

Estudio de propiedades fotoeléctricas de películas delgadas de SnS y SnS:Bi

C. Calderón^{a,*}, G. Gordillo^a, E. Banguero^a, P. Bartolo-Pérez^b, M. Botero^c
^aDepartamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia,
Cra. 30 45-03, Bogotá, Colombia.
*e-mail: clcalderont@unal.edu.co

^bDepartamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados,
del Instituto Politécnico Nacional, Mérida, Yuc., México,
Km. 6 Antigua Carretera a Progreso, Apartado Postal 73 Cordemex, 97310, Mérida, México.
^cEscuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones,
Universidad Industrial de Santander, Colombia. Cra. 27 calle 9, Bucaramanga, Colombia.

Received 12 February 2015; accepted 8 June 2016

En la actualidad las películas delgadas basadas en compuestos de Sn y S son de gran interés debido a sus aplicaciones potenciales en dispositivos fotovoltaicos y opto-electrónicos. El Sn y S son abundantes en la naturaleza, de bajo costo y mucho menos tóxicos que la mayoría de los materiales que se usan en la industria para la fabricación de celdas solares. En este trabajo se preparan películas delgadas de SnS y SnS:Bi con propiedades adecuadas para ser usadas en la fabricación de celdas solares, por una nueva técnica de sulfurización de sus precursores metálicos variando el contenido de Bi. A estas películas se les realizan estudios de fotoconductividad de transientes bajo iluminación y decaimiento, y de fotocorriente en función de la intensidad de la luz; también se caracterizaron micro-estructuralmente con la técnica Scanning Electron Microscopy (SEM). Los estudios permitieron establecer el efecto de la incorporación de Bi en los procesos de recombinación de portadores de carga libres que afectan la fotoconductividad de las películas depositadas, e identificar los tipos de recombinación que se presentan en ellas.

Descriptores: SnS; fotoconductividad; SEM; celdas solares.

Thin films based on Sn-S compounds are currently of great interest because of their potential applications in photovoltaic and optoelectronic devices. S and Sn are abundant in nature, inexpensive and much less toxic than most of the materials used in the industry for manufacturing solar cells. In addition to their photovoltaic properties, the chalcogenide materials such as SnS, SnS₂, Sn₂S₃, Sn₃S₄ and Bi₂S₃ are of great interest due to its applications in the fabrication of optoelectronic and thermoelectric devices, and as a holographic recording medium. In this work SnS and SnS:Bi thin films, with suitable properties for their use in manufacturing solar cells, were grown by a new technique of sulfurization of the metallic precursors. The deposited films were studied through transient photoconductivity measurements under illumination and decay, and photocurrent as a function of light intensity; their micro-structure was also characterized through Scanning Electron Microscopy (SEM) technique. The studies allowed establishing the effect of adding Bi on the recombination processes of free charge carriers which affect the photoconductivity of the deposited films, and to identify the types of recombination occurring in them.

Keywords: SnS; photoconductivity; SEM; solar cells.

PACS: 73.50.Pz; 68.55.ag; 81.05.Hd

1. Introducción

Actualmente se investigan varios materiales semiconductores para la fabricación de celdas solares basadas en películas delgadas. Estos nuevos materiales deben presentar características como no toxicidad, abundancia de los precursores en la naturaleza y la posibilidad de depositarlos usando métodos de bajo costo. El SnS reúne esas características y además presenta propiedades adecuadas para desempeñarse como capa absorbente en celdas solares debido a su brecha de energía prohibida (E_g) óptima (~ 1.3 eV) y a su alto coeficiente de absorción fundamental ($> 10^4$ cm⁻¹). Según el límite de Schokley-Queisser calculado para celdas de una sola juntura p/n , la eficiencia máxima teórica que podría ser obtenida con celdas basadas en SnS sería del 31 % [1]. Además de sus propiedades fotovoltaicas, los materiales calcogenuros tales como SnS, SnS₂, Sn₂S₃, Sn₃S₄ y Bi₂S₃ son de gran interés debido a sus aplicaciones en la fabricación de dispositivos

opto-electrónicos y termoeléctricos y como medios de registro holográfico.

El SnS ha sido sinterizado por diferentes técnicas tales como spray pyrolysis [2], procesos en dos etapas [3], chemical bath deposition (CBD) [4], electrodeposición [5] y evaporación térmica [6] entre otros. En este trabajo se presenta un método nuevo para crecer películas delgadas de SnS y SnS:Bi basado en la sulfurización de las especies precursoras. Nosotros sustituimos átomos de Sn por átomos de Bi para generar electrones libres en la red de SnS (teniendo en cuenta que el Bi pertenece al grupo V y el Sn al grupo IV) y de esta forma inducir un cambio de conductividad de p a n en el compuesto, para lograr en el futuro fabricar celdas solares con estructura p -SnS/ n -SnS:Bi *in situ*, lo cual disminuiría las pérdidas por recombinación en la interface y aumentaría la eficiencia de conversión del dispositivo, además de reducir el costo de fabricación de la celda solar.

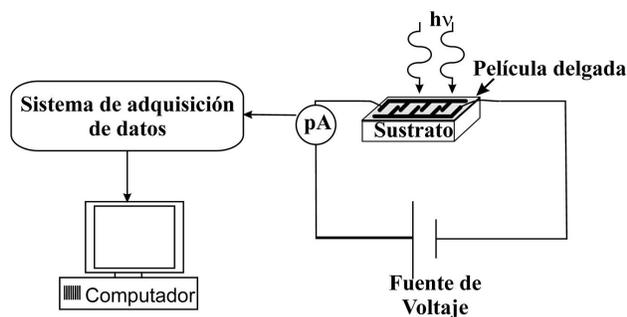


FIGURA 1. Sistema experimental utilizado para realizar medidas de fotoconductividad de transientes y en estado estacionario.

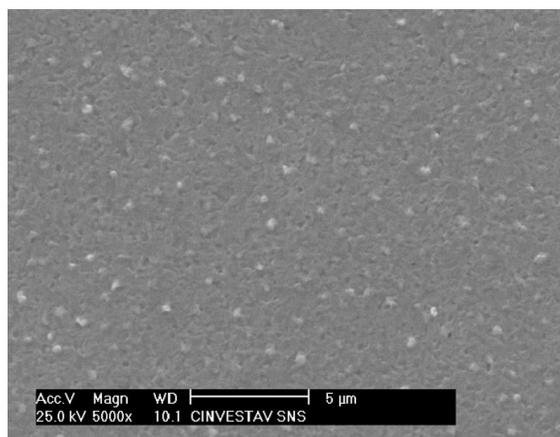
2. Aspectos experimentales

Las películas delgadas de SnS:Bi se depositaron sobre vidrio tipo soda-lime por evaporación en vacío ($\sim 2 \times 10^{-5}$ Torr) en dos etapas: en la primera etapa se evapora Sn y Bi sobre un sustrato de vidrio tipo soda-lime que se encuentra a temperatura ambiente; en la segunda etapa la película del compuesto Sn:Bi formada en la primera etapa se recoce durante 40 minutos a una temperatura de 400°C en un ambiente de S (sulfurización) correspondiente a una presión parcial de 9×10^{-5} Torr, generada mediante evaporación de azufre elemental a una temperatura de 130°C usando una celda Knudsen. Para medir el flujo de los metales evaporados en la primera etapa se usó un monitor de espesor Maxtec TM-400 con cristal de cuarzo como sensor, la rata de evaporación de Sn se mantuvo en 3.0 \AA/s y la rata de Bi en 2.0 \AA/s . Para controlar la temperatura de evaporación del S (140°C) y del sustrato en la segunda etapa se usó un controlador de temperatura tipo PID.

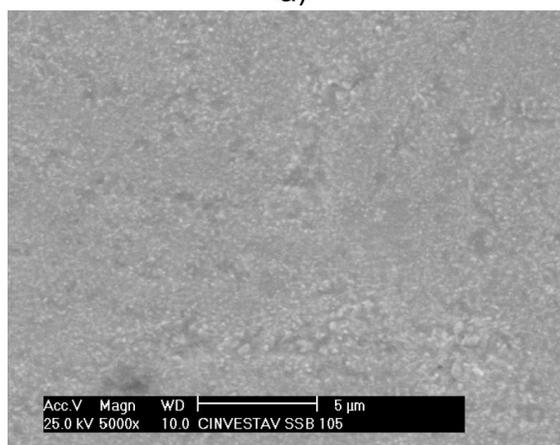
Las películas de SnS:Bi fueron preparadas variando la concentración x de Bi entre $0 \leq x \leq 1$ ($x = 0$ corresponde a SnS), la concentración x de Bi en las películas se determinó a través de la relación

$$x = \frac{\text{moles de Bi}}{\text{moles de Sn} + \text{moles de Bi}}$$

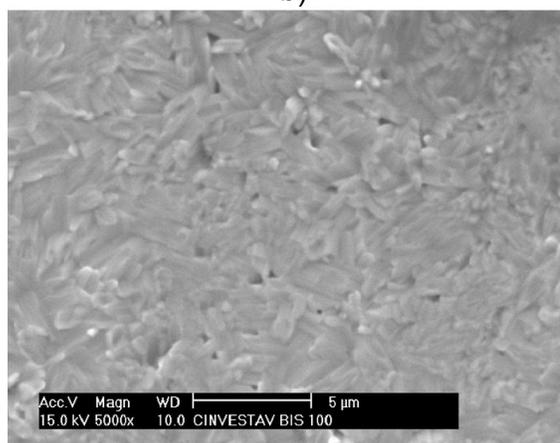
Las películas depositadas se caracterizaron con medidas de fotoconductividad, para lo cual se implementó un sistema que se esquematiza en la Fig. 1. El sistema de medición consta de una fuente regulada de voltaje constante conectada con la muestra a través del contacto óhmico de Au. Un picoamperímetro mide la fotocorriente en el circuito la cual es registrada en un sistema de adquisición de datos basado en módulos Field Point (FP1000) controlado con LabVIEW. La fotocorriente (I_{ph}) se determinó como la diferencia entre la corriente medida con iluminación y la corriente en oscuro. Las medidas de fotocorriente fueron tomadas a temperatura ambiente. La micro-estructura de las superficies de las películas fue estudiada con SEM. Los espesores de las películas depositadas se midieron con un perfilómetro Veeco Dektak 150, y los valores obtenidos estuvieron entre 1.0 y $1.3 \mu\text{m}$.



a)



b)



c)

FIGURA 2. Imágenes SEM de las películas depositadas variando el contenido de Bi en: a) $x = 0$, b) $x = 0.5$ y c) $x = 1$.

3. Resultados y discusión

Estudios previos [7] mostraron que las películas de SnS:Bi depositadas crecen únicamente en la fase SnS cuando el contenido de Bi es $x = 0$, con una mezcla de varias fases que incluyen SnS, Sn_2S_3 y Bi_2S_3 ortorrómbicos y SnS_2 hexagonal cuando $0 < x < 1$, y únicamente en la fase Bi_2S_3 cuando

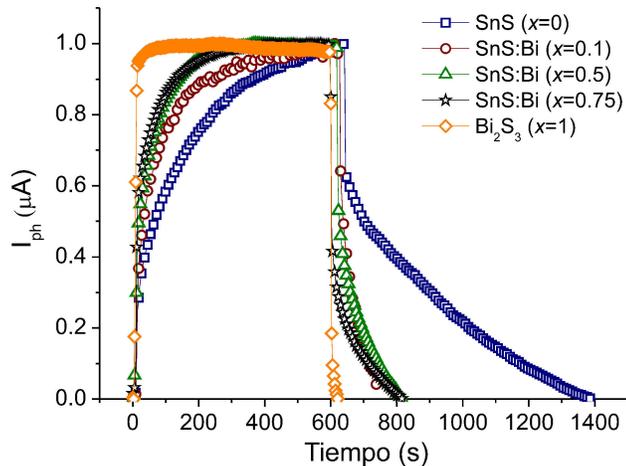


FIGURA 3. Curvas de incremento (respuesta) y decaimiento de la fotocorriente I_{ph} (corriente total medida menos corriente en oscuro) en función del tiempo, a temperatura ambiente, correspondientes a películas delgadas de SnS:Bi variando el contenido de Bi.

$x = 1$. Esos estudios también revelaron que el gap óptico de las películas de SnS:Bi se encuentran entre 1.37 y 1.47 eV al variar la concentración de Bi. A través de medidas de termopotencia eléctrica se estableció que es posible obtener películas con conductividad tipo p ó n controlando adecuadamente el contenido de Bi, las películas depositadas con $0 \leq x \leq 0.5$ presentan conductividad tipo p y las películas con $x > 0.5$ conductividad tipo n . Estas características indican que estos compuestos son adecuados para fabricación de celdas solares. En la Fig. 2 se muestran imágenes SEM de las películas depositadas variando en contenido de Bi.

La película con contenido de Bi $x = 0$ corresponde a la fase SnS y presenta homogeneidad estructural, sin embargo también se observan algunos granos de mayor tamaño en la superficie que afectan dicha homogeneidad y que pueden afectar la fotocorriente generada debido a la altura de la barrera de potencial y la posible producción de centros de recombinación. Se observa en la película con contenido de Bi $x = 0.5$ diferentes regiones que sugieren la coexistencia de varias fases, que según estudios de difracción de rayos X serían SnS, Sn_2S_3 , Bi_2S_3 y SnS_2 [7]. La película depositada con $x = 1$ corresponde a la fase Bi_2S_3 y presenta una estructura homogénea aunque la forma del grano es diferente al de las otras películas porque corresponde a otra fase.

En este trabajo nos enfocamos a determinar las características fotoeléctricas de las películas de SnS:Bi depositadas, para conocer el efecto de la incorporación de Bi en los procesos de recombinación que afectan la fotoconductividad. La fotoconductividad es una propiedad característica de los materiales semiconductores, la cual se refiere al incremento de la conductividad eléctrica que el material experimenta cuando sobre él se hace incidir luz. La variación en el tiempo de la fotocorriente es conocida como fotoconductividad de transiente. Esta fotoconductividad depende de la presencia de estados asociados a defectos o impurezas (centros de atrapamiento) y de su distribución. La Fig. 3 muestra el es-

pectro de fotocorriente tomado a las películas delgadas de SnS:Bi depositadas con concentraciones de Bi variando entre $x = 0$ y $x = 1$. Las medidas fueron tomadas usando la fuente de voltaje a 10 V y midiendo la respuesta de cada película a la iluminación con luz visible, generada desde una lámpara halógena, aplicada durante 600 s y luego apagada. La fotocorriente fue normalizada respecto a la corriente de estado estable.

Se observa que todas las películas presentan altos valores de fotocorriente y que la curva de aumento de la fotocorriente varía para cada fase y que a mayor concentración de Bi la fotocorriente alcanza el estado estacionario más rápidamente. La fotocorriente en las películas de SnS ($x = 0$) presenta un crecimiento y decaimiento lento, lo cual indica que los procesos de recombinación ocurren a través de estados asociados a trampas que inicialmente atrapan portadores minoritarios y luego los regresan a la banda de conducción; estos estados son referidos como trampas. En este tipo de procesos el tiempo requerido para establecer el equilibrio entre la ocupación de los niveles de las trampas y los niveles de la banda de conducción es muy grande, lo cual hace que después de iluminar el fotoconductor el estado estacionario de la fotocorriente es lentamente obtenido. Por el contrario, las curvas de crecimiento y decaimiento de la fotocorriente de películas de Bi_2S_3 ($x = 1$) alcanzan su estado estacionario rápidamente, que es característico de procesos de recombinación a través de estados que facilitan la recombinación de portadores minoritarios con portadores mayoritarios; estos estados son referidos como centros de recombinación.

También se observa que el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario de la fotocorriente durante el crecimiento y el decaimiento de las películas de SnS:Bi con concentración de Bi variando entre $0 < x < 1$, disminuye al aumentar el contenido de Bi. La respuesta de fotocorriente de las películas de SnS:Bi podría ser explicada con base en estudios de difracción de rayos X reportados previamente [7], que muestran que en este tipo de muestras no se presenta formación de compuestos ternarios sino una mezcla de las fases SnS y Bi_2S_3 . Por consiguiente, a la respuesta de fotocorriente en películas de SnS:Bi contribuyen simultáneamente procesos de recombinación asociados a centros de recombinación del Bi_2S_3 y recombinación vía estados de trampas del SnS. Entonces, al aumentar el contenido de Bi se produce un aumento de la contribución de recombinación vía centros de recombinación y con ello a una disminución del tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario de la fotocorriente en películas de SnS:Bi.

Los centros de recombinación y trampas se producen generalmente por impurezas nativas, impurezas extrínsecas o por imperfecciones de la estructura cristalina; sin embargo, en la literatura no se han encontrado reportes de estudios donde se identifique el tipo de centros de recombinación o atrapamiento en películas delgadas de SnS:Bi. De este estudio tampoco se puede establecer con certeza el tipo de centros de atrapamiento en películas delgadas de SnS:Bi.

TABLA I. Constantes de tiempo (τ_r =tiempo de respuesta y τ_d =tiempo de decaimiento) de los portadores mayoritarios en películas delgadas de SnS:Bi.

Contenido de Bi (x)	τ_r (s)	τ_d (s)
0	123	186
0.1	60	29
0.5	38	26
0.75	27	13
1	10	5

Para calcular las constantes de tiempo de respuesta, las curvas de crecimiento de la fotocorriente se ajustaron a una exponencial de la forma

$$I(t) = I_0 \left(1 - e^{-t/\tau_r}\right) \quad (1)$$

donde τ_r es la constante de tiempo de respuesta e I_0 la fotocorriente de estado estable.

Las constantes de tiempo para el decaimiento τ_d fueron calculadas teniendo en cuenta que las curvas se ajustan bien a la función

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_d} \quad (2)$$

En la Tabla I se presentan los valores de τ_r y τ_d obtenidos para las películas de SnS:Bi depositadas con diferentes concentraciones de Bi.

Se observa que en las películas de SnS ($x = 0$) las constantes de tiempo asociadas a la respuesta y al decaimiento de portadores de carga es mucho mayor que el de las películas de SnS:Bi, debido a que en este tipo de muestras los procesos de recombinación se dan a través de estados asociados a trampas caracterizadas por tener constantes de tiempo grandes, tal como ya se explicó.

La fotoconductividad que se observa en la Fig. 3 evidencia que las películas depositadas son adecuadas para ser usadas en aplicaciones fotovoltaicas, independientemente de la concentración de Bi. La disminución de la constante de tiempo con la incorporación de Bi puede ocasionar una ligera disminución de la movilidad de los portadores de carga; pero el efecto más importante del aumento de la concentración de Bi es que compensa la conductividad tipo p del SnS y cuando la concentración de Bi es alta ($> 30\%$), la densidad de electrones libres que se generan sobrepasan la de los huecos libres, haciendo que la película de SnS:Bi pase de conductividad tipo p a tipo n . Este es un resultado importante que indica que es posible fabricar celdas solares con estructura p -SnS/ n -SnS:Bi *in situ*, lo cual es conveniente porque las celdas tipo homojuntura tienen bajas pérdidas de fotocorriente en comparación con las celdas tipo heterojuntura.

En las películas depositadas se estudió el efecto de la intensidad de luz (F) sobre la fotoconductividad a temperatura ambiente (293 K), en la Fig. 4 se presentan las gráficas de $\ln(I_{ph})$ vs. $\ln(F)$ obtenidas. Se observa que la variación obedece la ley:

$$I_{ph} \propto F^\gamma \quad (3)$$

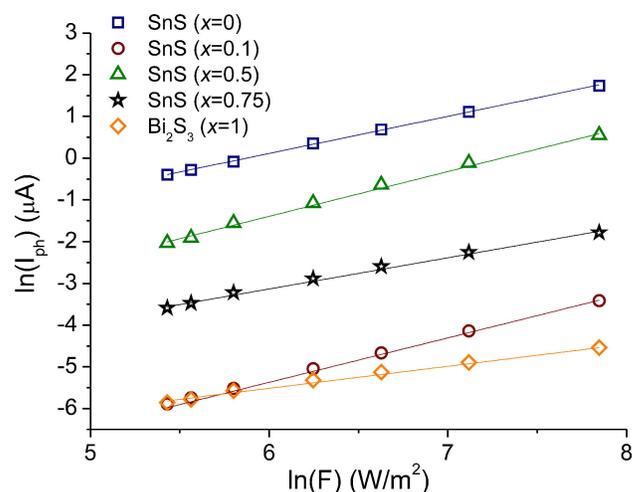


FIGURA 4. Fotocorriente en función de la intensidad de la luz para películas delgadas de SnS:Bi variando el contenido de Bi.

donde I_{ph} es la fotocorriente (corriente total medida menos corriente en oscuro), γ es el exponente y su valor está determinado por el mecanismo de recombinación [8]. Se calculó el exponente γ para las películas de SnS:Bi depositadas y el resultado se muestra en la Tabla II. Se observa que el valor del exponente cambia al aumentar la concentración de Bi, lo cual indica un cambio en el proceso de recombinación al sustituir Sn por Bi en la red de SnS. Las películas depositadas con $0 \leq x \leq 0.5$ presentan un valor de γ cercano a 1 lo cual indica un proceso de recombinación monomolecular [9], en este caso la recombinación es proporcional al exceso de portadores de carga y la fotocorriente aumenta en forma exponencial durante la iluminación y decrece también en forma exponencial cuando se suspende la iluminación, lo cual está de acuerdo con lo obtenido en la Fig. 3; al aumentar el contenido de Bi en las películas el valor de γ disminuye siendo de 0.75 para las películas depositadas con concentración de Bi $x = 0.75$ lo cual indica que hay una distribución continua de centros de recombinación [10,11], y se hace muy cercano a 0.5 en las películas depositadas con $x = 1$ esto indica un proceso de recombinación bimolecular. En el caso bimolecular la recombinación banda a banda da lugar a generación de electrones Auger, por consiguiente la rata de recombinación es proporcional al cuadrado del exceso de portadores de carga. Este proceso es altamente probable en semiconductores altamente dopados, como en nuestro caso donde $x = 1$. En este caso el

TABLA II. Exponente γ calculado para las películas delgadas de SnS:Bi depositadas variando el contenido de Bi.

Contenido de Bi (x)	γ
0	0.9
0.1	1.07
0.5	1.07
0.75	0.75
1	0.53

tiempo de respuesta de los electrones puede ser muy pequeño comparado con el tiempo requerido por el centro de recombinación. Por lo tanto, después de iluminar el fotoconductor el valor en estado estacionario es rápidamente obtenido, y entonces el proceso lento de captura no es apreciable.

4. Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de SnS y SnS:Bi con propiedades adecuadas para ser usadas en la fabricación de celdas solares, por un método nuevo de sulfurización de los precursores metálicos, variando la concentración de Bi. A estas películas se realizaron medidas de fotoconductividad de transiente y de fotocorriente en función de la intensidad de la luz. Se estableció la presencia de centros de recombinación y de atrapamiento de carga en los procesos de generación y recombinación de portadores libres. La fotoconductividad transiente en las películas de SnS es causada predominante por procesos de recombinación a través de estados de trampas, mientras que la respuesta de fotoconductividad en películas de SnS:Bi es debida a participación simultánea de procesos vía trampas y vía centros de recombinación. Estas medidas

de fotoconductividad evidencian que al aumentar la concentración de Bi disminuye la constante de tiempo lo que podría dar lugar a una disminución de la movilidad; también se encontró que la incorporación de Bi compensa la conductividad tipo *p* del SnS y cuando la concentración de Bi es mayor al 30 %, las películas de SnS:Bi adquieren conductividad tipo *n*. Esto indica que es posible fabricar celdas solares tipo homojuntura *p*-SnS/*n*-SnS:Bi *in situ*, lo cual es beneficioso debido a que las celdas de este tipo presentan menos pérdidas de fotocorriente en comparación con las celdas tipo heterojuntura.

Las medidas de fotocorriente en función de la intensidad de la luz permitieron establecer que las películas depositadas con concentración de Bi $0 \leq x \leq 0.5$ presentan mecanismos de recombinación monomolecular y las películas depositadas con $x = 1$ mecanismos de recombinación bimolecular.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la DIB-Universidad Nacional de Colombia. Los autores agradecen al Ing. Wilian Cauch por su colaboración con las medidas de SEM.

-
1. W. Shockley, and H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510.
 2. K. Santhosh Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri Manohari, and T. Mahalingam, *Optik* **125** (2014) 3996.
 3. M. Leach, K.T. Ramakrishna Reddy, M.V. Reddy, J.K. Tan, D.Y. Jang, and R.W. Miles, *Energy Procedia* **15** (2012) 371.
 4. Y. Jayasree, U. Chalapathi, and V. Sundara Raja, *Thin Solid Films* **537** (2013) 149.
 5. M. Kul, *Vacuum* **107** (2014) 213.
 6. A. Schneikart, H-J Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** (2013) 305109.
 7. M. Botero, P. Bartolo Pérez, C. Calderón, E. Romero and G. Gordillo, *Study of SnS:Bi thin films prepared by sulfurization, proceedings of 34th PVSC*, Philadelphia, USA (2009) pp. 852-856.
 8. J.G. Simmons, and G.W. Taylor, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** (1974) 3051.
 9. R.H. Bube, *Photoconductivity of Solids* (Wiley, N. Y, 1960).
 10. K. Shimakawa, A.V. Kolobov, and S.R. Elliott, *Adv. Phys.* **44** (1995) 475.
 11. A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, (Wiley, N.Y, 1963).