

# Efecto del Bismuto sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de SnS preparadas por sulfurización

## Effect of Bismuth on electrical properties of SnS thin films prepared by sulphurization

\* Fredy Giovanni Mesa Rodríguez<sup>1\*</sup>, Anderson Dussan Cuenca<sup>2\*</sup>, Gerardo Gordillo Guzmán<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Ph.D., Docente Investigador Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Libre, Bogotá-Colombia, \*fgmesar@unal.edu.co

<sup>2</sup> Ph.D., Docente Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia. \*adussanc@unal.edu.co

<sup>3</sup> Ph.D., Docente Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia. \*ggordillo@unal.edu.co

Fecha de recepción del artículo:

: Fecha de aceptación del artículo:

### Resumen

En este trabajo se presentan resultados relacionados con el efecto de la concentración de Bi sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de SnS:Bi, depositadas por sulfurización en dos etapas. Se encontró que la incorporación de Bi en la red del SnS afecta fuertemente la conductividad eléctrica de las películas de SnS:Bi. De otro lado, medidas de  $\sigma$  vs T realizadas a temperaturas entre 100 y 450 K indicaron que el mecanismo de transporte dominante en la región de altas temperaturas ( $T > 300\text{K}$ ) es el transporte de portadores en estados de la banda de conducción, térmicamente activados. Se encontró que la incorporación de Bi en concentraciones mayores del 75% da lugar a un cambio del tipo de conductividad de las películas de SnS:Bi (cambia de conductividad p a conductividad n).

### Palabras clave

SnS, propiedades eléctricas, películas finas.

### Abstract

In this work we present results concerning the effect of the Bi concentration on the electrical properties of SnS:Bi thin films deposited by sulphurization of the metallic precursor in a two step process. It was found that the incorporation of Bi in the SnS

lattice, significantly affect the electric conductivity. On the other hand,  $\sigma$  vs T measurements, carried out at temperatures ranging from 100 to 450 K, indicate that the dominant transport mechanism is the transport of thermally activated carrier, in extended states of the conduction band. It was also found that at Bi concentration greater than 75%, gives rise to a change of the p conductivity to n conductivity in the SnS:Bi samples.

### Keywords

SnS, electrical properties, thin films.

### 1. Introducción

El SnS se encuentra entre una gran variedad de compuestos que debido a sus propiedades ópticas y eléctricas ha despertado gran interés para ser usado en el desarrollo de dispositivos opto electrónicos y celdas solares [1]. La ventaja en la fabricación de dispositivos con este compuesto radica en que sus elementos constituyentes Sn y S son elementos abundantes en la naturaleza y no tóxicos. Las películas delgadas de SnS son depositadas por diversas técnicas como electrodeposición, deposición química (CVD) y técnicas de evaporación y coevaporación en sistemas de vacío [2]. Las películas delgadas de SnS presentan una óptima brecha de energía prohibida Eg y una

alta absorción ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [3]. Se ha reportado que la adición de elementos Ag, Al, N y Cl a manera de doping incrementan significativamente la conductividad en el material [4]. En este trabajo se depositaron películas delgadas de SnS dopadas con Bi. Se realizaron medidas experimentales de la conductividad en un amplio rango de temperaturas,  $100 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$ , y se analizó el efecto de la adición de Bi sobre las propiedades eléctricas del compuesto. Con base en estos datos, estudiamos los posibles mecanismos de transporte electrónico para las muestras de SnS:Bi. Se encontró que el mecanismo de transporte más apropiado para la región de altas temperaturas es el de portadores térmicamente activados. A partir de las mediciones de termopotencia se pudo hallar que las muestras de SnS: Bi presentaron un comportamiento tipo *n* para altas concentraciones de Bi.

## 2. Experimental

Las películas delgadas de SnS:Bi fueron sintetizadas por sulfurización de las especies metálicas de Sn y Bi en procesos de dos etapas. En la primera etapa, una película delgada de la aleación Sn:Bi es depositada por evaporación sobre sustratos de vidrio tipo *Soda-Lime* a temperatura ambiente. En la segunda etapa, la capa de Sn:Bi es recocida a  $400^\circ\text{C}$  en presencia de S elemental evaporado con una celda de efusión a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$ . El flujo de las especies metálicas fue controlado mediante un monitor de espesores (Maxtec TM-400) que utiliza como sensor un cristal de cuarzo. La temperatura de sustrato y de S fue regulada por un controlador de temperatura PID (Eurotherm  $900^\circ\text{C}$ ).

Las medidas de termopotencia a temperatura ambiente permitieron verificar el tipo de conductividad del

material. La conductividad eléctrica fue medida empleando el método de las cuatro puntas. Las medidas de conductividad fueron realizadas en un amplio rango de temperaturas,  $100\text{K} < T < 450\text{K}$ .

## 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan las curvas de conductividad en función de la temperatura en muestras de SnS dopadas con Bismuto. Se observa que todas las curvas de conductividad cumplen con la relación de Arrhenius (Ec. 1) para la región de temperaturas mayores a temperatura ambiente [5]. La energía de activación se puede obtener a partir de la dependencia de la conductividad con la temperatura,  $\sigma(T)$ , mediante la relación:

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

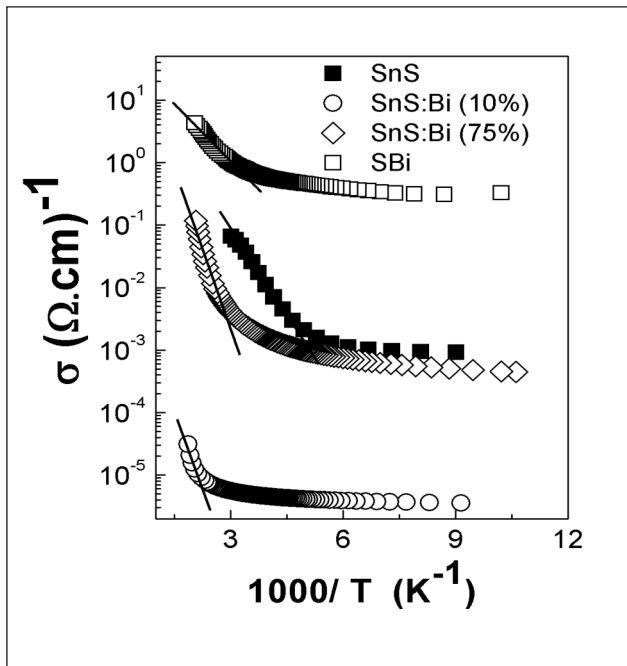
donde  $\sigma_0$  es el prefactor de la conductividad,  $E_a$  la energía de activación,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

En la Tabla 1 se da una lista de los valores de la energía de activación y tipo de conductividad en muestras de SnS dopadas con diferentes concentraciones de Bi, obtenidos a partir de las medidas de conductividad y termopotencia, respectivamente.

Como puede observarse en la Figura 1, los valores experimentales para la región de  $T > 300\text{K}$  se ajustan bien por una línea recta, lo que indica que el transporte para esta región es gobernado por estados extendidos conocido también como activación térmica de portadores.

**Tabla 1.** Valores de la energía de activación y tipo de conductividad en muestras de SnS dopadas con diferentes concentraciones de Bi.

| Compuesto | Bi (%) | Tipo de conductividad | $E_a$ (eV) |
|-----------|--------|-----------------------|------------|
| SnS       | 0      | p                     | 0.073      |
|           | 10     | p                     | 0.182      |
|           | 50     | p                     | 0.259      |
|           | 75     | n                     | 0.169      |
|           | 100    | n                     | 0.005      |

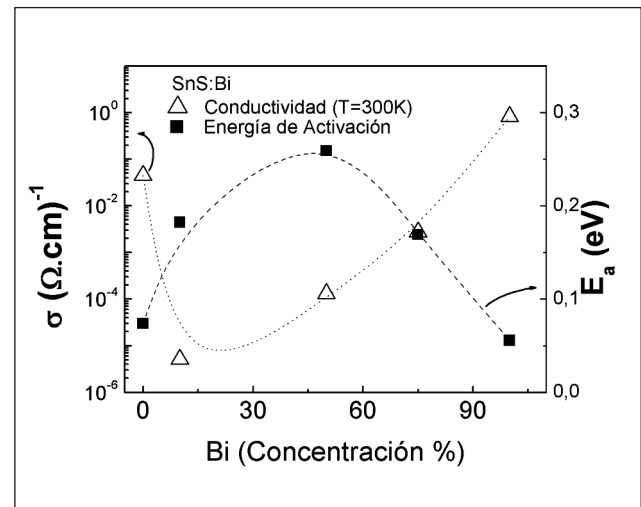


**Figura 1.** Curvas de  $\sigma$  vs  $T$  correspondientes a películas de SnS:Bi depositadas con concentraciones de Bi variando entre 0% y 100%.

Por otro lado, se observa que en la curva de la variación de la conductividad de las muestras de SnS con la adición de Bi (Figura 1), a concentraciones de Bi del orden del 10%, se produce una reducción significativa de  $\sigma$  en más de tres órdenes de magnitud (para  $T = 300\text{K}$ ); cuando el porcentaje de Bi aumenta fuertemente ( $>50\%$ ) la conductividad aumenta alrededor de cinco órdenes de magnitud.

En la Figura 2 se muestra la variación de la conductividad (a temperatura ambiente) y de la energía de activación en función de la concentración de Bi. Se puede observar un mínimo en  $\sigma$  para concentraciones cercanas alrededor del 20% de Bi, sugiriendo un cambio de comportamiento en las muestras. Este comportamiento es causado por compensación de la conductividad  $p$  de las películas de SnS, la cual es inducida por sustitución de impurezas donoras de Bi por Sn. También se observa que películas de SnS:Bi con concentraciones menores al 20% presentan valores de  $\sigma$  menores

que muestras con alta concentración de Bi, probablemente debido a la presencia de la fase  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  en este tipo de muestras, la cual es mucho más resistiva que las otras fases presentes en muestras con concentraciones de Bi mayores del 50%. Mediciones de termopotencia permitieron verificar que las muestras de SnS:Bi que poseen una concentración inferior a la de este mínimo, tienen carácter tipo  $p$ , mientras que para concentraciones superiores a este mínimo las muestras presentaron un comportamiento tipo  $n$  (ver Tabla 1). En la misma figura se grafica la energía de activación para cada una de las muestras. Se observa un aumento en  $E_a$  con la concentración de Bi y una posterior disminución para concentraciones mayores. Este hecho está relacionado con un cambio en el valor de la energía de activación del material donde su variación está en concordancia con el movimiento de la energía o nivel de Fermi hacia la banda de conducción.



**Figura 2.** Conductividad a temperatura ambiente y energía de activación, para muestras de SnS con diferentes concentraciones de Bi.

## 4. Conclusiones

Películas delgadas de SnS:Bi con concentraciones de Bi variando entre 0% y 100% fueron depositadas usando un método novedoso basado en sulfurización de los precursores metálicos

en un proceso de dos etapas. Los resultados mostraron que la concentración de Bi afecta sensiblemente la conductividad y la energía de activación de las películas delgadas de SnS:Bi. Incorporando Bi en concentraciones mayores del 75% la conductividad de las películas de SnS:Bi cambia de tipo p a tipo n. Medidas de  $\sigma$  vs T mostraron que a temperaturas mayores de 300 K el transporte eléctrico es dominado por transporte de portadores en estados extendidos de la banda de conducción, activados térmicamente desde estados de impurezas.

### Agradecimientos

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

### Referencias

1. Biswajit Ghosh, Madhumita Das, Pushan Banerjee, Subrata Das, Appl. Surf. Sci., In press (2008).
2. Devika, M.; Koteeswara Reddy, N.; Ramesh, K. and Ganesan, V. (2006). E.S.R. Gopal, K.T. Ramakrishna Reddy, Appl. Surf. Sci. 253, 1673.
3. Nair, M.T.S. and Nair, P.K. (1991). Semicond. Sci. Technol. 6, 132.
4. Ristov, M.; Sinadinovski, Gj.; Grozdanov, I. and Mitreski, M. (1989). Thin Solid Films 173, 53.
5. Moharrama, A.H. and Abdel-Rahim, F.M. (2004). Vacuum 72, 113-121.