

Síntesis y caracterización de recubrimientos de ZnS químicamente depositados

Eduardo Alexander Ordaz Fernández¹, Adrián Levi González Rostro¹, Gissel Hernández Pérez¹, Miguel Ángel Saldaña Salas¹, Gabriela Alejandra Moreno Olivas¹, Diana Laura García Hernández¹, Mónica Balvanera Ortuño López^{1*}, Guadalupe Barreiro Rodríguez¹, Oscar Gómez Guzmán¹, José Martín Yáñez Limón² y Rivelino Flores Farías²

¹Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Querétaro

*mbortuno@mail.itq.edu.mx

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, unidad Querétaro Querétaro, México

Resumen

En este trabajo, se estudia la síntesis química de películas de ZnS por la técnica de depósito por baño químico (DBQ) por medio de soluciones de crecimiento constituidos por iones S^{-2} , Zn^{+2} , $(OH)^{-1}$, un agente acomplejante y un amortiguador de pH. Se diseñaron diversos ensayos para analizar la influencia que tienen parámetros experimentales de pH, tiempo de depósito y temperatura en la nucleación y el índice de crecimiento sobre sustratos de vidrio portaobjetos. Se realizó la caracterización óptica, estructural y morfológica de los recubrimientos mediante técnicas de espectroscopía UV-Vis, espectroscopía de fotoluminiscencia, difracción de rayos X y perfilometría, respectivamente. Las películas delgadas semiconductoras de ZnS tienen propiedades que pueden ser reguladas por las condiciones experimentales de los baños químicos.

Palabras clave: baño químico, sulfuro de zinc, películas delgadas, propiedades ópticas

Abstract

This work studies the chemical synthesis of ZnS films by chemical bath deposit technique (CBD) using growth solutions consisting of S^{-2} , Zn^{+2} , $(OH)^{-1}$ ions, a complexing agent and a pH damper. Several tests were designed to analyze the influence of experimental, pH parameters, deposition time and temperature on the nucleation and growth rate on glass substrates. Optical, structural and morphological characterization of coatings were performed using UV-Vis spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, X-Ray diffraction and profileometry techniques, respectively. The ZnS semiconductor thin films have properties that can be regulated by experimental chemical bath conditions.

Keywords: chemical bath, zinc sulphide, thin films, optical properties

Artículo arbitrado

Recibido:	Aceptado:
08 de septiembre de 2019	25 de septiembre de 2019

Introducción

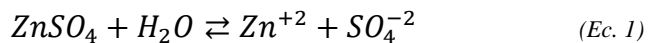
La síntesis por baño químico ha sido ampliamente utilizada para el crecimiento de películas de materiales semiconductores policristalinos de sulfuros, óxidos y selenuros, de cadmio, plomo, cobre, zinc, entre otros materiales (Saeed Akhtar, Saira Riaz y Shahzad Naseem, 2015). La técnica DBQ se distingue del resto de las técnicas de síntesis química o física de nanomateriales 2D por su alta simplicidad y bajo costo. En ella, se emplean equipos y materiales muy accesibles, tales como un recipiente de vidrio como reactor, un baño controlador de la temperatura del reactor, soluciones acuosas de los precursores de la reacción y el sustrato en el que se requiere hacer el depósito. El control de los parámetros experimentales (composición, agitación, tiempo, temperatura y pH) tiene una influencia directa en el éxito o fracaso en la obtención de estos materiales.

La importancia del baño químico como tecnología en la fabricación de materiales semiconductores radica, en gran parte, en su aplicación exitosa para el depósito de películas de CdS, en la producción de capas-ventana de celdas solares de reciente generación u otros dispositivos optoelectrónicos de eficiencias comparables con la celda de silicio monocristalino (Hurtado Morales, 2010). No obstante, la producción de este material conlleva un riesgo considerable debido a su alta toxicidad; por esta razón, algunos investigadores interesados se han dado a la tarea de diseñar procesos para la síntesis de materiales semiconductores interesantes cuya producción represente menores impactos para el ambiente. En el pasado, este grupo de investigación ha desarrollado procesos menos tóxicos y más eficientes para la síntesis de recubrimientos de CdS y PbS, a partir de procesos reproducibles, más eficientes y menos tóxicos (Contreras *et al.*, 2018; Ordaz *et al.*, 2018).

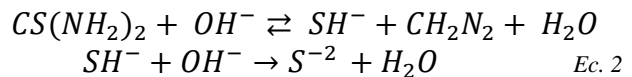
El ZnS es uno de los materiales semiconductores que tiene propiedades ópticas y estructurales similares al CdS y se ha demostrado que su síntesis se controla de forma similar (Sarma, Kalita & Wary, 2017). Lo anterior coloca al ZnS, así como al diseño de sus procesos de síntesis y caracterización, en una posición de interés creciente para la comunidad

científica; así, este material es un candidato potencial idóneo en la búsqueda de nuevas alternativas DBQ igual de convenientes, pero menos tóxicas que las convencionales (Hurtado Morales, 2010).

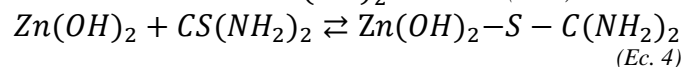
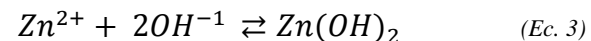
Los baños químicos diseñados para la síntesis de películas de ZnS se componen esencialmente de soluciones acuosas y alcalinas de compuestos fuentes de iones zinc (Zn^{2+}) y de iones sulfuro (S^{-2}). El mecanismo de reacción aceptado (Hurtado, 2010) comienza con la disociación en solución acuosa de todos los componentes del baño y el establecimiento de todos los equilibrios físico-químicos, descritos por las constantes de disociación respectivas de cada componente. En la ecuación 1 se muestra la disociación en solución acuosa de una fuente de iones de zinc.



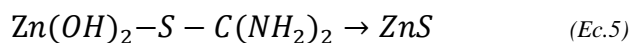
Simultáneamente, gracias al pH alcalino del medio, la tiourea se hidroliza, primero en un producto intermedio (SH^{-}) y luego en S^{-2} (véase ecuación 2). Esta reacción es favorecida por el calentamiento del reactor.



Asimismo, gracias a las diversas interacciones entre los componentes del baño, puede suceder la nucleación heterogénea del medio, es decir, tanto en el sustrato como en cualquier otra zona del reactor. Se han descrito los agentes químicos que se forman en las ecuaciones 3 y 4, como los núcleos de precipitado más probables en el crecimiento de ZnS por DBQ.



Según lo establece Hurtado (2010), el agente químico resultante sirve como núcleo de precipitados y una especie ligante al sustrato de vidrio, la cual, al descomponerse, forma el ZnS (véase ecuación 5).



Lo mismo sucede con los núcleos de precipitado de hidróxido de zinc suspendidos en el medio, a través de reacciones de sustitución, como se ilustra en la ecuación 6.



Se han reportado condiciones para el crecimiento de las películas de ZnS, con pH en un intervalo de 10-11, temperatura entre 70-90 °C y tiempos de depósito de 70 a 120 minutos (Limei *et al.*, 2011).

En este trabajo, se presenta la síntesis recubrimientos de ZnS mediante la técnica de DBQ, manipulando los parámetros temperatura, tiempo y pH para obtener películas delgadas y estudiar sus efectos en la producción de materiales de buena calidad macroscópica, morfológica, óptica y estructural. Se logró correlacionar las variables experimentales con las propiedades y el mecanismo químico de reacción, para reconocer los efectos que las metodologías propuestas tienen sobre los procesos de nucleación y crecimiento de los recubrimientos y, en consecuencia, sobre su comportamiento y potencial tecnológico.

Metodología

El diseño experimental se basó en el estudio de la influencia que tienen las variables pH, temperatura y tiempo de depósito en películas delgadas de ZnS. Los parámetros de síntesis se variaron para encontrar condiciones idóneas para el control de la reacción, nucleación del sustrato y crecimiento de películas homogéneas y bien adheridas. Se descartaron de la caracterización óptica, morfológica y estructural todas aquellas muestras producidas a partir de condiciones experimentales que derivaron en materiales de pobre calidad, por lo que no son objeto de este reporte. A partir de las formulaciones propuestas (reportadas en la tabla 1), fueron obtenidos recubrimientos de muy buena calidad macroscópica, es decir, homogéneos y bien adheridos a su sustrato.

La síntesis de estos materiales por la técnica DBQ se llevó a cabo en tres etapas:

- Preparación del baño químico.* Se prepararon los reactores compuestos de soluciones acuosas diluidas de tiourea, sulfato de zinc, citrato de sodio (el agente complejante de los iones metálicos) e hidróxido de potasio. Cada uno de los componentes fue vertido continuamente en un vaso de precipitado de 100 ml, con los volúmenes y concentraciones que se reportan en la tabla 1; en ella, se puede observar con claridad que las diferencias en composición de cada una de las fórmulas estudiadas se basa únicamente en el volumen de la solución de KOH, lo que se refleja directamente en los pH de cada tipo de reactor, como se clarifica en la tabla 2.
- Crecimiento de los recubrimientos.* Los sustratos de vidrio portaobjetos se sumergieron en la solución química de un reactor, que se colocó dentro de un baño María a temperatura controlada y por tiempos determinados.
- Después del depósito, *los sustratos con la película fueron lavados vigorosamente* con agua y un trozo de algodón; posteriormente, fueron secados y almacenados para su posterior caracterización óptica y estructural.

Componentes	Volúmenes de cada componente por fórmula de reacción (ml)						
	Q2	Q3	A	B	C	D	E
ZnSO ₄ 0.1 M	10	10	10	10	10	10	10
CH ₄ N ₂ S 0.1 M	15	15	15	15	15	15	15
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0.5 M	10	10	10	10	10	10	10
KOH 0.5 M	2	2.5	3	3.3	2.8	2.5	2
Buffer pH 10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura °C	90	90	70	70	70	70	70
Tiempos de depósito (min)	30, 60, 120 y 180		30, 90 y 150			30, 60, 120 y 180	

Tabla 1. Variables de reacción estudiadas. Fuente: elaboración propia.

Serie	pH	Características macroscópicas de los recubrimientos
Q3	11.3	Películas transparentes homogéneas, reflejantes, fuertemente adheridas a su sustrato y de tonalidad ahumada.
Q2	9.89	Películas transparentes homogéneas, fuertemente adheridas a su sustrato, reflejantes.
A1	11.7	
B1	11.8	
C1	11.68	
D1	10.44	
E1	10	

Tabla 2. Serie de películas de ZnS obtenidas por variaciones en el pH y sus características macroscópicas. Fuente: elaboración propia.

Los instrumentos empleados en la caracterización de formulaciones y recubrimientos fueron: analizador multiparamétrico de pH CONSORT C3010, espectrofotómetro UV-Visible Hach DR6000 (EUV), espectrofotómetro de fluorescencia, difractómetro de rayos X Rigaku (DRX) y perfilómetro Bruker Contour GT.

Análisis y discusión de resultados

Con cada una de las formulaciones estudiadas, se obtuvieron baños químicos transparentes en las etapas iniciales de la reacción, lo que es indicativo del control en la formación de núcleos de precipitados suspendidos en el medio de reacción y, por tanto, en la precipitación de ZnS. La composición de los baños, por tanto, fue adecuada en términos de las proporciones del agente complejante, de la fuente de iones metálicos, de la fuente de iones sulfuro y los pH.

Las características macroscópicas de los recubrimientos se reportan junto con el pH de los baños en la tabla 2. En todos los casos, las películas de sulfuro de zinc resultaron de una excelente calidad macroscópica, es decir, homogéneas, transparentes y fuertemente adheridas a su sustrato. Así se demuestra en la figura 1 y se describe en la tabla 2.

Se realizó la evaluación de las propiedades ópticas, mediante técnicas de espectroscopía de absorción y emisión de radiación Uv-Vis, con lo que fue verificada la identidad de los materiales sintetizados. Se tomaron como base datos reportados en artículos y se compararon con los datos experimentales obtenidos (Sarma y *et al.*, 2017) (Karimi *et al.*, 2018).

En la gráfica de la figura 2, se observa el borde característico de la transmisión de los recubrimientos de sulfuro de zinc de la serie Q3 en diferentes tiempos de depósito, ubicado alrededor de los 346 nm. Tales espectros demuestran que las películas son altamente transparentes en toda la región visible del espectro electromagnético, y opacas para la región ultravioleta estudiada. Asimismo, se observa que el porcentaje de transmisión, en todos los casos, es superior al 80%, por encima de los 346 nm, e inferior al 30% por debajo del mismo valor. Las

diferencias sutiles entre los espectros se atribuyen a los diferentes espesores de las películas de la serie, dados por las diferencias en sus tiempos de depósito.

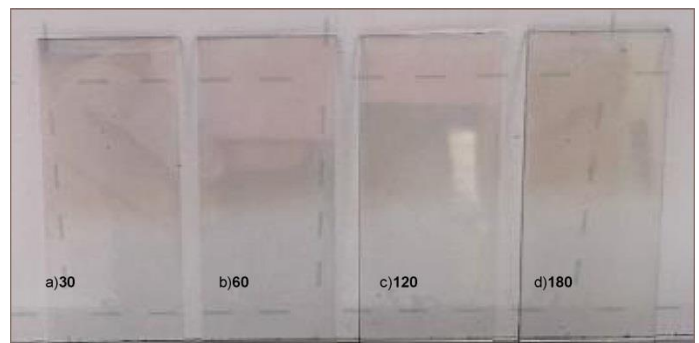


Figura 1. Imágenes de las películas de la serie Q3 en diferentes tiempos de depósito. Fuente: elaboración propia.

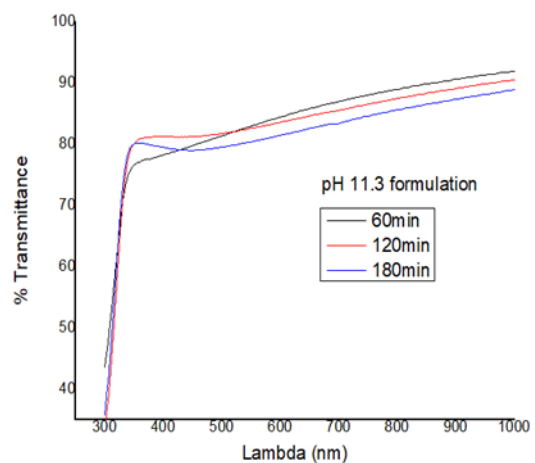


Figura 2. Espectro de transmisión de la serie Q3. Fuente: elaboración propia.

En la figura 3, se observa la influencia de la temperatura y el pH en el índice de crecimiento de las películas. De manera convencional, se acepta que la temperatura incide directamente en el espesor, lo cual puede comprobarse en la gráfica de depósitos de igual tiempo. Asimismo, el pH influye en lo anterior y se considera como el óptimo entre 10 y 11. El índice de crecimientos a temperaturas inferiores se compensa en pH de 10, como se deduce al analizar la gráfica de la figura 3. Lo anterior deja ver el potencial de estas formulaciones al conseguir recubrimientos de buena calidad en condiciones de menores requerimientos energéticos, debido a menores temperaturas de crecimiento y sin agitación.

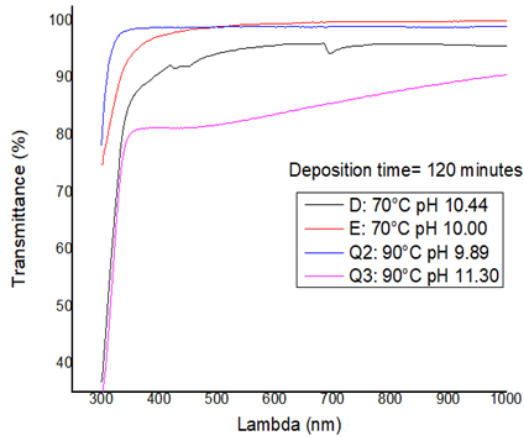


Figura 3. Influencia del pH y la temperatura en el borde de transmisión. Fuente: elaboración propia.

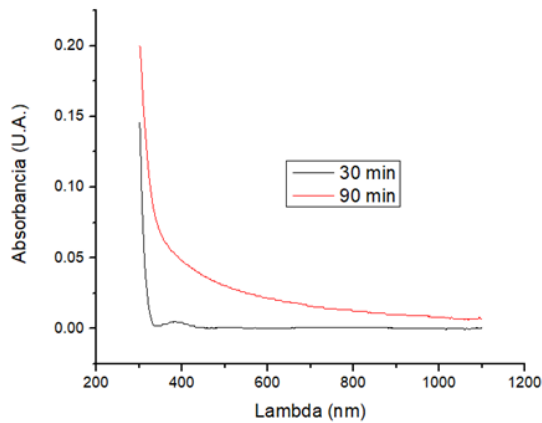


Figura 4. Espectros de absorción de los recubrimientos de ZnS de 30 y 90 minutos de depósito, serie A (pH=11.70). Fuente: elaboración propia.

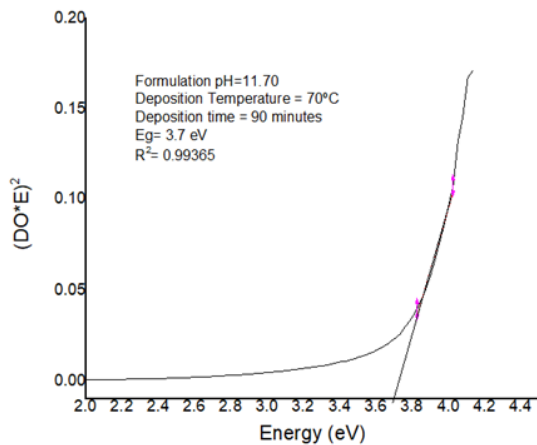


Figura 5. Gráfica Tauc para el cálculo de la energía gap de las películas de ZnS. Fuente: elaboración propia.

En la figura 3, también se puede analizar la influencia de variaciones mínimas del pH en el borde de transmisión; de tal manera, se observan diferencias considerables cercanas a los 20 nm en el borde, cuando el pH varía solo entre 9.89 y 11.3.

En la figura 4, se presenta un espectro representativo de los espectros de absorción de los recubrimientos sintetizados en este estudio. Se pueden observar datos característicos de las películas de ZnS, como el borde de absorción ubicado cerca de los 350 nm, que representa el inicio de una banda de absorción característica centrada alrededor de los 300 nm. Datos similares fueron reportados en 2017 por Sarma y colaboradores.

Con los resultados experimentales de los espectros de absorción y empleando el modelo de Tauc (Ec.8), se calcularon las energías gap (E_g) de las películas de ZnS.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m \quad (Ec. 8)$$

En la figura 5, se presenta la gráfica de la relación de Tauc; dicho modelo es usado para caracterizar propiedades ópticas de materiales amorfos, donde m toma el valor de $\frac{1}{2}$ para materiales de gap directo. A es una constante específica para cada material; α es el coeficiente de absorción y $h\nu$ es la energía del fotón incidente. La energía de la banda gap (E_g) es determinada extrapolando una región lineal de la curva hacia el eje x ($h\nu$) (Saeed *et al.*, 2015) (Ahmad *et al.*, 2016).

En la tabla 3, se muestran los valores promedio de energía gap para las películas de ZnS de cada serie, los cuales oscilan en el intervalo de 3.66 a 3.91 eV. Estos resultados son consistentes con los encontrados en otros reportes, incluso basados en tecnologías de crecimiento más sofisticadas que el DBQ, con valores entre 3.5 y 3.9 eV (Saeed *et al.*, 2017) (Sarma *et al.*, 2017). Al mismo tiempo, indican que esta propiedad puede ser sintonizable controlando las condiciones fisicoquímicas del crecimiento del recubrimiento.

B 70 °C pH=11.8	A 70 °C pH=11.7	D 70 °C pH=10.44	E 70 °C pH=10.00	Q2 70 °C pH=9.89
3.70 eV	3.71 eV	3.66 eV	3.70 eV	3.91 eV

Tabla 3. Valores promedio de energía gap (E_g) de las películas de ZnS. Fuente: elaboración propia.

Por otro lado, en la gráfica de la figura 6, se muestran los resultados de los espectros de emisión de las películas de ZnS. Se demuestra que, cuando las películas de ZnS son expuestas a radiación UV de 300 nm, se produce una emisión intensa en alrededor de los 350 nm, así como distintas emisiones moderadas en la región visible, entre los 400 y 520 nm. Este fenómeno ha sido también observado por otros autores (Karimi *et al.*, 2018). Lo anterior evidencia el potencial de estos materiales en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, como detectores UV y *displays* de paneles LED.

Se demuestra que cambios mínimos en el pH del reactor tienen influencia en la intensidad y el tipo específico de emisión, como se puede observar en la figura 6.

La figura 7 muestra la morfología superficial y el grado de rugosidad de recubrimientos representativos de cada serie. Se observa que ni el pH ni la temperatura tienen influencia clara en ambos factores; sin embargo, sí la tienen en el espesor, como se observa en la figura 8.

Se observa que los espesores de las películas oscilan entre 35 y 80 nm. Temperaturas mayores propician en general espesores mayores (Q3); sin embargo, fue posible superar el espesor de los crecimientos de 90 °C con formulaciones de crecidas a 70 °C ajustando el pH a 11.68 (C).

Los experimentos de DRX muestran que las películas delgadas de ZnS presentan una estructura amorfa (figura 7). Otros autores han observado comportamientos estructurales similares (Saeed, 2015; Sarma, 2017).

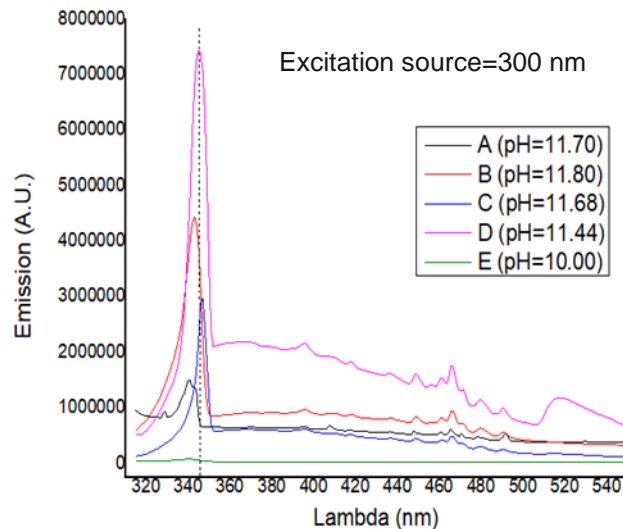


Figura 6. Espectros de emisión de las películas de ZnS crecidas a 70 °C. Fuente: elaboración propia.

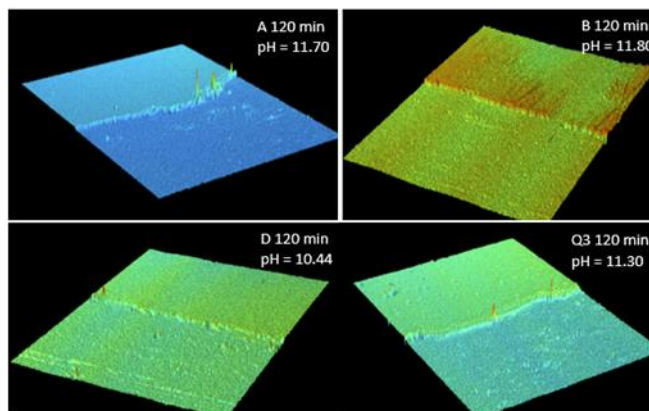


Figura 7. Perfilometría de las películas de ZnS, crecidas en distintas condiciones de pH y temperatura de depósito.

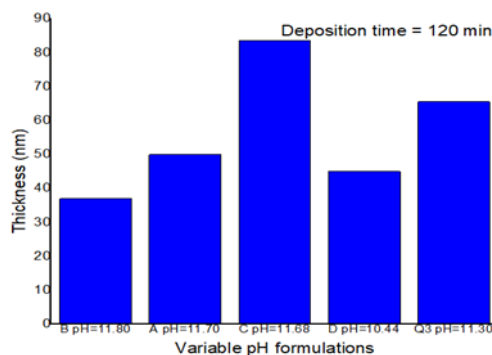


Figura 8. Espesores de las películas delgadas de ZnS, en relación con el pH y la temperatura de los crecimientos.

Los bajos espesores de las películas estudiadas podrían estar influyendo, al estar por debajo de los límites de detección del instrumento. Lo anterior se

puede aseverar al analizar las diferencias en los patrones de difracción de muestras de distintos espesores, que se muestran en la figura 9.

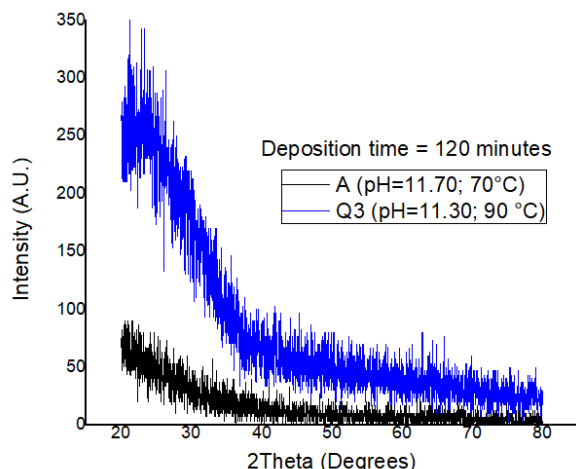


Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de películas de ZnS de diferentes condiciones de temperatura y pH. Fuente: elaboración propia.

Conclusiones

Se logró diseñar 7 formulaciones para el crecimiento de películas de ZnS de buena calidad, homogéneas, transparentes y fuertemente adheridas al sustrato. Se demostró que la temperatura y el tiempo de depósito influyen de manera directa en la calidad y el índice de crecimiento, en crecimientos de 70 y 90 ° C, y tiempos de 30 a 180 minutos.

Se comprueba que el pH influye de manera sensible en las propiedades ópticas de los recubrimientos, tales como los bordes de absorción y transmisión, la energía gap y las líneas de emisión. Los recubrimientos son altamente transparentes por encima 350 nm y muy opacos por debajo de este valor; por lo tanto, podrían usarse como filtros de radiación ultravioleta y como ventanas en celdas solares policristalinas. Los resultados de la caracterización óptica y el cálculo de energías gap muestran el potencial de nuestras formulaciones para producir materiales sintonizables.

Los resultados de la caracterización estructural indican ausencia de estructura cristalina, pero se cree

que no son concluyentes debido a los bajos espesores de las muestras analizadas.

Agradecimientos

Agradecemos al 7° Encuentro de Jóvenes Investigadores del Estado de Querétaro por incentivar la investigación en las instituciones de educación superior.

Al Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Querétaro, a través del Laboratorio de Materiales, por las facilidades otorgadas para el desarrollo de este proyecto.

Al CINVESTAV, unidad Querétaro, por el apoyo otorgado en la caracterización y el análisis de los materiales sintetizados.

Referencias

- Ahmad M. & Al-Diabat N.M. (2016). Effect of deposition temperature on structural and optical properties of chemically sprayed ZnS thin films. *Procedia Chemistry*, 485-491.
- Contreras Serrato A., Copado Padilla B., Ortuño López M., Barreiro Rodríguez G. & Sánchez J. (2018). Estudio de condiciones idóneas para síntesis química sostenible de materiales semiconductores con propiedades optoelectrónicas. Estudio de repetibilidad. *Revista NTHE*, 81-85.
- Hurtado Morales M.F. (2010). *Síntesis de películas delgadas por el método CBD y uso como capa buffer en celdas solares basadas en Cu(In,Ga)(S,Se)₂*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Karimi A., Sohrabid B. & Waezi M.R. (2018). Highly transparent, flexible and hydrophilic ZnS thin films prepared by a facile and environmentally friendly chemical bath deposition method. *Thin Solid Films*.
- Limei Zhou, Nan Tang, Suimei Wu, Xiaofei Hu & Yuzhi Xue. (2011). Influence of deposition time on ZnS thin films performance with chemical bath deposition. *Physics Procedia, 2011 International Conference on Physics Science and Technology (ICPST 2011)*, 354-359.
- Manuel A. & Triana A.F. (2015). Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de puntos cuánticos de CdSe

- cubiertos con 2 tipos de tioles. *Información Tecnológica*, 121-134.
- Ordaz Fernández E.A., Ortuño López M.B., Barreiro Rodríguez G., Castilla Rosell S., Yáñez Limón J.M. & Flores Farías R. (2018). Síntesis y caracterización de películas delgadas mediante una fórmula libre de trietanolamina por depósito en baño químico a temperatura ambiente. *NTHE*, 21-27.
- Hodes G. (10 de agosto de 2002). *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Boca Raton: CRC Press.
- Wei A., Liu J., Zhuang M. & Zhao Y. (2013). Preparation and characterization of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 1478-1484.
- Galicia L.R. (2014). *Tesis de doctorado del posgrado en Ingeniería Química de la Universidad de Guanajuato*, (julio de 2014), p. 76.
- Saeed Akhatar M., Saira Riaz & Shahzad Naseem (2015). Synthesis of ZnS nanoparticles by chemical bath deposition. *Materials Today Proceedings. International Conference on Solid State Physics 2013*, 5691-5694.
- Sarma M., Kalita J. & Wary G. (2017). Chemically deposited ZnS thin films as potential X-ray radiation sensor. *Materials Science in Semiconductor*, 131-136.