

Procesamiento de películas delgadas de ZnS en área grande mediante la técnica DBQ poco profundo.

R.C. Ruiz-Ortega¹, M.L. Albor-Aguilera¹, M. A. González Trujillo², L. A. Esquivel Mendez¹C. Hernandez Vasquez².

¹Instituto Politécnico Nacional-ESFM, Departamento de Física, CDMX, 07738, México.

²Instituto Politécnico Nacional- ESCOM Departamento de Formación Básica, CDMX, 07738, México.

Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 55054 E-mail: mlalbor@ipn.com.mx

Resumen — El Sulfuro de Zinc (ZnS) es un importante semiconductor utilizado en diferentes dispositivos eléctricos y optoelectrónicos debido a las propiedades físicas que presenta, en este sentido puede ser empleado como material ventana o capa buffer en celdas solares de película delgada, debido a su valor de brecha de energía directa entre 3.6 y 3.9 eV, alta transparencia óptica desde el UV hasta el Infrarrojo (IR), alta estabilidad química y térmica, además de ser libre de cadmio, el cual es un elemento tóxico y dañino para el medio ambiente y el usuario. En este sentido, en este trabajo se depositaron películas delgadas de ZnS mediante la técnica de depósito por baño químico poco profundo (DBQ) sobre sustratos de vidrio comercial con un área de 100 cm², los cuales contienen dióxido de estaño fluorado (SnO₂:F). Finalmente, las películas delgadas obtenidas fueron tratadas térmicamente y sus propiedades físicas fueron estudiadas, con el propósito de evaluar si las películas obtenidas con este sistema de depósito presentan reproducibilidad en sus propiedades optoelectrónicas, y si estas propiedades son adecuadas para que estas películas delgadas puedan ser implementadas posteriormente como material ventana o capa buffer en celdas solares de película delgada.

Palabras Clave – ZnS, Baño químico, películas delgadas, área grande.

Abstract – Zinc Sulfide (ZnS) is an important semiconductor used in different electrical and optoelectronic devices due to its physical properties. In this sense, it can be used as a window material or buffer layer in thin-film solar cells, due to its value of direct energy gap between 3.6 and 3.9 eV, high optical transparency from UV to Infrared (IR), high chemical and thermal stability, as well as being free of cadmium, which is a toxic and harmful element for the environment and the User. In this sense, in this work ZnS thin films were deposited using the shallow chemical bath deposition technique (DBQ) on commercial glass substrates with an area of 100 cm², which contain fluorinated tin dioxide (SnO₂:F). Finally, the thin films obtained were thermally treated and their physical properties were studied, with the purpose of evaluating if the films obtained with this deposition system present reproducibility in their optoelectronic properties, and if these properties are suitable for these thin films to be able to be later implemented as a window material or buffer layer in thin-film solar cells.

Keywords — ZnS, CdS, Chemical bath, thin films. Large area

I. INTRODUCCIÓN

El sulfuro de zinc (ZnS) es uno de los materiales semiconductores del grupo II-VI más importante y prometedor para la fabricación de celdas solares de película delgada, debido a que presenta un valor de brecha de energía directa entre 3.6-3.9 eV a temperatura ambiente, alta transparencia óptica que va desde el ultravioleta (UV) hasta regiones de infrarrojos (IR) [1]. Esta transparencia óptica combinada con la estabilidad química y térmica hace que ZnS sea uno de los materiales más utilizados como capa buffer para ventanas ópticas. Este material presenta buenas propiedades optoelectrónicas, tales como: una transmisión óptica superior al 70%, resistividades eléctricas alrededor de 10⁻² Ω.cm [2]. El ZnS presenta una deficiencia de azufre, lo que le da una conductividad tipo-n; en este sentido este material ha sido incorporado como capa buffer en celdas solares del tipo Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS), Cu₂ZnSnS₄ (CZTSSe) y CdTe mejorando densidad de corriente de corto circuito cercana a 30 mA.cm², dependiendo del material absorbente utilizado [3-4].

El ZnS ha sido depositado mediante una variedad de métodos químicos y físicos como son: spray pirolisis, pulverización catódica (sputtering), evaporación por haz de electrones y depósito por baño químico (DBQ). La técnica DBQ resulta ser un método versátil para obtener películas delgadas con propiedades físicas adecuadas para su implementación como capa buffer en celdas solares, el ZnS depositado por DBQ exhibe una estructura cristalina hexagonal usando tratamientos térmicos en una atmósfera de aire a 500 °C [5].

El utilizar materiales que ayuden a capturar fotones en la región ultravioleta son de gran interés, además de ser menos tóxicos; en este sentido el ZnS es un buen candidato para ser utilizado en uniones ZnS/CdS y CdZnS/CdS, ya que estas uniones disminuyen la absorción de fotones en la capa ventana, mientras que aumenta la corriente de cortocircuito en los dispositivos de telurio de cadmio (CdTe) [6].

En este sentido las películas delgadas de ZnS depositadas por métodos químicos producen películas delgadas uniformes y compactas con reproducibilidad en sus propiedades físicas, por lo que el objetivo de este trabajo es procesar películas delgadas de ZnS implementando la técnica DBQ poco profundo, donde se pueden procesar películas delgadas en área grande utilizando una cantidad mínima de solución (150 ml) en comparación con los DBQ tradicionales en donde utilizan hasta 3 litros de solución para procesar películas delgadas en área grande, así como estudiar las propiedades físicas que presentan las películas obtenidas, si hay reproducibilidad en las mismas y si estas películas son aptas para ser implementadas dentro de la tecnología de celdas solares de película delgada

II. METODOLOGÍA

Las películas delgadas de ZnS fueron depositadas sobre sustratos vidrio comerciales los cuales contienen un óxido conductor transparente, compuesto de dióxido de estaño fluorinado ($\text{SnO}_2:\text{F}$), mediante la técnica de depósito por baño químico poco profundo (DBQ). Como soluciones precursoras se utilizaron: Sulfato de Zinc (ZnSO_4), tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) e hidróxido de amonio (NH_4OH).

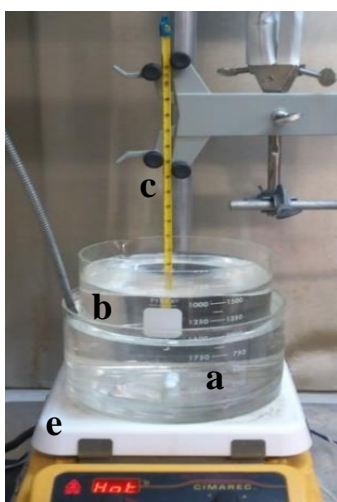


Fig. 1. Sistema de depósito por baño químico poco profundo, a) baño maría, b) vaso reactor, c) Indicador de temperatura y c) parrilla de calentamiento.

Todas las soluciones precursoras se prepararon utilizando agua destilada, la cantidad total de soluciones precursoras fue de 150 ml y la temperatura de depósito fue de $80\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente las muestras se enjuagan con agua destilada y son secadas con nitrógeno grado industrial, finalmente las muestras son sometidas a tratamiento térmico en aire (T.T), el cual se lleva a cabo en mufla a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$.



Fig. 2. Película delgada de ZnS en área grande depositada mediante la técnica DBQ.

El espesor de las películas delgadas de ZnS se midió utilizando un perfilómetro Ambios Technology XP-100, las propiedades ópticas se caracterizaron utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV 2401-PC obteniendo espectros de transmitancia, a partir de los cuales se estimaron los valores de energía de banda prohibida, la resistividad de las películas delgadas se determinó mediante la técnica de cuatro puntos, utilizando un equipo de medición de cuatro puntos Lucas Lab Pro4. la morfología superficial, tamaño de grano y análisis elemental EDS de las películas delgadas de ZnS se realizaron utilizando un sistema Bruker acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo Auriga-Zeiss con un voltaje de aceleración de 5kV.

III. RESULTADOS

La figura 2 presenta los espectros de transmitancia de las películas delgadas de ZnS obtenidas.

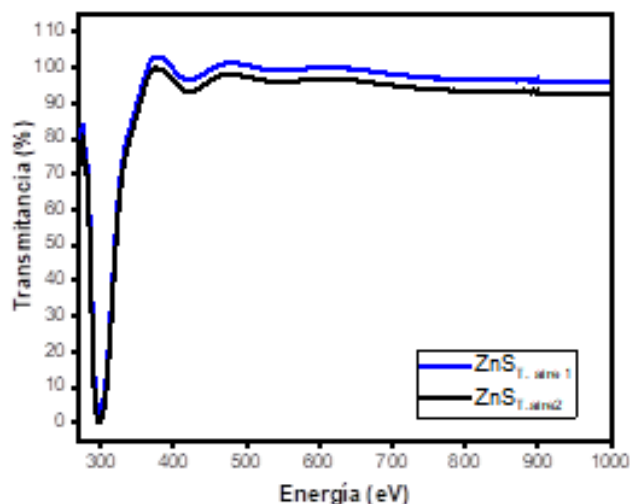


Fig. 3. Espectros de transmitancia de las películas delgadas de ZnS y ZnS/CdS depositadas por la técnica DBQ.

Estas películas delgadas presentan una transmitancia en el rango visible y el infrarrojo cercano del espectro electromagnético mayores al 90%, Esta alta transparencia es atribuida al espesor y propiedades optoelectrónicas que presentan estas películas delgadas.

Se puede obtener un valor del cálculo de la energía del ancho de la brecha prohibida (E_g) aproximado utilizando la relación:

$$(\alpha \cdot hv)^n = A(E_g - hv) \quad (1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción óptica, hv es la energía del fotón, A es un coeficiente y n es un valor que depende de las transiciones electrónicas consideradas. En este caso, se consideraron transiciones electrónicas directas.

El ajuste experimental realizado de la Ec. 1 es presentado en la Figura 4. Las muestras de ZnS presenta un valor de E_g de ~3.9 eV. Este valor es conveniente para aplicaciones en celdas solares de película delgada, ya que es inferior al del FTO (3.9 eV) y mayores a los materiales utilizados como material ventana, como el caso del sulfuro de cadmio (CdS), el cual cuenta con un valor de E_g de 2.4 eV.

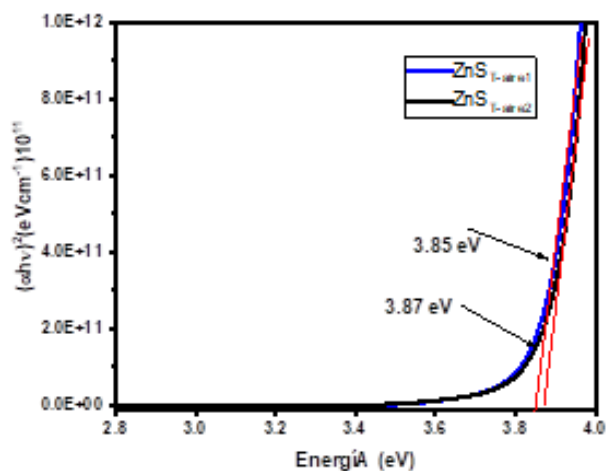


Fig. 4. Coeficiente de absorción óptico de las películas delgadas de ZnS depositadas por la técnica DBQ poco profundo.

En la tabla I se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de perfilometría y resistividad de las películas delgadas de ZnS, depositadas por DBQ. las películas semiconductoras presentan un valor promedio de espesor de 60 nm, el cual es uniforme sobre toda la superficie de los sustratos. Los valores experimentales obtenidos de las propiedades eléctrica son los siguientes, se presentan de igual manera en la Tabla I. Estos valores de resistividad son que el el CdS ($3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$), lo cual hacen al ZnS como un material adecuado para ser implementado como capa buffer en celdas solares de Película delgada.

Tabla I. Resultados de las mediciones de las propiedades eléctricas y perfilometría de las películas de obtenidas.

Muestra	Espesor [nm]	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)
ZnS _{Taire1}	60	11
ZnS _{Taire2}	63	14

La figura 5 muestra las imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) del SnO₂:F y las películas delgadas de ZnS. Las micrografías fueron tomadas a 5 kV de aceleración mostrando una escala visible de 100 nm con 50,000X y 75,000X aumentos.

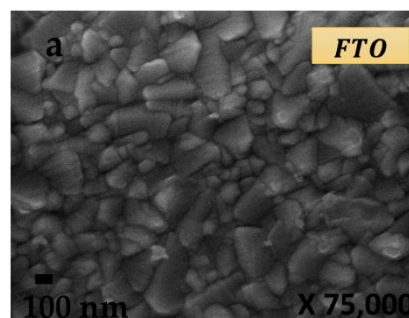


Tabla II. Cuantificación química de elementos de las muestras de ZnS depositadas por DBQ.

Muestra	Composición química % atómico	
	Zn	S
ZnS _{Taire1}	55	45
ZnS _{Taire2}	59	41

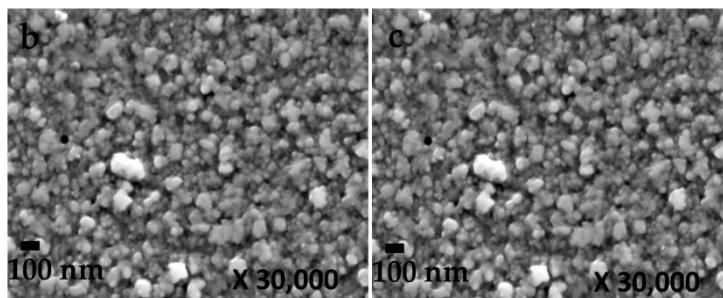


Fig. 5. Imágenes de MEB de las películas delgadas de a) ZnS, b) ZnS/CdS_{MgCl20.05}, c) ZnS/CdS_{MgCl20.1}, d) ZnS/CdS_{CaCl220.05}, e) ZnS/CdS_{CaCl220.1} y f) FTO.

En la figura 5 a, se puede observar la morfología de la película delgada de SnO₂:F., en la cual se puede observar claramente la morfología que presenta este material, esta imagen se muestra con el propósito de comparar este sustrato conductor transparente con la película delgada de ZnS que se deposita sobre este, con el fin de verificar de manera fehaciente si la película de ZnS se deposita sobre esta material. De una manera uniforme.

En la figura 5b y 5c se puede observar la morfología de la película delgada de ZnS, la cual presenta un crecimiento nanocristalino uniforme y compacto que cubre toda la superficie del sustrato, además se puede observar que no hay una diferencia en la morfología de las películas delgadas procesadas por DBQ poco profundo.

Para detectar la presencia de los elementos en cada una de las muestras, se llevó a cabo una Espectroscopía de Energía Dispersiva (Energy-dispersive X-ray spectroscopy o EDS) global y puntual. La semicuantificación de elementos de interés se reporta en la tabla II.

De acuerdo con los análisis de EDS obtenidos, el análisis realizado de manera global sobre la matriz de la película delgada de ZnS revela un exceso de Zn, este exceso de Zn y déficit de azufre (S) es característico en las películas delgadas de ZnS, ya que se sabe que las vacancias de S son defectos comunes en las películas delgadas lo cual le da la conductividad tipo-n.

IV. CONCLUSIONES

Mediante el uso de la técnica DBQ poco profundo se lograron depositar películas delgadas de ZnS nanoestructuradas en área grande, utilizando una cantidad mínima de solución precursora (150ml), estudiando las propiedades físicas que se reportan en este trabajo, se logra observar que no hay una diferencia notable en la morfología, cuantificación química, transparencia óptica, brecha de energía prohibida, espesores y resistividad de las películas obtenidas. Lo cual nos indica con fiabilidad que se pueden procesar películas delgadas de ZnS con propiedades físicas reproducibles y las cuales son adecuadas para que estas películas semiconductoras puedan ser implementadas como capas buffer en celdas solares de película delgada.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido patrocinado en parte por la secretaria de investigación y postgrado del Instituto Politécnico Nacional (IPN), proyectos: SIP20221619, SIP20221737, SIP20221743 y CONACYT-becarios.

REFERENCIAS

- [1] J. A. Ortega Cardenas, M. L. Albor Aguilera, C. Hernandez Vazquez, J. M. Flores Marquez, G. Rueda Morales, V. T. Rangel Kuoppa, M. A. González Trujillo and H. Yee Madeira, "Impact of different thermal treatments on ZnS physical properties and their performance in CdTe solar cells. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1d38>.
- [2] Ladar M, Popovici E-J, Baldea I, Grecu R and Indrea E 2007 Studies on chemical bath deposited zinc sulphide thin films with special optical properties *J. Alloys Compd.* 434–435 697–700 (fi).
- [3] Hong J, Lim D, Eo Y-J and Choi C 2018 Chemical bath deposited ZnS buffer layer for Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cell *Appl. Surf. Sci.* 432 250–4.
- [4] Park J Y, Chalapathy R B V, Lokhande A C, Hong C W and Kim J H 2017 Fabrication of earth abundant Cu₂ZnSnS₄ (CZTSSe) thin film solar cells with cadmium free zinc sulfide (ZnS) buffer layers *J. Alloys Compd.* 695 2652–60.
- [5] Shin S W, Kang S R, Yun J H, Moholkar A V, Moon J-H, Lee J Y and Kim J H 2011 Effect of different annealing conditions on the properties of chemically deposited ZnS thin films on ITO coated glass substrates *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 856–63.
- [6] Xiao-Bo X-Y, Wang W-P, Gu S, Quan and Zhang Z 2017 Study on influences of CdZnS buffer layer on CdTe solar cells Superlattices Microstruct. 109 463–9.