

Artículo original

Preparación y estudio de propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de sulfuro de zinc para aplicación fotovoltaica

Preparation and study of structural, morphological, and optical properties of zinc sulfide thin films for photovoltaic application

✉ Johan Andrés Vargas-Rueda^{1,*}, Verónica García², ✉ Mónica Andrea Botero³,
✉ Clara Lilia Calderón⁴

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Sede Azcapotzalco, Ciudad de México, México

² Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

³ Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

⁴ Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C., Colombia

Resumen

Actualmente se realizan investigaciones a nivel mundial para desarrollar nuevos materiales con propiedades adecuadas para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, con el fin de obtener energía de fuentes renovables y reemplazar las convencionales. Por motivos ambientales los materiales deben ser abundantes y no ser contaminantes, requisitos que el sulfuro de zinc (ZnS) cumple. En este estudio se sintetizaron películas delgadas de ZnS por el método sol-gel para evaluar el efecto de algunos precursores de zinc y azufre, de los agentes complejantes, así como del tratamiento térmico a 500 °C en la obtención del ZnS. Los sólidos obtenidos y tratados en atmósfera oxidante se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (XRD), lo que permitió establecer el protocolo de reacción más adecuado para la preparación del ZnS y depositar recubrimientos de ZnS sobre sustratos de vidrio-cuarzo usando la técnica de recubrimiento por centrifugación (*spin coating*). Las películas también se sometieron a un tratamiento térmico basado en nitrógeno gaseoso y azufre elemental. Los recubrimientos de ZnS se caracterizaron con XRD, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía dispersiva de rayos X (EDS) y espectroscopía UV-Vis. Los resultados evidenciaron que las películas depositadas presentan propiedades adecuadas para ser empleadas como capa amortiguadora en celdas solares.

Palabras claves: Sol-gel; Recubrimiento por centrifugación; Películas delgadas; ZnS.

Abstract

Currently, global research is being carried out to develop new materials with suitable properties for manufacturing photovoltaic devices to obtain energy from renewable sources and replace conventional ones. For environmental reasons, the materials should be non-polluting and abundant, and zinc sulfide (ZnS) meets these requirements. In this context, we synthesized ZnS thin films using the sol-gel method aiming at evaluating the effect of some zinc and sulfur precursors, complexing agents, and thermal treatment on ZnS obtention. The resulting solids were treated in an oxidizing atmosphere and characterized by X-ray diffraction (XRD) to establish the most suitable reaction protocol for ZnS preparation. Based on these results we were able to deposit ZnS coatings on glass-quartz substrates using the spin-coating technique. The films were also subjected to heat treatment based on gaseous nitrogen and elemental sulfur. ZnS coatings were characterized through XRD, scanning electron microscopy (SEM), X-Ray dispersive spectroscopy (EDS), and UV-Vis spectroscopy. Our results showed that the films deposited had suitable properties to be used as a buffer layer in solar cells.

Keywords: Sol-gel; Spin-coating; Thin films; ZnS.

Citación: Johan Andrés Vargas-Rueda, Verónica García, Mónica Andrea Botero, *et al.* Preparación y estudio de propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de sulfuro de zinc para aplicación fotovoltaica. Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat. 44(173):937-950, octubre-diciembre de 2020. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1032>

Editor: Román Eduardo Castañeda

***Correspondencia:**

Johan Andrés Vargas Rueda;
andhy312@gmail.com

Recibido: 7 de octubre de 2019

Aceptado: 9 de junio de 2020

Publicado: 5 diciembre de 2020



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

Introducción

A nivel mundial hoy las energías renovables constituyen una alternativa esencial para satisfacer las crecientes necesidades de electricidad. En este sentido, se considera que el uso de sistemas alimentados con energía renovable podría mitigar muchos de los problemas ambientales, como el cambio climático, la generación de residuos radioactivos y la lluvia ácida, entre otros. Dichas alternativas energéticas incluyen las pequeñas centrales hidroeléctricas, los biocombustibles, la energía eólica, la geotérmica y la solar (**Kabir, et al., 2018**).

La energía solar es una de las principales formas de generar electricidad a partir de la conversión fotovoltaica de la radiación electromagnética (**Husain, et al., 2018**). El objetivo principal del desarrollo tecnológico solar es reducir el precio de fabricación de los dispositivos fotovoltaicos, desarrollar nuevos materiales abundantes y de bajo nivel de toxicidad que tengan, además, las propiedades ópticas y eléctricas necesarias para la obtención de celdas solares de alto rendimiento y competitivas frente a las fuentes convencionales (**Lee & Ebong, 2017**).

Los sistemas fotovoltaicos se han desarrollado mediante la aplicación de tres tecnologías diferentes: las denominadas de primera generación, basadas en silicio (Si) mono y policristalino; las de segunda generación, o de película delgada, y las de tercera generación, que emplean materiales novedosos de mayor eficiencia o aplican sustratos de menor costo para superar los límites de los dispositivos de una sola juntura (**Vasconcelos & Aguirre, 2017**). El mejor desempeño con respecto a los módulos fotovoltaicos de primera generación se ha alcanzado con el silicio monocristalino, el cual ha permitido fabricar celdas solares con eficiencias de 25,8 % (**Green, et al., 2019**), aunque el alto costo de fabricación de dichos módulos es una limitación, lo que eleva el precio de generación fotovoltaica comparado con el de los métodos tradicionales. En cuanto a las tecnologías de celda solar de película delgada, se han logrado grandes avances en la fabricación de dispositivos de bajo costo y gran estabilidad, con una eficiencia de conversión máxima del 22 %, aproximadamente (**Powalla, et al., 2018**).

El desarrollo de celdas solares de película delgada con estructura heterojuntura CIGS/CdS y CdTe/CdS es importante debido a su gran eficiencia, pero usan materiales tóxicos como el cadmio y el selenio, entre otros, por lo que muchos centros de investigación en el mundo están haciendo esfuerzos para encontrar nuevos materiales que no afecten el ambiente y sustituyan el CdS empleado como capa amortiguadora sin deteriorar significativamente la eficiencia del dispositivo fotovoltaico. Entre los materiales de interés se encuentra el ZnS, pues ha demostrado tener propiedades ópticas y estructurales similares al CdS, lo que lo convierte en un potencial candidato para su uso como capa buffer en la fabricación de celdas solares (**Botero, et al., 2013; Hurma, 2018**). En el presente estudio se prepararon recubrimientos de ZnS sobre sustratos de vidrio-cuarzo mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación y un tratamiento térmico basado en nitrógeno gaseoso y azufre elemental. La caracterización de los recubrimientos con diferentes técnicas confirmó la obtención del ZnS.

Materiales y métodos

Síntesis del ZnS

Se llevó a cabo la síntesis del ZnS mediante el método sol-gel; en este material se evaluó el efecto del precursor metálico, la fuente de azufre y los agentes complejantes en su composición y estructura cristalina. El protocolo de síntesis de los polvos consistió en la solubilización de los precursores de zinc: sulfato de zinc heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 99,99 %, Merck) o cloruro de zinc (ZnCl_2 ; 99,99 %, Merck) en agua desionizada bajo agitación magnética a temperatura ambiente. Luego, se agregó el agente complejante glicina (Gly) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$; 99,70 %, Merck) o la etanolamina (ETA) ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$; 99,00 %, Merck) en una relación molar del zinc y agente complejante igual a 1:3. La adición del agente complejante en solución provee un mecanismo de control en la concentración del metal como especie libre inhibiendo la formación de otros compuestos coordinados a

partir de las especies presentes en solución, como los complejos de los contraiones Cl^- o SO_4^{2-} y los complejos hidroxilados solubles de zinc, los cuales son potenciales precursores en la formación del ZnO. De esta manera, el exceso del agente complejante Gly o ETA estabiliza el catión metálico y promueve el predominio exclusivo de las especies solubles Zn-ETA o Zn-Gly en solución. Una vez adicionado el ligando orgánico, se incorporó el precursor de azufre tiourea (T) ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$; 99,00 %, Merck) o el sulfuro de amonio (NS) ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$; 20,00 %, Merck) en una relación molar de 1:2 con respecto a la fuente de zinc. Se garantizó un pH constante de 7 durante la reacción mediante la adición de amoníaco en solución (NH_4OH ; 20,00 %, Merck) o ácido nítrico (HNO_3 ; 99,50 %, Merck). Asimismo, las soluciones permanecieron a una temperatura constante de 60 °C bajo agitación magnética a 200 rpm durante una hora. Por último, los soles fueron envejecidos a temperatura ambiente hasta obtener un gel homogéneo para después ser calcinados a 250 °C (2 °C/min, 2 horas) y 500 °C (2 °C/min, 2 horas). El objetivo en esta etapa era establecer un protocolo de síntesis para la obtención del ZnS antes de la conformación de los recubrimientos.

La caracterización estructural de los polvos obtenidos se hizo por XRD empleando un difractor de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE DAVINCI, con una radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), muestreo igual a $0,02035^\circ$ 2-teta, tipo de barrido a pasos y tiempo de muestreo equivalente a 0,3 segundos; el programa utilizado para la caracterización de las fases cristalinas fue el Search-match.

Obtención de los recubrimientos de ZnS

Antes de la deposición, se limpiaron los sustratos de vidrio-cuarzo por inmersión en una mezcla sulfocrómica [solución al 30 % v/v de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ; 97 %) y 10 % p/v de dicromato de potasio (K_2CrO_2 ; 99,9%)] durante 24 horas. Posteriormente, los sustratos se limpiaron con agua, etanol y acetona en un baño ultrasónico durante una hora, y se dejaron secar a temperatura ambiente. Para la obtención de los recubrimientos de ZnS sobre los sustratos de vidrio-cuarzo, se mezcló el cloruro de zinc, el Gly o el ETA y los precursores de azufre T y NS en agua desionizada hasta obtener una disolución homogénea. Las relaciones molares empleadas fueron iguales a las descritas en la sección “Síntesis del ZnS”. Dicha disolución se mantuvo a una temperatura constante de 80 °C bajo agitación magnética de 200 rpm durante una hora hasta alcanzar la formación del sol. Ese aumento de la temperatura a 80 °C en la preparación de la solución precursora conllevaría a la evaporación de una porción del solvente. Posteriormente se procedió a la deposición mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación empleando un equipo Laurell® WS-650Sz-6NPP-LITE bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de rotación de 3.000 rpm durante 10 segundos (1 espín). El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno horizontal a una temperatura de 500 °C durante 24 horas (velocidad de calentamiento 2 °C/min) bajo un flujo constante de nitrógeno gaseoso (50 mL/min) en presencia de azufre elemental. La caracterización de los recubrimientos de ZnS de tipo película se hizo mediante las técnicas XRD, SEM, EDS y de transmitancia espectral.

Resultados y discusión

Síntesis del ZnS

El efecto de los precursores sobre la composición y la textura del material final se relaciona con la química de los precursores en solución, así como con el control de las cinéticas de nucleación y crecimiento de las partículas durante la síntesis. En la **tabla 1** se presentan los parámetros evaluados en el presente trabajo: fuente de zinc, azufre, y agente complejante.

El efecto del precursor metálico, el sulfato de zinc y el cloruro de zinc en la estructura cristalina de los polvos calcinados en aire estático se analizó mediante difracción de rayos X. En las **figuras 1 y 2** se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras agrupadas según la sal precursora de zinc.

En la **figura 1** se aprecia la presencia de ZnO, ZnS y de compuestos como el $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (PDF 16-821) y el $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ (PDF 78-246) y, en una proporción menor a 1 %, el $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 78-246) para las muestras ZS1-ZS6 preparadas a partir del

Tabla 1. Parámetros de síntesis evaluados en el estudio

Muestra	Fuente de cinc	Agente complejante	Fuente de azufre
ZS1	ZnSO ₄	Gly	T
ZS2	ZnSO ₄	Gly	NS
ZS3	ZnSO ₄	Gly	T+NS
ZS4	ZnSO ₄	ETA	T
ZS5	ZnSO ₄	ETA	NS
ZS6	ZnSO ₄	ETA	T+NS
ZS7	ZnCl ₂	Gly	T
ZS8	ZnCl ₂	Gly	NS
ZS9	ZnCl ₂	Gly	T+NS
ZS10	ZnCl ₂	ETA	T
ZS11	ZnCl ₂	ETA	NS
ZS12	ZnCl ₂	ETA	T+NS

Gly: glicina, ETA: etanolamina, T: tiourea, NS: sulfuro de amonio

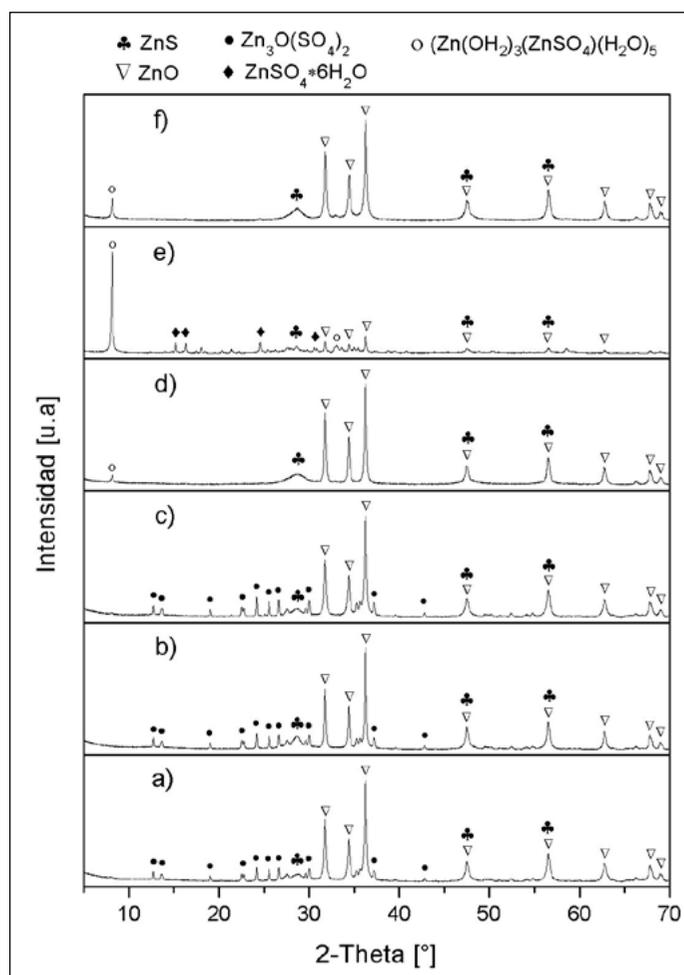


Figura 1. Perfil XRD de las muestras preparadas a partir de ZnSO₄: a) ZS1, b) ZS2, c) ZS3, d) ZS4, e) ZS5 y f) ZS6

precursor sulfato de zinc heptahidratado. Para corroborar las fases encontradas se hizo un análisis semicuantitativo de los compuestos presentes en las muestras mediante el programa HighScore, el cual hace un refinamiento por el método de Rietveld a partir de los difractogramas obtenidos experimentalmente. Los resultados se muestran en la **tabla 2**.

A partir de los resultados puede deducirse que los difractogramas evidenciaron la obtención de una mezcla de compuestos y de algunas impurezas indeseables como sulfatos hidratados y, en menor proporción, ZnS, siendo el ZnO la fase mayoritaria para algunas de las muestras (ZS4 y ZS6).

En cuanto a las síntesis basadas en el cloruro de zinc, en la **figura 2** se observa el ZnO como fase predominante en todas las muestras; en las muestras ZS7, ZS8 y ZS9 se obtuvo, además del ZnO, la fase ZnS en menor cantidad. Las muestras ZS10, ZS11 y ZS12 (**Figuras 2d, 2e y 2f**) presentaron el ZnO como única fase. En la muestra ZS8 (**Figura 2b**) se detectó la formación de la simonkolleita, de fórmula $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (PDF 76-922). Estos hallazgos se corroboraron con el análisis de los compuestos obtenidos mediante el programa HighScore, cuyos resultados se presentan en la **tabla 3**. Además, en los difractogramas de las muestras ZS7 y ZS8 (**Figuras 2a y 2b**) se aprecia un pico en un ángulo 2 teta cercano a 8, el cual no fue posible asignar. En las **figuras 2 a-c** se observa un incremento en la línea de base a partir de valores menores a un 2 teta de 20°, inherente a efectos instrumentales debidos a la humedad relativa durante las mediciones de XRD.

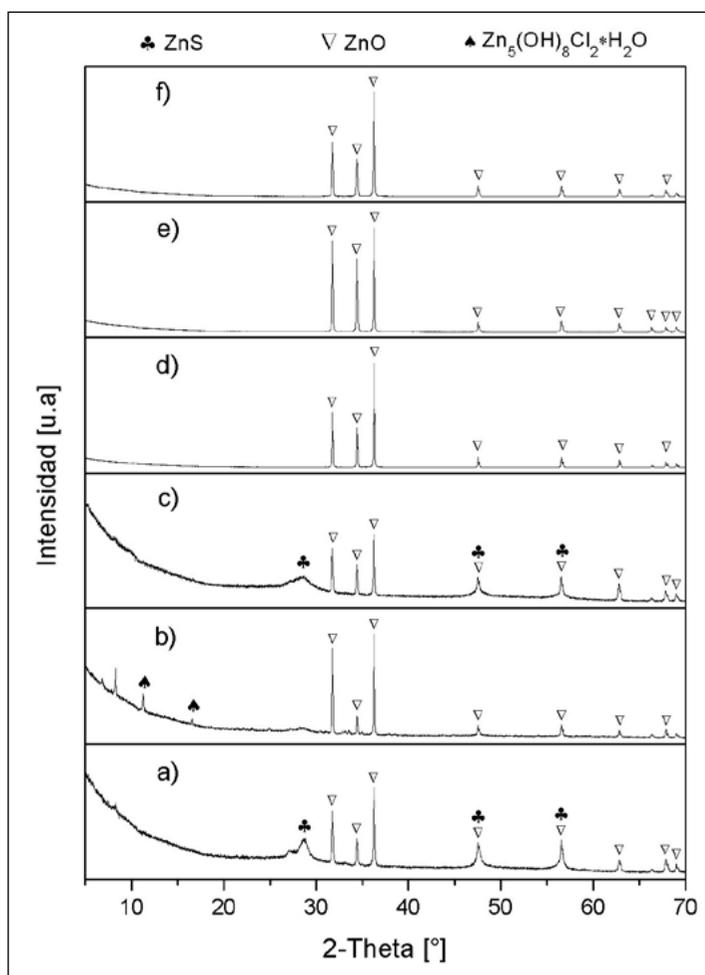


Figura 2. Perfil XRD de las muestras preparadas a partir de $ZnCl_2$: **a)** ZS7, **b)** ZS8, **c)** ZS9, **d)** ZS10, **e)** ZS11 y **f)** ZS12

Tabla 2. Análisis semicuantitativo de las fases presentes en las muestras ZS1 a ZS6

Muestra	Fases presentes	%
ZS1	$Zn_3O(SO_4)_2$	54
	ZnO	39
	ZnS	7
ZS2	$Zn_3O(SO_4)_2$	53
	ZnO	38
	ZnS	9
ZS3	$Zn_3O(SO_4)_2$	58
	ZnO	35
	ZnS	7
ZS4	$(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_5$	3
	ZnO	79
	ZnS	18
ZS5	$(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_5$	72
	ZnO	27
	ZnS	1
ZS6	$(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_5$	9
	ZnO	87
	ZnS	4

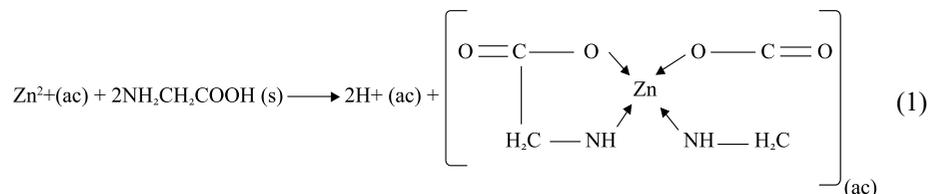
Tabla 3. Análisis semicuantitativo de las fases presentes en las muestras ZS7 a ZS12

Muestra	Fases presentes	%
ZS7	ZnO	74
	ZnS	26
ZS8	$Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$	35
	ZnO	51
	ZnS	14
ZS9	ZnO	87
	ZnS	13
ZS10	ZnO	100
ZS11	ZnO	100
ZS12	ZnO	100

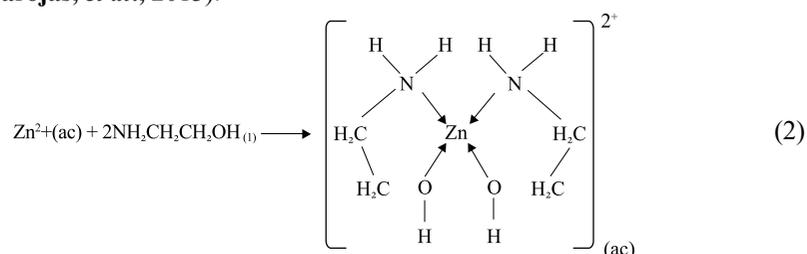
Estos resultados permiten concluir que el cloruro de zinc como precursor metálico resulta favorable para la obtención del ZnS o ZnO, debido a que con el sulfato se observó la formación de sales sulfatadas hidratadas. El principio de ácidos y bases blandos y duros, permite entender de forma empírica este resultado, ya que el ion cloruro es una base de Lewis más polarizable que el sulfato y, por ende, más dura, en tanto que el ion zinc, considerado un ácido medio, exhibe una mayor afinidad por el sulfato otorgándole estabilidad a estos compuestos sulfatados.

Durante la disolución de la sal, la solvatación del catión metálico por las moléculas de agua evita que los cationes se combinen con los aniones, en tanto que la formación de complejos entre las especies metálicas y los compuestos orgánicos permite una mayor

estabilización de dichos iones (Liu, *et al.*, 2013; Liu, *et al.*, 2014). Las especies que se forman como resultado de la coordinación pueden ser positivas, neutras o negativas (Rodgers, 1996). En cuanto a la glicina, se describe el complejo formado con el ion Zn^{2+} como una especie neutra acorde con la ecuación (1) (Skoog, *et al.*, 2005):

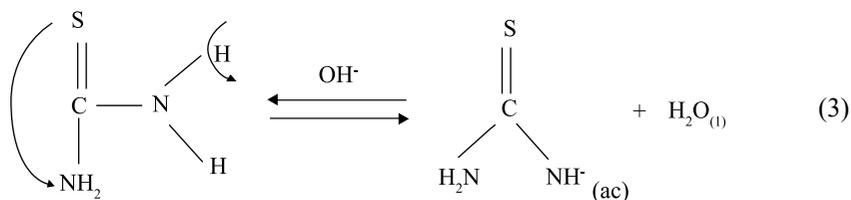


En cuanto a la fabricación de películas delgadas de ZnS por el método de sol-gel, se propone la formación de un complejo catiónico para la etanolamina conforme a la ecuación (2) (Gómez-Barojas, *et al.*, 2013):

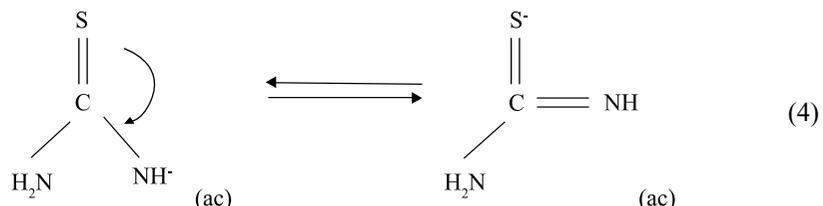


En los resultados presentados en las figuras 1 y 2 se destacó el uso de la Gly+T y la Gly+(T+NS), especialmente al utilizar el cloruro de zinc como precursor, ya que en el tratamiento del gel bajo atmósfera oxidante se logró determinar la formación exclusiva del ZnS y ZnO, en tanto que en presencia de la ETA y los precursores de azufre T y NS, la obtención de ZnO cristalino como única fase se ve favorecida. Si los complejos formados son iónico y neutro para la glicina y la etanolamina, respectivamente, a partir de la teoría de bases y ácidos blandos y duros podría deducirse que la glicina estabiliza el metal confiriéndole un carácter de ácido suave, lo que facilita la interacción con una base suave como el S^{2-} , promoviendo la formación del ZnS.

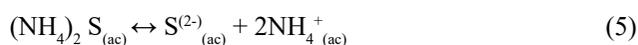
Por otro lado, se sabe que la tiourea pierde un protón en medio básico para formar agua y la especie química NH^- , según la ecuación (3) (Gómez-Barojas, *et al.*, 2013):



A partir del ion NH^- ocurre la resonancia del doble enlace (de $C=S$ a $C=N$) localizando la carga negativa en el ion sulfuro (S^-), descrito en la ecuación (4) (Gómez-Barojas, *et al.*, 2013):



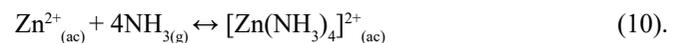
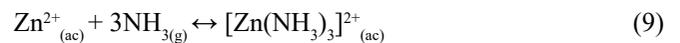
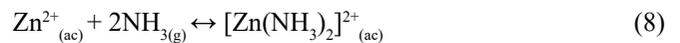
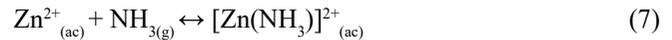
En el caso del sulfuro de amonio se ha propuesto la disociación en agua según la ecuación (5):



Por su parte el amonio en presencia del ion hidróxido se convierte en amoniaco, según la ecuación (6) (**Rayner-Canham, 2000**):



En consecuencia, el sulfuro de amonio empleado como fuente de azufre previene la formación y precipitación del hidróxido de zinc y contribuye a la formación de complejos amoniacales (**Reinisch, et al., 2016**) que compiten con la glicina y la etanolamina, como se describe en las ecuaciones (7) a (10):



En consecuencia, aunque la composición del material final depende fundamentalmente de la naturaleza del metal y los ligandos presentes, en términos de las reacciones de complejación, y dada la gran cantidad de especies químicas involucradas y los múltiples equilibrios implicados, la comprensión completa de los efectos de los precursores está por fuera del alcance de este trabajo. Por ello se utilizaron ambos agentes complejantes para garantizar la obtención de las películas de ZnS empleando como precursores de azufre la mezcla de tiourea y el sulfuro de amonio (muestras ZS9 y ZS12).

Caracterización de los recubrimientos de ZnS

Los recubrimientos de ZnS se depositaron mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación y se caracterizaron con XRD para estudiar las fases presentes. El objetivo de la esta etapa era estudiar el efecto de la atmósfera de reacción en la obtención de recubrimientos de ZnS en el sistema ZS12, dado que presentó como única fase el ZnO cristalino bajo las condiciones de reacción estudiadas (**Figura 1**). En la **figura 3** se muestran los difractogramas correspondientes a los recubrimientos del sistema ZS12 (a partir de cloruro de zinc, ETA y una mezcla de tiourea y sulfuro de amonio) calcinados en aire (B0), aire y después N₂ (B1), aire y después N₂ más azufre elemental (M1) y, por último, aire y en seguida N₂ en presencia de azufre elemental (M2).

A partir de los resultados de la **figura 3**, se considera que la muestra denominada B0 presentó como única fase el ZnO, en tanto que las muestras B1, M1 y M2 exhibieron una mezcla de ZnO (PDF 89-7102) y ZnS del tipo de wurtzita (PDF 5-492). Se deduce, entonces,

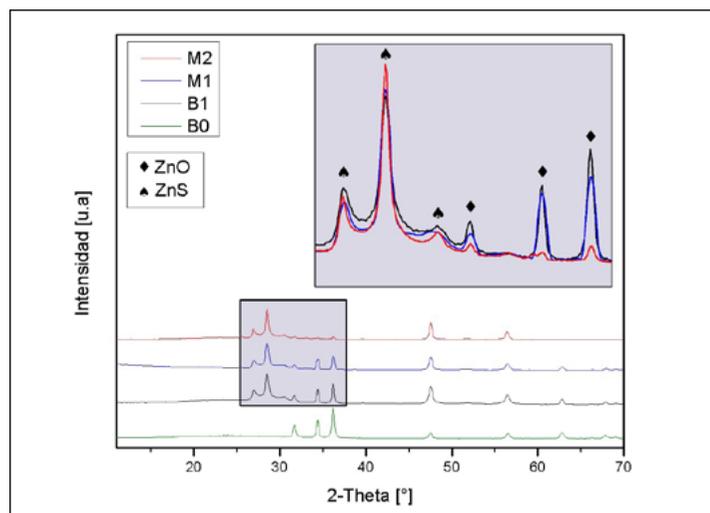


Figura 3. Perfil de XRD de las películas después del tratamiento de sulfuración

que en la muestra B1 el tratamiento en atmósfera inerte favoreció la incorporación de azufre en la estructura. Asimismo, el tratamiento en atmósfera inerte y azufrada (sulfuración) indujo la conversión de los recubrimientos de ZnO a ZnS. En el análisis comparativo de los difractogramas correspondientes a las muestras M1 y M2, la intensidad de la fase ZnO disminuyó con relación al aumento de la cantidad de azufre empleado en el tratamiento térmico. En otros trabajos se ha reportado la preparación exitosa de recubrimientos de ZnS a partir de películas delgadas de ZnO mediante pulverización catódica y en presencia de H₂S, H₂ y N₂, lo que indica que el producto principal de la sulfuración es la wurtzita (Zhang, *et al.*, 2005; Phatak, *et al.*, 2016). En suma, el estudio del efecto de la atmósfera de reacción permitió determinar condiciones adecuadas para el tratamiento térmico y la conformación de las películas de ZnS del tipo de la wurtzita a través de una calcinación en aire durante 2 horas y un calentamiento bajo atmósfera de nitrógeno y azufre a 500 °C durante 4 horas.

La fabricación de los recubrimientos se hizo con base en las muestras ZS9 y ZS12 del estudio inicial sobre la síntesis y caracterización de los polvos tratados en atmósfera oxidante, en el cual se concluyó de manera parcial que en el sistema ZS9 [Gly+(T+NS)] se promovió la formación del ZnS incluso bajo las condiciones del tratamiento térmico de este depósito. También se consideró en el estudio el efecto de la sulfuración de los recubrimientos calcinados en aire y la influencia del tiempo de tratamiento térmico en el nitrógeno a 500 °C durante 18 horas (18H) y 24 horas (24H) para el sistema ZS12, en el que se obtuvo la fase ZnO a partir del estudio preliminar. Ello permitió establecer las condiciones de tratamiento térmico en la formación del ZnS para la muestra ZS12, condiciones tomadas como referencia para tratar térmicamente la muestra ZS9, el efecto de la sulfuración de los recubrimientos calcinados en aire y la influencia del tiempo de tratamiento térmico en nitrógeno a 500 °C durante 18 horas (18H) y 24 horas (24H).

La síntesis de los recubrimientos se hizo a 1 espín (1S) debido al efecto del espesor en la conformación de los recubrimientos por la técnica de recubrimiento por centrifugación. En la **figura 4** se observa el difractograma de la muestra ZS9-1S, la cual exhibió los polimorfos blenda (PDF 65-9585) y wurtzita (PDF 5-492) del ZnS, en tanto que la muestra ZS12-1S presentó como única fase el ZnS-blenda (PDF 65-9585); las dos fases exhibieron un alto grado de cristalinidad. Esto evidenció que la mezcla de polimorfos de los recubrimientos de ZnS se relaciona con la naturaleza del agente complejante (Gly *Vs.* ETA) y la atmósfera de reacción (aire *Vs.* N₂). En este sentido, en la síntesis en la que se utilizó Gly como ligando orgánico, se observó la formación de las fases blenda y wurtzita.

En la **figura suplementaria 1**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1032/2883> y la **figura suplementaria 2**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1032/2884> se presentan las micrografías SEM de las muestras ZS12-18H y ZS12-24H, las cuales corresponden a los recubrimientos utilizados en el estudio del efecto del tiempo de reacción a 500 °C bajo atmósfera inerte. En general, se observó que las películas presentaban agrietamientos, probablemente debidos a las contracciones que sufre el material durante el tratamiento térmico, la heterogeneidad de los sustratos empleados y las limitaciones inherentes al proceso de deposición de recubrimiento por centrifugación. Asimismo, es posible que las condiciones reológicas de la suspensión y la funcionalización de la superficie puedan favorecer las condiciones de deposición en cuanto a uniformidad de los depósitos. Debido a la complejidad del método de síntesis sol-gel y de la técnica de recubrimiento por centrifugación, un estudio detallado de cada una de estas variables demandaría una revisión sistemática de la obtención del ZnS, lo cual representa una oportunidad para trabajos futuros en el marco del desarrollo de materiales emergentes fotovoltaicos para la conformación de películas delgadas. No obstante, en las secciones fraccionadas del recubrimiento, es decir, los defectos de conformado, se logran apreciar superficies lisas. El análisis elemental semicuantitativo mediante la técnica EDS de estos recubrimientos se presenta en la **figura suplementaria 3**, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1032/2885>. Los resultados confirman la ausencia de impurezas

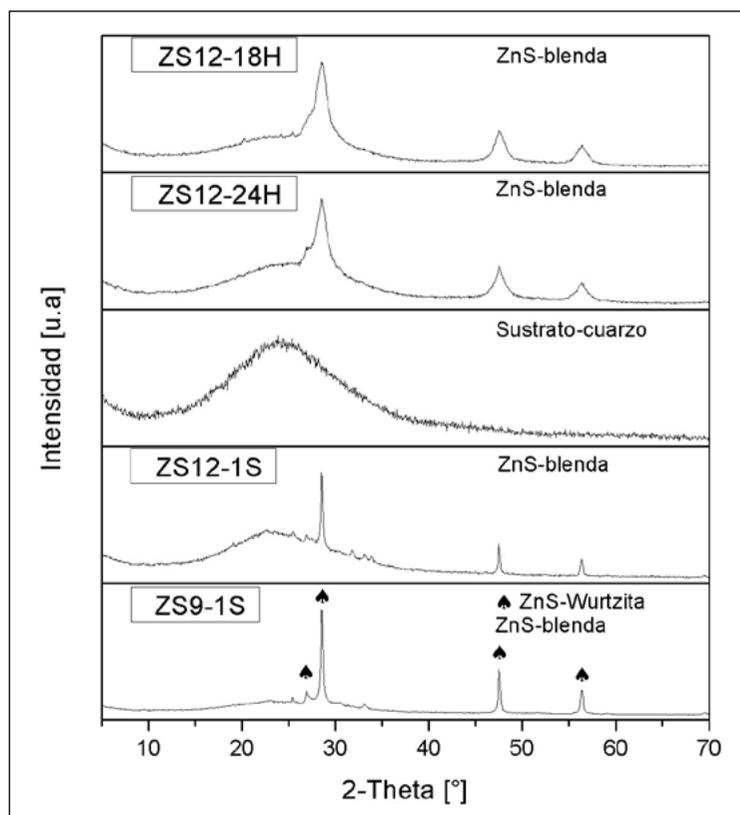


Figura 4. Perfil de XRD de las muestras ZS12-18H, ZS12-24H, sustrato-cuarzo, ZS12-1S y ZS9-1S

en las películas de ZnS, ya que en los espectros EDS se observaron únicamente señales correspondientes al Zn, S, Si, O, K, Al y Ti, siendo estos últimos cinco elementos trazas propias del sustrato de vidrio-cuarzo empleado para las deposiciones.

En las **figuras 5 y 6** se presentan las micrografías SEM y los espectros EDS de los recubrimientos ZS9-1S y ZS12-1S empleados en el estudio del efecto del agente complejante tratado en atmósfera inerte y azufrada. La topografía de la superficie de la muestra con glicina (**Figura 5**) evidenció una mayor uniformidad en comparación al recubrimiento con etanolamina (**Figura 6**). En cuanto a la película ZS9-1S, ésta presentó una superficie lisa, a diferencia de la muestra ZS12-1S, en la cual se evidenció mayor rugosidad. El análisis EDS reveló las señales espectrales características del ZnS y del sustrato de vidrio-cuarzo, lo que indicó la ausencia de impurezas en los recubrimientos.

Las muestras también se caracterizaron ópticamente. En la **figura 7** se presentan los espectros de transmitancia de los recubrimientos de ZnS obtenidos variando el agente complejante.

Los espectros muestran que en un rango de longitud de onda (λ) menor a 331 nm hay valores muy bajos de transmitancia ($<20\%$), lo que contribuye a la absorción de fotones para valores cercanos al ultravioleta. En las muestras ZS9-1S y ZS12-1S, con espesores de 1.200 nm y 1.100 nm, la transmitancia presentó valores para $331\text{ nm} \leq \lambda < 700\text{ nm}$ en un rango mayor al 50 y 70 %, respectivamente. Los bajos valores de transmitancia están asociados con el espesor del recubrimiento; en este sentido, se ha reportado un decrecimiento en los valores de transmitancia en relación con el aumento del espesor de las películas delgadas atribuido a la interferencia de la luz transmitida a través de la película delgada y el sustrato (**Goktas, et al., 2012**), las cuales aumentan con el espesor de la película. Los resultados también muestran que los mayores valores de transmitancia ($>80\%$) se obtienen en un rango igual o mayor a 600 nm (próximo al infrarrojo cercano).

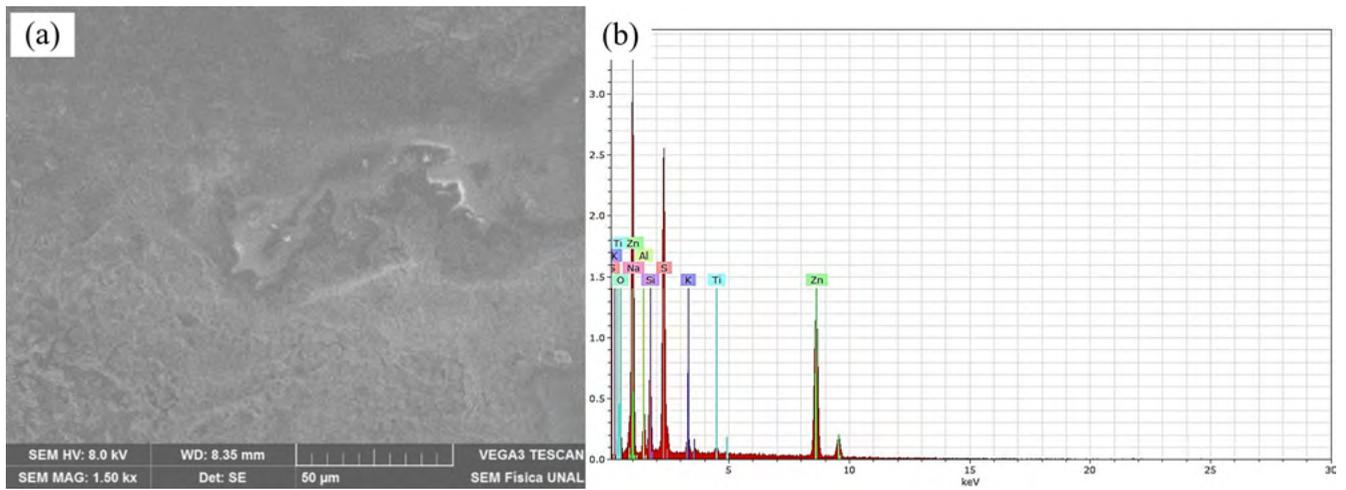


Figura 5. Micrografía SEM tomada a 1.500X y espectro EDS de la muestra ZS9-1S

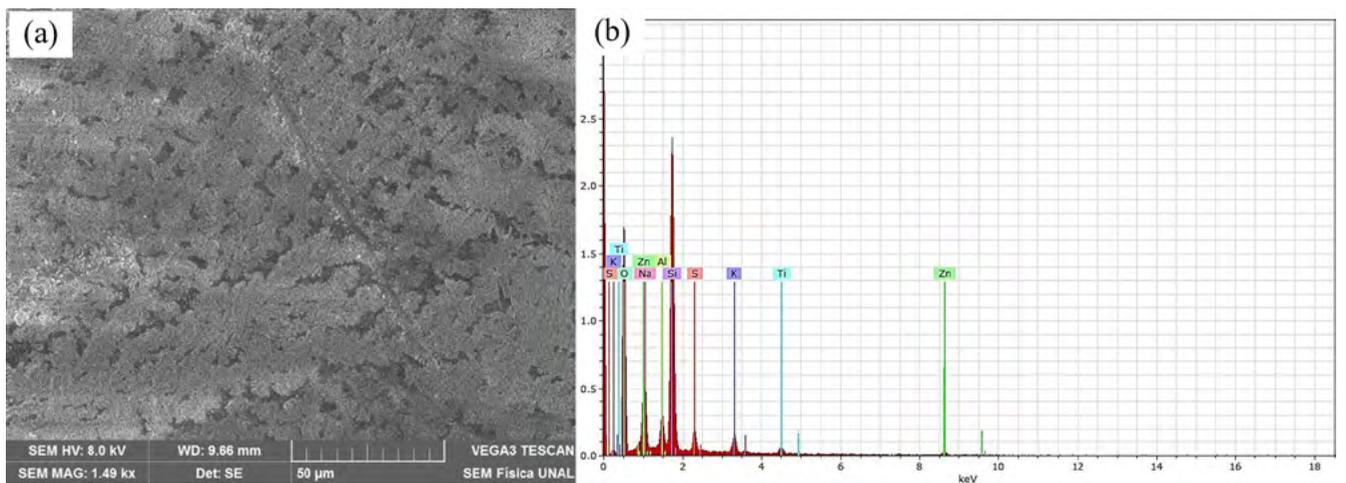


Figura 6. Micrografía SEM tomada a 1500X y espectro EDS de la muestra ZS12-1S, respectivamente.

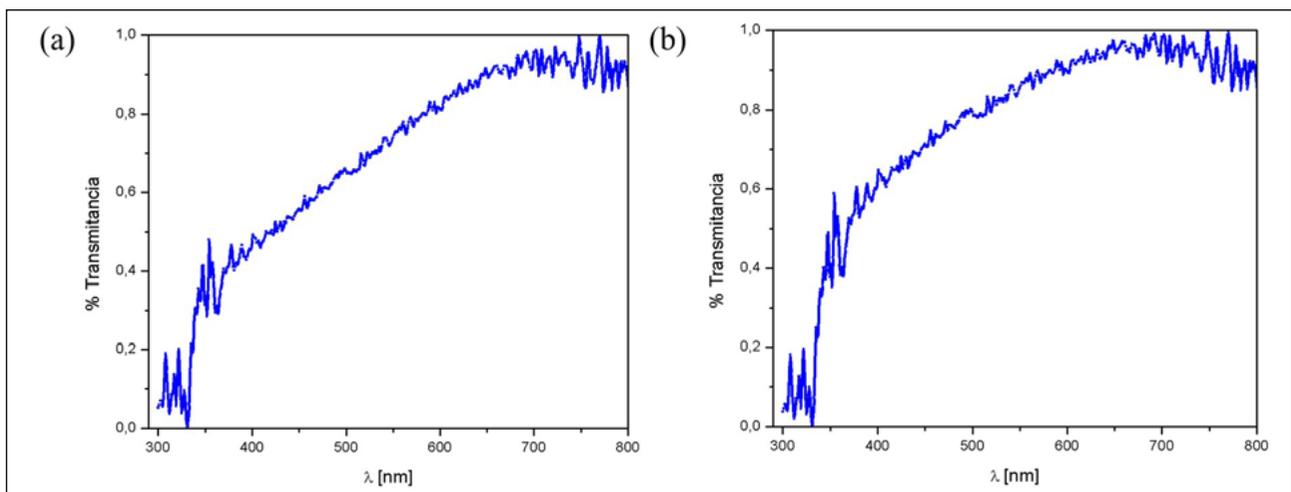


Figura 7. Espectros de transmitancia de las películas delgadas de ZnS: a) ZS9-1S y b) ZS12-1S

En el procedimiento para calcular el espesor del recubrimiento, el coeficiente de absorción y la brecha de energía prohibida (*gap*) de las muestras se utilizó el programa C.O.P.S. (Vargas-Perea, *et al.*, 2018) basado en el método de Swanepoel (Swanepoel, *et al.*, 1983). A partir de los espectros de transmitancia se obtuvo la curva que relaciona el coeficiente de absorción $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía de luz incidente ($h\nu$) por intercepto del eje ($h\nu$) de la línea que resulta de extrapolar el segmento lineal en determinada región del espectro. De este modo, a partir de los resultados del C.O.P.S. se estimó un valor de banda prohibida igual a 3,7 eV para transiciones directas permitidas, sin que se presentara variación con respecto al agente complejante empleado en la síntesis del material. En estudios previos sobre el efecto de la variación del espesor de películas delgadas de ZnS en las constantes ópticas usando el método de Swanepoel, se evidenció que al aumentar el espesor entre 300 y 1.300 nm aumenta el valor de la brecha debido a que la cristalinidad de la película aumenta al mejorar la homogeneidad de la red minimizando, así, la cantidad de defectos y estados localizados (Márquez, *et al.*, 2014; Vishwakarma, 2017). El valor de la brecha obtenido coincide con el de otros trabajos sobre la fabricación de películas delgadas de ZnS para celdas solares (Hurma, 2018; Hyun, *et al.*, 2012). Los altos valores en la brecha son adecuados para el uso de las películas obtenidas en este trabajo como capa amortiguadora en celdas solares, pues permiten el paso de fotones de alta energía a la capa absorbente donde se generan los portadores de carga eléctrica.

Conclusiones

Se estudió la síntesis sol-gel del ZnS en términos del efecto de los precursores del zinc, el azufre y los agentes complejantes. En cuanto al efecto de la fuente metálica, el cloruro de zinc favoreció la obtención de las fases deseadas, producto de una efectiva solvatación del catión metálico y la estabilización de los complejos formados en solución. El análisis XRD evidenció la formación del ZnS-ZnO en las muestras obtenidas empleando el agente complejante glicina y la de ZnO únicamente con el ligando orgánico etanolamina. Además, se demostró que los soles obtenidos a partir del cloruro de zinc, los agentes complejantes glicina o etanolamina, y la mezcla de tiourea+sulfuro de amonio como fuentes de azufre son estables con respecto a la formación del gel.

El estudio evidenció que la elaboración de recubrimientos de ZnS mediante el método sol-gel (a partir de cloruro de zinc, ETA y T+NS) y la técnica de recubrimiento por centrifugación son eficientes bajo un tratamiento en aire y sulfuración a 500 °C durante 6 horas y favorecen la obtención de la fase de wurtzita, en tanto que el tratamiento a 500 °C bajo N₂ durante más de 12 horas permitió la preparación de la fase de tipo blenda. En cuanto al agente complejante, el análisis estructural con XRD confirmó la presencia de los polimorfos del ZnS, blenda y wurtzita, en la muestra preparada con cloruro de zinc, glicina y la mezcla de los precursores de azufre, tiourea y sulfuro de amonio (ZS9-1S), en tanto que el difractograma para el recubrimiento obtenido a partir de cloruro de zinc, etanolamina como ligando orgánico y la mezcla de tiourea con sulfuro de amonio (ZS12-1S) sólo evidenció la fase de tipo blenda. Las películas preparadas a partir de glicina exhibieron mayor cristalinidad frente a las que se sintetizaron con etanolamina; en ese sentido, puede decirse que la cristalinidad de las muestras y la presencia de los polimorfos está relacionada con el efecto del agente complejante y la atmósfera de reacción. El análisis morfológico con SEM de las películas tratadas en nitrógeno gaseoso evidenció la presencia de grietas debido, probablemente, a las contracciones generadas durante el proceso térmico. En cuanto al efecto del agente complejante, se resalta que los recubrimientos obtenidos con glicina fueron más homogéneos que los de etanolamina, ya que sus fragmentos presentaron una textura lisa. La caracterización elemental semicuantitativa por EDS permitió comprobar la pureza de las muestras. Las medidas de transmitancia presentaron valores superiores al 50 %, siendo la muestra que empleó etanolamina como agente complejante (ZS12-1S) la que presentó mayor transmisión en comparación con la que utilizó glicina (ZS9-1S) como ligando orgánico. El valor de la brecha calculado mediante el programa C.O.P.S. con base

en el procedimiento de Swanepoel fue de 3,7 eV. Los resultados obtenidos confirman que las películas de ZnS depositadas se podrían emplear como capa amortiguadora en celdas solares del tipo de película delgada.

Información suplementaria

Figura suplementaria 1. Micrografías SEM de la muestra ZS12-18H. Aumentos de 200X y 1500X. Ver la figura suplementaria 1 en: <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1032/2883>

Figura Suplementaria 2. Micrografías SEM de la muestra ZS12-24H. Aumentos de 200X y 1500X. Ver la figura suplementaria 2 en: <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1032/2884>

Figura Suplementaria 3. Espectros EDS de las muestras: a) ZS12-18H y b) ZS12-24H. Ver la figura suplementaria 3 en: <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1032/2885>

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander (UIS) por su apoyo a la formación de profesionales integrales. A los laboratorios de rayos x, microscopía e instrumental de la UIS por su colaboración en la medición de las muestras obtenidas en el marco de este proyecto. A la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, por los servicios prestados en el laboratorio de microscopía.

Contribución de los autores

JAVR: experimentación, caracterización y análisis de resultados; VG y MAB: asesoría del proyecto global titulado “Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnS” desarrollado en el laboratorio de síntesis de materiales fotovoltaicos bajo la dirección de MAB; CLC: discusión de resultados, revisión y corrección del manuscrito.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

Referencias

- Botero, M., Gordillo, G., Calderón, C.** (2013). Preparación y estudio de películas delgadas de ZnS y ZnS: In. *Revista Colombiana de Física*. **45** (2):168-171.
- Goktas, A., Aslan, F., Yasar, E., Mutlu, I. H.** (2012). Preparation and characterization of thickness dependent nano-structured ZnS thin films by sol-gel technique. *Mater. Electron.* **23**: 1361-1366.
- Gómez-Barojas, E., Sánchez-Mora, E., Castillo-Abriz, C., Flores-Rodríguez, E., Silva-González, R.** (2013). Synthesis and Study of Optical and Photocatalytic Properties of Mn and Sm Doped ZnS Grown by Sol-Gel. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **26**: 2337-2340.
- Green, M. A., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Ho-Baillie, A. W. Y.** (2019). Solar cell efficiency tables (version 55). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. **27**: 565-575.
- Hurma, T.** (2018). Structural and optical properties of nanocrystalline ZnS and ZnS:Al films. *Journal of Molecular Structure*. **1161**: 279-284.
- Husain, A. A. F., Hasan, W. Z. W., Hamidon, M. N., Pandey, S. S.** (2018). A review of transparent solar photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **94**: 779-791.
- Hyun, D., Hoon, J., Nam, K., San, K., Guk, Y.** (2012). Structural and optical properties of ZnS thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Nanoscale Res Lett*. **7** (1): 26-32.
- Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A., Kim, K.** (2018). Solar Energy: Potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **82**: 894-900.
- Lee, T. D., Ebong, A. U.** (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **70**: 1286-1297.
- Liu, W., Yang, C., Hsieh, S., Chen, W., Fern, C.** (2013). Effect of deposition variables on properties of CBD ZnS thin films prepared in chemical bath of $ZnSO_4/SC(NH_2)_2/Na_3C_3H_5O_7/NH_4OH$. *Applied Surface Science*. **264**: 213-218.

- Liu, T., Ke, H., Zhang, H., Duo, S., Sun, Q., Fei, X., Zhou, G., Liu, H., Fan, L.** (2014). Effect of four different zinc salts and annealing treatment on growth, structural, mechanical, and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **26**: 301-311.
- Márquez, E., Shaaban, E. R., Abousehly, A. M.** (2014). Structural and optical properties of ZnS thin films. *Int. J. New. Hor. Phys.* **1**: 17-24.
- Pathak, T., Kumar, V., Purohit, L. P., Swart, H. C., Kroon, R. E.** (2016). Substrate dependent structural, optical and electrical properties of ZnS thin films grown by RF sputtering. *Physica E*. **84**: 530-536.
- Powalla, M., Paetel, S., Ahlswede, E., Wuerz, R., Wessendorf, C. D., Friedlmeier, T. M.** (2018). Thin-film solar cells exceeding 22% solar cell efficiency: An overview on CdTe-, Cu(In,Ga)Se₂-, and perovskite-based materials. *Applied Physics Reviews*. **5** (4): 1-30.
- Reinisch, M., Perkins, C. L., Steirer, K. X.** (2016). Quantitative Study on the Chemical Solution Deposition of Zinc Oxysulfide. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. **5** (2): 58-66.
- Rodgers, G. E.** (1996). *Química inorgánica: Introducción a la Química de coordinación, del estado sólido y descriptiva* (pp. 663-664). Madrid, España: Editorial Mc Graw Hill.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R.** (2005). *Fundamentos de química analítica* (pp. 1090-1091). Ciudad de México, México: Editorial Cengage Learning.
- Swanepoel, R.** (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics. E: Scientific Instruments*. **16**: 1214-1223.
- Vargas-Perea, H. A., Rocha-González, R., Botero-Londoño, M. A., Sepúlveda-Sepúlveda, A., Calderón, C. L.** (2018). Herramienta de software para determinar constantes ópticas en celdas solares tipo película delgada. *DYNA*. **85** (206): 321-328.
- Vasconcelos, P. G., Aguirre, M. O.** (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **74**: 590-601.
- Vishwakarma, R.** (2017). Thickness-dependent structural, electrical, and optical properties of ZnS thin films deposited by thermal evaporation. *Ukrainian Journal of Physics*. **62**: 422-431.
- Zhang, R., Wang, B., Zhang, H., Wei, L.** (2005). The structure and optical properties of the nanocrystalline ZnS films prepared by sulfurizing the as-deposited ZnO films. *Applied Surface Science*. **241**: 435-441.