



Efecto de la Fase Sobre las Propiedades Eléctricas de Películas Delgadas de Sn_xS_y

F. Mesa, M. Botero, A. Dussan y G. Gordillo

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

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

Resumen

En este trabajo se presentan resultados relacionados con el estudio de propiedades eléctricas de películas delgadas del compuesto Sn_xS_y que es un nuevo material fotovoltaico que tiene propiedades adecuadas para ser usado como capa absorbente en celdas solares. Se encontró que la fase en que crece este compuesto afecta significativamente su resistividad eléctrica; de otro lado, a través de medidas de conductividad en dependencia de la temperatura (entre 95 y 450 K) se determinaron los mecanismos que predominantemente afectan el transporte eléctrico. A través de medidas de difracción de rayos-x se encontró que este compuesto puede crecer en la fase SnS con estructura ortorrómbica y en la fase SnS_2 con estructura hexagonal, dependiendo de la relación Sn/S y de las condiciones de deposición

Palabras claves: películas delgadas, SnS, SnS_2 , activación térmica, hopping.

Abstract

In this work results are presented, concerning the study of the electrical properties of thin films of the compound Sn_xS_y which is a new photovoltaic material with suitable properties for using as absorber layer in solar cells. It was found that the phase in which the compound grows, significantly affects the electrical conductivity of the Sn_xS_y films; on the other hand, the mechanism which predominantly affects the transport properties were determined from temperature dependent conductivity measurements (between 95-450 K). Through XRD measurements, it was found that this compound can be grown in the SnS phase with orthorhombic structure or in the SnS_2 phase with hexagonal structure, depending on the Sn/S ratio and on the synthesis conditions.

Keywords: Thin films, SnS, SnS_2 , thermal activation, hopping.

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

1. Introducción

Películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) es el material más ampliamente investigado como material absorbente en celdas solares de película delgada [1]. Sin embargo hay gran preocupación debido a que este tipo de dispositivo usa cadmio en su estructura, el cual es altamente tóxico. Por esta razón muchos laboratorios están haciendo actualmente enormes esfuerzos para desarrollar nuevos materiales fotovoltaicos no tóxicos, abundantes en la naturaleza y que además puedan ser preparados usando métodos de bajo costo. Sulfuro de estaño (SnS) es uno de los materiales

considerados promisorios para fabricar celdas solares, debido a que tiene un gap óptico óptimo y un alto coeficiente de absorción [2]. Adicionalmente sus elementos precursores Sn y S son abundantes en la naturaleza y no contribuyen a la contaminación ambiental. Debido a que este material es relativamente nuevo, sus propiedades físicas han sido muy poco estudiadas [3,4]. En este trabajo se presentan resultados de un estudio de las propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de sulfuro de estaño crecidas en las fases SnS y SnS_2 , los cuales fueron obtenidos a partir de mediciones de la conductividad en función de la temperatura. Estos resultados revelaron que el transporte de por-

tadores excitados térmicamente a la banda de conducción es el mecanismo dominante en la región de altas temperaturas, mientras que para la región de bajas temperaturas domina el transporte por hopping de rango variable (VRH).

2. Experimental

Películas delgadas de SnS y SnS₂ fueron sintetizadas sobre sustratos de vidrio *Soda-lime*, mediante conversión de una capa de delgada de estaño depositada por evaporación, a través de un proceso de calentamiento de esta en presencia de azufre a temperaturas en el rango de 200 a 400°C (sulfurización). El sistema de deposición está constituido por una cámara de evaporación conectada a un sistema de vacío que permite obtener una presión base de 10⁻⁵ Torr., dos crisoles de evaporación (para Sn y S respectivamente) y un monitor de espesores (Maxtec TM-400) con cristal de cuarzo como sensor que es usado para medir la rata de deposición del Sn. La composición química de las películas de SnS es controlada mediante el control de la temperatura de sustrato (temperatura de sulfurización) y de la relación de masa evaporada de Sn respecto de la de S. Las películas de SnS fueron crecidas usando una temperatura de sulfurización de 400°C, mientras que las películas de SnS₂ se crecieron a temperaturas de sulfurización de 200°C. Posterior a la deposición, las muestras fueron sometidas a un recocido durante 20 minutos en atmosfera de S, para optimizar la composición química. Las fases fueron determinadas a través de medidas de difracción de Rayos-X (XRD) utilizando un difractómetro Shimadzu 6000 y las medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura fueron realizadas por el método de cuatro contactos en un sistema que permite variar la temperatura entre 95K y 450K..

3. Resultados y Análisis

Películas delgadas de sulfuro de estaño fueron caracterizadas mediante medidas de XRD con el propósito de estudiar el efecto de la fase sobre la estructura cristalina y los parámetros de red. Los resultados mostraron que este tipo de compuesto crece en diferentes fases estables y en mezclas de fases y que los parámetros de síntesis afectan la fase en que el compuesto crece; sin embargo siempre es posible encontrar condiciones de síntesis que den lugar a muestras que contienen solo la fase SnS o la fase SnS₂. En la Fig. 1 se muestran espectros típicos de XRD, obtenidos para las muestras de SnS y SnS₂ respectivamente. El análisis de los difractogramas reveló que las películas de SnS crecen con estructura ortorrómbica cuyas constantes de red son a = 4.101 Å, b = 11.205 Å y c = 3.861 Å respectivamente. Por el contrario, las películas de SnS₂ crecen con estructura hexagonal y constantes de red a = 3.656 y c = 5.877 Å respectivamente.

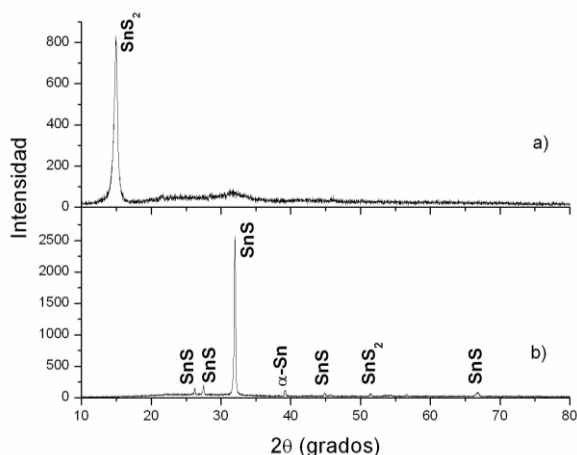


Fig. 1 Espectros de difracción de rayos-x correspondientes a muestras de: a) SnS₂ y b) SnS.

En la Fig. 2 se muestra una gráfica de Arrhenius de las mediciones de la conductividad en función del inverso de la temperatura para las muestras de SnS y SnS₂. Se pueden distinguir claramente dos regiones separadas por un punto de inflexión en las curvas, alrededor de T = 173 K y T = 190 K para las muestras de SnS y SnS₂ respectivamente. Esto indica que el mecanismo de transporte que gobierna este material no es el mismo en todo el rango de temperaturas estudiado. En el recuadro de la figura 2 se presenta una ampliación para la región de altas temperaturas de las mediciones de conductividad. Se puede observar un comportamiento lineal de la curva de ln σ vs 1000/T, indicando que la conductividad en este rango de temperaturas es dominada por transporte de portadores térmicamente activados desde estados aceptores a estados en la banda de conducción, lo cual puede describirse por la relación de Arrhenius (Ec. 1) [5]. El valor obtenido para las energías de activación del material (E_σ) fue de 35.3 meV y 73.3 meV para SnS₂ y SnS respectivamente.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad (1)$$

El comportamiento lineal de las curvas de ln σ(T) vs 1/T^{1/4} obtenidas en el rango de bajas temperaturas, indica que la conductividad puede ser expresada por la relación de Davis-Mott [6]:

$$\sigma_{hop} = \left(\frac{\sigma_0}{\sqrt{T}}\right) \exp\left[-\frac{T_0}{T}\right]^{1/4} \quad (2)$$

la cual predice que la conductividad es predominantemente afectada por transporte en bandas de estados localizados, donde los portadores se mueven entre estados vía procesos tunel asistidos por fonones. Este mecanismo de transporte es conocido como Hopping de rango variable (VRH).

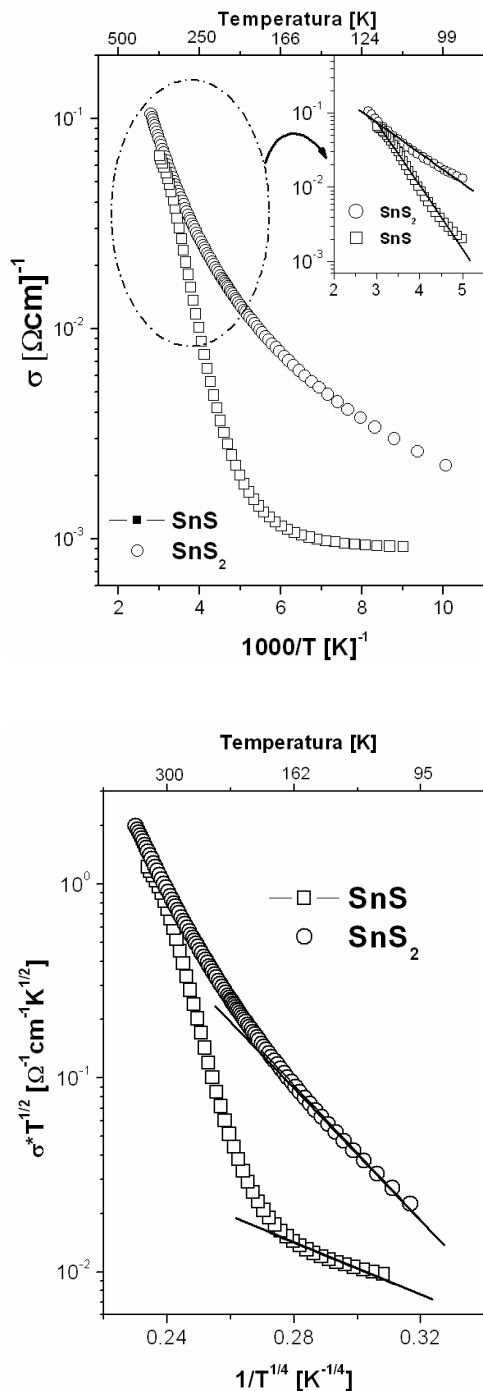


Fig. 2: Curvas de $\ln \sigma$ vs $1000/T$ y de $\ln (\sigma T^{1/2})$ vs $1/T^{1/4}$ obtenidas con muestras de SnS y SnS₂

Conclusiones

Películas delgadas de SnS₂ y SnS fueron sintetizadas mediante sulfurización de una capa de delgada de estaño a temperaturas de 200 y 400°C respectivamente. A través de medidas de XRD se encontró que las películas de SnS cre-

cen con estructura ortorrómbica mientras que el SnS₂ crece con estructura hexagonal. Medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura indicaron que las películas de SnS y SnS₂ son afectadas por dos mecanismos de transporte diferentes. En el rango de altas temperaturas ($T > 200\text{K}$) la conductividad es predominantemente afectada por transporte en estados de la banda de conducción, mientras que en el rango de bajas temperaturas la conductividad es dominada por el mecanismo de hopping de rango variable.

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

Referencias

- [1] B. von Roedem, K. Zweibel and H.S. Ullal, 31 st IEEE Photovoltaic Specialist Conference and Exhibition, Lake Buena Vista, Florida (2005) 183
- [2] M.T. S. Nair, P.K. Nair, Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) 132
- [3] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, Solid-State Electronics 49 (2005) 902–906
- [4] A. Abou Shama a, H.M. Zeyada, Optical Materials 24 (2003) 555–561
- [5] A.H. Moharram, M.M. Hafiz, A. Salem, Applied Surface Science 172 (2001) 61-67
- [6] N. F. Mott, Philos. Mag. **19**, 333 (1969).