

# Preparación y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cobre sobre vidrio usando baño químico

Milenis Acosta Díaz<sup>1</sup> y Paloma Cervantes Díaz<sup>2</sup>

Recibido el 8 de mayo de 2005 – Aceptado el 29 de agosto de 2005

## RESUMEN

En este trabajo se crecieron películas delgadas de sulfuro de cobre sobre sustratos de vidrio empleando la técnica de baño químico. Los mejores resultados se obtuvieron para las películas con tiempos de crecimiento de 32 a 80 minutos y temperaturas de crecimiento en el rango de 45 °C a 53 °C. Las propiedades ópticas de estos vidrios muestran una alta transmitancia en la región de los 300 a los 700 nm y un decrecimiento continuo de la misma en la región de los 700 a los 1100 nm, mostrando la potencialidad de este material para controlar la radiación solar. Las características estructurales y morfológicas de estas películas fueron también estudiadas empleando difracción de rayos X y microscopía de fuerza atómica.

**PALABRAS CLAVE:** películas delgadas, transmitancia, radiación solar.

# Growth and characterization of copper sulfide thin films on glass using chemical bath deposition

## ABSTRACT

CuS thin films were grown on glass using chemical bath deposition. The best results were obtained for films with growth time periods in the range from 32 to 80 minutes and solution temperatures from 45 to 53 °C. The optical properties of these films have shown high transmittance spectra in the 300-700 nm regions and a continuously decreasing pattern of the latter in the 700-1100 region, indicating that these films can be used as solar control glazing. The structural and morphological properties of the films were also studied using X ray diffraction and atomic force microscopy.

**KEYWORDS:** thin film, CuS, transmittance spectra, solar control.

---

<sup>1</sup> Profesor-Investigador del Cuerpo Académico de Ingeniería Física de la FIUADY. adiaz@tunku.uady.mx

<sup>2</sup> Tesista de Licenciatura en Ingeniería Física de la FIUADY

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el estudio de los recubrimientos controladores de la radiación solar en interiores pasó de ser un simple estudio de laboratorio a una importante gama de productos comercializados con gran éxito a nivel mundial [Lampert, 2003]. Los esfuerzos para lograr vidrios recubiertos con propiedades que permitan controlar la radiación solar son congruentes con la preocupación a nivel internacional ante una posible crisis energética en los años venideros y como posible solución el realizar un uso sustentable de los recursos naturales [Granqvist C. G., 1989]. Los temas de mayor interés dentro del área del control de la radiación solar son el estudio de nuevos materiales a emplear como recubrimientos, los procesos de producción y la caracterización de los mismos. En la actualidad se dedica un esfuerzo considerable a optimizar las propiedades ópticas de estos recubrimientos, fundamentalmente para los recubrimientos en forma de películas delgadas [Roos A. y col., 2000].

Los materiales usados para el control de la radiación solar poseen una alta transmitancia óptica del orden del 40 % en la región del visible (400-700 nm), permitiendo una iluminación adecuada en el interior y una transmitancia muy baja del orden del 10% en la región del infrarrojo (700-2500 nm) que como sabemos contiene más del 50% de la energía contenida en la radiación solar. Esto constituye una manera efectiva de aprovechar la iluminación solar evitando parte del calentamiento que esta provoca [Aguilar J.O., 2001 y Alvarez G. y col., 2001].

Dentro de las películas semiconductoras empleadas para el control de la radiación solar se encuentran las de sulfuro de cobre (CuS) [Seppo Lindroos y col., 2000, Y. B. He y col., 2001]. Estas películas tienen la ventaja de producir un cambio de tonalidad en los vidrios y es posible su obtención empleando la técnica de baño químico lo que abarata su costo. En este trabajo se presentan resultados de propiedades ópticas de películas semiconductoras de CuS con potencial aplicación en el control de la radiación solar.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El sistema de crecimiento está formado por un ultrasonido y el sistema de soporte para la solución y los sustratos. Se emplea un dispositivo de ultrasonido para mantener la solución en agitación continua. Empleamos un equipo marca Branson, modelo 1510R-DTH que funciona a 40 kHz, con control de temperatura en un rango de 0 a 79 °C ( $\pm 1$  °C). Para la sujeción de los sustratos se diseñó y construyó un

sistema empleando teflón que permite el crecimiento simultáneo de cuatro películas delgadas. En la parte superior se encuentra un orificio para introducir un termómetro que permita calibrar la temperatura en la solución con la indicada por el equipo de ultrasonido.

El proceso de depósito de las películas delgadas por baño químico se inicia con la limpieza de los vidrios. Se lavan de manera cuidadosa los sustratos con jabón líquido y algodón, se enjuagan vigorosamente con agua normal y con agua destilada. Se secan con una secadora de aire caliente y se colocan en el sistema de sujeción. Se ponen en el ultrasonido durante quince minutos sumergidos en agua destilada, y se repite el procedimiento anterior con acetona y alcohol etílico. Finalmente se secan los vidrios con una secadora de aire caliente y se comienza la etapa correspondiente a la preparación de la solución a utilizar para el crecimiento de las películas de CuS.

El proceso de baño químico consiste en formar una solución a partir de los elementos que se desean utilizar para la formación de la película delgada, en este caso se utilizan los siguientes reactivos, Cloruro de Cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Citrato de Sodio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y Tioacetamida ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SN}$ ) con concentración 1 Molar. Estas soluciones se preparan por separado hasta ver que el soluto se haya disuelto completamente, se vierten en el vaso de precipitado y se sumergen los sustratos. Se ponen en el ultrasonido durante el tiempo de crecimiento, a una temperatura controlada. Al concluir el crecimiento se retiran los sustratos con los recubrimientos de la solución, se limpian con agua destilada en el ultrasonido durante 5 minutos y se secan finalmente con aire caliente.

Para el estudio de los espectros de transmitancia se empleó un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Visible ChemStation con longitudes de onda ( $\lambda$ ) en el rango de 190 nm a 1100 nm con una resolución de banda de 1 nm. El equipo cuenta con un programa computacional para hacer la toma de datos usando un vidrio transparente como patrón. El análisis de la composición química se realizó usando la técnica de difracción de rayos x en un difractor Siemens D500. La información acerca de la morfología y el tamaño de grano se obtuvo empleando microscopía de fuerza atómica (AFM) con un equipo Parker Scientific Instruments Autoprobe L59.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

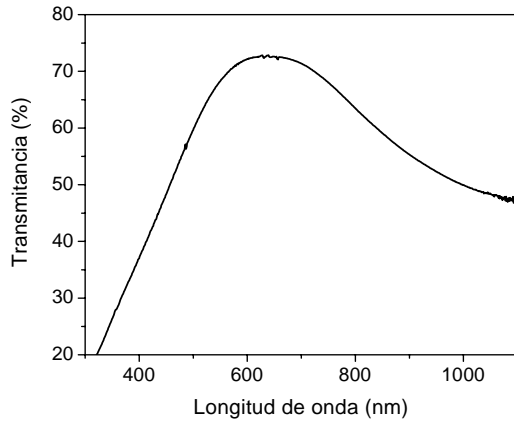
En esta sección se presentan los resultados obtenidos para diferentes crecimientos de películas delgadas de CuS con la técnica de baño químico con ultrasonido. Los parámetros de crecimiento a variar fueron la

temperatura en un rango de 45 °C a 53 °C y el tiempo de depósito de 32 a 80 minutos. Se obtuvieron películas con los parámetros de crecimiento que aparecen en la Tabla 1.

Película (CuS)	Temperatura solución $T_s$ (°C)	Tiempo crecimiento $t_d$ (min.)
M1	48	32
M2	48	80
M3	45	80
M4	53	75
M5	50	80

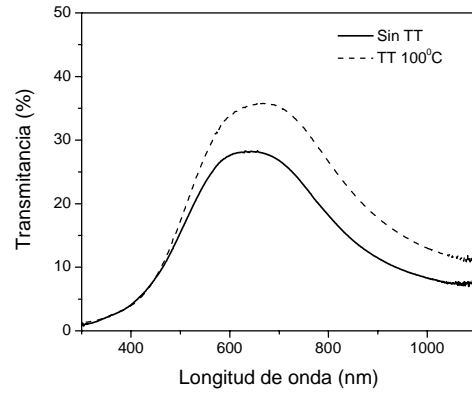
**Tabla 1** Parámetros de crecimiento de las películas delgadas de CuS por baño químico con ultrasonido.

La figura 1 muestra la gráfica de transmitancia para la muestra M1. Se puede observar una alta transmitancia en la región de los 500 a los 900 nm y una disminución a medida que aumenta la longitud de onda. Se tiene un pico de transmitancia del 72 % en 660 nm característico del CuS.



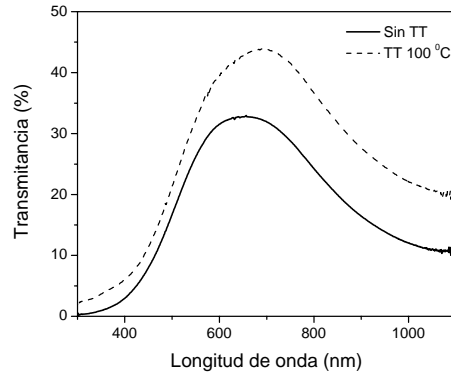
**Figura 1.** Gráfica de transmitancia para la muestra M1.

La figura 2 muestra la gráfica de transmitancia para la muestra M2 antes y después de realizarle un tratamiento térmico de 100 °C durante 24 horas.



**Figura 2.** Espectro de transmitancia para la muestra M2 antes y después del tratamiento térmico 100 °C.

Se puede observar que para la muestra M2 se tiene una alta transmitancia en la región de 500 a 900 nm con un pico de 28% en los 660 nm y un decremento hasta el 8% en los 1100 nm. La tonalidad obtenida para esta película fue verde olivo oscuro. Al realizar un tratamiento térmico a 100 °C durante 24 horas a esta muestra se obtuvo un incremento del 9% en el valor de transmitancia en los 660 nm.

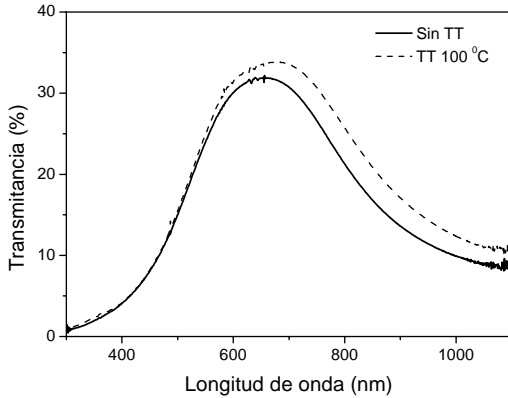


**Figura 3.** Espectro de transmitancia para la muestra M3 antes y después del tratamiento térmico a 100 °C.

La figura 3 muestra la gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda para la muestra M3 antes y después del tratamiento térmico a 100 °C. Se puede observar que para esta muestra se tiene una transmitancia del 33% en los 660 nm y del 12% en los 1100 nm. Después de ser sometida al tratamiento térmico se obtuvo un incremento del 11% del valor de la transmitancia en los 660 nm. La tonalidad para esta película fue verde olivo oscuro a dorado.

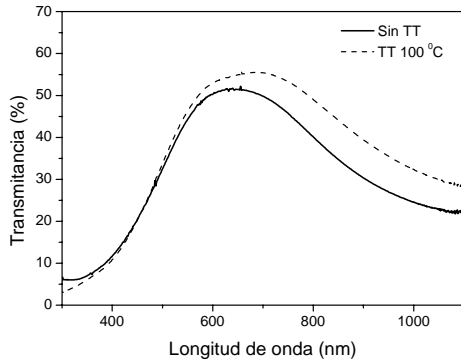
En la figura 4 se muestra el espectro de transmitancia para la muestra M4. Se observa para esta muestra las mismas propiedades ópticas discutidas para M2 y M3.

Ésta película es de una tonalidad verde olivo oscuro. El tratamiento térmico a 100 °C durante 24 horas incrementó en un 2% el valor de la transmitancia en 660 nm.

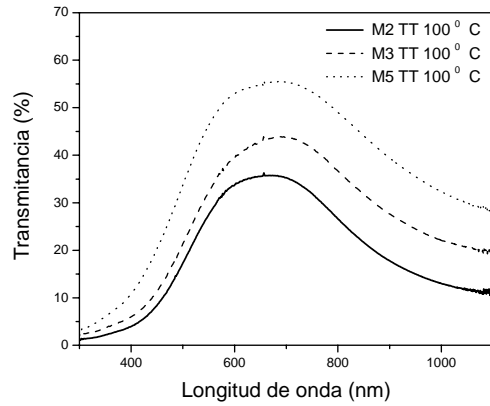


**Figura 4. Espectro de transmitancia para las muestra M4 antes y después del tratamiento térmico a 100 °C.**

La figura 5 muestra la gráfica de transmitancia para la muestra M5. Se obtuvo un incremento del 4% en la transmitancia en los 660 nm. Esta película muestra una coloración verde-dorada. De la figura 5 se puede observar que al someter esta película a un tratamiento térmico a 100 °C durante 24 horas se obtuvo una mejora en sus propiedades ópticas.



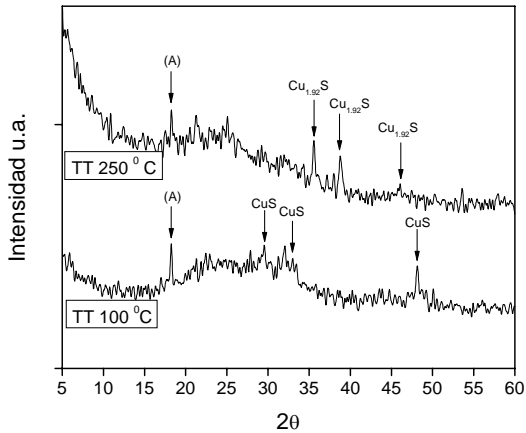
**Figura 5. Espectro de transmitancia para la muestra M5 antes y después del tratamiento térmico a 100 °C.**



**Figura 6. Espectros de transmitancia para las muestras M2, M3 y M5 con tratamiento térmico a 100 °C.**

La figura 6 muestra el espectro de transmitancia para las muestras M2, M3 y M5 cuyo parámetro de tiempo de depósito fue de 80 minutos y diferentes temperaturas de crecimiento. Al comparar estos resultados se observa que las muestras M2 y M3 modulan de mejor manera la transmitancia en la cercanía de los 1100 nm, que es uno de los objetivos de este trabajo pues es en esta región donde se tiene la mayor cantidad de energía que desea evitarse. Calculando la relación de la transmitancia en los 660 nm respecto del valor en 1100 nm ( $T_{660}/T_{1100}$ ) en las gráficas de  $T(\lambda)$ , se obtienen valores de 3.4, 2.2 y 1.9 para las muestras M2, M3 y M5 respectivamente, mostrándose una mayor modulación para la muestra M2.

Por otro lado se realizaron mediciones de rayos X a las muestras M4 y M5, para conocer sus características estructurales. No se obtuvieron reflexiones suficientes para obtener picos definidos. Comparando con los patrones estándares de difracción, se identificó la fase covelita (CuS, archivo No. 6-646). Con el propósito de mejorar la cristalinidad las películas fueron sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas de 200 °C y 250°C.

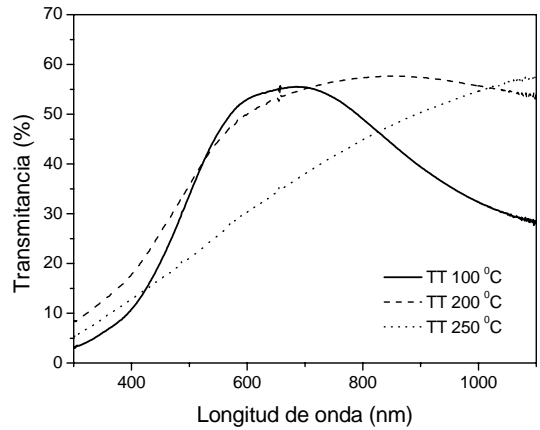


**Figura 7. Patrones de difracción de Rayos X para la muestra M4 con tratamientos térmicos a 100 y 250 °C.**

La figura 7 muestra la medición de rayos X para la muestra M4 con tratamientos térmicos de 100 y 250 °C. Comparando estas mediciones no se observa una mejoría notable. En el caso del tratamiento a 100 °C se pudieron identificar tres de los picos correspondientes a la fase CuS. Para el tratamiento a 250 °C aparecen tres picos bien definidos correspondientes a la fase  $Cu_{1.92}S$  (archivo No. 30-0505) y desaparecen los de la fase CuS. Para ambas muestras se observa un pico muy definido (A) que corresponde a  $Cu_3+2(SO_4)(OH)_4$  (antherelite, archivo No. 7-0407), debido a los componentes químicos utilizados para la obtención de la solución para el depósito de las películas. En general, se observa cambio en la composición de las películas al elevar el tratamiento térmico a más de 200 °C, lo cual está relacionado con la pérdida de las características ópticas deseables.

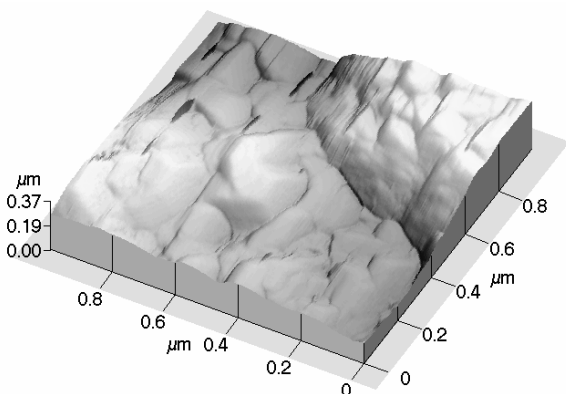
Se realizaron nuevas mediciones de transmitancia a las películas M4 y M5 después de haberlas sometido a tratamientos térmicos con temperaturas de 200 y 250 °C, ver figura 8. De esta gráfica se observa que a

medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, la modulación de la transmitancia para las longitudes de onda mayores a 700 nm disminuye alejándose del comportamiento ideal de este material.

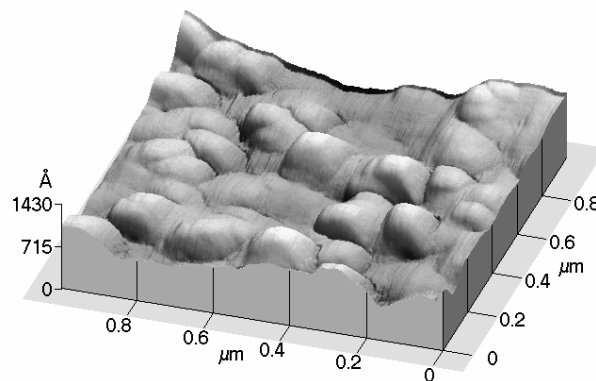


**Figura 8. Espectros de transmitancia para la muestra M5, sometida a tratamientos térmicos de 100, 200 y 250 °C, por 24 horas.**

En las figuras 9 y 10 se muestran las imágenes obtenidas con microscopía de fuerza atómica (AFM) para las películas M2 y M5 respectivamente. En las imágenes bidimensionales se midieron granos aleatorios para estimar el tamaño de grano promedio. De las mediciones realizadas se obtuvo un tamaño promedio de grano de 0.3  $\mu m$  y una rugosidad promedio de 55 nm para M2 y tamaño de 0.2  $\mu m$  y rugosidad de 29 nm para la muestra M5.



**Figura 9.** Imagen de AFM de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  para la muestra M2.



**Figura 10.** Imagen de AFM de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  para la muestra M5.

#### 4. CONCLUSIONES

Se desarrolló un sistema de crecimiento por baño químico con ultrasonido de películas delgadas de CuS sobre vidrio. Estas muestras poseen muestras con picos de hasta de un 70 % de transmitancia cerca de los 660 nm y una disminución hasta de un 8% alrededor de los 1100 nm. Estos resultados muestran la potencialidad de este material para controlar la radiación solar y están en correspondencia con reportes previos [Aguilar J. O. y col., 2001].

Los mejores resultados experimentales se obtuvieron con temperaturas de crecimiento en el rango de 45 a 53 °C. Con tratamientos térmicos con temperaturas del orden de 100°C se obtiene un incremento hasta del 11% en la transmitancia en la región del visible, lo que representa un aumento en la calidad de estas películas para el control de la radiación solar, además de mejorar su adherencia. Con tratamientos térmicos mayores a 200 °C se observa de los patrones de difracción de rayos X la aparición de una nueva fase  $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$  y desaparece la fase CuS con la consiguiente pérdida de las características ópticas deseables de estas películas. Se puede apreciar un tamaño de grano

promedio de 0.3  $\mu\text{m}$  y rugosidad promedio de 55 nm con tratamiento térmico de 100 °C y un tamaño de grano promedio de 0.2  $\mu\text{m}$  y rugosidad promedio de 29 nm.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Patricia Quintana, al Dr. Iván Oliva, al M.C. Oscar Ceh, al Ing. William Cauich y al Dr. Antonio Azamar del CINVESTAV, Mérida por las facilidades para el uso del equipo de rayos x y el microscopio de fuerza atómica. Al Dr. Germán Giacoman y muy en especial a los técnicos del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería de la UADY por el apoyo brindado en la obtención de las mediciones de transmitancia. A Gabriela Rivadeneyra, Suemi González y Orlando Soberanis por su apoyo en los inicios de este trabajo. A CONACYT por el Proyecto de Instalación I39305.

En particular Paloma Cervantes Díaz agradece las facilidades brindadas por la FIUADY para el desarrollo de este trabajo que constituye parte de su tesis de licenciatura.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguilar J. O., Pliego E. M., García D., Gómez-Daza O., Nair M.T.S y Nair P. K. (2001). "Películas delgadas de CuS y CuS-CuSe sobre PET para fabricación de vidrios laminados controladores de la radiación solar", presentado en San Luis Potosí, México
2. Alvarez G., Flores J. J. y Nair P.K. (2001). "Influence of thermal emittance on the performance of laminated solar control glazing", Applied Thermal Engineering 21, 1813-1828.

3. Granqvist C. G. (1989). "Spectrally selective surfaces for heating and cooling applications", SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, U.S.A.
4. Lampert C. M. (2003). "Large -area smart glass and integrated photovoltaics", *Solar Energy Material & Solar Cells* 76, 489-499.
5. Roos A., Polato P., Van Nunatten P. A., Hutchins M. G., Olive F. y Anderson Ch. (2000). "Angular-dependent optical properties of low-E and solar control windows-simulations versus measurements", *Solar Energy* 69, 15-26.
6. Seppo Lindroos, A. Arnold y M. Leskela. (2000). "Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method", *Applied Surface Science* 158, 75-80.
7. Y. B. He, A. Polity, I. Osterreich, D. Pfisterer, R. Gregor, B. K. Meyer y M. Hardt. (2001). "Hall effect and surface characterization of Cu<sub>2</sub>S and CuS films deposited by RF reactive sputtering", *Physica B* 308-310, 1069-1073.