La resistividad eléctrica de las películas se midió por el método de las cuatro puntas y el tipo de conductividad se estableció mediante medidas de termopotencia.

3. RESULTADOS

Las gráficas contenidas en la Fig. 2 muestran el efecto de los parámetros de síntesis de las películas de SnS sobre la transmitancia espectral T.

De las medidas de transmitancia se pueden resaltar los siguientes hechos:

La relación masa de Sn/masa de S (m_{Sn}/m_S) afecta el espesor de las películas de SnS y la amplitud de los picos que resultan de efectos de interferencia, posiblemente asociados a efectos sobre la morfología superficial. Cuando la relación m_{Sn}/m_S es muy baja la transmitancia en el IR decrece significativamente probablemente causada por la presencia de estados en el gap asociados a defectos nativos.

La rata de evaporación del Sn afecta fuertemente la amplitud de los picos de interferencia y la longitud de onda de corte λ_c , indicando que este parámetro afecta la morfología y la brecha de energía prohibida E_g de las muestras de SnS. A ratas de evaporación del Sn muy bajas ($<1 \text{ \AA/s}$) se observa que T decrece fuertemente y que λ_c se desplaza significativamente hacia mayores longitudes de onda, indicando la formación de defectos nativos en densidades altas y decrecimiento del valor de E_g debido a cambios en la composición química de las muestras que dan lugar a fases diferentes. Medidas de difracción de rayos-x indicaron que las muestras depositadas a ratas de Sn bajas crecen predominantemente en la fase SnS, mientras que las depositadas a ratas de Sn altas crecen predominantemente en la fase SnS₂.

La temperatura de sustrato T_{sus} afecta la rata de crecimiento y el valor de λ_c . En general a temperaturas menores que 300°C las muestras de SnS crecen a ratas muy bajas y λ_c se desplaza hacia longitudes de onda menores indicando que E_g aumenta al disminuir T_s . Medidas de difracción de rayos-x indicaron que las muestras depositadas a bajas temperaturas de sustrato crecen predominantemente en las fases SnS_2 y Sn_2S_3 , mientras que las depositadas a temperaturas altas crecen predominantemente en las fases SnS y SnS_2 .

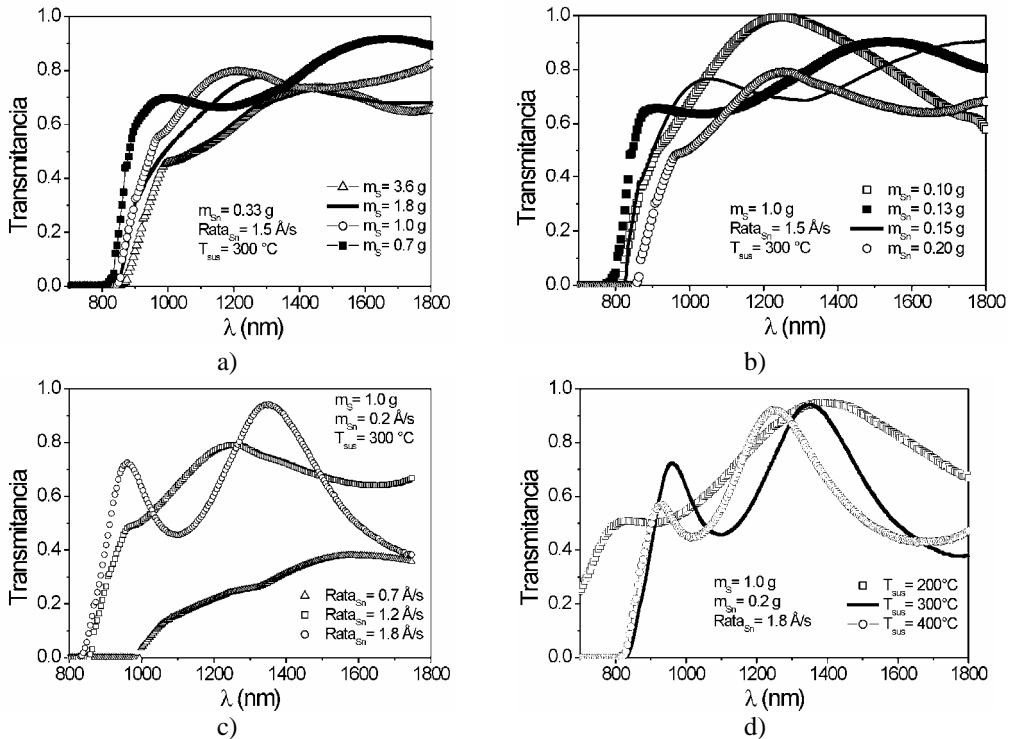


Fig. 2. Espectros de transmitancia de películas delgadas de SnS depositadas variando: a) la masa de S, b) la masa de Sn, c) la rata de deposición del Sn y d) la temperatura de sustrato.

De los resultados anteriores se establece que los parámetros de deposición que conducen a películas delgadas de SnS, con propiedades ópticas adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares son: $m_s = 1.0$ g, $m_{\text{sn}} = 0.2$ g, rata evaporación del Sn = 1.8 \AA/s y $T_{\text{sus}} = 300^\circ\text{C}$.

La Fig.3 muestra gráficas de α en función de λ y $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ obtenidas para una muestra depositada con los parámetros óptimos encontrados. Este resultado indica que muestra de SnS presenta un E_g directo de 1.37 eV y un alto coeficiente de absorción del orden de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$, apropiados para el uso del material como capa absorbente en celdas solares.

En la Fig. 4 se muestran gráficas de la variación de la resistencia de hoja R_{sh} de películas delgadas de SnS, en dependencia de la temperatura de sustrato y de la relación m_s/m_{sn} respectiva-

mente. Se observa que R_{sh} aumenta cuando la temperatura de sustrato aumenta o cuando la relación m_S/m_{Sn} aumenta. Este comportamiento indica que el aumento de T_{sus} o de la relación m_S/m_{Sn} conduce a una disminución de las vacancias de Sn responsables del aumento de la resistividad eléctrica del SnS. Resistividades en el rango de 20 a 100 Ωcm fueron obtenidas, lo cual concuerda con datos reportados en la literatura [1,11]. Estudios realizados a través de medidas de termopotencia mostraron que todas las muestras de SnS estudiadas presentan conductividad tipo p.

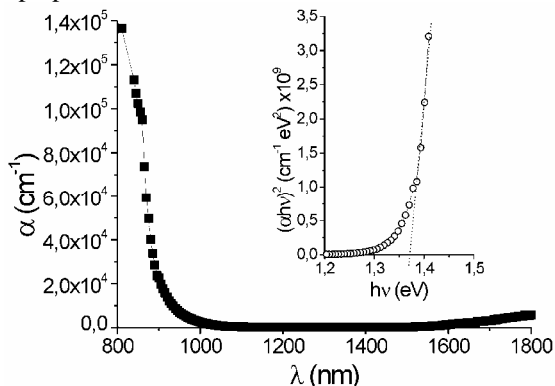


Fig. 3: Curvas de α vs. λ y $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ de una muestra de SnS depositada con los parámetros óptimos.

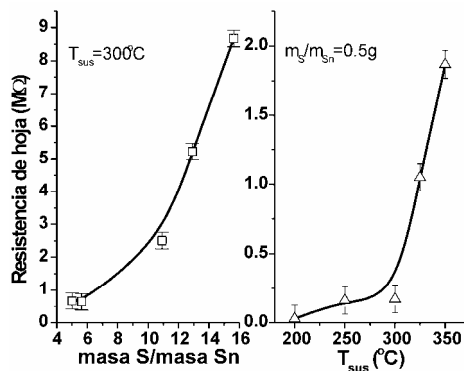


Fig.4: Variación de la resistencia de hoja del SnS en función de T_{sus} y la relación m_S/m_{Sn} .

CONCLUSIONES: A través de un exhaustivo estudio de parámetros, se encontraron condiciones para sintetizar películas delgadas de SnS tipo p con un gap óptico de 1.37 eV y un coeficiente de absorción del orden de 10^5 cm^{-1} , las cuales son adecuadas para usarlas como capa absorbente en celdas solares. Las películas delgadas de SnS fueron crecidas utilizando un método novedoso que incluye la reacción química de las especies precursoras evaporadas simultáneamente sobre un sustrato caliente.

Agradecimientos: Este trabajo fue financiado por la Universidad Nacional de Colombia y Colciencias.

Referencias

[1] H. Noguchi et al. Solar Energy Mater. Solar Cells, 35, 1994, 325-331.
 [2] K. T. Ramakrishna Reddy, et al. Materials Letters, 56, 2002, 108-111.
 [3] J. B. Jonson et al, Semicond. Sci. Technol, 14, 1999, 501-507.
 [4] M. M. El-Nashass, et al. Optical Materials, 20, 2002, 159-170.
 [5] K. Ramakrishna Reddy, et al. Thin Solid films, 403-404, 2002, 116-119.
 [6] K. Takeuchi, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 75, 2003, 427-432.
 [7] K.T Ramakrishna Reddy, et al. Optical Materials, 17, 2001, 295-298.
 [8] L. Price, et al. Chem Mater. 11, 1999, 1792-1799.
 [9] F. Rojas, Tesis de Especialización Ciencias Físicas, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, 2002.
 [10] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci Instrumen, 16, 1983, 1214-1222.
 [11] N. Koteeswara, et al. Solid State Electronics, 49, 2005, 902-906.