

## Películas delgadas de Cu-S obtenidas por depósito químico y su tratamiento post-depósito

G. C. Santiago<sup>a</sup>, M. Calixto-Rodríguez<sup>a,\*</sup>, Michelle González<sup>a</sup>, P. Altuzar<sup>b</sup>, H. Martínez<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Universidad Tecnológica Emiliano Zapata del Estado de Morelos, Avenida Universidad Tecnológica No.1, Col. Palo Escrito, 62760, Emiliano Zapata, Morelos, México.

<sup>b</sup>Instituto de Energías Renovables-Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, Col. Centro, 62580, Temixco, Morelos, México.

<sup>c</sup>Instituto de Ciencias Físicas-Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, México.

\*E-mail: manuelacalixto@utez.edu.mx

Recibido 21 de Agosto del 2018, Aceptado 7 de Septiembre del 2018

### Resumen

Se llevó a cabo el depósito químico de películas delgadas de sulfuro de cobre a una temperatura de 28°C. Este material recién depositado no presenta picos de difracción de rayos-x, y se le proporcionaron dos tratamientos diferentes, por plasma de nitrógeno y tratamiento térmico en vacío, para provocar la recristalización del material. Se llevaron a cabo mediciones por difracción de rayos-x para determinar si con este tratamiento por plasmas se logra la modificación de las propiedades estructurales de las películas, de donde se concluye que el tratamiento por plasma mejora las propiedades estructurales, ya que se pudieron identificar las fases chalcocita (Cu<sub>2</sub>S) y covelita (CuS), dependiendo de las condiciones del tratamiento por plasmas. En el caso de las películas de sulfuro de cobre tratadas térmicamente, se encontró que el material cristaliza en la fase digenita con estructura cúbica y la estequiometría Cu<sub>1,95</sub>S.

**Palabras clave:** películas delgadas, sulfuro de cobre, tratamiento por plasmas, tratamiento térmico.

### 1. Introducción

El sulfuro de cobre es un semiconductor de gran interés para su aplicación en celdas solares. Se sabe que el sulfuro de cobre (Cu<sub>x</sub>S) en monocristal existe en diferentes fases estables a temperatura ambiente y en varias fases mezcladas a composiciones intermedias. Dependiendo de su composición, la brecha de energía puede variar de 1.05 a 1.7 eV, y las transiciones ópticas pueden ser directas o indirectas [1]. Las diferentes fases del sulfuro de cobre son: chalcocita (Cu<sub>2</sub>S) hexagonal [2], djulerita (Cu<sub>1,97</sub>S) ortorrómbica [3], digenita (Cu<sub>1,8</sub>S) hexagonal [4], analita (Cu<sub>1,75</sub>S) [5], y covelita (CuS) hexagonal [6].

Debido a su simplicidad y bajo costo, la técnica de depósito químico es una de las técnicas más importantes para depositar materiales calcogenuros de metales en forma de películas delgadas. Ésta técnica puede implementarse en cualquier laboratorio universitario de química.

Una vez obtenidos los materiales se tienen dos procesos para llevar a cabo la re-cristalización de las películas delgadas, una de ellas es mediante un horneado en vacío con una atmósfera inerte que puede ser nitrógeno o argón, la temperatura

que se usa en estos procesos está entre 300 y 400°C. Por otra parte, el otro método, es un método físico que consiste en exponer la película delgada en un plasma de un gas inerte, mediante esta técnica se han tratado con éxito algunos otros materiales como sulfuro de indio [7], sulfuro de antimonio [8] y sulfuro de estaño [9].

### 2. Parte experimental

En este trabajo se depositaron películas delgadas de sulfuro de cobre por la técnica de depósito químico siguiendo la formulación de Ezema et al. [10], usando los siguientes reactivos: dicloruro de cobre dihidratado (CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), trietanolamina (TEA C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>), tiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S), hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) y agua destilada, mezclados con agitación vigorosa en el orden en que han sido citados. Cabe aclarar que usando esta formulación, las películas no crecen sobre sustratos de vidrio normales, es decir, deben ser texturizados previamente. Para ello se utilizaron sustratos de vidrio marca Corning, para los cuales se usó una solución de cloruro de estaño dihidratado, SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, para llevar a cabo la texturización o formación de centros de nucleación para el depósito de las películas



delgadas de sulfuro de cobre. Se realizaron pruebas de texturización durante 1, 1:30, 1:40 y 3 horas, resultando que la mejor condición se obtuvo para la capa depositada durante 1 hora con 40 minutos. Para esta condición se obtuvo una capa altamente transparente y con una texturización suficiente para que se depositen adecuadamente las películas de sulfuro de cobre, es por eso que esta fue la condición usada en los substratos de vidrio.

Se depositaron películas delgadas de sulfuro de cobre variando el tiempo de depósito para obtener diferentes espesores, teniendo como óptimo un tiempo de 2 horas con 30 minutos de depósito. Los depósitos de las películas de sulfuro de cobre se realizaron a una temperatura ambiente de 28°C. Después de depositadas, las películas de sulfuro de cobre se sometieron a dos diferentes tratamientos post-depósito para mejorar sus propiedades estructurales: tratamiento con plasma de nitrógeno y tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. El sistema de plasma es un sistema fabricado en el Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, se varió el voltaje y la corriente se mantuvo constante, los electrodos de la cámara de plasma están separados 2 mm, se usó una atmósfera de nitrógeno para producir el plasma con una presión de 3.0 Torr (ver figura 1a). Para realizar el tratamiento térmico se usó un horno de vacío marca TM engineering design fabrication, modelo SS1204NS-24, instalado en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM, se inyectó gas nitrógeno en la cámara para crear una atmósfera con una presión de 40 mTorr y se aplicó un tratamiento térmico a 200 y 350°C durante 30 minutos (ver figura 1b).

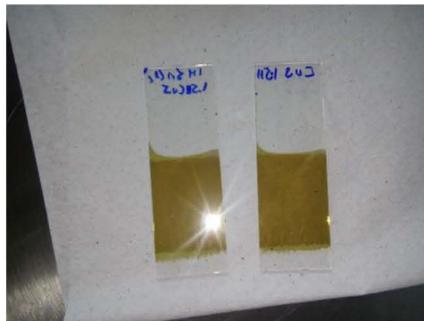
La difracción de rayos-X de las muestras preparadas se llevó a cabo en el modo estándar ( $2\theta-\Theta$ ) usando radiación Cu  $K_{\alpha}$  (con longitud de onda  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) con un difractómetro Rigaku Ultima IV, Ánodo de cobre y monocromador de grafito.



**Figura 1.** (a) Cámara para el tratamiento de plasma. (b) Horno de vacío para el tratamiento térmico.

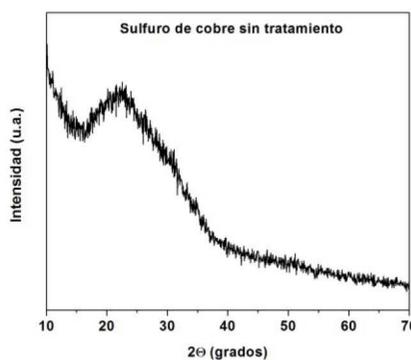
### 3. Resultados y discusión

En la figura 2 muestra una imagen de las películas obtenidas por depósito químico. Estas muestras presentan el color característico del sulfuro de cobre y aparentemente tiene una superficie especularmente reflectiva, característica que indica la buena calidad óptica de la película depositada.



**Figura 2.** Películas de sulfuro de cobre depositadas sobre substratos de vidrio texturizados.

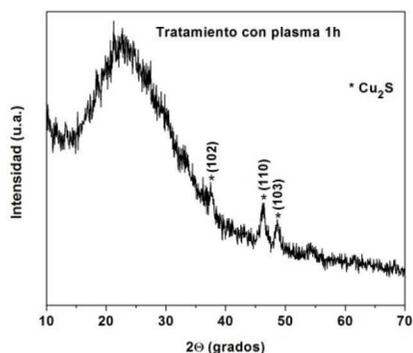
En la figura 3 se muestra el patrón de difracción de rayos-x de las muestras de sulfuro de cobre sin tratamiento post-depósito, donde se puede observar que esta muestra no presenta picos de difracción que permitan identificar el material depositado.



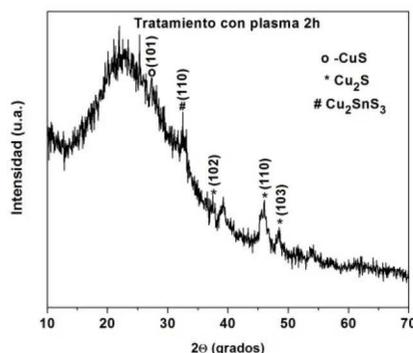
**Figura 3.** Patrón de difracción de rayos-x de las películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento post-depósito.

Se realizó el tratamiento con plasma de nitrógeno de las películas semiconductoras de sulfuro de cobre, se establecieron tiempos de tratamiento de 1 y 2 horas. Como se puede observar en la figura 4, la película con 1 hora de tratamiento con plasma de nitrógeno, presenta picos de difracción

característicos en las posiciones  $2\theta = 48.16^\circ$ ,  $2\theta = 45.80^\circ$  y  $2\theta = 37.26^\circ$ , correspondientes a la estructura hexagonal de la fase chalcocita, con estequiometría  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Por su parte, la película tratada durante 2 horas con plasma de nitrógeno, presenta picos de difracción característicos en las posiciones  $2\theta = 48.16^\circ$ ,  $2\theta = 45.80^\circ$  y  $2\theta = 37.26^\circ$ , correspondientes a la estructura hexagonal de la fase chalcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ );  $2\theta = 27.86^\circ$ , correspondiente a la estructura hexagonal de la fase covelita ( $\text{CuS}$ );  $2\theta = 33.07^\circ$  y  $2\theta = 28.54^\circ$ , correspondientes al compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Los tamaños de cristal de las películas de sulfuro de cobre está entre 19 y 24 nm.



**Figura 4.** Patrón de difracción de rayos-x de las películas delgadas de sulfuro de cobre después de 1 hora de tratamiento con plasma de nitrógeno.

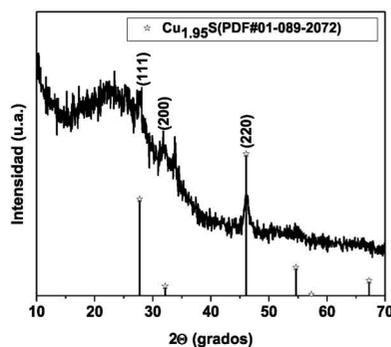


**Figura 5.** Patrón de difracción de rayos-x de las películas delgadas de sulfuro de cobre después de 2 horas de tratamiento con plasma de nitrógeno.

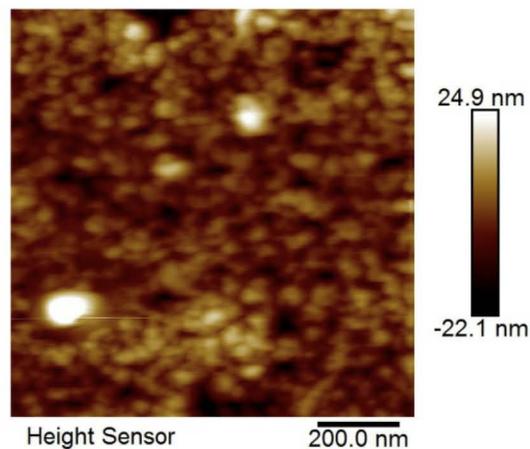
Posteriormente se llevaron a cabo los experimentos de los tratamientos post-depósito de las películas delgadas de sulfuro de cobre, aplicando un tratamiento térmico a  $200^\circ\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno a una presión de 40 mTorr durante 30 minutos. En este caso las películas de sulfuro de cobre resultaron no tener picos de difracción, por lo cual se decidió incrementar la

temperatura hasta  $350^\circ\text{C}$  usando las mismas condiciones que en el caso anterior. En la figura 6 se muestra el patrón de difracción de rayos-x de las muestras sometidas a tratamiento térmico a  $350^\circ\text{C}$ , donde se puede observar que aparecen picos característicos del sulfuro de cobre en las posiciones  $2\theta = 47.8197^\circ$  y  $2\theta = 28.837^\circ$ , correspondientes a la estructura cúbica de la fase digenita, con estequiometría ( $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ), identificada en la base de datos con el número (PDF#01-089-2072). El tamaño de cristal de estas películas es del orden de los 19 nm.

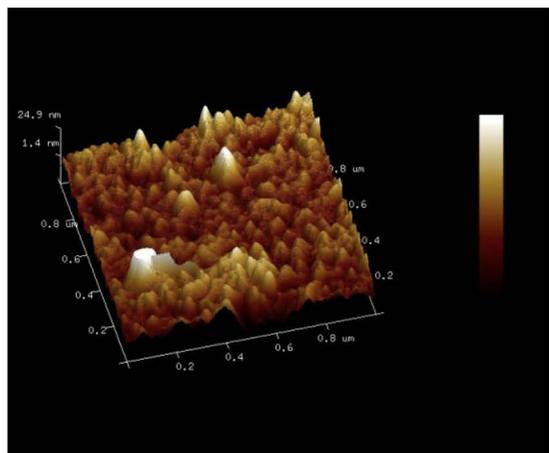
Se llevaron a cabo mediciones de AFM de la morfología de las películas delgadas de sulfuro de cobre después del tratamiento térmico (ver figuras 7 y 8). En la imagen en 2D se puede observar la distribución de la película sobre el sustrato, donde se aprecia la altura promedio del material depositado, siendo este del orden de los 25 nm. En la imagen en 3D se puede apreciar la morfología granular de la película, después del tratamiento térmico.



**Figura 6.** Patrón de difracción de la película de sulfuro de cobre después del tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.



**Figura 7.** AFM de la película de sulfuro de cobre con tratamiento térmico en 2D.



**Figura 8.** AFM de la película de sulfuro de cobre con tratamiento térmico en 3D.

#### 4. Conclusiones

En el presente trabajo se llevó a cabo la obtención de películas delgadas semiconductoras de sulfuro de cobre por depósito químico, investigando para ello la manera de crear centros de nucleación para que se pudieran depositar las películas sobre substratos de vidrio. Posteriormente, se trabajó con dos tipos de tratamientos post-depósito para buscar mejorar la cristalinidad de las películas delgadas de sulfuro de cobre. Donde a través de las mediciones de difracción de rayos-x, se pudo realizar la identificación estructural de las fases formadas en estas películas, dependiendo de las condiciones de tratamiento. Para las películas tratadas con plasmas de nitrógeno, se encontró que cuando el tratamiento fue de 1 hora, se obtuvieron películas delgadas de sulfuro de cobre con la fase chalcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Mientras que para las películas tratadas por plasmas durante más tiempo (2 h), se encontró que las películas están compuestas por una mezcla de fases: chalcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ), y el compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  formado por la presencia del estaño empleado como texturizante sobre los substratos de vidrio. En lo que respecta a las películas delgadas de sulfuro de cobre sometidas a tratamiento térmico a  $350^\circ\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno, se encontró que la fase formada bajo esas condiciones de tratamiento, es únicamente la fase digenita ( $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ).

Con este trabajo se puede concluir que se tienen dos vías para realizar la recrystalización de los materiales en películas delgadas. Estos métodos

ofrecen resultados diferentes, dependiendo de las condiciones de tratamiento. Su uso dependerá exclusivamente de la disponibilidad de los equipos. Las películas delgadas de sulfuros de cobre pueden ser usadas para la formación de compuestos ternarios como  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , los cuales tienen aplicaciones en celdas solares.

#### 5. Agradecimientos

Al M. en C. Gildardo Casarrubias Segura del IER-UNAM por las mediciones de AFM. Al IER-UNAM por el uso de las instalaciones y equipos para la caracterización de los materiales. Al proyecto PRODEP del Cuerpo Académico UTEZEM-CA-2 de la División Académica de Mecánica Industrial de la UTEZ, por el apoyo económico para el alumno G.C. Santiago.

#### 6. Referencias

1. Madelung, O. Semiconductor Other Than Group IV Elements and III-V Compounds. En *Data in Science and Technology*; Poerschke, R., Ed.; Springer: Berlin, 1992, p. 12.
2. Potter, R. W. *Economic Geology* **1977**, *72*, 1524-1542.
3. Evans, H. T. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1979**, *150*, 299-320.
4. Wil, G.; Hinze, E.; Rahman, A.; Abdelrahman, M. *Eur. J. Mineral.* **2002**, *14*, 591.
5. Koto, K.; Morimoto, N. *Acta Cryst. B* **1970**, *26*, 915.
6. Pathan, H. M.; Lokhande, C. D. *Bull. Mater. Sci.* **2004**, *27*, 85-111.
7. Calixto-Rodríguez, M.; Martínez, H.; Sánchez-Juarez, A. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2332-2334.
8. Calixto-Rodríguez, M.; Martínez, H.; Peña, Y.; Flores, O.; Esparza-Ponce, H. E.; Sánchez-Juarez, A.; Campos-Alvarez, J.; Reyes, P. *Appl. Surface Sci.* **2010**, *256*, 2428-2433.
9. Gómez, A.; Martínez, H.; Calixto-Rodríguez, M.; Avellaneda, D.; Reyes, P. G.; Flores O. J. *Mat. Sci. Eng. B* **2013**, *3*, 352-358.
10. Ezema F. I.; Hile, D. D.; Ezugwu, S. C.; Osuji, R. U.; Asogwa, P. U. *J. Ovonic Res.* **2010**, *6*, 99-104.