

Películas delgadas de SnS₂ preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico

*M. Calixto-Rodríguez y A. Sánchez-Juárez

Centro de Investigación en Energía- U.N.A.M.

Privada Xochicalco s/n Col. Centro, Temixco, Morelos, México; C.P. 62580

(Recibido: 8 de noviembre de 2006; Aceptado: 10 de febrero de 2007)

In this work we present the results from the preparation and characterization of tin disulfide (SnS₂) thin films obtained by the spray pyrolysis technique. We used an alcohol, water, and hydrochloric acid mixture for the dissolution of the precursor compounds: SnCl₂ and N,N-dimethyl thiourea, employed as sources of Sn and S ions, respectively. The substrate temperature was varied from 340 to 380°C in 20°C steps. From the XRD analysis we found that the deposited material was polycrystalline for substrate temperatures bigger than 340°C, with an hexagonal structure and a high degree of orientation along the [001] direction. We calculate the optical bandgap, E_g, of the deposited thin films with the data obtained from the optical characterization, the values are in the range 1.99-2.38 eV for indirect allowed optical transitions. The values of the electrical conductivity measured in the dark, σ_D, are in the range 10⁻⁵-10⁻⁷ (Ω cm)⁻¹. Films deposited at T_s = 360°C have the best structural and optical characteristics to be used in photovoltaic structures.

Keywords: Thin films; Spray pyrolysis; Tin disulfide

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la preparación y caracterización de películas delgadas de disulfuro de estaño (SnS₂) obtenidas mediante la técnica de rocío pirolítico. Para disolver los compuestos precursores (SnCl₂ y N,N-dimethyl thiourea, empleados como fuentes de iones de estaño y azufre, respectivamente) se usó una mezcla de alcohol, agua y ácido clorhídrico. La temperatura de substrato, T_s, se varió de 340 a 380°C en pasos de 20°C. De los análisis de difracción de rayos-X se encontró que el material depositado a T_s > 340°C posee estructura hexagonal, y está orientado en la dirección cristalográfica [001]. Con los datos obtenidos de la caracterización óptica se calculó la brecha de energía, E_g, de las películas depositadas, el valor de E_g se encuentra en el intervalo de 1.99 a 2.38 eV, con transiciones ópticas indirectas permitidas. De la caracterización eléctrica se encontró que el valor de la conductividad en oscuridad, σ_D, está entre 10⁻⁵ y 10⁻⁷ (Ω cm)⁻¹. Las películas depositadas a T_s = 360°C son las que poseen las mejores características estructurales y ópticas para su aplicación en estructuras fotovoltaicas.

Palabras clave: Películas delgadas; Rocío pirolítico; Disulfuro de estaño

1. Introducción

Además de los compuestos en película delgada más ampliamente estudiados para su uso en celdas solares (CdS, Cu₂S, CdTe y CuInSe₂), actualmente se realizan investigaciones sobre nuevos materiales que muestren, a partir de sus propiedades físicas, potencial de aplicación en tales dispositivos. Entre éstos tenemos a los calcogenuros de metal [1], pero en especial a los compuestos de azufre. Pertenecientes a dicha familia, los compuestos binarios formados por los elementos Sn y S, tales como SnS, Sn₂S₃ y SnS₂, son materiales sólidos complejos con propiedades fisicoquímicas únicas que los hacen atractivos desde un punto de vista científico y de aplicación tecnológica. Con base en sus características optoelectrónicas estos materiales presentan un potencial de aplicación alto en los siguientes dispositivos: estructuras fotovoltaicas como material absorbedor (SnS), y material tipo ventana (SnS₂); en holografía como un recogedor de imágenes (SnS); en calentadores de tubo evacuado como material absorbedor (SnS); en detectores y emisores de radiación infrarroja (Sn₂S₃), por mencionar algunas. Por otra parte, desde un punto de vista industrial, su producción puede resultar económica debido a que los elementos constituyentes, Sn y

S, son abundantes en la naturaleza, económicos y no tóxicos.

El SnS₂ es un compuesto que cristaliza en la estructura hexagonal del tipo CdI₂ [2]. Los monocrystalines de SnS₂ tienen conductividad eléctrica tipo-n [3], y brechas ópticas entre 2.12 y 2.44 eV [4-6], aunque J. Robertson [7] reporta brechas de energía directa e indirecta con valores de 2.66 y 2.48 eV, respectivamente. En película delgada, el SnS₂ tiene las características físicas siguientes: brecha de energía entre 2.22 eV y 2.6 eV [8-11] con transiciones ópticas directas permitidas, coeficiente de absorción del orden de 10⁴ cm⁻¹ [10], estructura cristalina hexagonal [9, 12] con parámetros de red a = 3.645 Å y c = 5.879 Å [12], conductividad tipo-n con valores entre 10⁻² y 10⁻³ (Ω cm)⁻¹ [8, 9]. Según C. Khélia et al. [13], las características eléctricas se pueden mejorar mediante la impurificación del material con átomos de In, Cu y F. Las técnicas de preparación que se han usado para elaborar el SnS₂ son: rocío pirolítico [10, 13-15], depósito de vapor químico asistido por plasma ó PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) [8], inmersiones sucesivas o SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) [9], depósito por baño químico [11, 16], composición

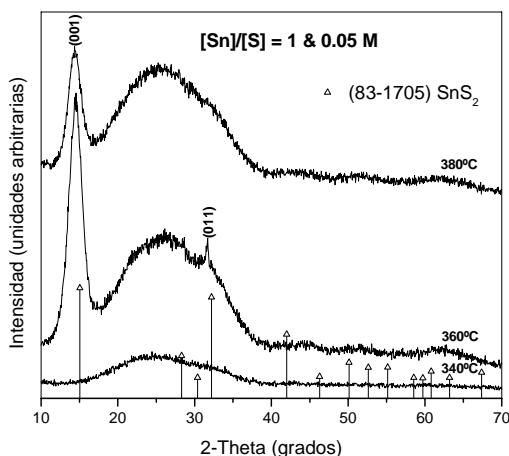


Figura 1. Patrón de difracción de rayos-X de las muestras depositadas a diferente temperatura usando una relación molar de $[Sn]/[S] = 1$.

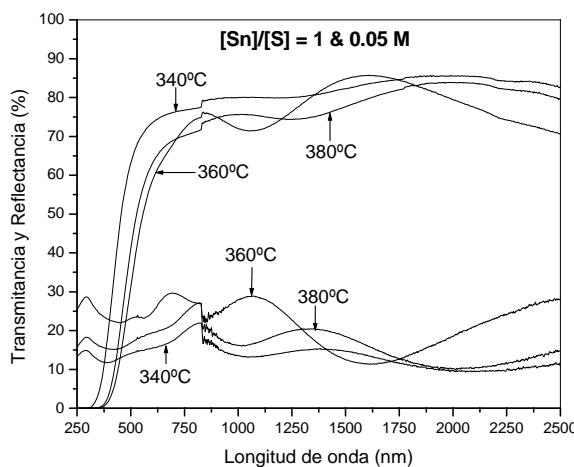


Figura 2. Transmitancia óptica y reflectancia especular para las muestras de SnS₂ preparadas usando una relación molar de $[Sn]/[S] = 1$.

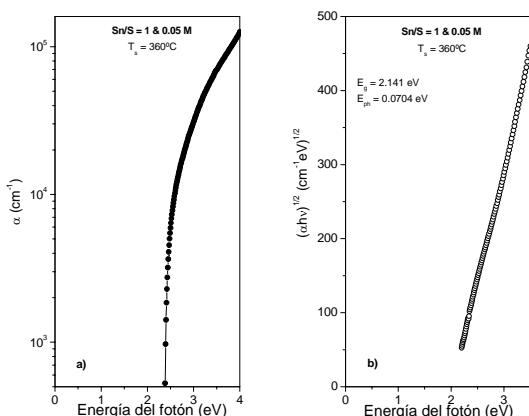


Figura 3. (a) Coeficiente de absorción y (b) brecha de energía de la película de SnS₂ depositada a $T_s = 360^\circ\text{C}$ usando una relación molar de $[Sn]/[S] = 1$.

estequiométrica ó síntesis total [17, 18], transporte de vapor químico a baja temperatura [19], evaporación térmica [20], depósito de vapor químico (CVD) [12], transporte de vapor químico (CVT) [21], evaporación reactiva [22] y evaporación en vacío [23]. Con una brecha de energía, E_g , de 2.1 eV y conductividad alta (tipo-n), las películas de SnS₂ funcionarían como material ventana en estructuras fotovoltaicas como por ejemplo la formada por las capas: ZnO/SnS₂/CuInS₂ [13].

La técnica de rocío pirolítico es una de las más importantes para la preparación de películas delgadas debido a que es una técnica sencilla y de relativo bajo costo, además es compatible con el depósito de películas semiconductoras en área grande. En los trabajos reportados sobre el depósito de películas delgadas de SnS₂ por la técnica de rocío pirolítico, se han empleado sales de SnCl₄ y tiourea como fuentes de iones de estaño y azufre, respectivamente; estas sales son disueltas en soluciones de alcohol [13] o agua [10]. En este trabajo se reporta el crecimiento de películas delgadas de SnS₂ empleando sales de SnCl₂ y N,N-dimetil tiourea como fuentes de iones de estaño y azúfre, respectivamente; y se presentan los resultados de la caracterización estructural, óptica y eléctrica de dichas películas.

2. Procedimiento experimental

Para el depósito de películas delgadas de disulfuro de estaño se usaron sales de SnCl₂ (SnCl₂ 2H₂O de Productos Monterrey) y N,N-dimetil tiourea (CH₃NHCSNHCH₃ de Aldrich) como fuentes de iones de estaño y azúfre, respectivamente. Las soluciones fueron preparadas en alcohol isopropílico (CH₃CHOHCH₃ de Baker) y agua destilada a una razón de 3:1. Para la disolución del cloruro estañoso se usaron 3 ml de ácido clorhídrico. La concentración molar de las soluciones fue de 0.05 M tanto para el cloruro estañoso como para la N,N-dimetil tiourea (DMTU). Como substratos se usaron vidrios portaobjetos de la marca Corning. La temperatura de depósito, T_s , se varió de 340 a 380°C en pasos de 20°C. Se utilizó un sistema de rocío pirolítico neumático, empleando aire comprimido como gas portador con un flujo de 10 ml/min y una presión de 4 bar. El flujo de la solución fue de 5 ml/min, el tiempo de depósito se fijó en 10 minutos. La distancia de la boquilla rociadora al substrato se mantuvo en 30 cm.

La difracción de rayos-X de las muestras preparadas se llevó a cabo en el modo estándar (20-θ) usando radiación Cu Kα (con longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) con un difractómetro Rigaku modelo D-Max 2000. Las mediciones de transmitancia óptica y reflectancia especular (con un ángulo de incidencia de 5°) se llevaron a cabo en un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV 3100 PC. El espesor de las películas se determinó empleando un perfilómetro Alpha-Step 100 de Tencor Instruments. La brecha de energía, E_g , de las muestras depositadas se calculó a partir de las mediciones de transmitancia,

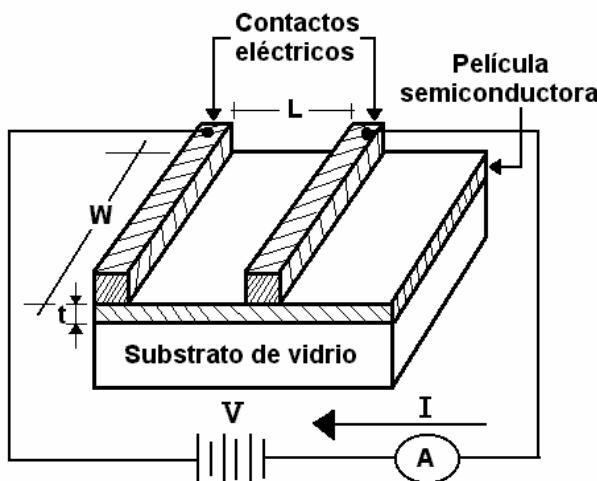


Figura 4. Técnica de dos puntas para determinar la resistividad en películas delgadas depositadas sobre substratos no conductores.

reflectancia y el espesor. La conductividad eléctrica de las películas se calculó a partir de las mediciones de fotorrespuesta usando dos electrodos de aluminio (13 mm de longitud y 2.5 mm de separación) depositados en las películas por evaporación térmica.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización estructural

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos-X de las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 340 a 380°C así como el patrón estándar del compuesto SnS₂. En esta figura se puede observar que la película depositada a 340°C no presenta picos de difracción de rayos-X, lo cual indica que es de naturaleza amorfa o que los cristalitos son muy pequeños. También se puede observar que al elevar la temperatura de depósito a 360°C o a una temperatura mayor, el material depositado sí presenta picos de difracción de rayos-X, los cuales coinciden con el patrón estándar [83-1705] del SnS₂ de estructura hexagonal. En esta figura se observa que el material depositado a 360 y 380°C está orientado en la dirección [001] al igual que el pico de mayor intensidad del estándar. Este resultado coincide también con lo reportado por C. Khélia y colaboradores en la ref. [13] para películas de SnS₂ depositadas a 380°C usando una relación molar de [Sn]/[S] = 3 en la solución rociada. Estos mismos autores mencionan que usando relaciones molares ≤ 2 se obtiene una fase indeseable de óxido de estaño (SnO₂). En nuestro caso se logran obtener películas delgadas con la fase única SnS₂ usando una relación molar de [Sn]/[S] = 1, gracias a la oxidación del Sn(II) a Sn(IV) durante el proceso de depósito para $T_s > 340^\circ\text{C}$. Se calculó el tamaño de cristal por el método de Scherrer (sin corrección del ensanchamiento de los picos para los datos experimentales), para las películas depositadas a $T_s = 360^\circ\text{C}$, resultando ser de 25.83 nm. Cabe aclarar que el

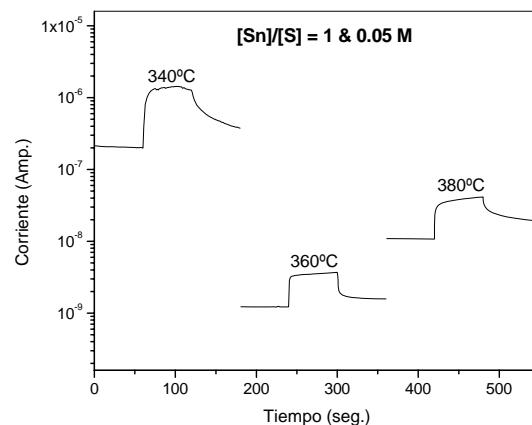


Figura 5. Curvas de fotorrespuesta de las películas depositadas a diferente temperatura.

pico ancho que aparece en los patrones de difracción de las películas en la figura 1 corresponde al substrato (vidrio) empleado para el depósito de las películas de disulfuro de estaño. También se llevó a cabo el cálculo de los parámetros de red mediante el uso de la fórmula para el sistema hexagonal presentada en la ref. [24] donde se consideró lo siguiente:

Con estos datos se construyó un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, donde $c_0 = c(a_0)$:

$$36.9615/c^2 = a_0^2 - \frac{\Delta a_0}{c} \quad (1)$$

$$10.5934 + 7.945/c^2 = a_0^2 \quad (2)$$

de donde se obtiene que: $a_0 = 3.6734 \text{ \AA}$ y $c_0 = 6.0795 \text{ \AA}$. Comparando estos resultados con los parámetros de red reportados en la referencia [12]: $a = 3.645 \text{ \AA}$ y $c = 5.879 \text{ \AA}$, podemos notar que el parámetro c_0 es más grande en las películas de SnS₂, y esto puede deberse al stress originado en la etapa de enfriamiento de las muestras. El stress, S, es una característica que presentan algunos sólidos en su compactación atómica, y puede evaluarse mediante la siguiente relación [25]:

$$S = Y (\Delta a_0/a_0) \quad (1)$$

En nuestro caso Y es el módulo de Young del SnS₂ ($Y = 56 \text{ GPa}$ [26]), Δa_0 es la diferencia entre el parámetro de red del estándar y el parámetro de red calculado a partir de los datos de difracción de rayos-X de las muestras, y a_0 es el parámetro de red del estándar. Calculando el stress mediante la ecuación (1) se tiene que Stress en $a_0 = -0.4 \text{ GPa}$ y Stress en $c_0 = -1.9 \text{ GPa}$. Por lo que se concluye que hay stress debido a la elongación de la estructura hexagonal en la dirección de c_0 .

Tabla 1. Ángulo de difracción, distancia interplanar e índices de Miller para los patrones de difracción de rayos-X de las películas depositadas a $T_s = 360^\circ\text{C}$.

2θ	$d (\text{\AA})$	$h \ k \ l$
14.558	6.0796	0 0 1
31.718	2.8187	0 1 1

3.2. Caracterización óptica

Se llevaron a cabo mediciones de transmitancia y reflectancia con el fin de evaluar el comportamiento óptico de las películas. En la figura 2 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas depositadas usando una razón en solución de $[\text{Sn}]/[\text{S}] = 1$ con concentración de 0.05 M en un intervalo de temperatura de 340 a 380°C. Se observa que estas muestras presentan una alta transmitancia (65-80%) y una reflectancia baja (15-30%) para longitudes de onda mayor a la que ocurre el borde de absorción.

Utilizando los datos de transmitancia, T, reflectancia, R, y espesor, t, se puede calcular el coeficiente de absorción, $\alpha(\lambda)$, por medio de la siguiente relación [27]

$$T = \frac{(1 - R)^2}{\exp(\alpha t) - R^2 \exp(-\alpha t)} \quad (2)$$

En la figura 3-(a) se presenta el comportamiento típico de α con respecto a la energía del fotón, hv , en el borde de absorción fundamental. Como se puede observar α incrementa ligeramente cuando hv incrementa, lo cuál corresponde al comportamiento típico de un semiconductor con transiciones ópticas indirectas [27, 28]. Para transiciones indirectas α está dada por [28]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g \pm E_p)^r, \quad (3)$$

donde A es una constante, E_g es la brecha de energía, y E_p es la energía de los fonones absorbidos (+) o emitidos (-). En la ecuación (3), $r = 2$ para transiciones ópticas permitidas y $r = 3$ para transiciones ópticas prohibidas. Entonces, el valor de E_g se puede obtener de la gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ para transiciones ópticas indirectas permitidas (figura 3-b). El valor de E_g fue calculado a partir de la mejor aproximación lineal de la curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ y su extrapolación hacia $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$.

3.3. Caracterización eléctrica

Para determinar el valor de la conductividad en películas delgadas depositadas sobre substratos no conductores, por ejemplo vidrio, se puede usar la técnica de dos puntas (ver figura 4), esto es, aplicando un voltaje, V, a la muestra en oscuridad y midiendo la corriente, I. En estos casos se puede aplicar la ecuación $\rho = RA/L$, donde ρ es la resistividad, R es la resistencia de la película obtenida por

ley de Ohm ($R = V/I$), L es la separación entre los electrodos (6 contactos eléctricos), y A es el área de la sección transversal de la muestra, la cuál consiste en la multiplicación de la longitud del electrodo, W, y el espesor, t, de la película. El valor de la conductividad es el inverso de la resistividad, entonces para su cálculo se tiene la siguiente expresión: $\sigma = IL/VA$, en unidades de $(\Omega \text{ cm})^{-1}$.

En nuestro caso para realizar las mediciones eléctricas de las películas se depositaron un par de electrodos de aluminio (con una separación, L, de 0.25 cm entre ellos y una longitud, W, de 1.3 cm) mediante la técnica de evaporación térmica. Posteriormente se llevó a cabo la medición de corriente vs. tiempo (en oscuridad e iluminación) aplicando un voltaje de 10 V en cada una de las muestras, esto se realizó con la ayuda de un sistema computarizado donde se emplea una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un electrómetro Keithley 619. Las curvas obtenidas, llamadas también curvas de fotorrespuesta, son presentadas en la figura 5. El valor de la conductividad de las películas se calculó mediante los datos de la medición de la corriente en oscuridad y los datos de los espesores, justo como se describe en la ecuación de la conductividad arriba mencionada. Los espesores de las películas son: 417, 479 y 445 nm para las películas depositadas a 340, 360 y 380°C, respectivamente. En la tabla 2 se presentan los valores de la conductividad en oscuridad, σ_D , la razón de crecimiento, y los valores calculados de la brecha de energía de las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 340 a 380°C. Se trató de determinar el tipo de conductividad empleando la técnica de la "punta caliente" [29], sin embargo esto no fue posible debido a la alta resistividad de las películas.

De la Tabla 2 se puede ver que los valores obtenidos para la conductividad de las películas son bajos; sin embargo, estos se podrían mejorar mediante el impurificación "in situ" durante el proceso de depósito con átomos de In, Cu ó F, tal como lo mencionan C. Khélia y colaboradores en la ref. [13]. Las películas de SnS_2 depositadas a 360°C son las que poseen las mejores características estructurales y ópticas, por lo tanto éstas podrían ser utilizadas en estructuras fotovoltaicas.

4. Conclusiones

Se depositaron películas de SnS_2 por la técnica de rocío pirolítico a partir de los compuestos precursores SnCl_2 y N,N-dimetil tiourea. El material depositado a $T_s >$

Tabla 2. Razón de crecimiento, conductividad y brecha de energía de las películas depositadas a diferente temperatura.

Temperatura de depósito (°C)	Razón de crecimiento (nm/min)	Conductividad en oscuridad, $\sigma_D (\Omega \text{ cm})^{-1}$	Brecha de energía, $E_g (\text{eV})$
340	41.7	9.26×10^{-5}	2.38
360	47.9	2.92×10^{-7}	2.21
380	44.5	4.67×10^{-6}	1.99

340°C presenta estructura cristalina hexagonal con orientación preferencial en la dirección [011] lo cuál coincide con el patrón de difracción estándar para polvos del compuesto SnS₂. El tamaño de cristal calculado mediante la fórmula de Scherrer es de 25.83 nm para las películas depositadas a T_s = 360°C. Los valores de E_g calculados están entre 1.99 y 2.38 eV. Los valores de σ_D están entre 3x10⁻⁷ y 9.0x10⁻⁵ (Ω cm)⁻¹. Las películas depositadas a T_s = 360°C son las que poseen las mejores características estructurales y ópticas para su aplicación en estructuras fotovoltaicas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la M. en C. Ma. Luisa Ramón por las mediciones de rayos-X, al Ing. José Ortega Cruz por el apoyo técnico brindado en las mediciones eléctricas, y a la DGAPA-UNAM (proyecto IN 113402) por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] H. Ditrich, D.J.Vaughan, R.D.A. Patrick, S. Graeser, E. Makovicky, M. Lux-Steiner, M. Kunst, D. Lincot, Cryst. Res. Technol. **31**, 833 (1996).
- [2] R. Whitehouse and A.A. Balchin, J. Cryst. Growth **47**, 203 (1979).
- [3] G. Said and P.A. Lee, Phys. Status Solidi A **15**, 99 (1973).
- [4] G. Domingo, R.S. Itoga, C.R. Kannewurf, Phys. Rev., **143**, 536 (1997).
- [5] J. George, C.K. Valsala Kumari, J. Cryst. Growth **63**, 233 (1983).
- [6] K. Kourtakis, J. DiCarlo, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, J. Solid State Chem. **76**, 186 (1988).
- [7] J. Robertson, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4753 (1979).
- [8] A. Sanchez-Juarez and A. Ortiz, Semicond. Sci. Technol. **17**, 931 (2002).
- [9] B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande, Mat. Res. Bull. **35**, 2027 (2000).
- [10] A.K. Abass, K.J. Majeid, H.A. Jassim, W.A. Murad, Solid State Communications, **57**, 805 (1986).
- [11] C.D. Lokhande, J. Phys. D Appl. Phys. **23**, 703 (1990).
- [12] L. S. Price, I. P. Parkin, T. G. Hibbert and K. C. Molloy, Chemical Vapor Deposition Communications (1998).
- [13] C. Khélia, F. Maiz, M. Mnari, T. B. Nashrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, Eur. Phys. J. AP **9**, 187 (2000).
- [14] S. Lopez and A. Ortiz, Semicond. Sci. Technol. **9**, 2130 (1994).
- [15] N. K. Reddy, K.T. R. Reddy; Physica B **368**, 25 (2005).
- [16] M. Ristov, G.J. Sinadinovski, I. Grazdanov and M. Mitreski, Thin Solid Films **173**, 53 (1989).
- [17] E.P. Trifonova, I.Y. Yanchev, V.B. Stoyanova, S. Mandalidis, K. Kambas, A.N. Anagnostopoulos, Mat. Res. Bull., **31**, 919 (1996).
- [18] S. Mandalidis, J.A. Kalomiros, K. Kambas, A.N. Anagnostopoulos, Journal of Materials Science **31** 5975 (1996).
- [19] T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi, Journal of Materials Science **26**, 5107 (1991).
- [20] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz; Optical Materials 20, 159 (2002).
- [21] S.K. Arora, D.H. Patel, M.K. Agarwal, Journal of Materials Science **29**, 3979 (1994).
- [22] J. George, C.K. Valsala Kumari, K.S. Joseph, J. Appl. Phys. **54**, 5347 (1983).
- [23] K. Kuwano, R. Nakata, M. Sumita, J. Phys. D: Appl. Phys. **22**, 136 (1989).
- [24] H. P. Klug and L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed. (John Wiley, New York, 1974).
- [25] D. L. Smith, Thin-Film Deposition: Principles & Practice, (McGraw Hill, Boston, Massachusetts 1995) p.185.
- [26] M. Mnari, B. Cros, M. Amlouk, S. Belgacem, and D. Barjon; Can. J. Phys. **77**, 705 (1999).
- [27] T.S. Moss, Optical Properties of Semiconductors (Butterworths, London 1959).
- [28] K.L. Chopra and S.R. Das, Thin Films Solar Cells (Plenum Press, New York 1983).
- [29] Dieter K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1998).