

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZnS PARA LA FABRICACIÓN DE CELDAS  
SOLARES TIPO PELÍCULA DELGADA

JOHAN ANDRÉS VARGAS RUEDA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2017

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZnS PARA LA FABRICACIÓN DE CELDAS  
SOLARES TIPO PELÍCULA DELGADA

JOHAN ANDRÉS VARGAS RUEDA

Trabajo de grado modalidad proyecto de investigación para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico

Directora:

VERÓNICA GARCÍA ROJAS

Doctora en Ciencias Químicas

Co-directora:

MÓNICA ANDREA BOTERO LONDOÑO

Doctora en Ciencias Físicas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2017

## AGRADECIMIENTOS

En primera instancia, agradezco a la persona que ha hecho posible una vez más la culminación de mi proceso de formación académica, por su amor incondicional y apoyo en cada paso que he dado en mi vida: Gracias amada madre.

De igual modo, a la profesora Verónica García Rojas y Mónica A. Botero Londoño por permitirme desarrollar esta investigación bajo su dirección y codirección, respectivamente. Su apoyo, compromiso, dedicación, asesoría académica, llamadas de atención y sobre todo su infinita paciencia fueron determinantes en la ejecución y conclusión del proyecto. Expreso nuevamente mi agradecimiento por medio de la siguiente frase: *“Uno recuerda con aprecio a sus maestros brillantes, pero con gratitud a aquellos que tocaron nuestros sentimientos”* de Carl G. Jung.

Igualmente, a la Universidad Industrial de Santander por su misión institucional en la formación de profesionales integrales. Al laboratorio de rayos X, microscopía, polímeros e instrumental por su colaboración en la medición de las muestras obtenidas en el marco de este proyecto. Asimismo, a la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, por su prestación de servicios en el laboratorio de microscopía.

Debo expresar también mis agradecimientos a las personas que me acompañaron y contribuyeron durante mi proceso de formación e investigación: Vanesa Navas, Jerffersson Rodríguez, Zulma Moreno y David L. Cañas. De igual manera, quiero mencionar a mis amigos, Carolina López, Elkin F. Martínez y Juan P. García a los cuales estimo por su apoyo e incondicionalidad.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	13
1. ANTECEDENTES	14
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVO GENERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
3.1. SÍNTESIS DE LOS POLVOS	22
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS	22
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)	22
3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	22
3.2.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	23
3.3. CONFORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	23
3.3.1. Efecto de la atmósfera de reacción en la obtención de recubrimientos de ZnS	23
3.3.2. Influencia del tiempo de tratamiento térmico en atmósfera inerte	
3.3.3. Efecto del agente complejante en los recubrimientos de ZnS bajo atmósfera de nitrógeno gaseoso y azufre elemental	19
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	24
3.4.1. Difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD)	24
3.4.2. Microscopía electrónica de barrido/ Espectroscopia dispersiva de rayos X (SEM/EDS)	24
3.4.3. Espectroscopia UV-Vis	25

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLVOS CALCINADOS EN ATMÓSFERA OXIDANTE	26
4.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS GELES	30
4.2.1. Análisis termogravimétrico	31
4.2.2. Calorimetría diferencial de barrido	32
4.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS	33
4.3.1. Efecto de la atmósfera de reacción en la obtención de recubrimientos de ZnS	33
4.3.2. Influencia del tiempo de tratamiento térmico en atmósfera inerte	34
4.3.3. Efecto del agente complejante en los recubrimientos de ZnS bajo atmósfera de nitrógeno gaseoso y azufre elemental	35
4.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ELEMENTAL DE LOS RECUBRIMIENTOS	36
4.5. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	39
5. CONCLUSIONES	43
6. RECOMENDACIONES	45
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA	51
ANEXO	53

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Parámetros de síntesis valorados utilizando como precursor el ZnSO <sub>4</sub> y ZnCl <sub>2</sub>	26
<b>Tabla 2.</b> Análisis elemental del recubrimiento ZS9-1S	39
<b>Tabla 3.</b> Análisis elemental del recubrimiento ZS12-1S	39
<b>Tabla 4.</b> Cálculo del band gap de energía (E <sub>g</sub> ) y espesor ( <i>d</i> ) de los recubrimientos de ZnS	42

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Sección transversal de una celda solar de película delgada mostrando la estructura del concepto capa absorbente-ventana óptica	15
<b>Figura 2.</b> Polimorfos del ZnS: a) blenda y b) wurtzita	16
<b>Figura 3.</b> Difractograma de las muestras: a) ZS1, b) ZS2, c) ZS3, d) ZS4, e) ZS5 y f) ZS6	28
<b>Figura 4.</b> Difractograma de las muestras: a) ZS7, b) ZS8, c) ZS9, d) ZS10, e) ZS11 y f) ZS12	29
<b>Figura 5.</b> Termograma de las muestras: ZS10, ZS11 y ZS12	31
<b>Figura 6.</b> Curva DSC de las muestras: a) ZS10, b) ZS11 y c) ZS12	32
<b>Figura 7.</b> Difractograma de las películas de ZnO después del tratamiento de sulfuración	34
<b>Figura 8.</b> Difractograma de las muestras ZS12-18H, ZS12-24H, sustrato-cuarzo, ZS12-1S y ZS9-1S	36
<b>Figura 9.</b> Micrografías SEM y espectros EDS de las muestras a) ZS12-18H y b) ZS12-24H	37
<b>Figura 10.</b> Micrografías SEM de las muestras: a) ZS9-1S y b) ZS12-1S	38
<b>Figura 11.</b> Espectros de transmitancia de las películas delgadas de ZnS: a) ZS9-1S y b) ZS12-1S	40
<b>Figura 12.</b> Curva: a) $\alpha$ vs. $\lambda$ y b) $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para la muestra ZS9-1S	41
<b>Figura 13.</b> Curva: a) $\alpha$ vs. $\lambda$ y b) $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para la muestra ZS12-1S	42

## LISTA DE ANEXOS

**Pág.**

**Anexo A.** Espectros EDS de las películas obtenidas a partir del efecto del agente complejante en los recubrimientos de ZnS bajo atmósfera de nitrógeno gaseoso y azufre elemental

50

## RESUMEN

**TITULO:** Síntesis y caracterización de ZnS para la fabricación de celdas solares tipo película delgada \*

**AUTOR:** Vargas Rueda, Johan Andrés \*\*

**PALABRAS CLAVES:** ZnS, ZnO, recubrimiento, sol-gel, spin-coating

**DESCRIPCIÓN:** El desarrollo de materiales emergentes con propiedades adecuadas para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, ha sido uno de los principales objetivos en el avance tecnológico frente a las fuentes convencionales de energía. En ese sentido, el uso de materiales abundantes en la naturaleza, de bajo impacto ambiental y menor costo, en comparación con los empleados actualmente en dispositivos optoelectrónicos, han conducido a un renovado interés por el sulfuro de zinc. En este marco, el presente trabajo se enfocó en la síntesis de ZnS mediante el método sol-gel y la evaluación del efecto de algunos precursores de zinc, azufre y agentes complejantes, y del tratamiento térmico sobre la obtención del sulfuro de zinc. Los sólidos obtenidos, tratados en atmósfera oxidante, fueron caracterizados mediante XRD, TGA y DSC, lo cual permitió establecer el protocolo de reacción más adecuado para la preparación del ZnO y ZnS. Los resultados de XRD de estos sólidos, evidenciaron la formación de una mezcla de compuestos, siendo la fase mayoritaria para todas las muestras el ZnO. Así mismo, se identificó la formación del ZnS e impurezas en algunas de las muestras. Sobre la base de dicho estudio, se lograron preparar recubrimientos de ZnS sobre sustratos de vidrio-cuarzo, mediante la técnica de spin-coating y a través de un tratamiento térmico basado en nitrógeno gaseoso y azufre elemental. La caracterización estructural y fisicoquímica de propiedades tales como pureza, cristalinidad, morfología, composición química, estabilidad térmica y band gap, se realizó empleando las herramientas analíticas XRD, SEM/EDS, TGA-DSC y espectroscopia UV-Vis. Finalmente, las técnicas empleadas en la caracterización de los recubrimientos confirmaron la obtención del ZnS.

---

\* Proyecto de investigación.

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directora Ph.D. Verónica García Rojas. Codirectora Ph.D. Mónica A. Botero Londoño.

## ABSTRACT

**TITLE:** Synthesis and characterization for ZnS for thin film solar cell\*

**AUTHOR:** Vargas Rueda, Johan Andrés \*\*

**KEY WORDS:** ZnS, ZnO, coating, sol-gel, spin-coating

**DESCRIPTION:** The development of emerging materials with suitable properties for the fabrication of photovoltaic devices has been one of the main objectives in the technological advance compared to conventional sources of energy. In this sense, the use of abundant materials in the nature, of low environmental impact, and lower cost, compared with the currently employed in optoelectronic devices, have led to a renewed interest in zinc sulfide. In this framework, this investigation was focused on the synthesis of ZnS by the sol-gel method and the evaluation of the effect of some precursors of zinc, sulfur, and complexing agents, and of the thermal treatment on the obtaining of the zinc sulfide. The obtained solids, treated in an oxidizing atmosphere, were characterized by XRD, TGA and DSC, which allowed to establish the most suitable reaction protocol for the preparation of ZnO and ZnS. The results of XRD of these solids, evidenced the formation of a mixture of compounds, being the majority phase for all the samples the ZnO. Likewise, the formation of ZnS and impurities in some of the samples was identified. On the basis of this study, it was possible to prepare ZnS coatings on quartz glass substrates, by the spin-coating technique and through a thermal treatment based on gaseous nitrogen and elemental sulfur. The structural and physicochemical characterization of properties such as purity, crystallinity, morphology, chemical composition, thermal stability, and band gap, it has been performed employing the analytical tools XRD, SEM / EDS, TGA-DSC and UV-Vis spectroscopy. Finally, the techniques used to characterize the coatings confirmed the obtaining of the ZnS.

---

\* Investigation project.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Advisors: Ph.D. Verónica García Rojas and Ph.D. Monica A. Botero Londoño.

## INTRODUCCIÓN

El objetivo principal en el avance tecnológico de las celdas solares, es reducir el precio de fabricación de los dispositivos, desarrollar nuevos materiales con bajo nivel de toxicidad, que sean abundantes y presenten las propiedades ópticas y eléctricas necesarias para la obtención de celdas solares de alto rendimiento; lo cual les permita ser competitivas frente a las fuentes convencionales.

Los sistemas fotovoltaicos se han desarrollado mediante la aplicación de tres tecnologías diferentes: las denominadas de primera generación basadas en silicio mono- y poli-cristalino, las de segunda generación o de película delgada y las de tercera generación [1]. El mayor nivel de aplicación, respecto a los módulos fotovoltaicos de primera generación, se ha alcanzado con el silicio mono-cristalino, el cual ha permitido fabricar celdas solares con eficiencias del 25,6% [13]. Sin embargo, una limitante de estas celdas es el alto costo de fabricación de módulos de Si [21].

Respecto a las tecnologías de celda solar de película delgada, se han logrado grandes avances en la fabricación de dispositivos de bajo costo y alta estabilidad, logrando eficiencias de conversión cercanas al 21%. El impulso de celdas solares de película delgada con estructura  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2/\text{CdS}$  y  $\text{CdTe}/\text{CdS}$  es relevante, debido a sus considerables eficiencias. No obstante, estos sistemas tienen como limitante el uso de materiales tóxicos basados en elementos como el cadmio y selenio, entre otros. Por razones ambientales, muchos centros de investigación en el mundo están haciendo esfuerzos para encontrar nuevos materiales que sustituyan el CdS empleado como capa buffer, sin deteriorar significativamente la eficiencia del dispositivo fotovoltaico. Entre los materiales de renovado interés se encuentra el ZnS, puesto que ha demostrado tener propiedades ópticas y estructurales similares al CdS, convirtiéndolo en un potencial candidato para uso como capa buffer en la fabricación de estos módulos fotovoltaicos [6].

## 1. ANTECEDENTES

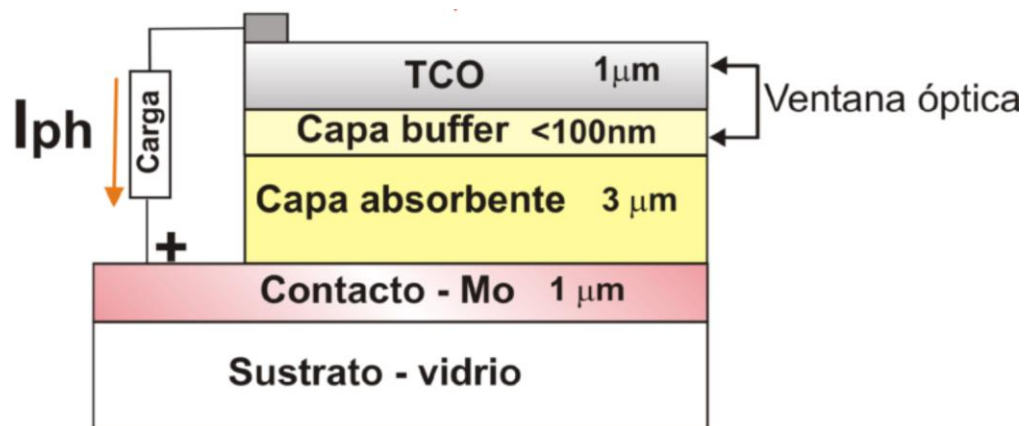
Una celda solar es un dispositivo fotovoltaico que convierte la energía solar en energía eléctrica [9], mediante un fenómeno físico denominado efecto fotovoltaico. Actualmente, los módulos fotovoltaicos comerciales pueden ser divididos en tres categorías: tecnología de silicio mono y policristalino -también conocida como de primera generación-, de películas delgadas o de segunda generación- y tecnología de tercera generación [1].

Las celdas solares de película delgada están conformadas por capas de diferentes semiconductores, cuyos espesores varían entre 20 nm y 5  $\mu\text{m}$ . En la Fig. 1 se presenta el esquema básico de una celda solar de segunda generación. Estas celdas se fabrican de manera estratificada y están constituidas por dos contactos eléctricos, la capa absorbente y la ventana óptica que a su vez está conformada por la capa buffer y un óxido conductor transparente (TCO, Transparent Conducting Oxide). La ventana óptica está conformada por la capa buffer y la capa TCO, y su función principal es facilitar que la mayor cantidad de radiación solar llegue hasta la capa absorbente; además de establecer el campo eléctrico en la zona de carga espacial que da lugar a la diferencia de potencial entre los contactos del dispositivo. La capa buffer cumple la función específica de acople mecánico entre la capa absorbente y la capa TCO. Asimismo, como la capa buffer tiene en general un alto coeficiente de absorción, esta debe ser ultra delgada (menor a 100 nm de espesor) para lograr que un alto porcentaje de radiación llegue a la capa absorbente, mientras que la capa TCO actúa como contacto eléctrico superior transparente [16,17,21,22].

De acuerdo al trabajo de Hernández, se ha investigado diversos materiales opcionales para su aplicación como capa buffer, incluyendo  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y  $\text{ZnInSe}$ . No obstante, las eficiencias de conversión de los dispositivos fabricados con algunos de estos materiales, no son tan altas como las deseadas [14]. Las capas buffer basadas en In y Zn son

promisorias en la fabricación de celdas solares tipo película delgada, ya que además de no ser tóxicos, presentan propiedades ópticas y estructurales similares al CdS.

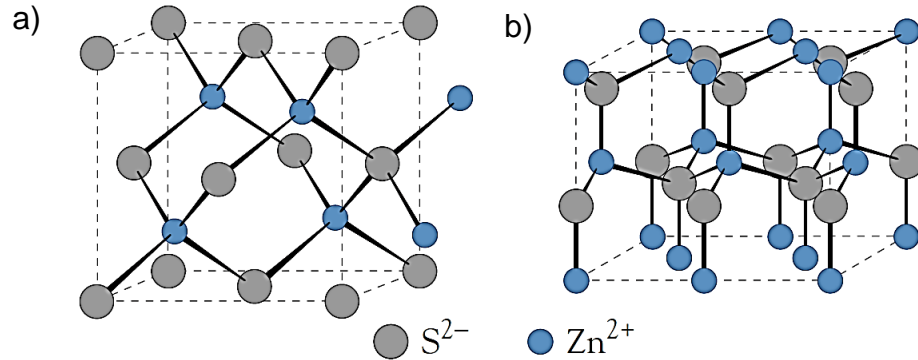
**Figura 1.** Sección transversal de una celda solar de película delgada mostrando la estructura del concepto capa absorbente-ventana óptica [16].



El sulfuro de zinc (ZnS) es un semiconductor II-VI con un valor de band gap directo de  $3,7\ \text{eV}$  a temperatura ambiente [18], conductividad tipo-n, alto índice de refracción, alta constante dieléctrica y elevada transmitancia en el intervalo visible del espectro [28]. En la Fig. 2 se presentan los polimorfos del ZnS: en forma cúbica (fase blenda) y en forma hexagonal (fase wurtzita).

Algunas de las técnicas utilizadas para preparar películas de ZnS, involucran métodos físicos o químicos, tales como: spray pirólisis [3], deposición por láser pulsado [35], deposición en baño químico [24], evaporación por calentamiento mediante haz de electrones [24], deposición química de vapor [25] y sol-gel [32], entre otras.

**Figura 2.** Polimorfos del ZnS: a) blenda y b) wurtzita [26].



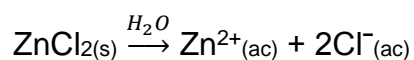
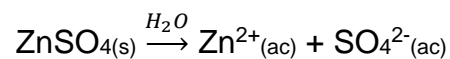
El proceso “sol-gel” es un método químico comúnmente empleado en la preparación de materiales inorgánicos, gracias a las bondades que exhibe en términos del control de la composición, la morfología, la porosidad y las bajas temperaturas involucradas durante la síntesis. Stanic et al. sintetizaron polvos de ZnS, confirmando por XRD la pureza de la fase blenda [30]. Ian Bu estudió el efecto de la temperatura de sinterización e influencia del precursor en las películas de ZnS (O,OH) por medio de la técnica spin-coating. Los recubrimientos fueron sinterizados en una placa de calentamiento durante 1h. Los análisis XRD evidenciaron la obtención de la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO en una relación molar Zn:S igual a [1:1] y [2:1]. El exceso del precursor de S en una relación [1:2] favoreció la formación de las fases ZnS y ZnO. Asimismo, el análisis estructural reveló un aumento en la cristalinidad de las películas sinterizadas a temperaturas por encima de los 500 °C [7]. Por otra parte, Akhtar et al. estudiaron el efecto de pH (1, 3, 5 y 7) en la síntesis de películas de ZnS mediante el método de spin-coating [2]. Cuyos resultados sugieren un aumento en el band gap con el incremento del pH de los soles precursores [2]. A su vez, Goktas et al. sintetizaron películas delgadas de ZnS por la técnica dip-coating, encontrando que la cristalinidad, morfología y las propiedades ópticas de los recubrimientos son dependientes del número de ciclos de inmersión y están determinadas por la temperatura del tratamiento térmico. La

preparación óptima que reportan varía entre 10 y 20 ciclos de deposición (20 cm/min) a una temperatura mayor a 500 °C bajo atmósfera de argón por 3 horas [11].

## **RUTA GENERAL DE REACCIÓN DE LOS PRECURSORES DE ZINC, AZUFRE Y AGENTES COMPLEJANTES**

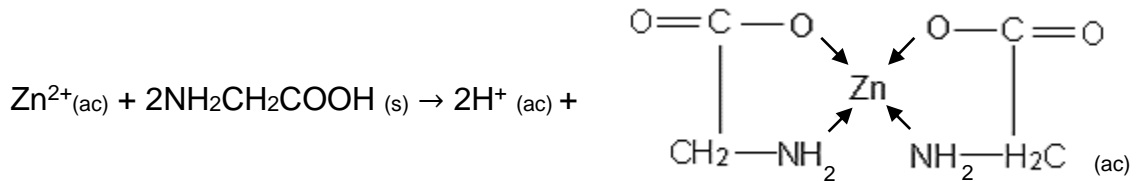
Es reconocido que el efecto de los precursores sobre el control de la composición y textura del material final, está relacionado con la química de los reactivos en disolución, así como con las cinéticas de nucleación y crecimiento de las partículas durante la síntesis del mismo [8]. A continuación, se relacionan algunas de las etapas de reacción descritas en la literatura, que deben ser consideradas en la obtención del ZnS, a partir de las fuentes de zinc, azufre y agentes complejantes, utilizados en este trabajo.

Primero, la solubilización de los precursores metálicos, cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) y sulfato de zinc heptahidratado ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), puede ser descrita mediante la disolución del sólido en agua de acuerdo a las siguientes reacciones [19,20]:

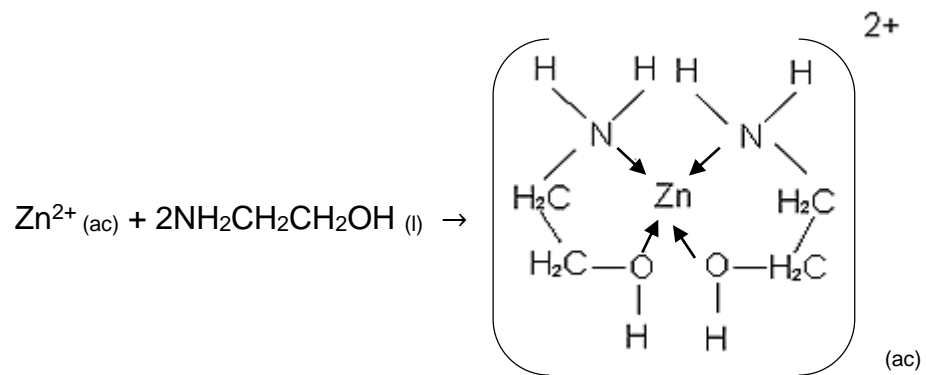


La solvatación del catión metálico por las moléculas de agua, estabiliza los iones en disolución y evita que los cationes se combinen con los aniones. Así como la formación de complejos con compuestos orgánicos, permite la estabilización de las especies iónicas, ya que un pequeño número de moléculas o iones denominados

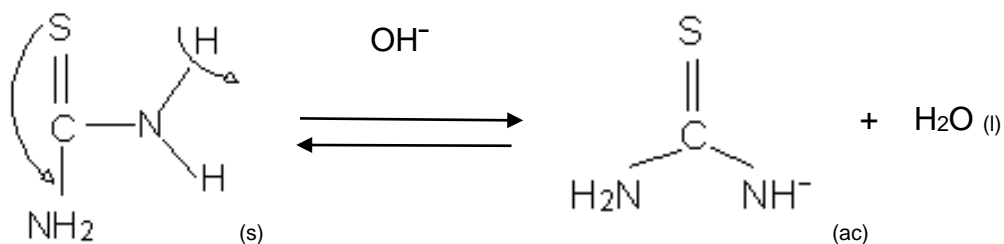
ligandos, rodean al ion o átomo metálico central [27]. Las especies que se forman como resultado de la coordinación pueden ser positivas, neutras o negativas. Skoog et al. ejemplificaron el caso de la glicina, en donde el complejo formado con el ion  $Zn^{2+}$  es neutro [29]:



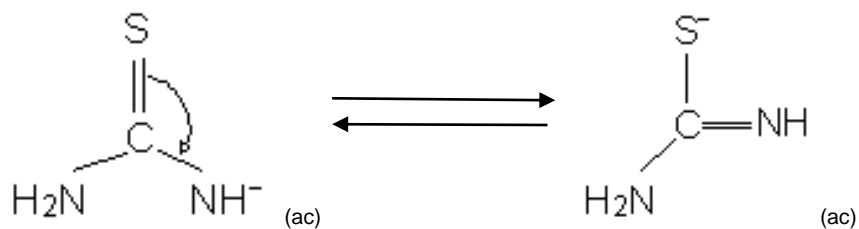
Mientras Gómez et al. [12], en la fabricación de películas delgadas por el método sol-gel, proponen que a partir de la etanolamina se da la formación de un complejo conforme a la siguiente reacción:



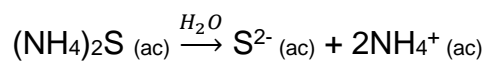
Por otro lado, los precursores de azufre tales como la tiourea, pierden un protón en medio básico, para formar agua y la especie química [12]:



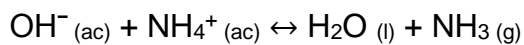
A partir del ion  $\text{NH}^-$ , ocurre la resonancia del doble enlace (de  $\text{C}=\text{S}$  a  $\text{C}=\text{N}$ ) localizando la carga negativa en el ion sulfuro ( $\text{S}^-$ ) [12]:



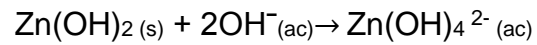
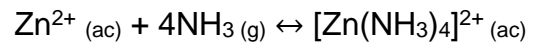
En el caso del sulfuro de amonio, se propone la disociación en agua de acuerdo a la siguiente reacción [10]:



Entretanto, el amonio en presencia del ion hidróxido se convierte en amoniaco [19]:



Adicionalmente, el sulfuro de amonio empleado como fuente de azufre, previene la formación y precipitación del hidróxido de zinc, favoreciendo la formación de compuestos coordinados tales como [25]:



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de ZnS depositadas por spin-coating sobre sustratos de vidrio-cuarzo, para ser empleadas como capa buffer en celdas solares tipo película delgada.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar películas delgadas de ZnS por medio de síntesis húmeda, depositadas por spin-coating sobre sustratos de vidrio cuarzo.
- Caracterizar estructural y fisicoquímicamente propiedades como la pureza, cristalinidad, morfología, composición química, estabilidad térmica y band gap, mediante XRD, SEM/EDS, TGA y espectroscopia UV-Vis.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1. SÍNTESIS DE LOS POLVOS

El protocolo de síntesis mediante el método sol-gel consistió en la solubilización de los precursores de zinc 0,8 M ( $ZnSO_4$  y  $ZnCl_2$ ) en 20 mL de agua desionizada bajo agitación magnética a temperatura ambiente. Luego, se agregó el agente complejante glicina (Gly) o etanolamina (ETA) en una relación molar zinc:agente complejante igual a 1:3. Una vez adicionados los ligandos orgánicos, se incorporó el precursor de azufre, tiourea (T) y/o sulfuro de amonio (NS), en una relación molar 1:2 respecto a la fuente de zinc. Un pH constante de 7 durante la reacción se garantizó mediante la adición de soluciones de  $NH_3$  o  $HNO_3$  (20%), según la composición de las muestras. Así mismo, las soluciones permanecieron a una temperatura constante de 70 °C bajo agitación magnética a 200 rpm durante 1h, hasta alcanzar la formación del sol. En último lugar, los soles fueron envejecidos a temperatura ambiente hasta obtener un gel homogéneo y posteriormente, dichos geles fueron tratados en atmósfera oxidante a 250 °C (2 °C/min, 2h) y 500 °C (2 °C/min, 2h).

#### 3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

**3.2.1. Difracción de rayos X (XRD).** La identificación de las fases cristalinas se realizó por XRD empleando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con rango de medición 5-70° 2theta y radiación  $CuK\alpha_1$ . El software utilizado para la caracterización de las fases cristalinas fue el Search-match.

**3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).** Se utilizó un equipo Instrument Discovery TGA con una precisión de  $\pm 0,001$  mg bajo las siguientes condiciones:

flujo de N<sub>2</sub> 50 mL/min y rampa de calentamiento de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 900 °C, seguida de una isoterma de 30 min.

**3.2.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** Se empleó un calorímetro diferencial de barrido marca Instrument Discovery DSC, con una precisión de ±0,001 mg utilizando las siguientes condiciones: flujo de N<sub>2</sub> 50 mL/min y rampa de calentamiento de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 550 °C.

### **3.3. CONFORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS**

Para la obtención de los recubrimientos se realizó un procedimiento similar al descrito en la sección 4.1. Previo a la deposición, se realizó la limpieza de los sustratos de vidrio-cuarzo por inmersión en una mezcla sulfocrómica (solución 30% v/v de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 10% p/v de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) durante 24h. Posteriormente, los sustratos se limpiaron con agua, etanol y acetona, en un baño ultrasónico y se dejaron secar a temperatura ambiente. Luego de este proceso, se procedió a depositar el sol mediante la técnica spin-coating, empleando un equipo Laurell WS-650Sz-6NPP-LITE bajo atmósfera de nitrógeno. El número de espín corresponde a una velocidad de rotación de 3000 rpm durante 10 segundos.

**3.3.1. Efecto de la atmósfera de reacción en la obtención de recubrimientos de ZnS.** La deposición de las películas se realizó a 5 espines y se calcinó en atmósfera oxidante (aire) a una temperatura de 500 °C por 2h (2 °C/min). Seguidamente, las muestras se trataron en un horno horizontal, a una temperatura de 500 °C durante 4h (2 °C/min), bajo un flujo constante de nitrógeno gaseoso (50 mL/min) y la adición de azufre elemental.

**3.3.2. Influencia del tiempo de tratamiento térmico en atmósfera inerte.** El tratamiento sobre los recubrimientos conformados a 3 espines se realizó en un horno horizontal a una temperatura de 500 °C (2 °C/min) bajo un flujo constante de nitrógeno (50 mL/min).

**3.3.3. Efecto del agente complejante en los recubrimientos de ZnS bajo atmósfera de nitrógeno gaseoso y azufre elemental.** La elaboración de los recubrimientos se realizó a 1 spin, empleando los soles preparados a partir de los agentes complejantes etanolamina y glicina. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno horizontal, a una temperatura de 500 °C durante 24h (2°C/min), bajo un flujo constante de nitrógeno gaseoso (50 mL/min) y la adición de azufre elemental.

#### **3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS**

**3.4.1. Difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD).** La identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras tipo película se realizó mediante la técnica GIXRD, utilizando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con rango de medición 5-70° 2theta y radiación  $\text{CuK}\alpha_1$ .

**3.4.2. Microscopia electrónica de barrido/ Espectroscopia dispersiva de rayos X (SEM/EDS).** Para el análisis morfológico se utilizó el microscopio electrónico de barrido marca QUANTA 650 FEG de la UIS y el microscopio electrónico de barrido marca VEGA3 TESCAN de la UNAL, con las siguientes condiciones: voltaje 8 a 10 kV y presión de vacío  $6 \times 10^{-4}$  - 4000 Pa, bajo el modo de análisis de detección de electrones secundarios (SE), retrodispersados difractados (BSED) y espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS).

**3.4.3. Espectroscopia UV-Vis.** Los espectros de transmitancia se obtuvieron empleando un espectrofotómetro UV-Vis 2401PC, en el intervalo de longitudes de onda de 300 y 800 nm, ancho de rejilla igual a 5 y velocidad media de exploración.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLVOS CALCINADOS EN ATMÓSFERA OXIDANTE

En la Tabla 1 se presentan los parámetros de síntesis evaluados en esta investigación, así como el pH inicial y los compuestos obtenidos (caracterización XRD).

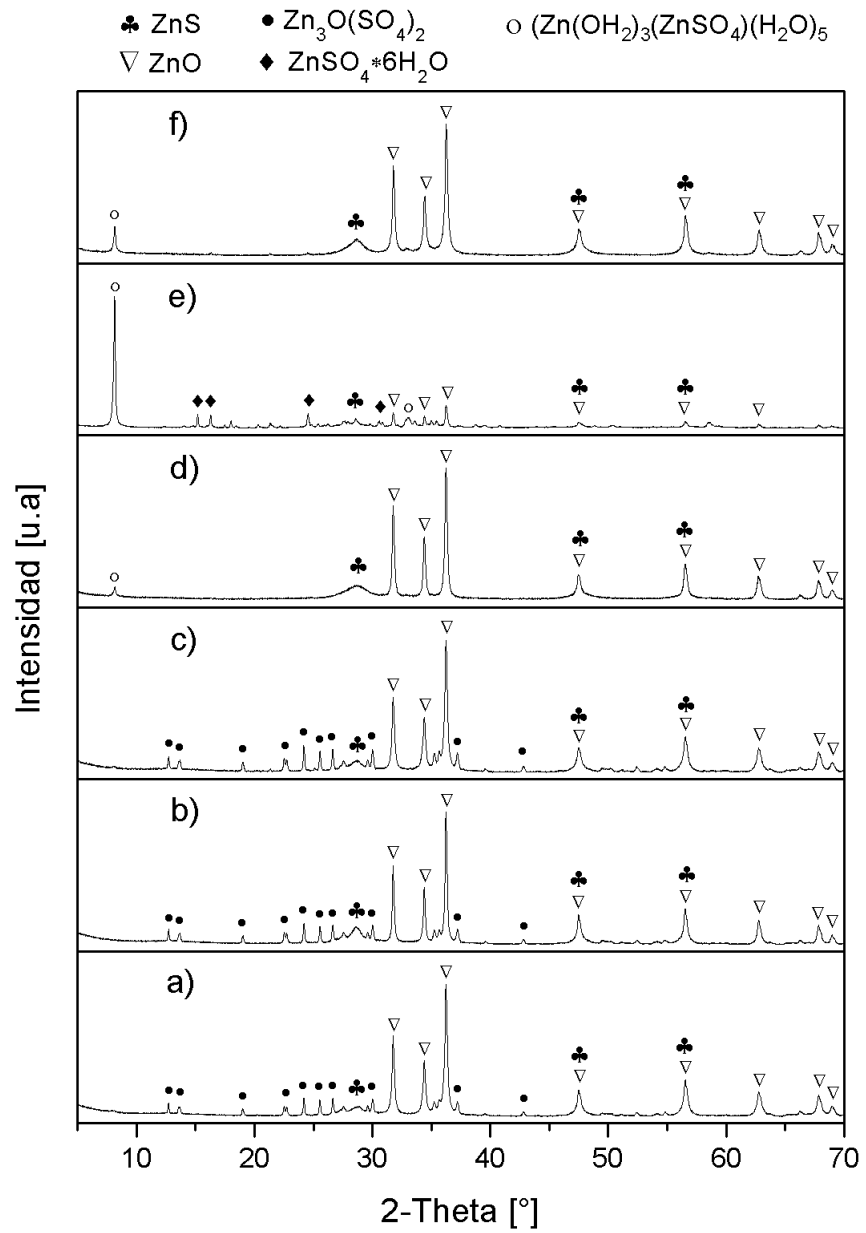
**Tabla 1.** Parámetros de síntesis valorados utilizando como precursor el  $\text{ZnSO}_4$  y  $\text{ZnCl}_2$  junto a los compuestos obtenidos caracterizados mediante DRX.

Muestra	Fuente de zinc	Agente complejante	Fuente de azufre	pH	Compuestos obtenidos
ZS1	$\text{ZnSO}_4$	Gly	T	5	$\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ , ZnO y ZnS
ZS2	$\text{ZnSO}_4$	Gly	NS	5	$\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ , ZnO y ZnS
ZS3	$\text{ZnSO}_4$	Gly	T+NS	5	$\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_4$ , ZnO y ZnS
ZS4	$\text{ZnSO}_4$	ETA	T	10	$(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4) (\text{H}_2\text{O})_5$ , ZnO y ZnS
ZS5	$\text{ZnSO}_4$	ETA	NS	11	$(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4) (\text{H}_2\text{O})_5$ , $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ZnO y ZnS
ZS6	$\text{ZnSO}_4$	ETA	T+NS	10	$(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4) (\text{H}_2\text{O})_5$ , ZnO y ZnS
ZS7	$\text{ZnCl}_2$	Gly	T	4	ZnO y ZnS
ZS8	$\text{ZnCl}_2$	Gly	NS	4	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ZnO y ZnS
ZS9	$\text{ZnCl}_2$	Gly	T+NS	4	ZnO y ZnS
ZS10	$\text{ZnCl}_2$	ETA	T	10	ZnO
ZS11	$\text{ZnCl}_2$	ETA	NS	11	ZnO
ZS12	$\text{ZnCl}_2$	ETA	T+NS	10	ZnO

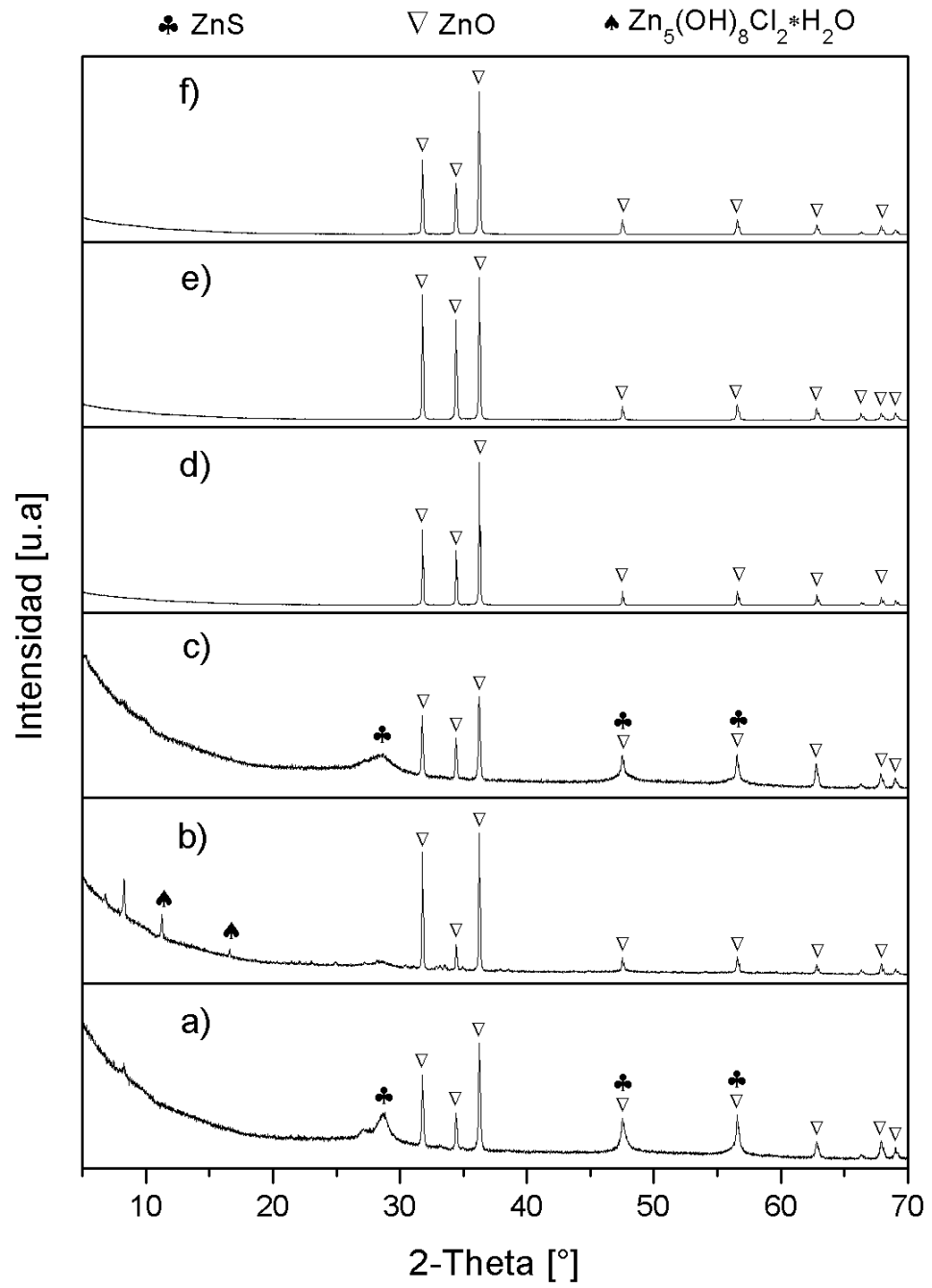
Los difractogramas mostrados en las Fig. 3,4, evidencian la obtención de una mezcla de compuestos, siendo la fase mayoritaria para todas las muestras el ZnO (PDF 89-7102). Así mismo, se identificó la formación del ZnS e impurezas en algunas de las muestras. Específicamente, las denominaciones ZS1, ZS2, ZS3, ZS4, ZS5 y ZS6, preparadas a partir del precursor sulfato de zinc heptahidratado, favorecieron la formación de compuestos tales como  $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$  (PDF 16-821),  $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4) (\text{H}_2\text{O})_5$  (PDF 78-246) y  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (PDF 78-246), incluidos en la Fig. 3. Con respecto a las síntesis que emplearon como fuente el cloruro de zinc se observa predominantemente el ZnO y para la muestra ZS8 (Fig. 4b), se identificó la formación de la simonkolleita de fórmula  $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}))$  (PDF 76-922). De igual manera, en los difractogramas de los polvos ZS7 y ZS8 (Fig. 4a,b) se aprecia la obtención de un compuesto a una posición aproximadamente  $2\theta$  igual a 8, el cual no fue posible identificar mediante el software Search-match. Mientras, en la muestra ZS9 (Fig. 4c) se identificaron las fases ZnS (PDF 89-2191) y ZnO (PDF 89-7102) y, finalmente, las muestras ZS10, ZS11 y ZS12 (Fig. 4d-f) presentaron como única fase el ZnO (PDF 70-2151). En este sentido se concluye que, el cloruro de zinc como precursor es idóneo en la obtención de las fases ZnS y/o ZnO, ya que con el sulfato se observó la formación de sales sulfatadas hidratadas, las cuales no son de interés en el presente estudio. Por ende, las muestras ZS9, ZS10 ZS11 y ZS12 son de especial interés en la síntesis del ZnS.

Un análisis comparativo de los difractogramas correspondientes a las muestras ZS9 y ZS12 presentado en la Fig. 4c,f, permitieron identificar los picos predominantes del ZnO y, de menor intensidad, las reflexiones características del ZnS. Además, comparativamente para el difractograma de la muestra ZS9, se percibe una menor intensidad y mayor amplitud de los picos propios de la fase ZnS-blenda, lo cual sugiere la presencia de cristales de tamaño pequeño y/o una baja cristalinidad del material. Por el contrario, la muestra ZS12 presentó como única fase el ZnO con alto grado de cristalinidad.

**Figura 3.** Difractograma de las muestras: a) ZS1, b) ZS2, c) ZS3, d) ZS4, e) ZS5 y f) ZS6.



**Figura 4.** Difractograma de las muestras: a) ZS7, b) ZS8, c) ZS9, d) ZS10, e) ZS11 y f) ZS12.



En ese sentido, es importante destacar el uso de la glicina como agente complejante, ya que incluso la calcinación del gel en atmósfera oxidante, permite la obtención de algo de ZnS. El uso de la etanolamina favorece la obtención del ZnO como única fase, pero le confiere al material un alto grado de cristalinidad. Las reacciones de complejación dependen fundamentalmente de la naturaleza del metal, los ligandos y el número de coordinación. Por lo tanto, se podría inferir que la glicina permite la obtención de complejos estables, a diferencia de la etanolamina, lo cual está relacionado con el grupo carboxilo de la estructura de la Gly. Todo esto sugiere que ambos compuestos orgánicos son potenciales agentes complejantes en la obtención del ZnS, mediante el tratamiento de los soles o geles en atmósfera de nitrógeno gaseoso y azufre elemental.

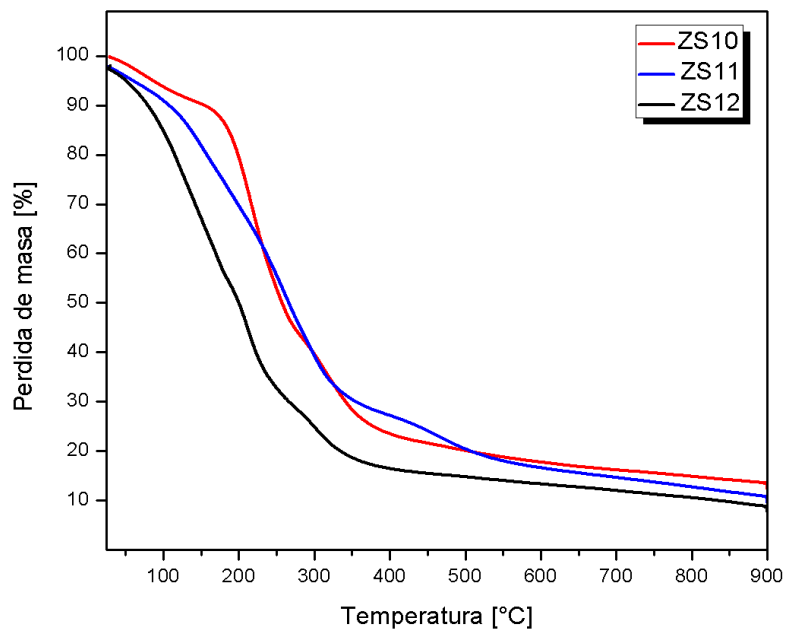
Finalmente, el estudio de la preparación de películas de ZnS que se presenta a continuación, se realizó empleando ambos compuestos, glicina y etanolamina, utilizando como precursor de azufre la mezcla de tiourea y sulfuro de amonio (ZS9 y ZS12).

#### **4.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS GELES**

El análisis térmico en atmósfera inerte, se realizó con el fin de estudiar todos los fenómenos relacionados con la descomposición del gel y la obtención del sólido. Según esto, las muestras ZS10, ZS11 y ZS12, fueron sometidas a análisis TGA y DSC para medir los cambios de masa en función de temperatura, así como los diferentes procesos, exotérmicos y endotérmicos, que dan a lugar. Con respecto a la muestra ZS9, se destaca que no fue sometida a estos análisis térmicos, debido a las características de auto-ignición de la glicina.

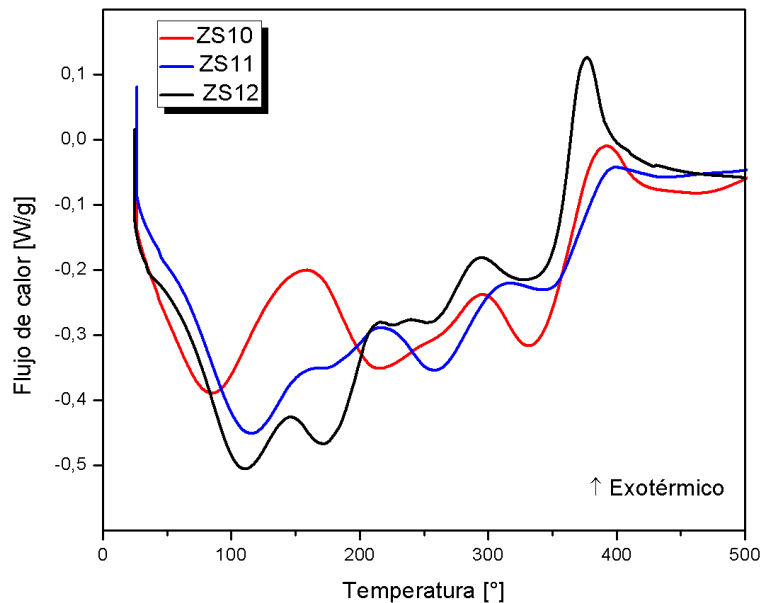
**4.2.1. Análisis termogravimétrico.** Los termogramas de las muestras ZS10, ZS11 y ZS12 son exhibidos en la Fig. 5. La temperatura a la cual se empiezan a registrar las pérdidas de masa, asociadas con la evaporación de solvente y la descomposición de la materia orgánica contenida en el gel, se encuentran en el rango de los 140-190 °C. La temperatura final relacionada con el punto donde ha terminado la descomposición, se aprecia alrededor de los 500-550 °C. Durante la degradación térmica de las muestras, se registraron pérdidas de masa mayores o iguales al 80%, por debajo de los 500 °C.

**Figura 5.** Termograma de las muestras ZS10, ZS11 y ZS12.



**4.2.2. Calorimetría diferencial de barrido.** En la Fig. 6 se ilustran los resultados DSC de las muestras ZS10, ZS11 y ZS12, de acuerdo a los fenómenos exotérmicos y endotérmicos que ocurren durante el análisis calorimétrico. Las curvas DSC de las muestras ZS10, ZS11 y ZS12 evidenciaron tres picos endotérmicos en un intervalo de temperatura de 80 y 350 °C; atribuidos a la deshidratación del gel y la volatilización de la etanolamina. Mientras el pico exotérmico observado alrededor de los 400 °C, probablemente corresponda a la transición de fase del estado amorfo al cristalino.

**Figura 6.** Curva DSC de las muestra ZS10, ZS11 y ZS12.



En último lugar, los análisis termogravimétrico y calorimétrico suministraron información acerca de la estabilidad del material, sugiriendo que por encima de 500 °C no se producen transformaciones adicionales. En consecuencia, el tratamiento térmico de los recubrimientos, bajo un flujo constante de nitrógeno gaseoso, se podría llevar a cabo a una temperatura de 500 °C, aproximadamente.

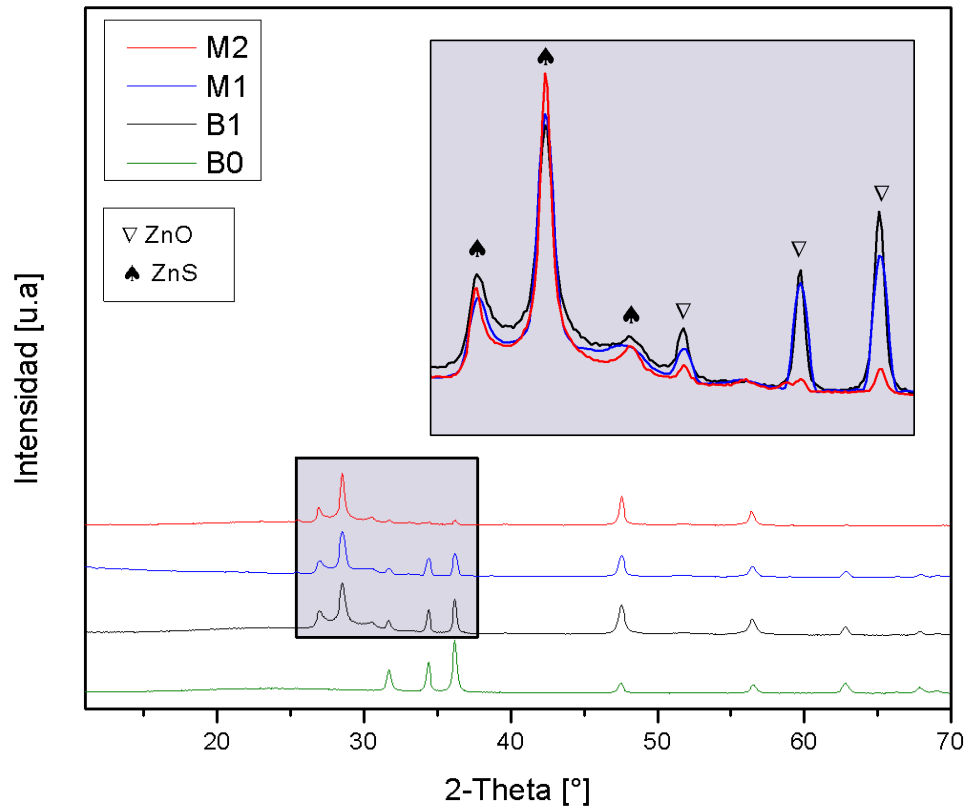
### 4.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS

**4.3.1. Efecto de la atmósfera de reacción en la obtención recubrimientos de ZnS.** En la Fig. 7 se muestran los difractogramas correspondientes a los recubrimientos del sistema ZS12 (a partir de cloruro de zinc, ETA y una mezcla de tiourea-sulfuro de amonio) calcinados en: aire (B0); aire y posteriormente N<sub>2</sub> (B1); aire, luego N<sub>2</sub> más 4 g de azufre elemental (M1); y por último aire, en seguida N<sub>2</sub> más 8 g de azufre elemental (M2).

A partir de los resultados de la Fig. 7, se considera que la muestra denominada B0 presentó como única fase el ZnO, entretanto las muestras B1, M1 y M2, exhibieron una mezcla de ZnO (PDF 89-7102) y ZnS tipo wurtzita (PDF 5-492). Se deduce entonces que para la muestra B1, el tratamiento en atmósfera inerte favoreció la incorporación de azufre en la estructura. Así mismo, el tratamiento en atmósfera inerte y azufrada (sulfuración), induce a la conversión de los recubrimientos de ZnO a ZnS. En el análisis comparativo de los difractogramas correspondiente a las muestras M1 y M2, la intensidad de la fase ZnO disminuyó en relación al aumento de la cantidad de azufre empleado en el tratamiento térmico. Respecto a la literatura, sobresale que R. Zhang et al. reportaron la preparación exitosa de recubrimientos de ZnS a partir de películas delgadas de ZnO mediante pulverización catódica, en presencia de H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, indicando que el producto principal de la sulfuración es la wurtzita [36].

En suma, el estudio del efecto de la atmósfera de reacción permitió determinar condiciones adecuadas para el tratamiento térmico y conformación de las películas de ZnS tipo wurtzita a través de: una calcinación en aire por 2 horas y un calentamiento bajo atmósfera de nitrógeno y azufre a 500 °C durante 4 horas.

**Figura 7.** Difractograma de las películas de ZnO después del tratamiento de sulfuración.



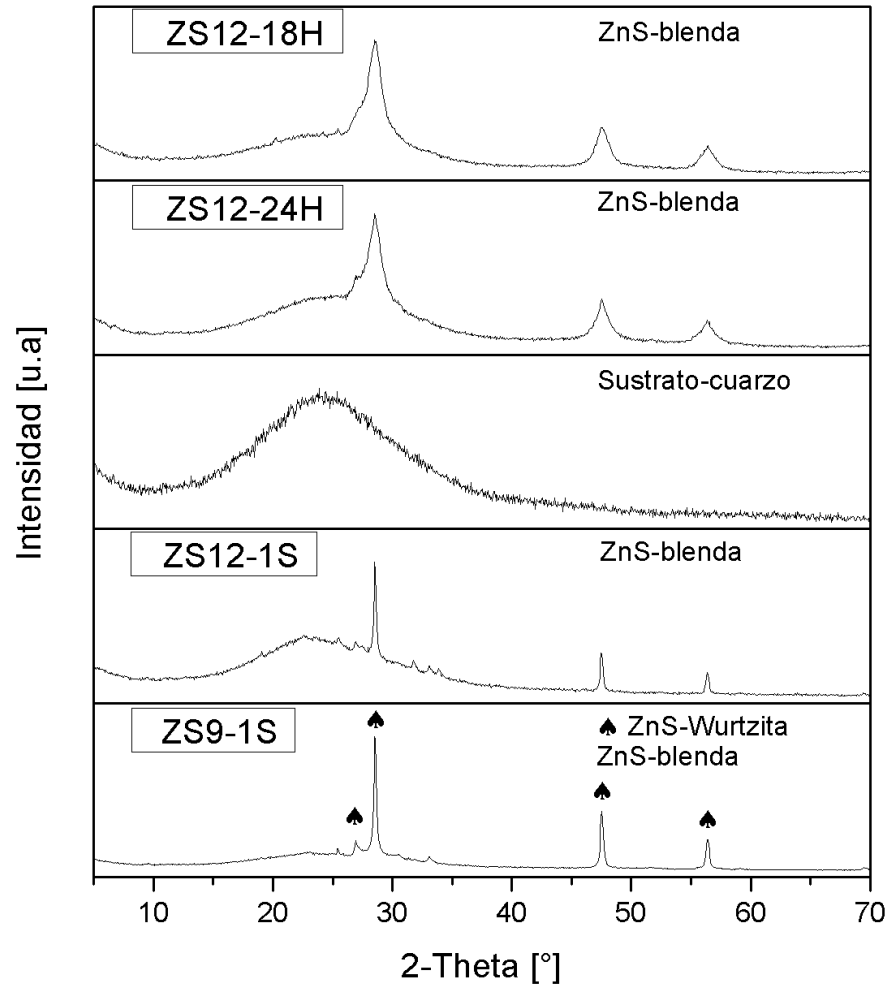
**4.3.2. Influencia del tiempo de tratamiento térmico en atmósfera inerte.** Para el estudio del efecto del tiempo de tratamiento térmico en atmósfera inerte, se empleó el recubrimiento ZS12. En la Fig. 8 se presentan los difractogramas correspondientes a los recubrimientos tratados en nitrógeno a 500 °C durante 18 (ZS12-18H) y 24 horas (ZS12-24H). Para estas muestras, se observó como única fase el ZnS tipo blanda (PDF 89-2191). No obstante, en cuanto al grado de cristalinidad, se apreció que los picos característicos del ZnS presentaron amplitudes importantes, lo cual sugiere que las muestras están constituidas de cristales pequeños y/o exteriorizan una baja cristalinidad. Además, el análisis

GIXRD del sustrato empleado en la deposición de las películas, se caracteriza por una banda amplia entre los 15-40 grados  $2\theta$ , debido a la amorficidad del vidrio-cuarzo (Fig. 8: Sustrato-cuarzo). Posiblemente, es por esto que los difractogramas de las películas en estudio presentaron esta banda del sustrato, reflejando la delgadez de las películas. Según lo cual, la conformación de películas a 3 espines y el posterior tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno gaseoso, permitirían la obtención de la fase ZnS tipo blenda, en un lapso mayor o igual a 18 horas.

**4.3.3. Efecto del agente complejante en los recubrimientos de ZnS bajo atmósfera de nitrógeno gaseoso y azufre elemental.** La fabricación de los recubrimientos se realizó con base a las muestras ZS9 y ZS12, en referencia al estudio inicial sobre la síntesis y caracterización de los polvos tratados en atmósfera oxidante; el efecto de la sulfuración de los recubrimientos calcinados en aire y la influencia del tiempo de tratamiento térmico en nitrógeno a 500 °C. Vale la pena mencionar que la síntesis de los recubrimientos se realizó a 1 spin y no 3 debido al efecto del espesor en la conformación de los recubrimientos por la técnica spin-coating. En la Fig. 8 se aprecia el difractograma de la muestra ZS9-1S, la cual exhibió los polimorfos blenda (PDF 65-9585) y wurtzita (PDF 5-492) del ZnS, mientras la muestra ZS12-1S (Fig. 8) presentó como única fase el ZnS-blenda (PDF 65-9585); ambas muestran un alto grado de cristalinidad.

De lo cual se concluye, que la mezcla de polimorfos de los recubrimientos de ZnS está relacionado con la naturaleza del agente complejante (Gly vs. ETA) y la atmósfera de reacción (Aire v.  $N_2$ ). En este aspecto, la síntesis que utilizó la Gly como ligando orgánico evidenció la formación de las fases blenda y wurtzita.

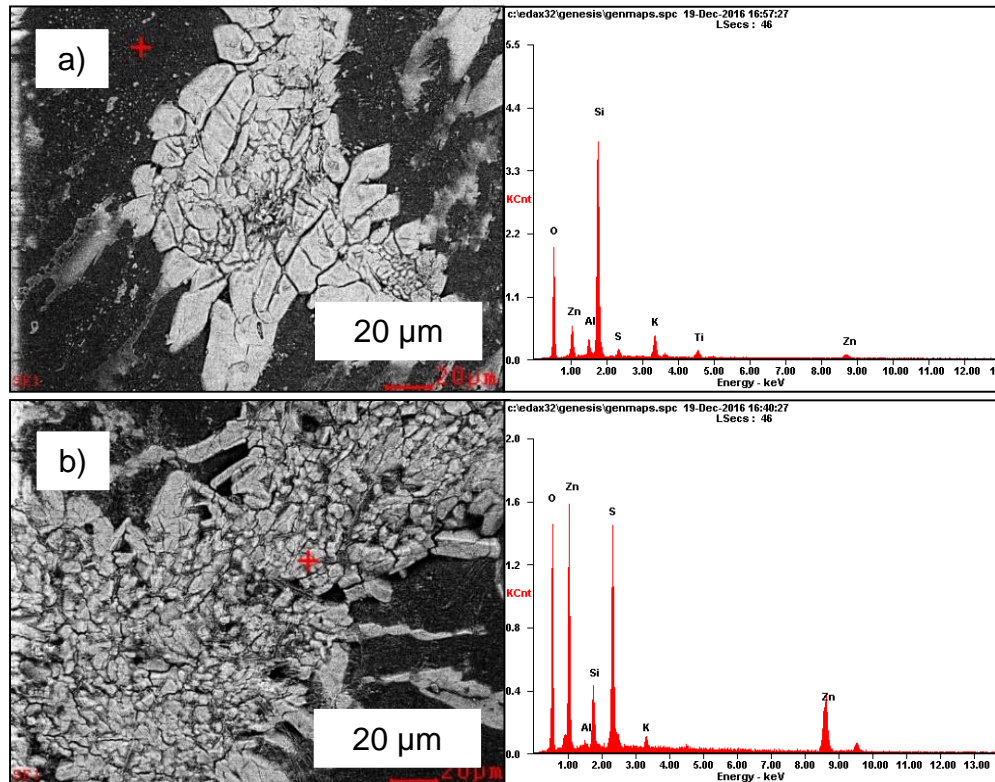
**Figura 8.** Difractograma de las muestras ZS12-18H, ZS12-24H, sustrato-cuarzo, ZS12-1S y ZS9-1S.



#### 4.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ELEMENTAL DE LOS RECUBRIMIENTOS

En la Fig. 9 se presentan las micrografías superficiales de SEM y los análisis EDS 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.

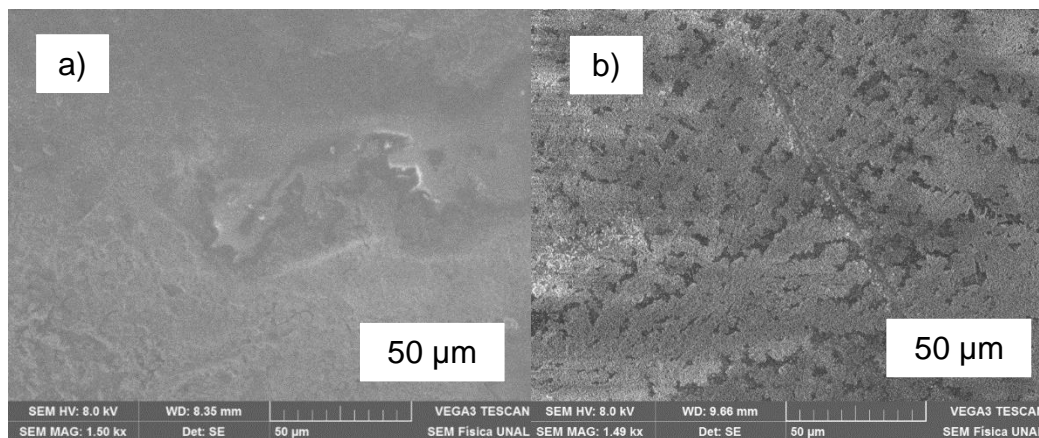
**Figura 9.** Micrografías SEM y espectros EDS de las muestras: a) ZS12-18H y b) ZS12-24H.



El análisis elemental semicuantitativo obtenido mediante la técnica EDS confirman la ausencia de impurezas en las películas de ZnS. En los espectros de la Fig. 9 se observaron únicamente señales correspondientes al Zn, S, Si, O, K, Al y Ti; siendo estos últimos 5 elementos propios del sustrato empleado para las deposiciones. De manera general, se observa que las películas presentan agrietamientos, debido quizás 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 por spin-coating. No obstante, en las secciones fraccionadas del recubrimiento, es decir, a través de los defectos de conformado, se logran apreciar superficies lisas.

En la Fig. 10 se presentan las micrografías superficiales de SEM de los recubrimientos ZS9-1S y ZS12-1S, empleados en el estudio del efecto del agente complejante tratados en atmósfera inerte y azufrada. La topografía de la superficie de la muestra con glicina (Fig. 10a) evidenció una mayor uniformidad en comparación al recubrimiento con etanolamina (Fig. 10b). En cuanto a la película ZS9-1S, ésta presentó una superficie lisa, a diferencia de la muestra ZS12-1S para la cual se evidenció mayor rugosidad.

**Figura 10.** Micrografías SEM de las muestras: a) ZS9-1S y b) ZS12-1S.



En tanto, el análisis elemental por espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS), adjuntos en el anexo A, presentó las señales espectrales características del ZnS y del sustrato de vidrio-cuarzo; indicando la ausencia de impurezas en los recubrimientos. En las Tablas 2 y 3 se presentan los resultados semicuantitativos del análisis elemental correspondiente a las micrografías SEM de la Fig. 10. Los valores expresados en términos de la relación molar Zn/S para los recubrimientos ZS9-1S y ZS12-1S es 0,7 y 0,4, respectivamente. Estos resultados no son muy confiables, especialmente para la segunda muestra ya que los elementos mayoritarios son los característicos del sustrato. No obstante, podría decirse que

existe una deficiencia de Zn en la composición del ZnS o un exceso de S, producto del azufre utilizado en la síntesis (adición del precursor de azufre en una relación molar 1:2 respecto a la fuente de zinc) y posterior tratamiento térmico en nitrógeno gaseoso y azufre elemental (8 g).

**Tabla 2.** Análisis elemental del recubrimiento ZS9-1S.

Elemento	Porcentaje en peso un. C [Wt. %]	Porcentaje en peso norm. C [Wt. %]
Zn	31.18	58.89
S	21.77	41.11
Total	52.95	100

**Tabla 3.** Análisis elemental del recubrimiento ZS12-1S.

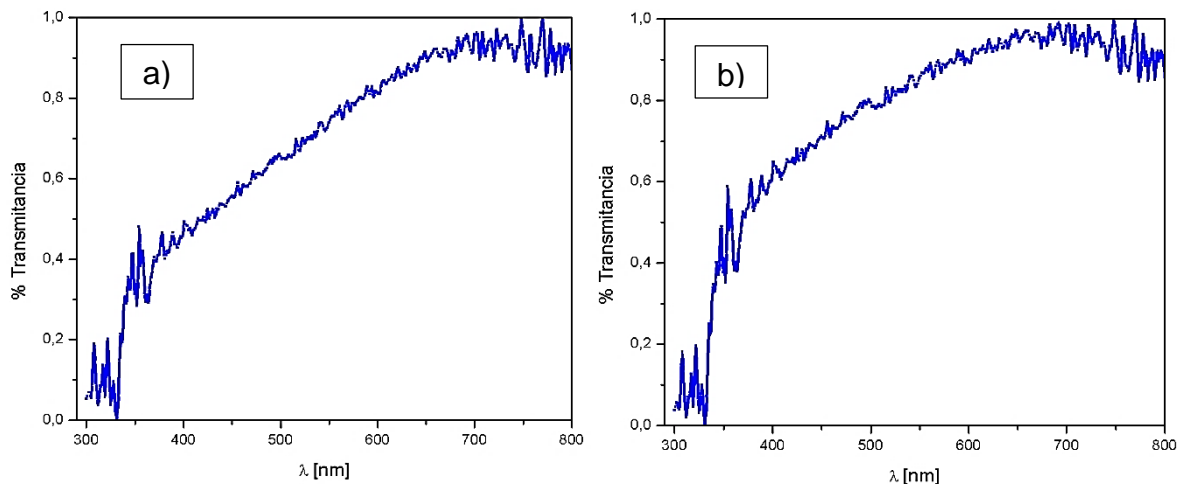
Elemento	Porcentaje en peso un. C [Wt. %]	Porcentaje en peso norm. C [Wt. %]
Zn	1.78	44.50
S	2.22	55.50
Total	4	100

#### 4.5. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

En la Fig. 11 se presentan los espectros de transmitancia de los recubrimientos de ZnS, obtenidos variando el agente complejante. De estos espectros se destacan los siguientes aspectos:

- Los espectros en el rango de longitud de onda menor a 331 nm, evidenciaron muy bajos valores de transmitancia (<20 %), contribuyendo a la absorción de fotones para valores cercanos al ultravioleta.
- Los valores mayores o iguales a los 331 nm y menores a 700 nm, presentaron valores de transmitancia en un rango mayor al 50 y 70% para las muestras ZS9-1S y ZS12-1S, respectivamente. Los bajos valores de transmitancia están asociados con el espesor del recubrimiento. A Goktas et al. [11] reportaron un decrecimiento en los valores de transmitancia en relación al aumento del espesor de las películas delgadas, atribuido a la interferencia de la luz transmitida a través de la película delgada y el sustrato.
- Los resultados muestran que los mayores valores de transmitancia (>80%) se obtienen en un rango igual o mayor a 600 nm (próximo al infrarrojo cercano).

**Figura 11.** Espectros de transmitancia de las películas delgadas de ZnS : a) ZS9-1S y b) ZS12-1S.

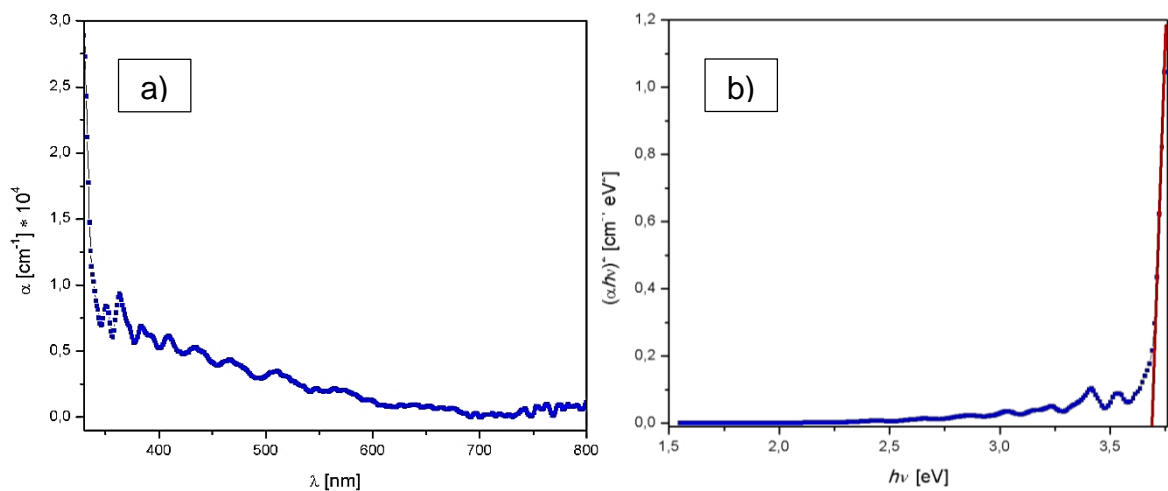


En la Fig. 12,13 se ilustran las medidas del coeficiente de absorción ( $\alpha$  vs.  $\lambda$ ) y  $E_g$  ( $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$ ) obtenidas para los recubrimientos ZS9-1S y ZS12-1S, mediante el software C.O.P.S. [33] basado en el método de Swanepoel [31]

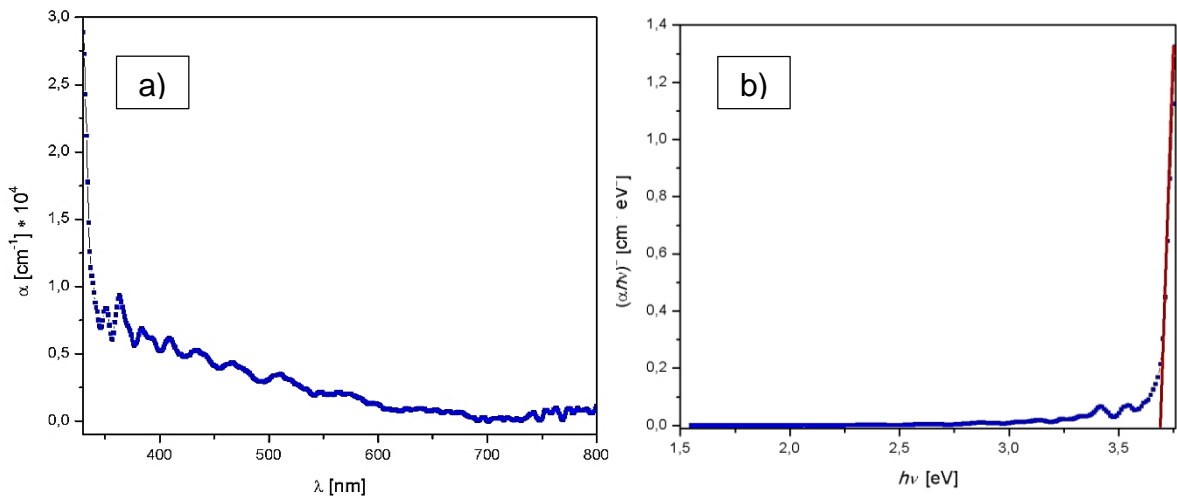
De los resultados calculados por el software C.O.P.S., se destacan los siguientes aspectos:

- El coeficiente de absorción para los recubrimientos estudiados aumenta en la región ultravioleta. T. Phatak et al. [23] reportaron un comportamiento similar para películas delgadas de ZnS depositas por pulverización catódica. Por otra parte, las películas delgadas de ZnS se caracterizan por tener un alto coeficiente de absorción ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Valores similares han sido reportados en la literatura [35,36].
- El gap de energía  $E_g$  de los recubrimientos de ZnS no evidenció variación respecto al agente complejante empleado en la síntesis del material.

**Figura 12.** Curva: a)  $\alpha$  vs.  $\lambda$  y b)  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  para la muestra ZS9-1S.



**Figura 13.** Curva: a)  $\alpha$  vs.  $\lambda$  y b)  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  para la muestra ZS12-1S.



Los datos presentados en la Tabla 4 corresponden al valor del band gap ( $E_g$ ) y espesor ( $d$ ) de los recubrimientos ZS9-1S y ZS12-1S, calculados mediante el software C.O.P.S.. El parámetro  $d$  es un valor aproximado del espesor, el cual presentó valores mayores a 1000 nm.

**Tabla 4.** Cálculo del band gap de energía ( $E_g$ ) y espesor ( $d$ ) de los recubrimientos de ZnS.

Muestra	Band gap [eV]	Espesor [nm]
ZS9-1S	3,7	1200
ZS12-1S	3,7	1100

## 5. CONCLUSIONES

- Se estudió la síntesis sol-gel del ZnS (polvos), en términos del efecto de algunos precursores de zinc, azufre y agentes complejantes. En cuanto al efecto de la fuente metálica, se demostró que 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. Por otro lado, el análisis XRD evidenció la formación del ZnS-ZnO para las muestras obtenidas empleando el agente complejante glicina y únicamente el ZnO, con el ligando orgánico etanolamina.
- Se concluye 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 spin-coating es efectiva, bajo un tratamiento en aire y sulfuración a 500 °C por 6 horas, favoreciendo la obtención de la fase wurtzita. Entretanto, un tratamiento a 500 °C bajo N<sub>2</sub>, por un tiempo superior a 12 horas, permite la preparación de la fase tipo blenda. Vale la pena resaltar, que el tiempo empleado en la fabricación de los recubrimientos representa una desventaja en comparación a otros métodos reportados en la literatura para la síntesis de películas delgadas.
- El efecto del agente complejante analizado mediante GIXRD confirmó la presencia de los polimorfos del ZnS, blenda y wurtzita, para la muestra preparada con cloruro de zinc, glicina y la mezcla de precursores de azufre tiourea más sulfuro de amonio (ZS9-1S). Mientras que 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), el difractograma solo mostró la fase tipo blenda. Igualmente, 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 relacionado no solo con la atmósfera de reacción como se mencionó anteriormente, sino también con el agente complejante utilizado.

- El análisis morfológico SEM de las películas tratadas en nitrógeno gaseoso evidenció la presencia de grietas; debido probablemente a las contracciones generadas durante el proceso térmico. Respecto al efecto del agente complejante, se resalta que los recubrimientos obtenidos con glicina fueron más homogéneos que los de etanolamina.
- Los resultados de transmitancia arrojaron valores de transmisión superiores al 50% y 70% para los recubrimientos denominados ZS9-1S y ZS12-1S, respectivamente. En ese sentido, se destaca que la muestra que empleó etanolamina como agente complejante (ZS12-1S) presentó mayor transmisión en comparación a la síntesis que utilizó glicina como ligando orgánico.
- El valor calculado del band gap mediante el software C.O.P.S., basado en el procedimiento de Swanepoel, fue igual a 3,7 eV. Este valor aproximado confirma que el material se podría emplear como capa buffer en celdas solares tipo película delgada.

## 6. RECOMENDACIONES

- A partir de este trabajo se propone evaluar el efecto del pH de los soles preparados en el marco de esta investigación, sobre las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas, dado que es reconocida en la literatura, la importancia de esta variable en pro de mejorar la uniformidad los recubrimientos.
- Realizar un estudio térmico mediante espectrometría de masas sobre el efecto de la atmósfera de reacción, esto con el fin de determinar la naturaleza de los productos de descomposición, elucidar el mecanismo de sulfuración y su influencia en la obtención de determinada fase cristalina (blenda o wurtzita).
- En último lugar, estudiar el efecto de la funcionalización de los sustratos de óxido de silicio empleando agentes acoplantes tipo silano, en relación a la fabricación de películas delgadas de ZnS mediante el método sol-gel y la técnica spin-coating.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABERMANN, S. Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells. *Solar Energy*. 2013, vol. 94. p. 37-70.
- [2] AKHTAR, M., RIAZ, S., & NASEEM, S. Optical properties of sol-gel deposited ZnS thin films: spectroscopic ellipsometry. *Materials Today: Proceedings*. 2015, vol. 2. p. 5497-5503.
- [3] BACHA, K. B., BITRI, N., & BOUZOUITA, H. Effect of annealing parameters on structural and morphological properties of sprayed ZnS thin films. *Optik*. 2016, vol. 127. p. 3100-3104.
- [4] BACHA, K. B., TIMOUMI, A., & BOUZOUITA, H. Structural, morphological and optical properties of sprayed ZnS thin films on various substrate natures. *Optik*. 2015, vol. 126. p. 3020-3024.
- [5] BOTERO, M. A. Síntesis y caracterización de nuevos materiales no tóxicos empleados como capa buffer y capa absorbente en la fabricación de celdas solares, tesis de doctorado. Bogota D.C.: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, 2008. 59 p.
- [6] BOTERO, M., GORDILLO. G., CALDERÓN, C. Preparación y estudio de películas delgadas de ZnS y ZnS: In. *Revista Colombiana de Física*. 2013, vol. 45 (2). p. 168-171.
- [7] BU, I. Sol-gel synthesis of ZnS (O,OH) thin films: Influence of precursor and process temperature on its optoelectronic properties. *Journal of Luminescence*, 2013. vol. 134. p. 423-428.
- [8] Documento electrónico: Síntesis Sol-gel [en línea]. Disponible en <<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf>> [citado en 16 de noviembre de 2015].

- [9] DOMÍNGUEZ, J. A. Energías alternativas. España: *Edición Equipo Sirius*, 2008. p. 1-138.
- [10] Electronic document: Chemical Reactions [en línea]. Source <<http://www.chem.tamu.edu/class/fyp/ch3.pdf>> [citado en 08 de agosto de 2016].
- [11] GOKTAS, A., ASLAN, F., YASAR, E., & MUTLU, I. H. Preparation and characterization of thickness dependent nano-structured ZnS thin films by sol-gel technique. *Mater. Electron.*. 2012, vol. 23. p. 1361-1366.
- [12] GÓMEZ, E., SÁNCHEZ, E., CASTILLO, C., FLORES, E., & SILVA, R. Synthesis and Study of Optical and Photocatalytic Properties of Mn and Sm Doped ZnS Grown by Sol-Gel. *J Supercond Nov Magn.* 2013, vol. 26. p. 2337-2340.
- [13] GREEN, M. A., EMERY, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 49). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* 2016, vol. 1. p. 3-13.
- [14] HERNÁNDEZ, H. A. Depósito químico de películas de ZnS con citrato de sodio para aplicaciones fotovoltaicas, tesis de pregrado. México D.F.: Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Química, 2014. p. 117.
- [15] HUANG, M., CHENG, Y., PAN, K., CHANG, C., SHIEU, F. S., & SHIH, H. C. The preparation and cathodo luminescence of ZnS nanowires grown by chemical vapor deposition. *Applied Surface Science.* 2012, vol. 261. p. 665-670.
- [16] HURTADO, M. F. Estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes de bajo costo  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , perspectivas y nuevos aportes realizados. *Revista elementos.* 2012, vol. 2 (1). p. 1-15.
- [17] HURTADO, M. F. Síntesis de películas delgadas de ZnS por el método CBD y uso como capa buffer en celdas solares basadas en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , tesis de maestría. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 2010. p. 47.

- [18] KAUR, M., & NAGARAJA, C. M. Template-free synthesis of ZnS nanocrystals with a new sulfur source and their photocatalytic study. *Materials Letters*. 2015, vol. 154. p. 90-93.
- [19] LIU, W. YANG, C., HSIEH, S. CHEN, W, & FERN, C. Effect of deposition variables on properties of CBD ZnS thin films prepared in chemical bath of ZnSO<sub>4</sub>/SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/Na<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>/NH<sub>4</sub>OH. *Applied Surface Science*. 2013, vol. 264. p. 213-218.
- [20] LIU, T., KE, H., ZHANG, H., DUO, S., SUN, Q., FEI, X., ZHOU, G., LIU, H., & FAN, L. 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*. 2014, vol. 26. p. 301-311.
- [21] MESA, F. G., Síntesis y estudio de propiedades de nuevos materiales fotovoltaicos usados como capa buffer y capa absorbente en celdas solares, tesis de doctorado. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, 2010. p. 97.
- [22] ORDOÑEZ, J. I. Síntesis y estudio de propiedades de películas delgadas de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, tesis de maestría. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, 2012. p. 42.
- [23] PATHAK, T. KUMAR, V., PUROHIT, L. P., SWART, H. C., & KROON, R. E. Substrate dependent structural, optical and electrical properties of ZnS thin films grown by RF sputtering. *Physica E*. 2016, vol. 84. p. 530-536.
- [24] RAGACHEV, A. V., YARMOLENKO, M. A., ROGACHEV A. A., GORBACHEV, D. L., & ZHOU, B. Chemical composition, morphology and optical properties of zincsulfide coatings deposited by low-energy electron beam evaporation. *Applied Surface Science*. 2014, vol. 303. p. 23-29.

- [25] RAYNER, G. Química inorgánica descriptiva. México: *Edición W. H. Freeman and Company*, 2000. p. 636.
- [26] RAYNER, G. OVERTON, T. Descriptive Inorganic Chemistry. New York: *Edición W. H. Freeman and Company*, 2000. p. 723.
- [27] RODGERS, G. Química inorgánica. Introducción a la Química de coordinación, del estado sólido y descriptiva. España: *Edición Mc Graw Hill*, 1995. p. 663.
- [28] SALIH, A. T., NAJIM, A. A., & GBASHI, R. Single-material multilayer ZnS as anti-reflective coating for solar cell applications. *Optics Communications*. 2017, vol. 388 p. 84-89.
- [29] SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., & CROUCH S. R. Fundamentos de química analítica. España: *Edición Cengage Learning*, 2005. p. 1090.
- [30] STANIC, V., ETSSELL, T., PIERRE, A., & MIKULA, R. Sol-gel processing of ZnS. *Materials Letters*. 1997, vol. 31. p. 35-38.
- [31] SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics. E: Scientific Instruments*. 1983, vol. 16. p. 1214-1223.
- [32] UMMARTYOTIN, S, & INFAHSAENG, Y. A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, vol. 55. p. 17-24.
- [33] VARGAS, H., & ROCHA, R. Diseño de una herramienta de software para determinar constantes ópticas en películas delgadas semiconductoras empleadas en celdas solares, tesis de pregrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad fisicomecánicas, Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones, 2016. p.50.

[34] WEI, A., LIU, J., ZHUANG, M., & ZHAO, Y. Preparation, and characterization of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2013, vol. 16. p. 1478-1484.

[35] ZHANG, W., ZENG, X., LU, J., & CHEN, H. Phase controlled synthesis and optical properties of ZnS thin films by pulsed laser deposition. *Materials Research Bulletin*. 2013, vol. 48. p. 3843-3846.

[36] ZHANG, R. WANG, B., ZHANG, H., & WEI, L. The structure and optical properties of the nanocrystalline ZnS films prepared by sulfurizing the as-deposited ZnO films. *Applied Surface Science*. 2005, vol. 241. p. 435-441.

## BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

ASKELAND, D. R., FULAY, P. P., & WRIGHT, W. J. Ciencia e ingeniería de materiales. México: *Edición Cengage Learning*, 2012. p. 1003.

BRINKER, C. J., & SCHERER, G. W. Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: *Edición Academic Press*, 1990. p. 908.

CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering. United States of America: *Edición John Wiley & Sons*, 2017. p. 939.

Documento electrónico: Síntesis Sol-gel [en línea]. Disponible en <<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf>> [citado en 16 de noviembre de 2015].

FARALDOS, M, & GOBERNA, C. Técnicas de análisis de caracterización de materiales. España: Edición CSIC, 2012. p. 1023.

GÓMEZ, O., TOSCANO, J. A., & RODRÍGUEZ, E. Proceso Sol-Gel. *Crónica Naranja*, 2012, vol. 27. p. 20-23.

HELLSTROM, S. L. Basic Models of Spin-Coating. Submitted as coursework for Physics 210, Stanford University, Autumn 2007 [en línea]. Disponible en: <<http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>> [citado en 16 de septiembre de 2015].

MORALES, O., JANAMPA, K., CERÓN, O., & ORÉ, J. Cálculo de banda de energía prohibida de CdTe por el método de punto de inflexión. *XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente*. 2012, vol. 11. p. 12-17.

MURUGADOSS, G. Synthesis, optical, structural and thermal characterization of Mn<sup>2+</sup> doped ZnS nanoparticles using reverse micelle method. *Journal of Luminescence*. 2011, vol. 131. p. 2216-2223.

NIETO, E., FERNÁNDEZ, J. F., DURAN, P., & MOURE, C. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1994, vol. 33 (5). p. 245-258.

REN21 Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, Renewables 2016. *Global Status Report*. 2016. p. 1-272.

RODGERS, G. Química inorgánica. Introducción a la Química de coordinación, del estado sólido y descriptiva. España: Edición *Mc Graw Hill*, 1995. p. 663.

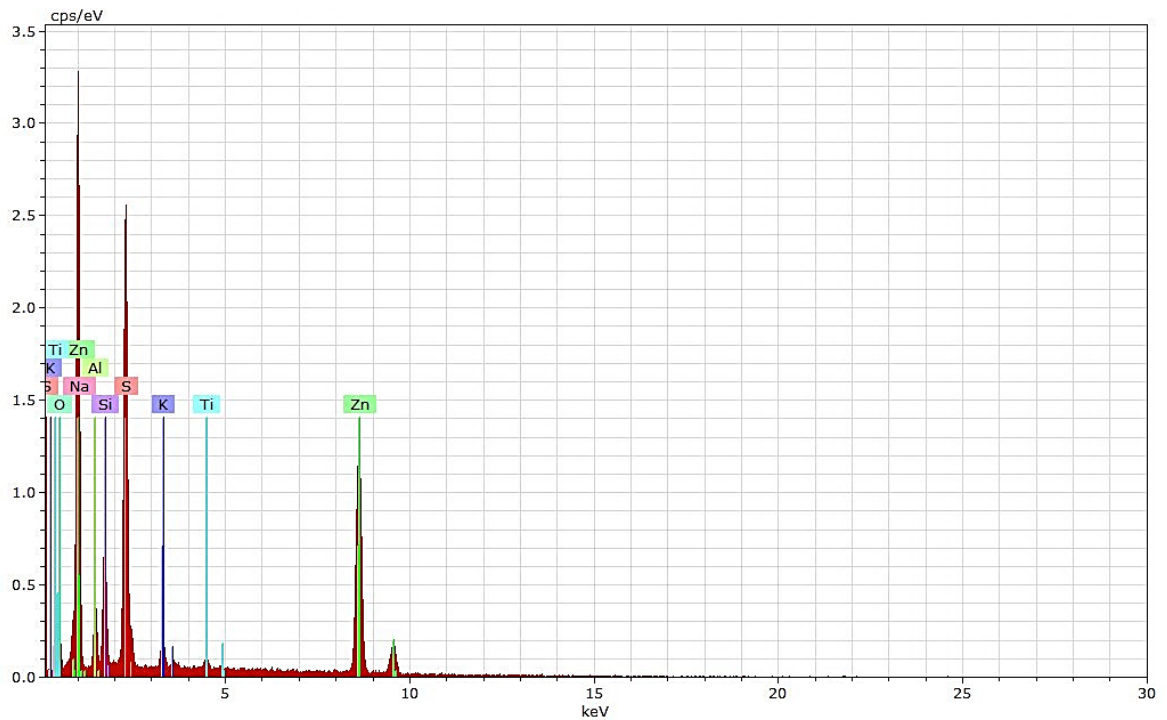
SHEIKH, N. J., KOCAOGLU D. F., & LUTZENHISER, L. Social and political impacts of renewable energy: Literature review. *Technological Forecasting & Social Change*. 2016, vol. 108. p. 102-110.

SMITH, W. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. España: Edición *Mc Graw Hill*, 1998. p. 733.

TAKEUCHI, N. Energía y medioambiente: manual básico de innovaciones tecnológicas para su mejor aprovechamiento. México, D.F.: Edición *Miguel Ángel Porrúa*, 2014. p. 33-58.

**Anexo A.** Espectros EDS de las películas obtenidas a partir del efecto del agente complejante en los recubrimientos de ZnS bajo atmósfera de nitrógeno gaseoso y azufre elemental.

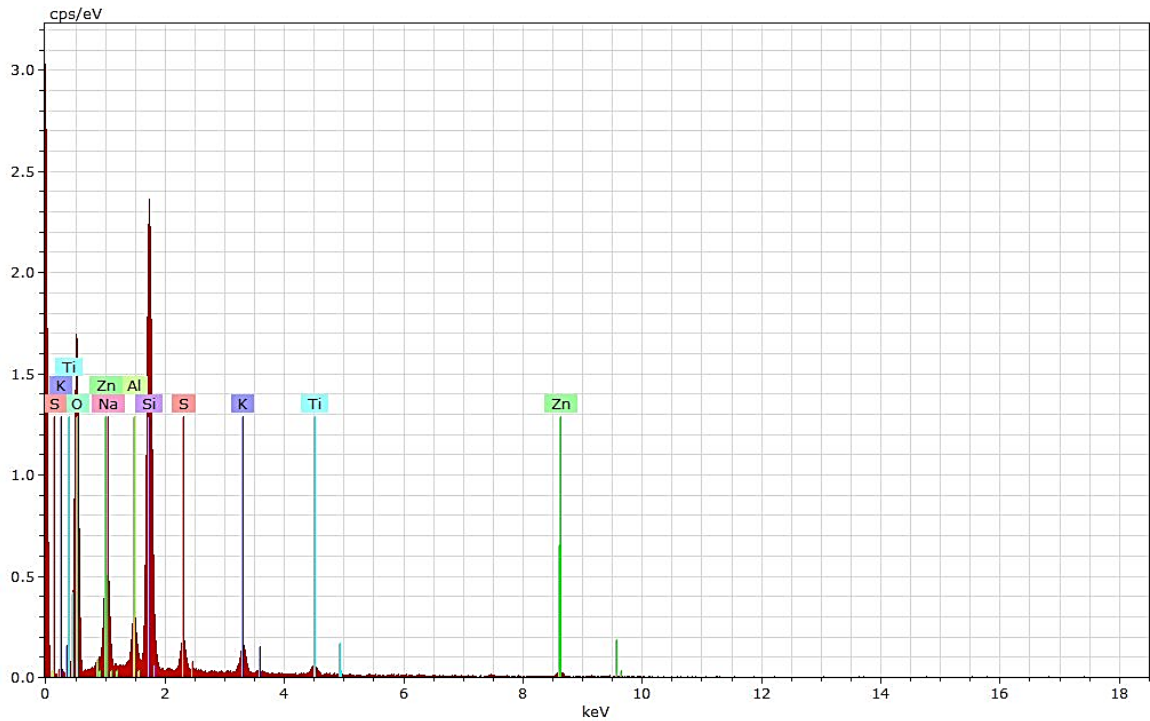
1. Análisis EDS del recubrimiento ZS9-1S.



Spectrum: AM8 4512

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Zn	30	K-series	31.18	35.89	17.77	0.88
S	16	K-series	21.77	25.06	25.30	0.88
O	8	K-series	10.20	11.75	23.77	2.81
Na	11	K-series	8.47	9.75	13.73	0.72
Si	14	K-series	7.78	8.95	10.32	0.44
Al	13	K-series	5.01	5.77	6.92	0.35
K	19	K-series	1.61	1.86	1.54	0.11
Ti	22	K-series	0.84	0.97	0.66	0.08
Total:			86.87	100.00	100.00	

## 2. Análisis EDS del recubrimiento ZS12-1S.



Spectrum: AM8 4511

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	83.55	62.70	74.59	11.83
Si	14	K-series	27.63	20.74	14.05	1.29
Na	11	K-series	10.82	8.12	6.72	0.86
Al	13	K-series	4.23	3.18	2.24	0.28
S	16	K-series	2.22	1.67	0.99	0.14
Zn	30	K-series	1.78	1.33	0.39	0.15
K	19	K-series	1.76	1.32	0.64	0.11
Ti	22	K-series	1.26	0.94	0.38	0.10

Total: 133.25 100.00 100.00