

# Estudio de las propiedades morfológicas y de composición química de películas delgadas de $\text{AgInS}_2$ obtenidas por la técnica DBQ

J. Moreno-Moranchel<sup>1</sup>, M.L. Albor-Aguilera<sup>1</sup>, M.A. González-Trujillo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Politécnico Nacional-ESFM, Departamento de Física, U.P.A.L.M, CDMX, 07738, México

<sup>2</sup> Instituto Politécnico Nacional-ESCOM, Departamento de Formación Básica, U.P.A.L.M, CDMX, 07738, México  
Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 55054 E-mail: mlalbor@ipn.mx

**Resumen** — El  $\text{AgInS}_2$  es un semiconductor ternario tipo I-III-VI<sub>2</sub> atractivo para aplicaciones fotovoltaicas. Este material puede sintetizarse en dos estructuras cristalinas: tetragonal y ortorrómbica, siendo la primera la de mayor interés para esta investigación. Las variaciones morfológicas de películas delgadas de  $\text{AgInS}_2$  obtenidas por la técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ) a diferentes condiciones de síntesis como burbujeo de nitrógeno, uso de luz Ultravioleta (UV) y diferentes concentraciones de las soluciones precursoras, fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis por energía dispersiva de Rayos X (EDS). Se observaron variaciones en la morfología de las películas, principalmente la obtención de cúmulos de las especies precursoras (Ag, In, S) así como diferencias en la concentración de las mismas en la matriz general de la película.

**Palabras Clave**— $\text{AgInS}_2$ , película delgada, Depósito por Baño Químico, Microscopía Electrónica de Barrido

**Abstract**—  $\text{AgInS}_2$  is an attractive ternary semiconductor type I-III-VI<sub>2</sub> for photovoltaic applications. This material can be synthesized in two crystalline structures: tetragonal and orthorhombic, being the first the most interesting for this research. The morphological variations of thin films of  $\text{AgInS}_2$  obtained by Chemical Bath Deposition (CBD) at different synthesis conditions such as nitrogen bubbling, use of Ultraviolet (UV) light and different concentrations of precursor solutions were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy analysis (EDS). Variations in the morphology of the films were observed, mainly the obtaining of clusters of the precursor species (Ag, In, S) as well as differences in their concentration in the general matrix of the film.

**Keywords** — $\text{AgInS}_2$ , thin film, Chemical Bath Deposition, Scanning Electron Microscopy

## I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de celdas fotovoltaicas a lo largo de los años ha crecido significativamente, desarrollando nuevos dispositivos a partir de películas delgadas semiconductoras. Esto ha derivado en diversas líneas de investigación que buscan generar dispositivos más eficientes y de menor costo de producción empleando una gran variedad de materiales.

Los estudios de la aplicación de los elementos pertenecientes a los grupos IIIA y VIA de la tabla periódica los hacen útiles para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, celdas fotovoltaicas, celdas fotoelectroquímicas y baterías de estado sólido [1].

El  $\text{AgInS}_2$  es un semiconductor ternario tipo I-III-VI<sub>2</sub> atractivo para aplicaciones fotovoltaicas [2] que ha sido sintetizado por diversas técnicas como spray pirolisis [3], coevaporación de especies precursoras [4], electrodeposición [1] y depósito por baño químico (DBQ) [5], siendo esta última de gran interés ya que resulta económica y fácil de realizar a cualquier escala.

En este trabajo se analizó el efecto que tiene la variación de algunos parámetros de depósito en la morfología y la composición de películas delgadas de  $\text{AgInS}_2$  depositadas por DBQ. Estos parámetros son importantes ya que las películas obtenidas serán utilizadas como capa intermedia en el desarrollo de celdas solares fotovoltaicas del tipo CdTe.

## II. METODOLOGÍA

Las películas de  $\text{AgInS}_2$  fueron depositadas sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño fluorado ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) de dimensiones 2.5x2.5 cm, previamente activados en HCl.

Para el depósito se empleó un medio etanol-agua ( $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ ), así como soluciones acuosas de cloruro de indio ( $\text{InCl}_3$ ), acetato de plata ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ ) y tioacetamida ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ). La temperatura de depósito fue de 90°C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) por 30 minutos. Las variaciones efectuadas sobre en las condiciones de depósito se enlistan en la Tabla I. Posterior a su depósito, todas las películas recibieron un tratamiento térmico a 400°C durante media hora.

La caracterización morfológica de las películas obtenidas se realizó en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) usando un voltaje de operación de 15 eV a alto vacío utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6300.

TABLA I.  
PARÁMETROS DE LAS PELÍCULAS DE  $\text{AgInS}_2$   
DEPOSITADAS

Muestra	Ag/In	Lámpara UV	Burbujeo
1	0.85	No	Si
2	0.85	Si	No
3	1.6	No	No
4	1.22	No	No
5	0.85	No	No

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### A. Microscopia Electrónica de Barrido

La variación en los parámetros de depósito de las películas delgadas de  $\text{AgInS}_2$  provoca cambios en la morfología de las mismas. Dichas variaciones se muestran como la obtención de cúmulos de las especies precursoras en la película.

Las micrografías SEM de las películas de  $\text{AgInS}_2$  a 200, 2000, 10,000 y 50,000 aumentos se muestran en la Fig. 2, Fig. 3, Fig.4 y Fig. 5 respectivamente. Para todas las películas se observa una buena cobertura del sustrato, sin embargo el depósito no es uniforme. Las diferencias principales se aprecian en cuanto a la formación de cúmulos de orden nanométrico, siendo las películas con relación de masas  $\text{Ag/In}=0.85$  y la crecida con luz UV las que presentan mayor cantidad de estos. En la Fig. 1 se presentan las micrografías de estos conglomerados.

Los cúmulos presentes en las películas depositadas con diferentes razones de masas de  $\text{Ag/In}$  muestran dos morfologías, según su composición: los que están compuestos mayormente de plata están formados por racimos de cristales facetados de terminaciones irregulares, que dan una textura rugosa a la formación. Estos conglomerados también pueden observarse más brillantes en las micrografías debido a la propiedad conductora de la plata. Por otro lado están los cúmulos compuestos mayormente por indio cuyos cristales son más pequeños que los formados por plata, aunque también conforman racimos.

Los depósitos realizados utilizando luz UV están conformados por aglomerados de tres morfologías distintas: cristales facetados y conglomerados formados por racimos de cristales unos de mayor tamaño que otros. La alineación de los conglomerados puede deberse a un defecto superficial en el sustrato.

#### B. Análisis de la composición química en las muestras de $\text{AgInS}_2$

El análisis elemental de las películas de  $\text{AgInS}_2$  se realizó de manera general a 10,000 aumentos y en los conglomerados, obteniéndose los resultados de porcentaje masa y porcentaje atómico mostrados en la tabla II.

El porcentaje en masa resulta particularmente importante para esta investigación ya que se ha encontrado en la bibliografía que el  $\text{AgInS}_2$  crece preferencialmente en fase tetragonal si la relación de masas de las especies precursoras  $\text{Ag:In:S}$  es 1:1:2.

También se realizó análisis elemental en los cúmulos mostrados en la Fig. 1. Dichos resultados se reportan en las tablas III y IV.

De acuerdo con los resultados obtenidos de este análisis elemental, es posible observar que la concentración de azufre en las soluciones precursoras no es suficiente para que se cumpla que la relación de masas de las especies precursoras  $\text{Ag:In:S}$  sea 1:1:2.

TABLA II.  
ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA EN  
LAS MUESTRAS DE  $\text{AgInS}_2$

Muestra	Porcentaje masa (%)			Porcentaje atómico (%)		
	Ag	In	S	Ag	In	S
1	36	55	9	30	43	27
2	34	55	11	29	43	28
3	81	89	10	66	7	27
4	49	43	8	41	34	25
5	33	56	11	27	44	29

TABLA III.  
ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA EN  
LOS CÚMULOS DE LAS PELÍCULAS DE  $\text{AgInS}_2$   
FIG. 1 a

Cúmulo	Porcentaje masa (%)			Porcentaje atómico (%)		
	Ag	In	S	Ag	In	S
1	100	0	0	100	0	0
2	38	59	3	37	54	9
3	28	70	2	27	65	8

TABLA IV.  
ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA EN  
LOS CÚMULOS DE LAS PELÍCULAS DE  $\text{AgInS}_2$   
FIG. 1 b

Cúmulo	Porcentaje masa (%)			Porcentaje atómico (%)		
	Ag	In	S	Ag	In	S
1	67	22	11	54	16	30
2	37	56	7	32	47	21

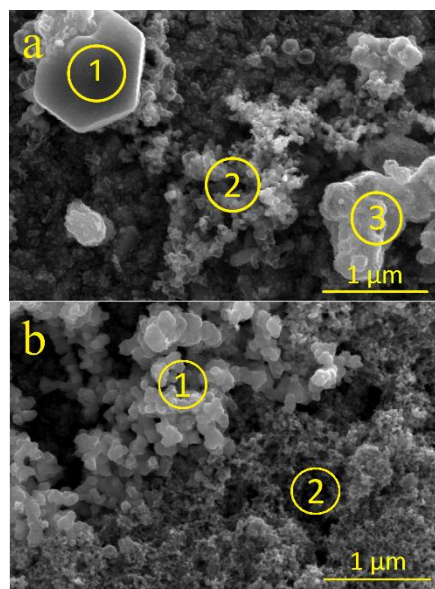


Fig. 1. Imágenes MEB de los conglomerados encontrados en las películas de  $\text{AgInS}_2$  obtenidas a 15 KV y 50,000x de: a) depósito con uso de luz UV y b)  $\text{Ag/In}=1.22$



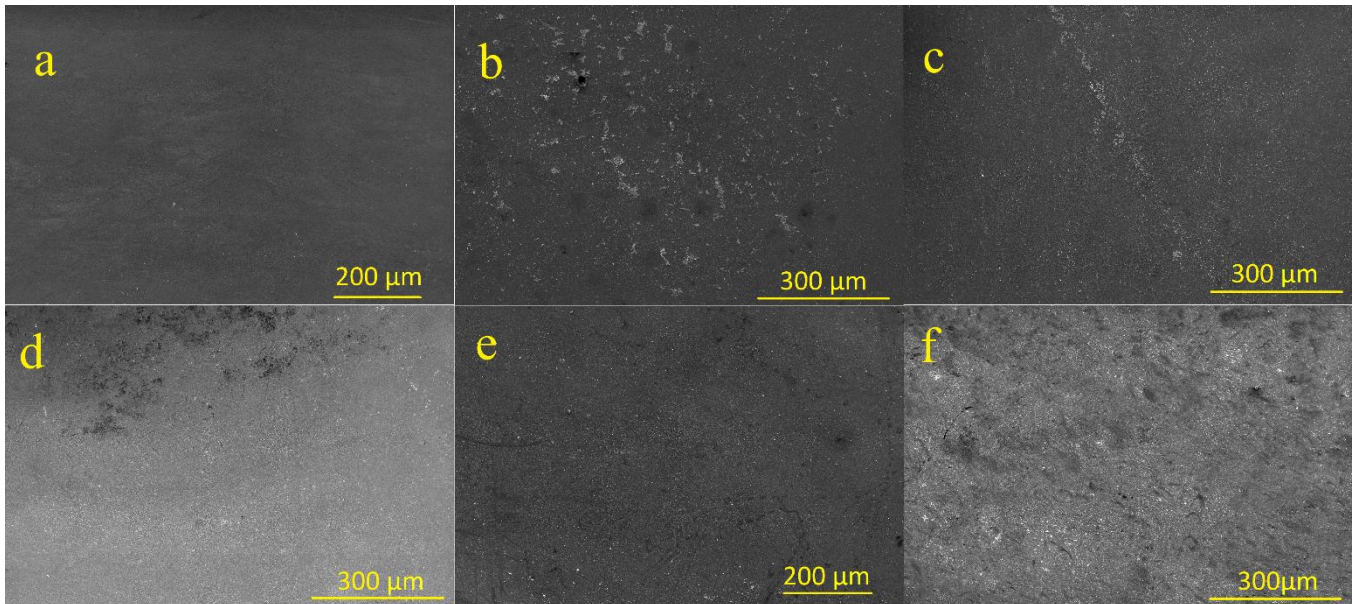


Fig. 2. Imágenes MEB de las películas de  $\text{AgInS}_2$  obtenidas a 15 KV y 200x de: a)  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , b) depósito con burbujeo de nitrógeno, c) depósito con uso de luz UV, d)  $\text{Ag/In}=1.6$ , e)  $\text{Ag/In}=1.22$  y f)  $\text{Ag/In}=0.85$

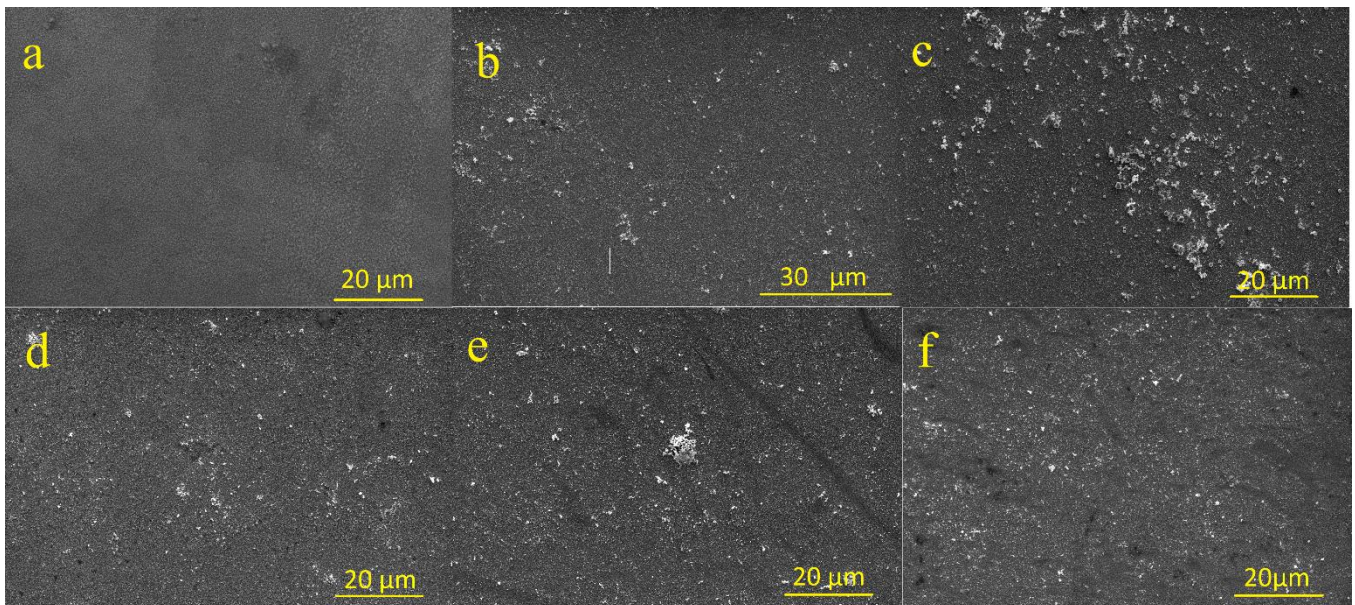


Fig.3. Imágenes MEB de las películas de  $\text{AgInS}_2$  obtenidas a 15 KV y 2000x de: a)  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , b) depósito con burbujeo de nitrógeno, c) depósito con uso de luz UV, d)  $\text{Ag/In}=1.6$ , e)  $\text{Ag/In}=1.22$  y f)  $\text{Ag/In}=0.85$



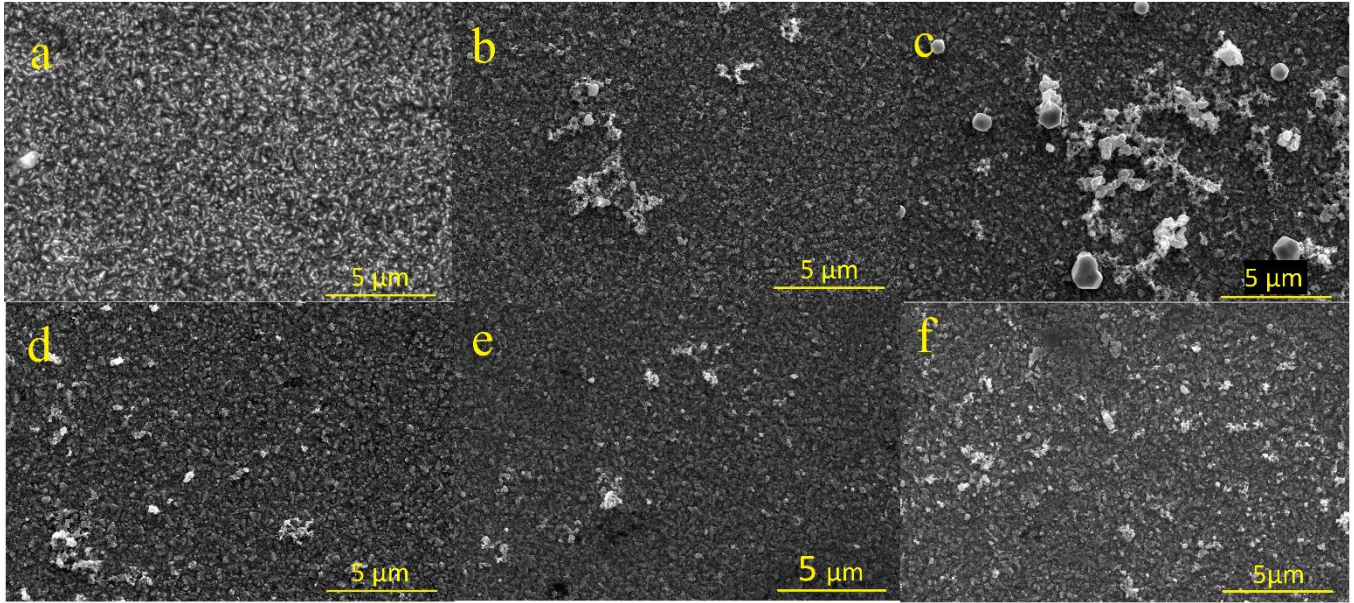


Fig. 4. Imágenes MEB de las películas de  $\text{AgInS}_2$  obtenidas a 15 KV y 10,000x de: a)  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , b) depósito con burbujeo de nitrógeno, c) depósito con uso de luz UV, d)  $\text{Ag}/\text{In}=1.6$ , e)  $\text{Ag}/\text{In}=1.22$  y f)  $\text{Ag}/\text{In}=0.85$

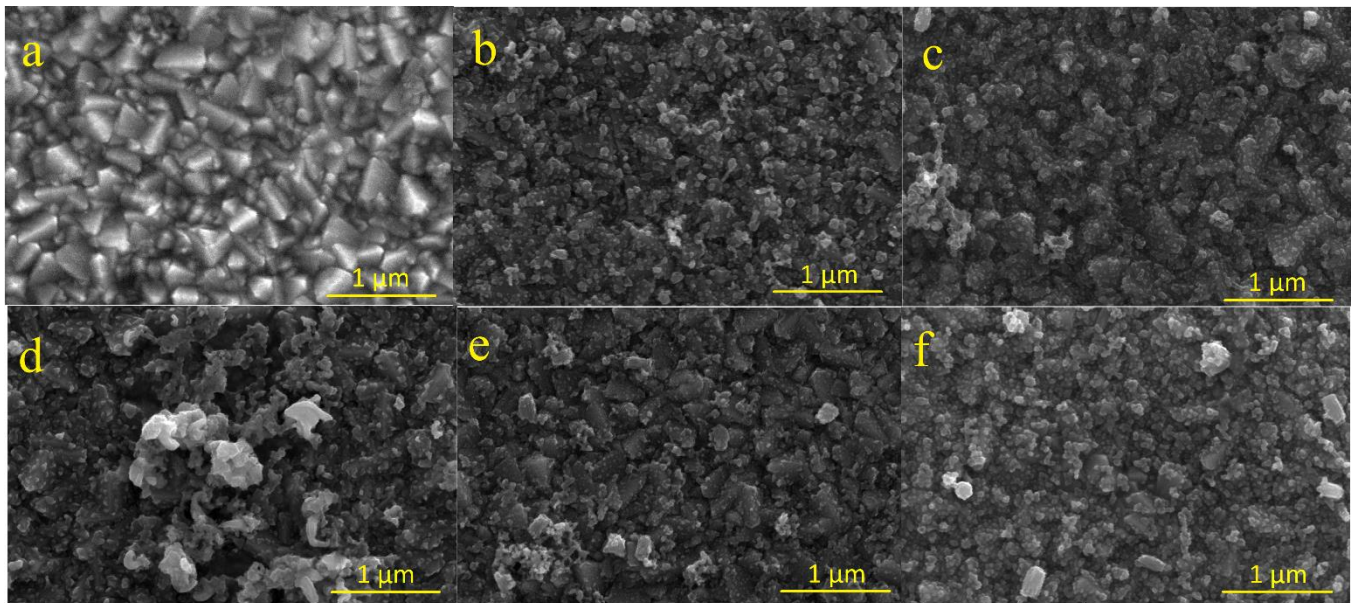


Fig. 5. Imágenes MEB de las películas de  $\text{AgInS}_2$  obtenidas a 15 KV y 50,000x de: a)  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , b) depósito con burbujeo de nitrógeno, c) depósito con uso de luz UV, d)  $\text{Ag}/\text{In}=1.6$ , e)  $\text{Ag}/\text{In}=1.22$  y f)  $\text{Ag}/\text{In}=0.85$

#### IV. CONCLUSIONES

Los depósitos realizados con relación  $Ag/In=1.22$  dieron lugar a películas más uniformes. El uso de luz UV favorece el crecimiento de cristales facetados de plata. Para todas las películas, los cúmulos brillantes se deben a la acumulación de plata, ya que debido sus propiedades conductoras la muestra se carga en esas zonas.

Es necesario aumentar la concentración de azufre de las soluciones precursoras para favorecer la obtención de la relación  $Ag:In:S=1:1:2$ .

#### AGRADECIMIENTOS

Se reconocen los aportes y cooperación de CONACyT y de los proyectos SIP-20221619 y SIP-20221737 que ayudaron al autor en su investigación.

#### REFERENCIAS

- [1] Chih-Hao Wang, K. C.-J. (2010). Photoelectrical properties of  $AgInS_2$  thin films prepared using electrodeposition. Chungli: ELSEVIER.
- [2] Vallejo, William, y otros. 2014. Síntesis y caracterización de interfase de heterojuntura  $In(O;OH)S/AgInS_2$ . s.l. : Revista Tecura, 2014.
- [3] Calixto, M., Martínez, H., Calixto, M., Peña, Y., Martínez, D., Tiburcio, A., & Sánchez, A. (2010). Optical and electrical characterization of  $AgInS_2$  thin films deposited by Spray pyrolysis. doi:10.1016/j.mseb.2010.03.038
- [4] Arredondo-Orozco, C., & Gordillo, G. (Junio de 2012). Estudio de temperatura de síntesis sobre las propiedades estructurales de  $AgInS_2$  y  $AgInSe_2$  para ser empleados como capa absorbente en celdas solares tipo tandem. Elementos, 2(1).
- [5] Lugo, S., & Y. Peña, M. C.-R.-M. (2012). Chemically deposited  $In_2S_3-Ag_2S$  layers to obtain  $AgInS_2$  thin films by thermal annealing. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.077