



Preparación y Caracterización de Películas Delgadas de SnS Crecidas Electroquímicamente

G. Gordillo¹, A. Téllez², C. Calderón¹, P. Bartolo-Pérez³ and E. Romero²

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

²Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

³Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Mérida, Yuc., México

(Recibido xx de Ago.2005; Aceptado xx de Nov.2005; Publicado xx de Dic. 2005)

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

Resumen

Se estudiaron las propiedades magnéticas de películas delgadas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas por medio de deposición por láser pulsado (PLD) depositadas sobre sustratos de SrTiO_3 (001). Todas las películas exhibieron baja rugosidad y una buena cristalinidad como se indica de los perfiles de rayos X y de perfilometría. Mediante la técnica de espectroscopía de emisión óptica se estudió la pluma de la ablación durante el proceso de crecimiento del material, encontrando los picos característicos para el La, Ca, MnO y O. Las propiedades magnéticas de las películas fueron analizadas mediante la dependencia de la magnetización con la temperatura y el campo magnético.

Palabras claves: Celdas solares, SnS, películas delgadas, AES.

Abstract

This work presents results concerning the synthesis and study of the optical properties and chemical composition of electrochemically deposited SnS thin films. This is a relatively new compound, which has adequate properties to be used as absorber layer in solar cells. The effect of the synthesis conditions on the optical properties and chemical composition was studied through spectral transmittance and AES (Auger Electron Spectroscopy) measurements respectively. The AES analysis allowed getting information related with the chemical composition at the surface, as well as in depth profile. The results indicated the deposition conditions affect both, the optical properties and the chemical composition homogeneity of the SnS films.

Keywords: Solar cells, SnS, thin films, AES.

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

El SnS es un material semiconductor que tiene propiedades físicas adecuadas para ser usado en aplicaciones fotovoltaicas [1]. Películas delgadas de SnS han sido sintetizadas usando diferentes técnicas, tales como evaporation, CBD (chemical bath deposition), spray pyrolysis y deposición electroquímica [2]. Generalmente el SnS exhibe conductivi-

dad tipo p, sin embargo el material puede cambiar de conductividad p a conductividad n mediante generación de vacancias de S por tratamiento térmico [3]. Como consecuencia de este comportamiento, el SnS puede ser usado en la fabricación de homojunturas p-n [3]. El SnS es también atractivo en aplicaciones como fotoelectrodo de celdas solares electroquímicas [4].

En este trabajo se describe el método usado para la síntesis de las películas delgadas de SnS y los procesos electroquímicos que dan lugar a su formación. Un estudio del efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades ópticas y sobre la composición química de las películas de SnS fue realizado a través de medidas de transmitancia espectral y AES (Auger electrón spectroscopy).

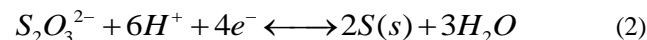
2. Experimental

Para la deposición de las películas delgadas de SnS se usó una solución acuosa constituida por $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 mM), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en concentraciones variando entre 75 and 150 mM y un electrolito soporte constituido por HCl (0.1 M) al cual se le adicionó un buffer. Como buffer fueron usados ácido tartárico, ácido acético y ácido cítrico a concentraciones de 0.4 M y un pH ajustado a 2.3 adicionando una sal de sodio del respectivo ácido. Las películas fueron depositadas usando una celda de tres electrodos. Se usaron sustratos de vidrio cubiertos con una capa de ITO (indium tin oxide) como electrodo de trabajo (cátodo), una lámina de Pt como contraelectrodo (ánodo) y $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}$ como electrodo de referencia. Las reacciones químicas que dan lugar a la formación del SnS sobre el cátodo son las siguientes [5]:

Reducción de Sn:



Reducción de S:



Formación de SnS:



Las medidas de transmitancia fueron realizadas con un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 2S y el análisis cuantitativo de las películas de SnS se hizo utilizando la técnica AES (Auger Electron Spectroscopy), para lo cual se usó un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer, con una cámara de ultra-alto vacío cuya presión base es del orden de 10^{-10} Torr. La energía del haz de electrones usada fue de 3 KeV y la corriente de 0,2 μA . Con esta técnica se obtuvo información de la composición elemental de la superficie de las muestras, y de la variación de la composición química en función de la profundidad desde la superficie de las muestras a través de perfiles de concentración.

3. Resultados y Análisis

Inicialmente se sintetizaron muestras de SnS usando, voltametría cíclica (VC), voltametría pulsada (VP) y voltametría de potencial constante y se encontró que la técnica voltamétrica no afecta significativamente las propiedades ópticas ni la fase y estructura cristalina en que crece este compuesto. Solo la rata de crecimiento de las muestras de SnS es afectada por la técnica voltamétrica. Por esta razón, el efecto del buffer y de la relación de la concentración de iones

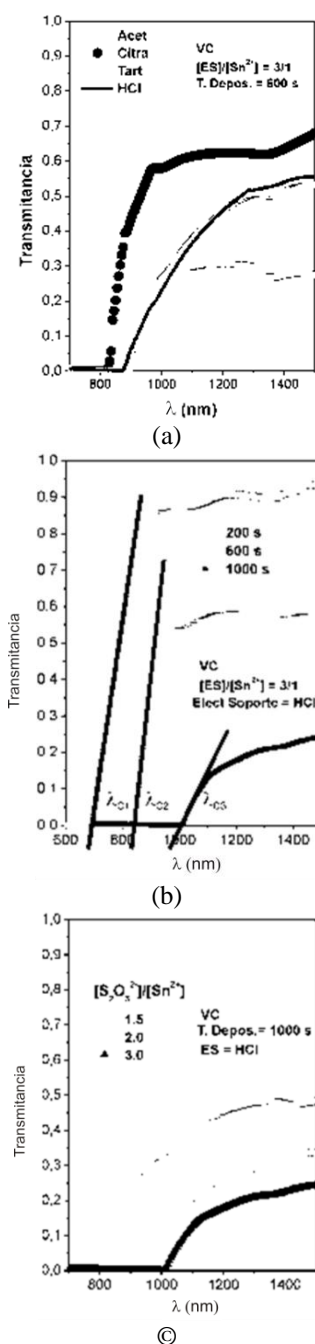


Fig.1 Efecto de: a) buffer, b) tiempo de deposición (espesor) y c) relación de concentración de iones $\text{Sn}(\text{II})$ respecto a la concentración de iones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, sobre la transmitancia de las películas delgadas de SnS.

Sn(II) respecto a la concentración de iones $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sobre la transmitancia de películas delgadas de SnS se estudió con muestras sintetizadas usando voltametría cíclica.

En la Fig.1 se comparan curvas de transmitancia de películas de SnS depositadas sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO, usando diferentes buffers (citrate, acetate and tartrate

to). También se observa el efecto de la relación de la concentración de iones Sn(II) con respecto a la concentración de iones $S_2O_3^{2-}$ y del tiempo de deposición sobre la transmitancia.

En la Fig.1 se observa que la longitud de onda de corte (λ_c) de la transmitancia es influenciada por los parámetros de síntesis, indicando que el gap óptico del SnS es afectado por las condiciones de síntesis. A través de medidas de difracción de rayos-x se encontró que independientemente del tipo de voltametría y de los parámetros de síntesis usados, este compuesto crece en la fase SnS con estructura ortorrómbica. Por consiguiente, el desplazamiento de λ_c observado en las películas de SnS es causado por efectos sobre la estructura de bandas, diferentes a los asociados a cambios en la fase y/o estructura cristalina. También se observa un desplazamiento de la longitud de onda de corte hacia mayores valores de λ cuando el espesor de las películas de SnS aumenta; este comportamiento parece ser causado por cambios en la estructura de bandas de películas de SnS inducidos por cambios en el espesor. El valor máximo de λ_c encontrado para las películas de SnS sintetizadas en este trabajo fue de 1100 nm que corresponde a un valor de $E_g \approx hc/\lambda_c$ de 1.1 eV; de otro lado, valores de E_g variando entre 1.1 y 1.8 eV se obtuvieron también con muestras de SnS más delgadas (ver Fig.2).

Las películas delgadas de SnS fueron adicionalmente analizadas por AES tanto superficialmente como en perfil de profundidad con el propósito de determinar la variación de la composición química en el volumen de la muestra. La contaminación superficial de las muestras, causada por su exposición al ambiente, fue eliminada mediante erosión de la superficie con un cañón de iones de Ar+ durante 30 s. Inicialmente se identificaron los elementos presentes en la superficie de una muestra típica de SnS después del proceso de limpieza (ver Fig.3) y posteriormente se hizo un análisis AES en perfil de profundidad de esta muestra.

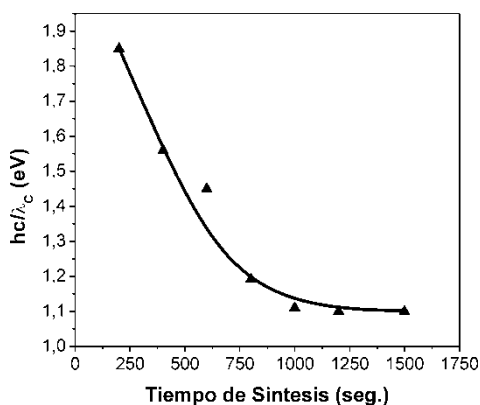


Fig.2 Variación del gap óptico de películas delgadas de SnS en función del tiempo de síntesis (espesor).

La Fig.4 muestra la variación de la concentración atómica de las especies constituyentes de las películas de SnS, medidas a diferentes profundidades respecto de la superficie. Se observa que la muestra de SnS presenta una composición química cercana a la composición estequiométrica y que es homogénea en composición química en todo el volumen. Las composiciones químicas generalmente se desvían ligeramente de la composición estequiometría, sin que se alteren sus propiedades fotovoltaicas.

Conclusiones

Se sintetizaron electroquímicamente películas delgadas policristalinas tipo p de SnS con estructura ortorrómbica. La influencia de las condiciones de síntesis sobre las propiedades ópticas y sobre la composición química fue estudiada a través de medidas de transmitancia y AES. Se encontró que la fase y estructura cristalina no son afectadas, ni por el tipo de voltametría ni por los parámetros de síntesis, sin embargo la transmitancia y el gap óptico E_g son significativamente afectados por el espesor. Valores de E_g entre 1.1 eV y 1.8 eV fueron obtenidos para películas delgadas de SnS depositadas usando tiempos de síntesis que variaron entre 200 y 1500 segundos. El análisis AES mostró que las muestras de SnS sintetizadas electroquímicamente crecen con una composición química cercana a la composición estequiométrica y que son homogéneas en su composición química en todo el volumen.

Agradecimientos: Este trabajo fue financiado por la Universidad Nacional de Colombia y Colciencias. Los autores agradecen al Ing. Wilian Cauch por su colaboración en las medidas de AES.

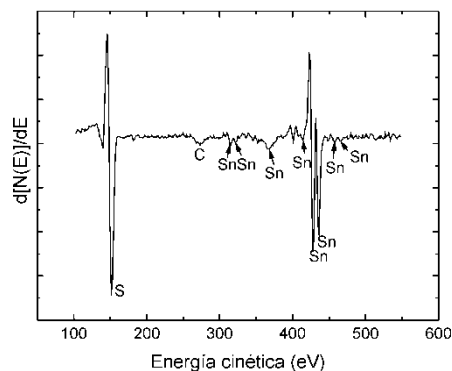


Fig.3 Elementos identificados mediante análisis AES superficial de una película de SnS erosionada previamente durante 30 segundos

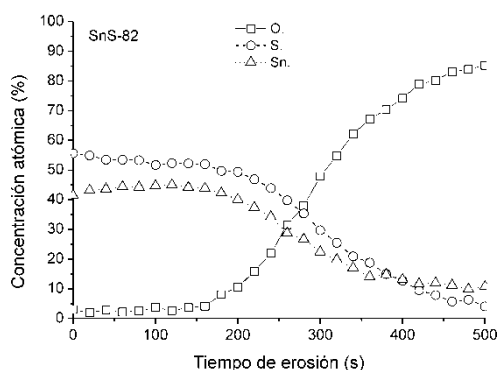


Fig.4 Perfil AES de profundidad de una película delgada de SnS depositada electroquímicamente.

Referencias

- [1] J.P. Singh and R. Kbedit, *Thin Solid Films*, 199 (1991), 9.
- [2] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai and Y. Yamazaki, 3rd World Conference on Photov. Energy Convention, Osaka (2003).
- [3] A. A. Shama and H. M. Zeyada, *Optical Mater.*, 24 (2003), 555.
- [4] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Materials Chemistry and Physics*. 71 (2001), 40.
- [5] E. Fatos, R. Duo, P. Herrasti, F. Arjona, E. Garcia-Camarero, *J. Electrochemi Soc.*, 131 (2002), 73.