

CO-ELECTRODEPÓSITO GALVANOSTÁTICO DE PELÍCULAS DE Cu_2S Y ZnS PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

Cu_2S AND ZnS FILM GALVANOSTATIC COELECTRODEPOSIT FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Torres-Ricárdez R¹, García-Mendoza M. F.¹, Ramírez-Morales E.¹, Rojas-Blanco L.¹, Álvarez-Ramírez J. G.¹, Ricárdez-Jiménez C.¹, González-Solano M.¹, Pérez-Hernández G.^{1*}

¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Villahermosa, Centro, Tabasco 86040, México

Autor de correspondencia; *gph08@hotmail.com

RESUMEN

El sulfuro de cobre, y el sulfuro de zinc, se caracterizan por su baja toxicidad y alta abundancia de sus componentes, estos se pueden aplicar como precursores en la formación del material absorbedor CZTS, el cual es un material prometedor en la elaboración de celdas fotovoltaicas. El co-déposito de Cu_2S y ZnS fue sobre vidrio conductor TEC™ 15, mediante la técnica de electrodeposición. Se utilizó ZnSO_4 y CuSO_4 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como agentes precursores y citrato de sodio tribásico como acomplejante, aplicando una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 . La película depositada fue analizada mediante difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Energía dispersiva de Rayos X (EDX) y Espectroscopia UV-Vis para determinar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y de composición. La información obtenida mediante las técnicas de caracterización demuestra la existencia de ambos compuestos en la película depositada, además la película depositada por este método

presento uniformidad en su morfología con lo cual, pueden ser utilizadas para la preparación de materiales absorbentes de kesterita.

Palabras clave: Cu₂S, ZnS, Electrodeposición

ABSTRACT

Copper sulfur and zinc sulfur feature low toxicity and high abundance of components. These may be applied as precursors in the formation of CZTS absorbing material, which is a promising material in the preparation of photovoltaic cells. The Cu₂S and ZnS codeposit was on TEC™15 conducting glass with the electrodeposit technique. ZnSO₄, CuSO₄ and Na₂S₂O₃•5H₂O were used as precursor agents and tribasic sodium citrate was used as complexing agent of 5 mA/cm². The deposited film was analyzed through X-ray diffraction (XRD), electronic sweep microscopy (ESM), energy-dispersive X-ray (EDX) and UV-Vis spectroscopy for determining its structural, morphological, optical and composition properties. The information obtained through characterization techniques shows the existence of both compounds in the deposited film. Also, the film deposited by this method showed uniformity in its morphology. With this, they may be used for the preparation of kesterite-absorbing materials.

Keywords: Cu₂S, ZnS, Electrodeposición

INTRODUCCIÓN

Los dispositivos fotovoltaicos han avanzado tecnológicamente con el paso de los años, se puede clasificar en tres generaciones, la primera compuesta de obleas de silicio. En la segunda se sustituye el silicio con otros materiales, como: el silicio amorfo (a-Si), el

Teluro de Cadmio (CdTe), Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSSe) y CuInS₂ (CIS) y la tercera generación emplea celdas tándem, celdas absorbentes (ETA) y sensibilizadas por tintes.

Las celdas solares absorbentes extremadamente delgadas (ETA) tienen un alto potencial por su bajo costo y alta eficiencia, se compone de una capa delgada de material absorbente intrínseco intercalado entre dos capas transparentes, un material del tipo n y un material de tipo p [1]. Un material absorbedor prometedor es el Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), es un compuesto cuaternario que tiene una banda prohibida de 1.4 a 1.5 eV y un coeficiente de absorción en el rango del espectro visible [2,3].

El proceso de síntesis tradicional de las capas de CZTS incluye dos etapas: a) la formación de las capas metálicas precursoras y b) el tratamiento térmico en atmósfera de azufre. Estas capas principalmente se basan en sulfuros metálicos, como sulfuro de cobre, sulfuro de zinc y sulfuro de estaño [4–7]. Entre los métodos de fabricación de las capas precursoras están: la evaporación térmica, pulverización catódica, deposición por haz de láser, electro deposición y baño químico [8–10]. Unos de los retos técnicos en el depósito de ZnS y Cu₂S es la estequiometría que se obtiene utilizando las diferentes técnicas de depósito. El electrodeposito es un método sencillo que permite controlar la estequiometría de los materiales depositados al variar el potencial de depósito o la densidad de corriente.

Se han realizado diversas investigaciones sobre el depósito mediante esta técnica, depositando cada una de las capas metálicas de forma separada y su posterior sulfuración [11–14], debido principalmente a la complejidad del co-electrodeposito.

Algunos autores como Khalil et al. [15] han depositado estos materiales utilizando únicamente una solución precursora, aplicando densidades de corriente para cada uno de los compuestos.

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas y de composición del co-depósito de Cu₂S y ZnS mediante la técnica de electrodeposición sin tratamiento térmico.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Depósito de las películas binarias

Las películas de los compuestos binarios fueron depositadas mediante el método de electrodeposición, utilizando un potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT. El proceso de depósito se llevó a cabo usando una celda electroquímica de tres electrodos, el electrodo de trabajo fue vidrio conductor TEC 15, el electrodo de referencia fue un electrodo de Ag/AgCl y una placa de platino se utilizó como contraelectrodo.

Como primer paso, los substratos de vidrio fueron limpiados con baño ultrasónico durante 10 min con acetona e isopropanol y luego con agua desionizada.

La solución precursora contenía Cloruro de Sodio 0.1 M como electrolito, Citrato de Sodio Tribásico 0.25 M como agente complejante; Sulfato de Cobre (II) 0.004 M y Sulfato de Zinc 0.08 M como sales metálicas; y Tiosulfato de Sodio 0.05 M como fuente del material calcogenuro, se llevó la solución a un pH de 4.75 utilizando soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. El electrodeposición se llevó a cabo galvanostáticamente, aplicando una densidad de corriente de 5 mA/cm² durante un periodo de 2400 s.

Las películas obtenidas se caracterizaron estructuralmente utilizando un difractómetro de Rayos X RIGAKU, Modelo Smartlab, con las siguientes especificaciones: Fuente CU-K α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) a 40 kV y 44 mA, en modo de haz rasante en un rango de 20° a 90°, con un ángulo de incidencia de 1°, un paso de 0.05° y una velocidad de 6°/min. La morfología superficial se analizó usando el microscopio electrónico de barrido JEOL, Modelo JSM-6010LA, a 10 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío con una magnificación de 20000X y 50000X. La composición elemental se determinó usando el análisis de energía dispersiva de Rayos X, con un detector acoplado al MEB. Finalmente, el estudio de la absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis AGILENT, Modelo G1103A, en modo transmitancia en un rango longitud de onda de 190 nm a 1100 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El patrón de difracción de Rayos X de las películas co-electrodepositadas de ZnS y Cu₂S sin tratamiento térmico se muestra en la Figura 1, se observan los planos (100), (002), (101), (103) y (104), característicos del ZnS en la fase Wurtzita. También se observan los planos (012), (104) y (113) del Cu_{1.8}S en la fase Digenita y planos (200), (101), (220), (211), (301), (112) y (321) correspondiente al Sn. Los planos (200) del estaño y el (101) del ZnS, así como el plano (101) del estaño y el (110) de la Digenita, se sobreponen en el patrón de difracción.

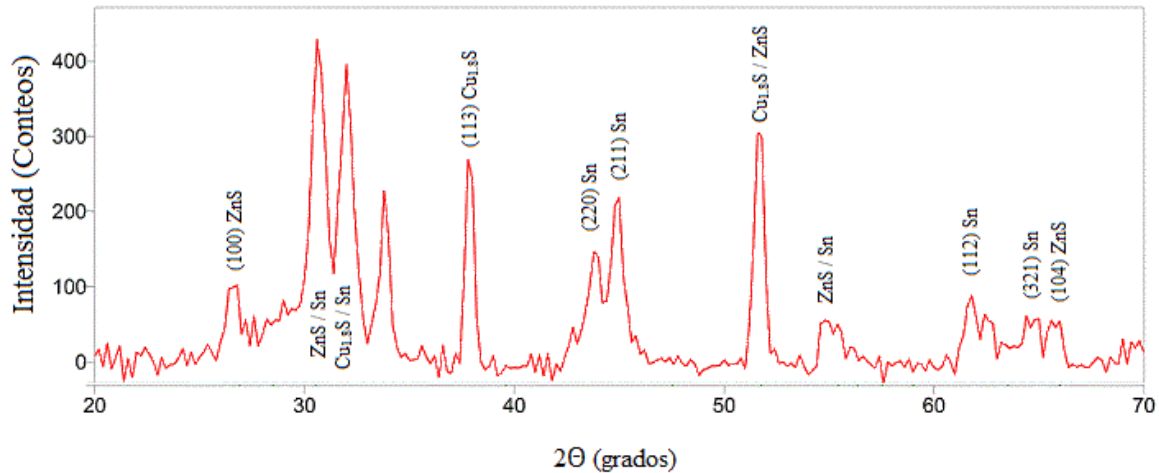


Figura 1. Patrón de Difracción de Rayos X del material depositado en vidrio conductor por electrodeposición.

La estructura cristalina del ZnS determinados son semejantes a los mostrados por Muthukumaran y Kumar (2015) [16]. Los parámetros de red determinados utilizando el plano 002 fueron $a = 3.846$ y $c = 6.268$ Å, estos valores son semejantes a los parámetros de la muestra de polvo [17] lo que indica que la película depositada está libre de tensión paralelo al substrato.

Para el Cu_2S , autores como Santamaria-Perez et al. (2014) y Vasuhi et al. (2014) [18,19] muestran en sus investigaciones diferentes picos de difracción, esto es atribuible al hecho de que en las películas se logró depositar la fase Digenita, mientras que en dichas investigaciones se encontró la fase Calcocita, esto debido a que existen diversas fases solidas conocidas, las cuales se obtienen con facilidad en condiciones ambientales [20–23]. El pico situado en el ángulo 31.94° es similar al encontrado por

Madarász, Okuya y Kaneko (2001) [24] en películas depositadas mediante depósito por pirolisis en spray, con un tratamiento térmico de 250°C.

La Figura 2 muestra las imágenes SEM de las películas de ZnS y Cu₂S co-electrodepositadas, estas muestran las películas sin tratamiento térmico, se observa una superficie densa con aglomeraciones de partículas definidas, logrando apreciarse dos tipos de morfología con diferentes tamaños de cristal.

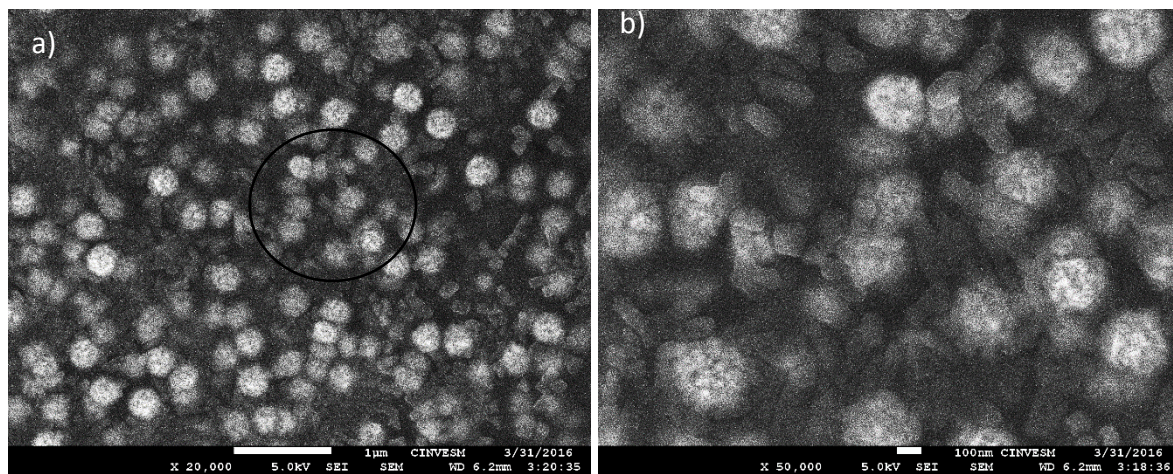


Figura 2. Micrografías SEM de la película depositada electroquímicamente sin tratamiento térmico a) 20,000X y b) 50,000X

La Figura 3 muestra el gráfico Tauc [25] $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, donde se puede ver la banda prohibida del co-deposito de ZnS y Cu₂S, el cual es de 3.4 eV, valor muy semejante al obtenido en películas de ZnS, el cual oscila entre 3.1 y 3.8 eV [26].

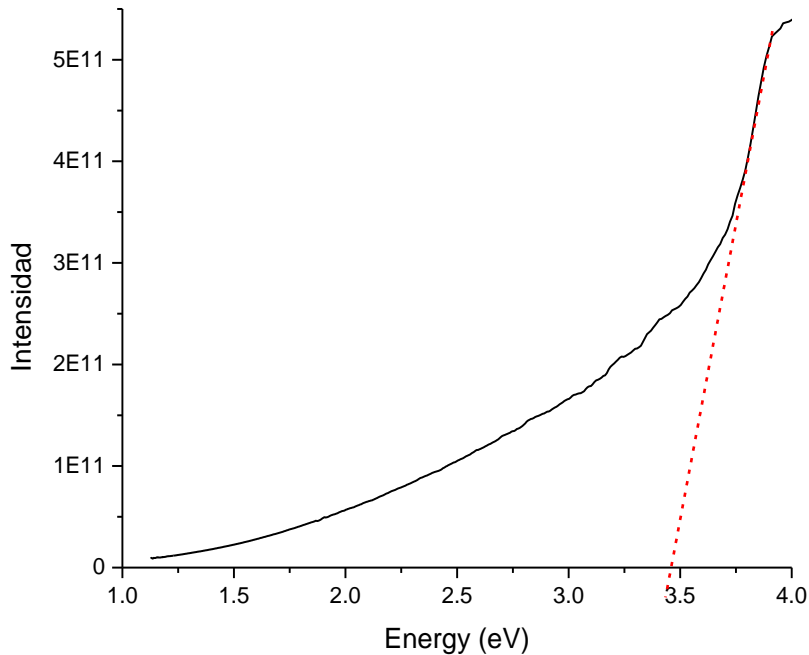


Figura 3. Grafico Tauc del co-depósito de ZnS y Cu₂S sin tratamiento térmico

CONCLUSIONES

Mediante la técnica de co-electrodeposición en condiciones ambientales y sin tratamiento térmico es posible obtener películas que contengan ambos compuestos binarios, tanto Cu₂S y ZnS, Para el caso del ZnS se obtiene una estructura similar a la mostrada en el depósito aislado de la Wurtzita, para el Cu₂S se logró depositar sulfuro de cobre, en fase Digenita, que es una de las fases que se encuentran naturalmente, además que se encontraron estructuras tetragonales de ambos compuestos. Se observa como la morfología superficial de las películas cambia, aumentando el tamaño de grano y la densidad superficial, con el aumento de la temperatura.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a M.I. Anabel González Díaz y a la M.C. Edith Ponce Recinos por su contribución en los análisis realizados de Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de rayos X, respectivamente.

REFERENCIAS

- [1] J. Akhtar, M. Sher, M. Dilshad, W. Khalid, N. Revaprasadu, M. Azad, Investigation of PbS nanocrystals sensitized extremely thin absorber (ETA) solar cell, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 36 (2015) 20–26.
- [2] T.R. Rana, N.M. Shinde, J. Kim, Novel chemical route for chemical bath deposition of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films with stacked precursor thin films, *Mater. Lett.* 162 (2016) 40–43. doi:10.1016/j.matlet.2015.09.100.
- [3] W. Dang, X. Ren, W. Zi, L. Jia, S. (Frank) Liu, Composition controlled preparation of Cu–Zn–Sn precursor films for Cu₂ZnSnS₄ solar cells using pulsed electrodeposition, *J. Alloys Compd.* 650 (2015) 1–7. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.203.
- [4] X. He, H. Shen, W. Wang, J. Pi, Y. Hao, X. Shi, Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ films from co-electrodeposited Cu–Zn–Sn precursors and their microstructural and optical properties, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 765–769. doi:10.1016/j.apsusc.2013.06.050.
- [5] E.M. Mkawi, K. Ibrahim, M.K.M. Ali, M.A. Farrukh, A.S. Mohamed, Influence of triangle wave pulse on the properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by single step electrodeposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 130 (2014) 91–98. doi:10.1016/j.solmat.2014.06.039.
- [6] E.M. Mkawi, K. Ibrahim, M.K.M. Ali, M.A. Farrukh, N.K. Allam, Influence of precursor thin films stacking order on the properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films fabricated by electrochemical deposition method, *Superlattices Microstruct.* 76 (2014) 339–348. doi:10.1016/j.spmi.2014.10.022.
- [7] M. Valdes, M. Modibedi, M. Mathe, T. Hillie, M. Vazquez, Electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Electrochim. Acta.* 128 (2014) 393–399. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.206.
- [8] R. Kondrotas, R. Juškėnas, A. Naujokaitis, G. Niaura, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, B. Čechavičius, K. Juškevičius, E. Saucedo, Y. Sánchez, Investigation of selenization process of electrodeposited Cu–Zn–Sn precursor for Cu₂ZnSnSe₄ thin-film solar cells, *Thin Solid Films.* 589 (2015) 165–172. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.012.

- [9] M. Poornajar, P. Marashi, D. Haghshenas Fatmehsari, M. Kolaheidouz Esfahani, Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors, *Ceram. Int.* (2015) 1–12. doi:10.1016/j.ceramint.2015.08.073.
- [10] F.G. Hone, F.K. Ampong, T. Abza, I. Nkrumah, R.K. Nkum, F. Boakye, Investigating the effect of deposition time on the morphology, structure and optical band gap of PbS thin films synthesized by CBD technique, *Elixir Thin Film Tech.* 76 (2014) 28432–28437. doi:10.1016/j.matlet.2015.04.074.
- [11] K.V. Gurav, S.W. Shin, U.M. Patil, M.P. Suryawanshi, S.M. Pawar, M.G. Gang, S.A. Vanalakar, J.H. Yun, J.H. Kim, Improvement in the properties of CZTSSe thin films by selenizing single-step electrodeposited CZTS thin films, *J. Alloys Compd.* 631 (2015) 178–182. doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.253.
- [12] Z. Zakaria, P. Chelvanathan, M.J. Rashid, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, Z.A. Al-Othman, A. Abdulrahman, K. Sopian, N. Amin, EFFECTS OF SULFURIZATION ON Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) THIN FILMS DEPOSITED BY SINGLE SOURCE THERMAL EVAPORATION METHOD, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015). doi:http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.08KC18.
- [13] M.I. Khalil, R. Bernasconi, L. Magagnin, CZTS layers for solar cells by an electrodeposition-annealing route, *Electrochim. Acta.* 145 (2014) 154–158. doi:10.1016/j.electacta.2014.09.001.
- [14] J.H. Lee, H.J. Choi, W.M. Kim, J.H. Jeong, J.K. Park, Effect of pre-annealing on the phase formation and efficiency of CZTS solar cell prepared by sulfurization of Zn/(Cu,Sn) precursor with H₂S gas, *Sol. Energy.* 136 (2016) 499–504. doi:10.1016/j.solener.2016.07.031.
- [15] M.I. Khalil, O. Atici, A. Lucotti, S. Binetti, A. Le Donne, L. Magagnin, CZTS absorber layer for thin film solar cells from electrodeposited metallic stacked precursors (Zn/Cu-Sn), *Appl. Surf. Sci.* 379 (2016) 91–97. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.062.
- [16] S. Muthukumar, M. Ashok kumar, Structural, FTIR and photoluminescence properties of ZnS:Cu thin films by chemical bath deposition method, *Mater. Lett.* 93 (2013) 223–225. doi:10.1016/j.matlet.2012.11.091.
- [17] T. Doe, Y. Ishikawa, M. Horita, T. Nishida, Y. Uraoka, Size Control of ZnS Nanoparticles by Electro-Spray Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 03CC02. doi:10.1143/JJAP.51.03CC02.
- [18] D. Santamaria-Perez, G. Garbarino, R. Chulia-Jordan, M.A. Dobrowolski, C. Mühle, M. Jansen, Pressure-induced phase transformations in mineral chalcocite, Cu₂S, under hydrostatic conditions, *J. Alloys Compd.* 610 (2014) 645–650.

doi:10.1016/j.jallcom.2014.04.176.

- [19] A. Vasuhi, R.J. Xavier, R. Chandramohan, S. Muthukumar, K. Dhanabalan, M. Ashokkumar, P. Parameswaran, Effect of heat-treatment on the structural and optical properties of Cu₂S thin films deposited by CBD method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 25 (2014) 824–831. doi:10.1007/s10854-013-1652-x.
- [20] B. Ren, L. Wang, J. Huang, K. Tang, Y. Yang, L. Wang, Metal-semiconductor transition in CuS-Cu_{1.8}S mixed phase thin films, *Vacuum.* 112 (2015) 70–72. doi:10.1016/j.vacuum.2014.11.018.
- [21] M. Venkata-Haritha, C.V.V.M. Gopi, Y.-S. Lee, H.-J. Kim, Phase transformations of novel Cu_xS nanostructures as highly efficient counter electrodes for stable and reproducible quantum dot-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 6 (2016) 101185–101197. doi:10.1039/C6RA23763K.
- [22] G. Mondal, S. Jana, A. Santra, M. Acharjya, P. Bera, D. Chattopadhyay, A. Mondal, P. Bera, Single-source mediated facile electrosynthesis of p-Cu₂S thin films on TCO (SnO₂:F) with enhanced photocatalytic activities, *RSC Adv.* 5 (2015) 52235–52242. doi:10.1039/C5RA06102D.
- [23] P. Roy, S.K. Srivastava, Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications, *CrystEngComm.* 17 (2015) 7801–7815. doi:10.1039/C5CE01304F.
- [24] J. Madarász, M. Okuya, S. Kaneko, Preparation of covellite and digenite thin films by an intermittent spray pyrolysis deposition method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2113–2116. doi:10.1016/S0955-2219(01)00183-2.
- [25] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi.* 15 (1966) 627–637. doi:10.1002/pssb.19660150224.
- [26] G.L. Agawane, S.W. Shin, A.V. Moholkar, K.V. Gurav, J.H. Yun, J.Y. Lee, J.H. Kim, Non-toxic complexing agent Tri-sodium citrate's effect on chemical bath deposited ZnS thin films and its growth mechanism, *J. Alloys Compd.* 535 (2012) 53–61. doi:10.1016/j.jallcom.2012.04.073.