

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERÉTARO

Efecto de la atmósfera de sinterizado en las propiedades de películas
delgadas del sistema Cu-O obtenidas por sol-gel.

Tesis que presenta

Jessica Avendaño Juárez

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Directora de Tesis: Dra. Rebeca Castanedo Pérez

Santiago de Querétaro, Qro.

Noviembre 2015

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF.. CQ 00200
ADQUIS.. CQ-282-551
FECHA: 22 - Jul - 2016
PROCED.. 000 2016
\$

0 22 2085 - 00'

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por todo. A mi pequeña pero GRAN familia, por todo y más.

Agradezco profundamente a la Dra. Rebeca Castanedo Pérez por sus enseñanzas, tiempo, apoyo y sobre todo por su ejemplo y dedicación como investigadora, mujer y persona. Gracias al Dr. Gerardo Torres Delgado por su inmensa colaboración y asesoría. Al Dr. Orlando Zelaya Ángel por ser parte del comité y por sus observaciones sobre este trabajo.

A la M.C. Cynthia Ivette Zúñiga Romero por su guía y apoyo tanto técnico como moral, siempre atenta y dispuesta a contribuir al trabajo de los estudiantes. Igualmente gracias a Armando Torres y Octavio Piedra, cuyas estancias de investigación realizadas en la unidad colaboraron ampliamente a la realización de este trabajo.

Al Dr. Joaquín Márquez Marín por el apoyo, la asesoría técnica en el laboratorio y por la paciencia brindada al hacer uso del sistema CSS.

Agradezco a los Auxiliares de Investigación y Laboratorio que contribuyeron a esta investigación: Q.A. Martín A. Hernández Landaverde (Difracción de rayos X), Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo (Propiedades eléctricas), Ing. José Eleazar Urbina Álvarez, y M. en C. Adair Jiménez Nieto (LIDTRA).

Al Departamento de Becas y Estímulos del CINVESTAV y al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro, CONCYTEQ por los recursos otorgados durante mis estudios.

Agradezco al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro por contribuir a mi formación profesional; al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por el apoyo económico otorgado para realizar mis estudios de maestría.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	III
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	XI
RESUMEN.....	XII
ABSTRACT	XIII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO	4
1.1 MARCO TEÓRICO	6
1.1.1 Óxidos metálicos (M_xO_y).....	6
1.1.1.1 Cu: Metal de transición y sus propiedades	7
1.1.2 Óxidos de cobre	9
1.1.2.1 Características generales	9
1.1.2.2 Aplicaciones	14
1.1.2.3 Técnicas de crecimiento.....	15
1.1.3. Técnica de sol-gel.....	15
1.1.3.1 Aspectos químicos.....	17
1.1.3.2 Principios del método de inmersión-remoción	18
1.1.4 Técnicas de caracterización de películas.....	20
1.1.4.1 Caracterización estructural	20
i. Difracción de rayos X.....	20
ii. Tamaño de cristalita.....	25
iii. Estudio de texturas.....	26
iv. Morfología. Microscopía electrónica de barrido.....	27
v. Perfilometría.....	29
1.1.4.2 Caracterización óptica	30
i. Espectroscopía ultravioleta-visible	30
ii. Transmitancia, absorbancia y reflectancia	33
iii. Energía de banda prohibida.....	35
1.1.4.3 Caracterización eléctrica.....	37
i. Método de dos puntas (alta resistencia)	38
ii. Método de Van der Pauw. Efecto Hall.....	39
1.2 ESTADO DEL ARTE.....	42
1.2.1 Óxidos de cobre obtenidos por diferentes técnicas de crecimiento	42
1.2.2 Óxidos de cobre obtenidos por la técnica de sol-gel.....	48
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS	52

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	54
3.1 OBTENCIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA DEL SISTEMA CU-O	56
3.2 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA CU-O	58
3.2.1 <i>Sinterizado de películas delgadas del sistema Cu-O en atmósfera controlada.</i>	60
3.2.1.1 Atmósfera reductora de forming gas	60
3.2.1.2 Atmósfera inerte de nitrógeno	60
3.2.1.3 Atmósfera de vacío.....	60
3.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA CU-O	61
3.3.1 <i>Caracterización estructural</i>	61
3.3.1.1 Difracción de rayos X.....	61
3.3.1.2 Morfología.....	62
3.3.1.3 Perfilometría.....	63
3.3.3 <i>Caracterización óptica</i>	64
3.3.3.1 Espectroscopía UV-Vis.....	64
3.3.4 <i>Caracterización eléctrica</i>	64
3.3.4.1 Método de dos puntas (alta resistencia).....	64
3.3.4.2 Efecto Hall.....	65
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
4.1 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA CU-O SINTERIZADAS EN ATMÓSFERA CONTROLADA DE FORMING GAS	68
4.1.1 <i>Caracterización estructural</i>	68
4.1.1.1 Difracción de rayos X.....	68
4.1.1.2 Morfología.....	70
4.1.1.3 Perfilometría.....	71
4.1.2 <i>Caracterización óptica</i>	72
4.1.2.1 Transmitancia	72
4.1.2.1 Determinación de la energía de banda prohibida.....	73
4.1.3 <i>Caracterización eléctrica</i>	74
4.1.3.1 Resistividad.....	74
4.2 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA CU-O SINTERIZADAS EN ATMÓSFERA CONTROLADA DE NITRÓGENO	75
4.2.1 <i>Caracterización estructural</i>	75
4.2.1.1 Difracción de rayos X.....	75
4.2.1.2 Morfología.....	76
4.2.1.3 Perfilometría.....	78
4.2.2 <i>Caracterización óptica</i>	78
4.2.2.1 Transmitancia	78
4.2.2.1 Determinación de la energía de banda prohibida.....	79
4.2.3 <i>Caracterización eléctrica</i>	80
4.2.3.1 Resistividad.....	80

4.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA CU-O SINTERIZADAS EN ATMÓSFERA DE VACÍO ($P \sim 10^{-4}$ MBAR).....	81
4.3.1 <i>Caracterización estructural</i>	81
4.3.1.1 Difracción de rayos X.....	81
4.3.1.2 Morfología.....	85
4.3.1.3 Perfilometría.....	87
4.3.2 <i>Caracterización óptica</i>	87
4.3.2.1 Transmitancia	87
4.1.2.2 Determinación de la energía de banda prohibida.....	88
4.1.3 <i>Caracterización eléctrica</i>	90
4.3.3.1 Resistividad.....	90
CONCLUSIONES	92
PERSPECTIVAS	93
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Estructura cristalina de a) óxido de cobre(I), Cu_2O b) óxido de cobre (II), CuO	10
Fig. 1.2 Diagrama de bandas electrónicas simplificado para un material aislante, metal y semiconductor.	11
Fig. 1.3 Bandas de conducción y valencia de un semiconductor (a) al cero absoluto, (b) a temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados [14].	12
Fig. 1.4 Diagrama de bandas electrónicas simplificado para un material semiconductor tipo p y un material semiconductor tipo n, mediante la incorporación de B o Sb en Si.	13
Fig. 1.5 Diagrama de fases de equilibrio de presión en función de temperatura en el sistema cobre-oxígeno mostrando la estabilidad de fases Cu, CuO y Cu_2O [17].	14
Fig. 1.6 Representación esquemática de los procesos en sol-gel usando distintas técnicas para obtener diferentes productos.....	16
Fig. 1.7 Reacciones que ocurren durante la síntesis de materiales sol-gel [19].	18
Fig. 1.8 Representación esquemática del proceso de inmersión-remoción.....	19
Fig. 1.9 Proceso de gelación durante el proceso de inmersión-remoción, llevado a cabo por la evaporación del solvente y subsecuente desestabilización del sol [25].	19
Fig. 1.10 Sumatoria de ondas dado el fenómeno de dispersión que origina interferencias constructivas o destructivas.....	21
Fig. 1.11 Interacción entre rayos X y estructura cristalina descrita por la ley de Bragg.	23
Fig. 1.12 Diagrama esquemático de componentes y ángulos de un goniómetro (radio típico 0.25-0.5 m) para un difractómetro de rayos X [34].	24
Fig. 1.13 Componentes ópticos en camino de rayos X.	25
Fig. 1.14 Esquema de un microscopio electrónico de barrido (combinado con microsonda electrónica, la cual utiliza el detector de rayos X).....	28
Fig. 1.15 Esquema de señales generadas en una muestra delgada por electrones incidentes. E_0 , energía de haz de electrones; E, energía de señal de electrones; E_{AE} , energía de electrones Auger; ΔE , pérdida de energía de electrones inelásticamente dispersados; $h\nu$, energía de radiación [40].	28
Fig. 1.16 Esquema típico operacional de un perfilómetro stylus.	30
Fig. 1.17 Diferentes regiones del espectro UV-VIS.....	31
Fig. 1.18 Sistema óptico de un espectrofotómetro de doble haz.	33
Fig. 1.19 Esquema de caminos posibles de una luz incidente (onda electromagnética) en una mono-película.	33

Fig. 1.20 a) Diagrama de bandas de energía de un semiconductor con ancho de banda de energía prohibida directo $E_g=E_{\text{fotón}}$ y b) Diagrama de bandas de energía de un semiconductor con ancho de banda de energía prohibida indirecto $E_g=E_{\text{fotón}}+E_{\text{fonón}}$ [45].....	35
Fig. 1.21 Esquema de medición de resistividad por dos puntas.....	39
Fig. 1.22 Configuración rectangular para las mediciones eléctricas por la técnica de Van der Pauw.....	39
Fig. 1.23 Efecto Hall a lo largo de una muestra de dimensiones $axbxd$ donde una corriente medida I fluye a través de a y un campo magnético es aplicado perpendicularmente a a y b en dirección z [41].....	40
Fig. 3.1 Esquema del procedimiento de obtención de la solución precursora.....	57
Fig. 3.2 a) Equipo de inmersión-remoción para recubrimiento de substratos. b) Remoción de substrato de la solución precursora simple.	58
Fig. 3.3 Equipos para sinterizado de películas delgadas en atmósfera controlada a) Horno horizontal Lindberg/Blue b) Cámara de equipo Sublimación en Espacio Cerrado (CSS – Closed Space Sublimation).	59
Fig. 3.4 Goniómetro del equipo Difractómetro de Rayos X Rigaku D/max-2100.....	61
Fig. 3.5 (a) Microscopio electrónico Philips XL-30 ESEM, (b) Microsonda electrónica, EPMA JXA-8530F.....	63
Fig. 3.6 Perfilómetro Sloan Dektak II.....	63
Fig. 3.7 Espectrofotómetro UV-Vis NIR, Agilent Cary-5000.	64
Fig. 3.8 Equipo de medición de alta resistencia construido en el laboratorio.....	64
Fig. 3.9 Equipo de efecto Hall, Ecopia HMS-3000.....	65
Fig. 4.1 Difractogramas de rayos X de muestras de CuO sinterizadas en forming gas a diferentes temperaturas y un $t_s = 1$ h. Carta cristalográfica de polvos de CuO y Cu ₂ O.....	68
Fig. 4.2 Tamaño de cristalita en función de la temperatura de sinterizado de películas de CuO obtenidas en atmósfera de forming gas.....	70
Fig. 4.3 Imágenes de SEM de las películas sinterizadas en forming gas a diferentes temperaturas. Izquierda: 50,000x. Derecha: 75,000x.....	71
Fig. 4.4 Espectros de transmisión en función de la temperatura de sinterizado de películas de CuO obtenidas en forming gas.	72
Fig. 4.5 $(\alpha hv)^2$ en función de hv de las películas de CuO sinterizadas en forming gas..	73
Fig. 4.6 Efecto de la temperatura de sinterizado en la resistividad de películas delgadas de CuO.....	74
Fig. 4.7 Difractogramas de rayos X de muestras de CuO sinterizadas en nitrógeno a $T_s = 550^\circ\text{C}$ y diferentes t_s . Carta cristalográfica de polvos de CuO y Cu ₂ O.....	75
Fig. 4.8 Tamaño de cristalita en función del tiempo de sinterizado de películas obtenidas en atmósfera de nitrógeno a 550°C	76

Fig. 4.9 Imágenes de SEM de las películas de CuO sinterizadas en nitrógeno a diferentes tiempos y $T_s=550\text{ }^\circ\text{C}$. Izquierda: 50,000x. Derecha: 75,000x.....	77
Fig. 4.10 Espectros de transmisión en función de la temperatura de sinterizado de películas de CuO obtenidas en nitrógeno.....	78
Fig. 4.11 $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ de las películas de CuO sinterizadas en nitrógeno. ..	79
Fig. 4.12 Efecto del tiempo de sinterizado en la resistividad de películas de CuO.	80
Fig. 4.13 Difractogramas de rayos X de películas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío a diferentes T_s por 1 h. Carta cristalográfica de polvos de CuO y Cu ₂ O.	81
Fig. 4.14 Análisis semi-cuantitativo de las fases presentes del sistema Cu-O en las películas sinterizadas en vacío en función a la T_s	83
Fig. 4.15 Tamaño de cristalita en función de la temperatura de sinterizado de películas obtenidas en vacío.	84
Fig. 4.16 Imágenes de FE-SEM de películas de CuO sinterizadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío.....	85
Fig. 4.17 Imágenes de FE-SEM de películas con mezcla CuO y Cu ₂ O sinterizadas a diferentes temperaturas en vacío.....	86
Fig. 4.18 Espectros de transmisión de películas delgadas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío.	88
Fig. 4.19 a) $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ de las películas de CuO y CuO+Cu ₂ O sinterizadas en vacío. b) Ajuste lineal de E_g para película de CuO+Cu ₂ O sinterizada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío.	89
Fig. 4.20 Propuestas esquemáticas de la disposición de CuO y Cu ₂ O en las películas...	90
Fig. 4.21 Resistividad de las películas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío a diferentes temperaturas, utilizando el método de dos puntas.....	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Características y propiedades periódicas y físicas del cobre	7
Tabla 1.2 Energías de ionización, en kJ/mol, de metales de la primera serie de transición.....	8
Tabla 1.3 Potenciales estándar de reducción del cobre.....	9
Tabla 1.4 Técnicas de crecimiento de óxidos de cobre en película delgada, condiciones de preparación y fases obtenidas. Atmósfera utilizada en el depósito ^(a) , en el sinterizado (posterior al depósito) ^(b) y tratamiento posterior al sinterizado ^(c)	45
Tabla 1.5 Condiciones generales para la obtención de películas delgadas del sistema Cu-O por la técnica de sol-gel. ¹ Inmersión-remoción, ² Rotación de substrato, SP-solución precursora.....	50
Tabla 3.1 Propiedades generales de los reactivos necesarios para la preparación de la solución precursora del sistema Cu-O.	56
Tabla 3.2 Proporciones molares de la solución precursora del sistema Cu-O.....	56
Tabla 3.3 Atmósferas y equipos utilizados para el sinterizado de películas delgadas del sistema Cu-O.	59
Tabla 3.4 Condiciones del experimento según la atmósfera de sinterizado. *Se mantuvo a 200°C por 10 minutos.....	61
Tabla 4.1 Espesor de las películas obtenidas en forming gas a diferentes temperaturas de sinterizado.	71
Tabla 4.2 Valores de ancho de banda de energía prohibida para películas de CuO sinterizadas en forming gas.	73
Tabla 4.3 Espesor de las películas obtenidas en nitrógeno a 550 °C, a diferentes tiempos de sinterizado.....	78
Tabla 4.4 Valores de E_g para películas de CuO sinterizadas en nitrógeno.....	79
Tabla 4.5 Fases obtenidas de películas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío a diferentes temperaturas de sinterizado.....	82
Tabla 4.6 Porcentaje en peso (%wt) de las fases presentes del sistema Cu-O en las películas sinterizadas en vacío en función a la T_s	83
Tabla 4.7 Espesor de las películas sinterizadas en vacío a diferentes temperaturas....	87
Tabla 4.8 Ancho de banda de energía prohibida de las películas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío en función de la temperatura de sinterizado, T_s	89

RESUMEN

Películas delgadas de óxidos de cobre fueron preparadas por la técnica de sol-gel a partir de una solución precursora constituida por acetato de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) disuelta en metanol. Las películas se depositaron por el método de inmersión-remoción a temperatura ambiente y condiciones atmosféricas; subsecuentemente fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (350-550 °C) y/o tiempos en tres diferentes atmósferas: reductora (forming gas, 4% H_2 y 96% N_2), inerte nitrógeno (N_2) y vacío (1×10^{-4} mbar). Las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los óxidos obtenidos bajo diferentes atmósferas y tratamientos térmicos fueron estudiadas por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía UV-Vis-NIR, mediciones de resistencia utilizando un multímetro de alta impedancia y efecto Hall.

Diferentes fases cristalinas del sistema Cu-O fueron observadas como función de las condiciones de sinterizado. En forming gas y nitrógeno, se encontró únicamente óxido de cobre(II), CuO , mostrando las películas una transmisión óptica de 70 al 85% para $\lambda > 700$ nm y resistividad en el orden de 10^3 y $10^5 \Omega \text{ cm}$.

Los resultados más relevantes referente a la composición y microestructura de las películas se observaron en aquellas sinterizadas en vacío: una mezcla de las fases CuO y óxido de cobre(I), Cu_2O , fue encontrada para las películas tratadas a temperaturas desde 400 hasta 550°C, observándose un incremento del porcentaje en peso de Cu_2O a medida que aumenta la temperatura. Valores de transmisión de 70 al 85% para $\lambda > 700$ nm fueron observados y para la película sinterizada a la más alta temperatura, fue posible determinar la conductividad tipo p por mediciones de efecto Hall, además de una concentración de portadores de $4.24 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y una resistividad de $3.03 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$.

ABSTRACT

Copper oxide thin films were obtained by means of the sol-gel technique starting from a simple and transparent precursor solution constituted of copper(II) acetate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Films were deposited by the dip-coating process at room temperature; subsequently, they were thermally treated at different temperatures (350-550 °C) and/or different times under three different sintering atmospheres: reducing forming gas (4% H_2 y 96% N_2), inert nitrogen (N_2) and vacuum ($\sim 10^{-4}$ mbar). The structural, optical and electrical properties of the oxides obtained under different sintering conditions were studied by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, UV-Vis-NIR Spectroscopy, resistance measurements using a high impedance voltmeter and Hall Effect.

Different crystalline phases of the Cu-O system were found on the films as a function of the sintering conditions. In forming gas and nitrogen, single phase copper(II) oxide, CuO, was found. These films showed a transmittance from 70 up to 85% for $\lambda > 700$ nm and resistivity in the order of 10^3 and $10^5 \Omega \text{ cm}$.

The most relevant results regarding the composition and microstructure of the thin films were observed on those films sintered in vacuum: a mixture of CuO and copper(I) oxide, Cu_2O , was found in films treated at 400-550 °C, with an increase of the weight percentage of Cu_2O as the temperature increases. An optical transmission from 70 up to 85% was observed for $\lambda > 700$ nm and for the films sintered at the highest temperature, 550 °C, it was possible to determine the p type conductivity by Hall effect measurements, as well as the carrier concentration of $4.24 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and a resistivity value of $3.03 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$.

INTRODUCCIÓN

En vista del auge existente de aplicaciones de materiales semiconductores y la preocupación por la búsqueda de fuentes de energía limpia como la energía solar, es importante contar con materiales que claramente, ofrezcan propiedades adecuadas para dicha aplicación pero sobre todo, que tengan alto grado de disponibilidad, no demeriten la salud y puedan trabajarse por técnicas relativamente sencillas y de bajo costo.

Los óxidos de cobre(I) y (II), en película delgada, son materiales semiconductores reportados mayormente como tipo p debido a vacancias de cobre. Se caracterizan por tener alto coeficiente de absorción en la región de visible y por sus bondades como baja toxicidad y abundancia.

Estudios realizados dentro del grupo de trabajo en el que se desarrolló esta tesis, han permitido obtener óxidos metálicos por la técnica de sol-gel, con aplicación como óxido conductor transparente en celdas solares, tales como el ZnO:Al:F, CdO:F, CdIn₂O₄ y Cd₂SnO₄. Todos estos óxidos presentan conductividad tipo n, han sido sinterizados en atmósfera abierta y posteriormente tratados térmicamente en atmósferas controladas con la finalidad de reducir su resistividad.

En este trabajo se presenta el estudio del efecto de sinterizado en atmósfera controlada en las propiedades de películas delgadas del sistema de Cu-O, obtenidas por la técnica de sol-gel. Las películas fueron obtenidas a partir de una solución precursora simple y utilizando el método de inmersión-remoción para el depósito de las mismas. Es importante señalar que el sinterizado de las películas se llevó a cabo en atmósfera controlada (no atmósfera abierta) y no fueron realizados tratamientos térmicos posteriores a éstos.

En el Capítulo 1 se expone el marco teórico, conteniendo la teoría básica de los óxidos metálicos –en especial los óxidos de cobre–, así como los principios de la técnica de sol-gel y de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo. La última parte

del capítulo presenta resultados de investigaciones reportadas en la literatura de las películas de óxido de cobre.

Los objetivos planteados para este trabajo de investigación se presentan en el Capítulo 2. En el Capítulo 3 se detalla el desarrollo experimental seguido para la obtención y el estudio de las películas delgadas del sistema Cu-O, presentando condiciones de obtención y medición.

El Capítulo 4 contiene los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos. Este capítulo ha sido dividido en tres secciones, cada sección corresponde a una determinada atmósfera de sinterizado.

Finalmente se presentan las conclusiones y perspectivas derivadas de esta investigación.

Capítulo 1 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO

Este capítulo presenta de manera general los aspectos fundamentales y característicos de los óxidos de cobre, así como las técnicas de obtención y algunas de sus aplicaciones. Se describe brevemente la técnica de sol-gel y sus aspectos químicos, así como las técnicas de caracterización utilizadas. Finalmente, se presenta un resumen del estado del arte concerniente al estudio de películas delgadas del sistema Cu-O.

1.1 Marco teórico

1.1.1 Óxidos metálicos (M_xO_y)

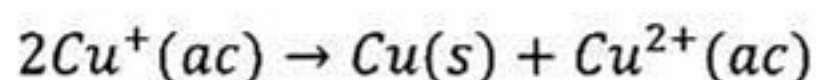
El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre, pues constituye casi el 46% de su masa; además, la atmósfera contiene aproximadamente 21% en volumen de oxígeno molecular (23% en masa) [1]. El oxígeno existe en estado libre como una molécula diatómica (O_2) y tiene tendencia a aceptar dos electrones para formar el ion óxido (O^{2-}). Por otro lado, los metales constituyen el 80% de los elementos conocidos y en términos generales, debido a su enlace metálico, tienen propiedades como maleabilidad –se pueden hacer láminas–, ductilidad –se pueden estirar en alambres–, reflejan la luz –brillo metálico– y son buenos conductores del calor y la electricidad.

Dentro de los elementos metálicos, se encuentran los metales de transición, los cuales difieren del resto de metales en su configuración electrónica: su característica típica es que tienen incompletos los orbitales d (o subcapas d) confiriéndoles propiedades sobresalientes como coloración, paramagnetismo y una tendencia a formar iones complejos; además que estos elementos presentan una mayor variabilidad de valencia [2].

Los compuestos binarios con alto punto de fusión formados por la reacción de un metal con el oxígeno son llamados óxidos metálicos. Por lo general son básicos, es decir, producen bases cuando se disuelven en agua o bien, reaccionan como bases en ciertos procesos. Son semiconductores generalmente tipo n y cuando se obtienen en película delgada poseen conductividades cercanas a las de un metal. Entre los óxidos más importantes se encuentran, el óxido de cadmio (CdO), el dióxido de estaño (SnO_2), el óxido de indio (In_2O_3), el óxido de zinc (ZnO), el óxido de estaño e indio (ITO, del inglés *Indium Tin Oxide*), entre otros. Las técnicas de obtención de los óxidos mencionados son varias e incluyen sol-gel, rocío químico, erosión catódica, depósito por láser pulsado, entre otros [3].

1.1.1.1 Cu: Metal de transición y sus propiedades

El estado del cobre en su forma natural es sólido, de aspecto metálico rojizo. Se encuentra en la naturaleza en estado nativo o combinado en óxidos, sulfatos o carbonatos. Después del cobre nativo, la cuprita es el mineral que contiene más cobre (88.82%). Las características generales así como las propiedades físicas y periódicas del elemento cobre se encuentran en la tabla 1.1. Se observa que como metal de transición, tiene varios estados de oxidación, siendo los más comunes +1 y +2, que dan lugar principalmente a dos compuestos cuando es combinado con oxígeno: óxido de cobre(I) y óxido de cobre(II), respectivamente. El estado de oxidación +1 es menos estable y se desproporciona en disolución [1]:



CARACTERÍSTICAS GENERALES			
Nombre	Cobre	Símbolo	Cu
Número atómico	29	Masa atómica (uma)	63.546
Período	4	Grupo	IB (transición)
Bloque	d (no representativo)	Estados de Oxidación	+1, +2, +3, +4
PROPIEDADES PERIÓDICAS			
Configuración electrónica Cu⁰	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	Radio atómico Cu⁰ (Å)	1.28
Configuración electrónica Cu¹⁺	[Ar] 3d ¹⁰	Radio iónico Cu¹⁺ (Å)	0.96 (+1)
Configuración electrónica Cu²⁺	[Ar] 3d ⁹	Radio iónico Cu²⁺ (Å)	0.69 (+2)
1era Energía de ionización (kJ/mol)	745	Radio covalente (Å)	1.38
2nda Energía de ionización (kJ/mol)	1958	Electronegatividad (Pauling)	1.90
3era Energía de ionización (kJ/mol)	3578	Afinidad electrónica (kJ/mol)	118
Potencial estándar de reducción (V)*	0.34	*Semirreacción Cu ²⁺ (ac)+2e ⁻ → Cu(s)	
PROPIEDADES FÍSICAS			
Densidad (g/cm³)	8.96	Color	Rojo anaranjado
Punto de fusión (°C)	1085	Punto de ebullición (°C)	2595
Volumen atómico (cm³/mol)	7.11		

Tabla 1.1 Características y propiedades periódicas y físicas del cobre

Para entender un poco más sobre la estabilidad del cobre según su estado de oxidación, tomaremos en cuenta dos parámetros importantes. El primero de ellos, la energía o potencial de ionización, la cual es la energía que se necesita suministrar a un átomo neutro, gaseoso y en estado fundamental para arrancarle el electrón más débilmente retenido. En la tabla 1.2 se dan las primeras tres energías de ionización de algunos metales de transición de la primera serie vecinos del cobre. Se observa que la segunda energía de ionización del cobre es notablemente mayor que el de cualquiera de los otros elementos. Esta es la razón fundamental por la que el ion Cu^{1+} es más estable que los iones monovalentes de los otros metales de transición. El elevado valor del tercer potencial de ionización explica la dificultad de oxidación del Cu^{2+} . La valencia variable que presentan los metales de transición como el cobre, está relacionada con el incremento bastante gradual de sus potenciales de ionización con la carga iónica [2].

	1er energía de ionización	2da energía de ionización	3er energía de ionización
Fe	759	1561	2956
Co	760	1645	3231
Ni	736	1751	3393
Cu	745	1958	3578

Tabla 1.2 Energías de ionización, en kJ/mol, de metales de la primera serie de transición.

El otro parámetro importante por mencionar, es el potencial estándar de reducción, es decir, la tendencia de una especie química en una reacción redox -reacciones de transferencia de electrones- a adquirir electrones. Los valores positivos mayores son característicos de especies oxidantes (no metales, ya que tienen tendencia a ganar electrones) y valores más negativos, los presentan especies reductoras (que se oxidan tales como los metales que tienen tendencia a perder electrones). En la tabla 1.3 se presentan los potenciales estándar de reducción para el cobre a condiciones normales ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica).

Brevemente recordemos que una reacción de oxidación se refiere a la semirreacción que implica la pérdida de electrones –o bien la combinación de elementos con oxígeno o ganancia de él cuando éste es parte de la reacción–, mientras que una reacción de reducción es una semirreacción que implica una ganancia de electrones. En la formación de óxidos de cobre, el cobre se oxida –gana oxígeno, pierde electrones–, se dice entonces que actúa como agente reductor porque dona electrones al oxígeno y hace que se reduzca. El oxígeno se reduce y actúa como agente oxidante porque acepta electrones del cobre y hace que éste se oxide.

Semirreacción	E° [V]
$\text{Cu}^{1+}(\text{ac}) + e^{-} \rightarrow \text{Cu}^0(\text{s})$	+0.521
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}^0(\text{s})$	+0.337
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + e^{-} \rightarrow \text{Cu}^{1+}(\text{ac})$	+0.153

Tabla 1.3 Potenciales estándar de reducción del cobre.

De la tabla anterior se observa que el potencial estándar de reducción mayor es para la semirreacción de reducción del ion Cu^{1+} –en solución acuosa– a Cu elemental, haciendo al ion Cu^{1+} inestable (se reduce fácilmente), mientras que el ion Cu^{2+} tiene menor tendencia a reducirse al ion Cu^{1+} , prueba de la estabilidad del ion Cu^{2+} , señalando que esto ocurre a condiciones atmosféricas.

1.1.2 Óxidos de cobre

1.1.2.1 Características generales

El sistema Cu-O se presenta principalmente en dos fases de óxidos: óxido de cobre(I), Cu_2O –el mineral se conoce como *cuprita*– y el óxido de cobre(II), CuO , también llamado *tenorita*. El óxido de cobre(I), Cu_2O , es un semiconductor con un ancho de banda de energía prohibida (E_g) directo en un rango de 2.0 a 2.57 eV [4,5] de color rojizo y estructura cúbica –se observa como dos subredes, los átomos de oxígeno están localizados en una subred BCC y los átomos de cobre en una subred FCC–. Tiene un alto coeficiente de absorción en la región visible y una movilidad de

portadores mayoritarios razonablemente buena. El óxido de cobre(II), CuO, es un semiconductor con ancho de banda de energía prohibida (E_g) que varía en un rango de 1.05 a 1.96 eV según los valores reportados en la literatura [6,7], con algunos resultados fuera del rango de 2.8 eV [8] y un máximo de 3.82 eV reportado por Jareeze et al. [9]. Este óxido metálico presenta una estructura cristalina monoclinica, es de color negro y se caracteriza por una alta absorbanza en el visible y baja emisión térmica.

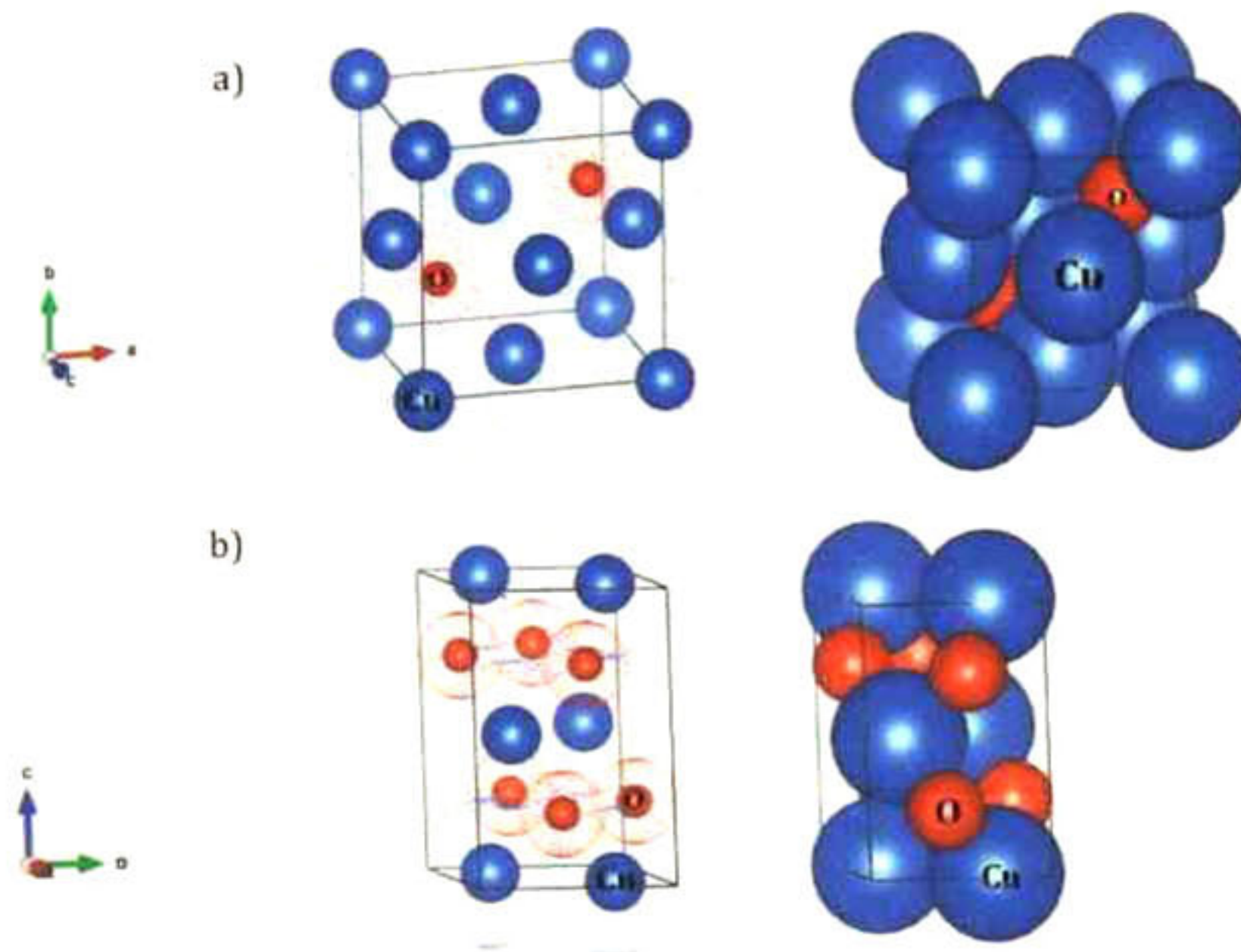


Fig. 1.1 Estructura cristalina de a) óxido de cobre(I), Cu₂O b) óxido de cobre (II), CuO.

Los dos óxidos son semiconductores por naturaleza y exhiben una conductividad tipo p debido a vacancias de cobre en su estructura, que actúan como generadores de huecos e introducen un nivel aceptor alrededor de 0.3 eV por arriba del máximo de la banda de valencia [10]; la formación de vacancias de Cu es un mecanismo establecido para el origen de la conductividad tipo p de estos óxidos [11]. Raebiger et al. [10] explican el comportamiento eléctrico mediante la propuesta de vacancias catiónicas que dan lugar a estados energéticos permitidos en estos óxidos. Sin embargo, existen trabajos en la literatura en donde películas de óxidos de cobre,

tanto CuO como Cu₂O, presentan conductividad tipo n, probablemente debido a presencia de vacancias de oxígeno [8], [12], [13].

En la figura 1.2 se muestran las diferencias en la estructura de bandas para un material aislante, un metal y un semiconductor.

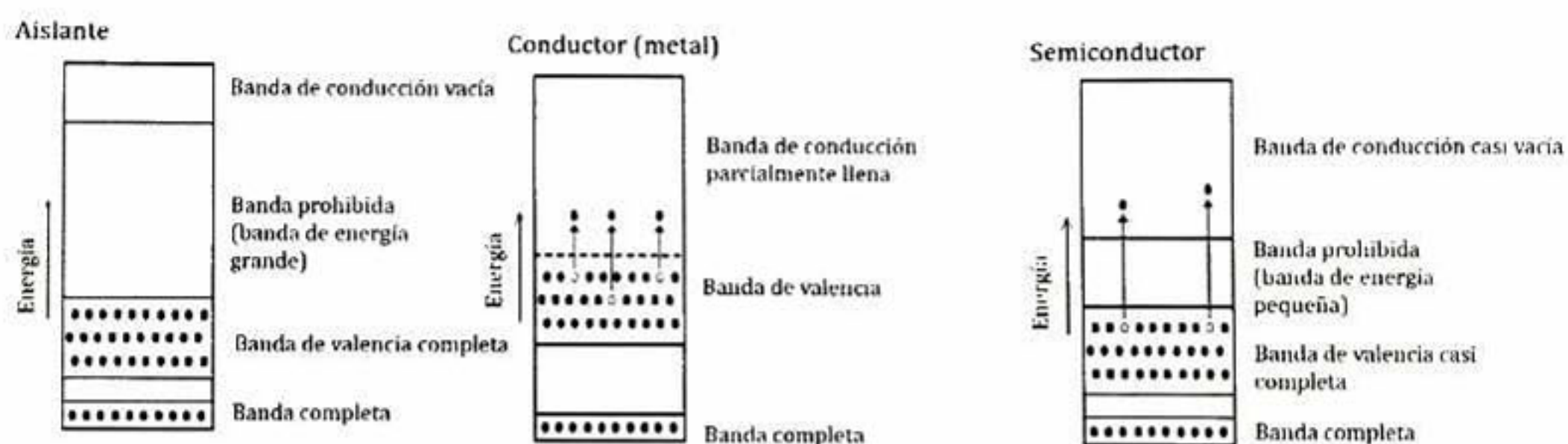


Fig. 1.2 Diagrama de bandas electrónicas simplificado para un material aislante, metal y semiconductor.

Los diagramas de bandas son resultado de consideraciones mecánico-cuánticas y en términos simples, describen las regiones de energía permitida –o bandas– que los electrones pueden ocupar según el tipo de material. Un material aislante tiene una alta resistencia por lo que no es posible la conducción eléctrica a través de este: al ser muy grande la banda de energía prohibida, no se puede promover electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción; en cambio, los materiales conductores presentan una superposición de sus bandas de valencia y conducción, permitiendo conducir la corriente eléctrica a bajas temperaturas o temperatura ambiente.

Para semiconductores, la banda más baja a 0 K, está completamente llena con electrones de valencia y se encuentra separada de la banda de conducción (BC) que no contiene electrones a 0 K. La mecánica cuántica estipula que los electrones no pueden encontrarse en los estados energéticos localizados en esa separación de bandas, por lo que se llama banda prohibida. Debido a que a 0 K la banda de valencia (BV) está llena y no posee estados de energía permitida (vacíos), y además,

la banda de conducción no contiene electrones, el material es aislante a esa temperatura. Ahora bien, cuando la temperatura aumenta, algunos electrones son excitados térmicamente a través del ancho de la banda de energía prohibida pequeña ($E_g < 3 \text{ eV}$) y así, llegan a la banda de conducción provocando conducción eléctrica, aumentando exponencialmente el número de electrones en la banda de conducción a medida que aumenta la temperatura. Estos electrones dejan estados vacíos en la banda de valencia, los cuales ahora también contribuyen a la conductividad, mediante el transporte de huecos, comportándose como carga positiva (fig. 1.3).

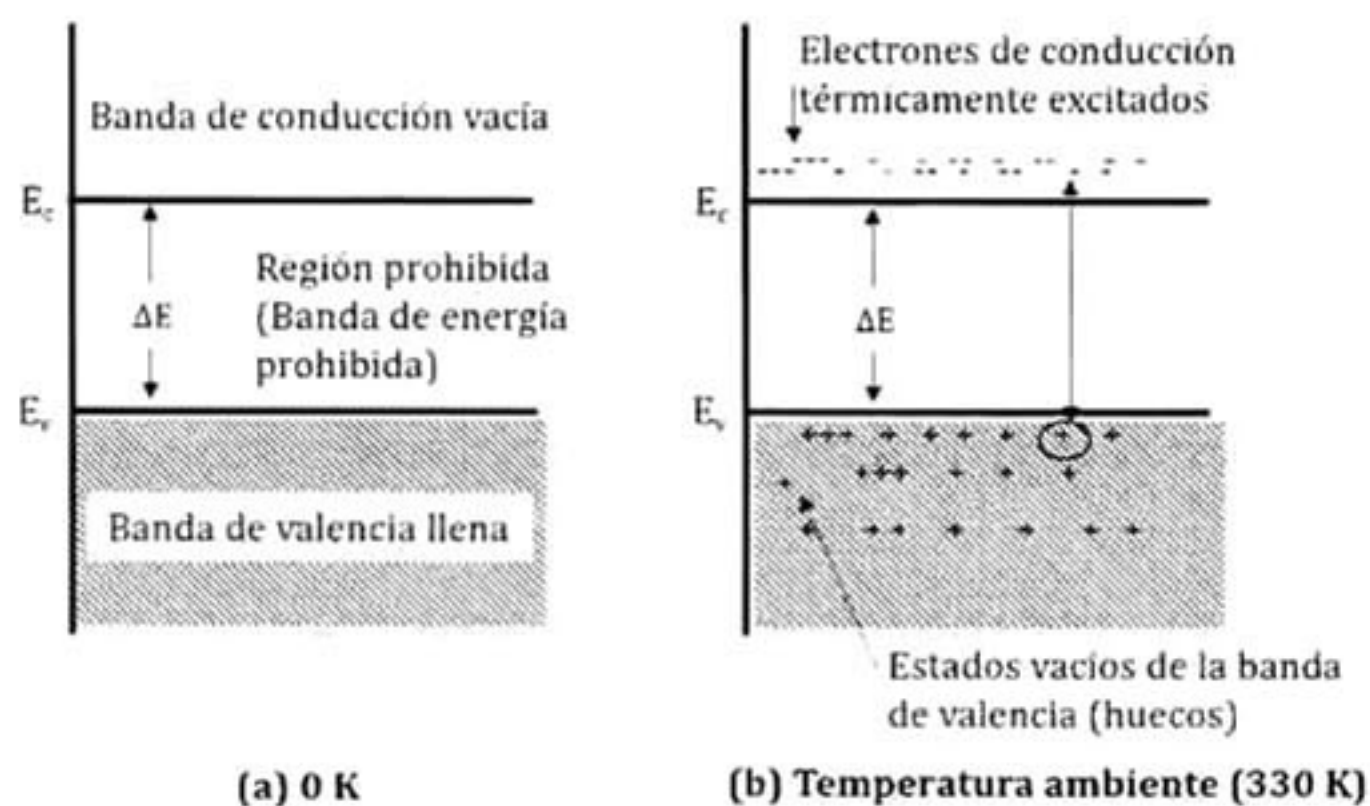


Fig. 1.3 Bandas de conducción y valencia de un semiconductor (a) al cero absoluto, (b) a temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados [14].

A estos semiconductores cuyas propiedades son características inherentes al material y dependientes de su E_g son llamados semiconductores intrínsecos, su conductividad intrínseca es baja a bajas temperaturas y aumenta al aumentar la temperatura en un factor $\exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right)$. Semiconductores extrínsecos son aquellos en los que sus propiedades eléctricas son controladas por impurezas incorporadas al material, donde dependiendo del tipo de impureza (donadora o aceptora) se obtiene un semiconductor tipo n o p respectivamente, cuya conductividad incrementa de manera importante con cantidades pequeñas de impurezas, del orden de 0.001 a 0.01% (10 a 100 ppm) respecto a los átomos huéspedes [15]. Así

también, la presencia de defectos puede dar lugar a niveles energéticos que proporcionen electrones o huecos, incrementando la conductividad.

En la figura 1.4 se presenta el diagrama de bandas de un semiconductor tipo p y n, respectivamente.

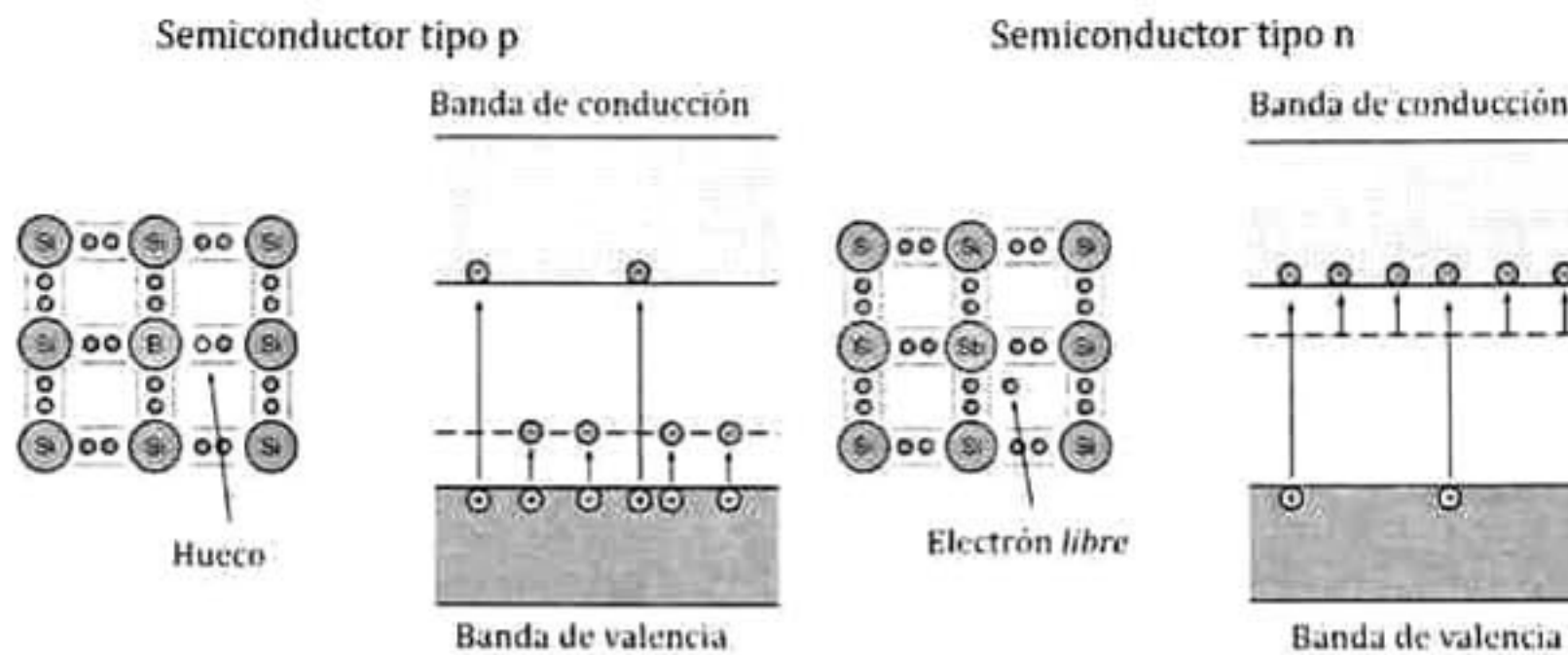


Fig. 1.4 Diagrama de bandas electrónicas simplificado para un material semiconductor tipo p y un material semiconductor tipo n, mediante la incorporación de B o Sb en Si.

Los óxidos de cobre presentan diversas ventajas tales como su naturaleza no tóxica, abundancia del material precursor cobre y rutas de síntesis costo-efectivas, lo que ha llevado al interés en su estudio desde hace años.

El diagrama de fase del sistema Cu-O (fig. 1.5) es marcadamente dependiente de la presión, ya que CuO se transforma en Cu₂O y eventualmente en cobre metálico cuando es tratado térmicamente en vacío [16]. A partir de esta figura se observa que, a presión atmosférica, CuO es estable a $T \leq 1000^{\circ}\text{C}$ y a $T \leq 300^{\circ}\text{C}$, es estable independientemente de $P(\text{O}_2)$.

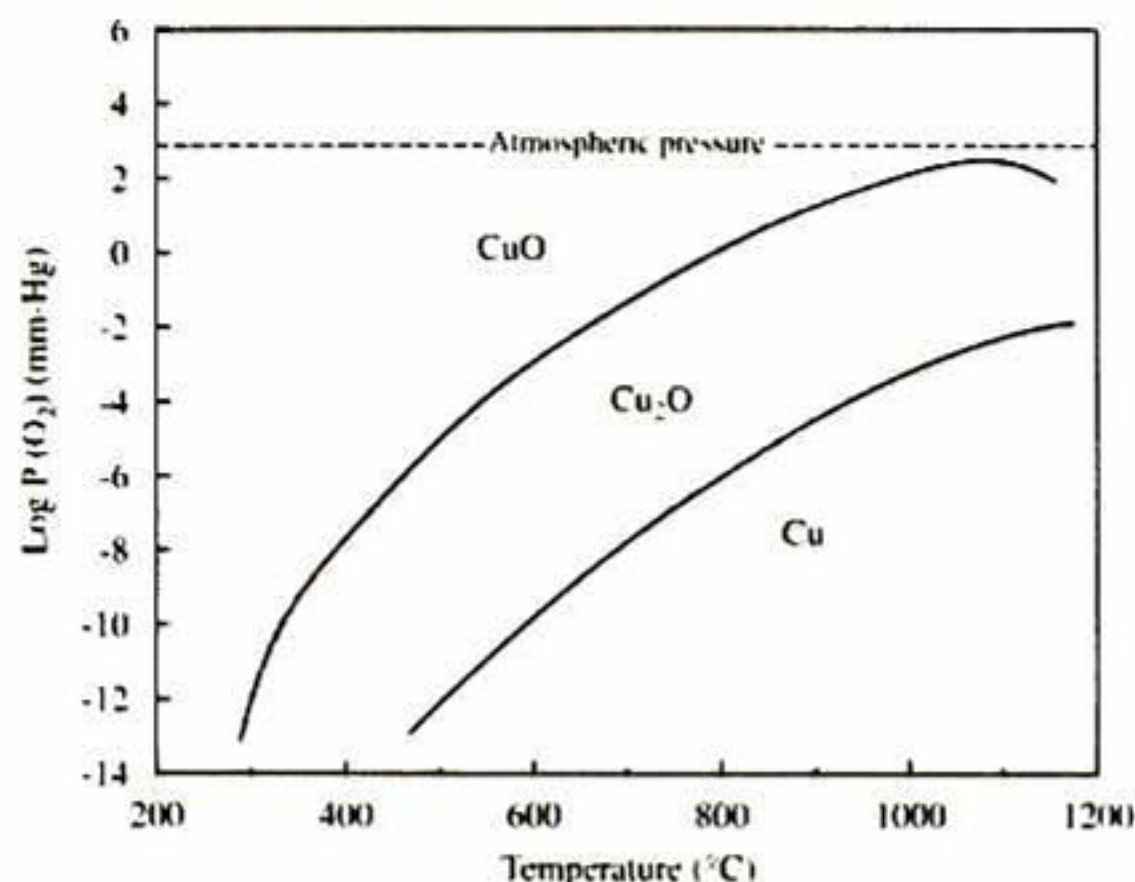


Fig. 1.5 Diagrama de fases de equilibrio de presión en función de temperatura en el sistema cobre-oxígeno mostrando la estabilidad de fases Cu, CuO y Cu₂O [17].

Se ha afirmado que el óxido de cobre(I) Cu₂O no es una estructura de equilibrio a temperaturas por debajo de los 375 °C y por lo tanto, se descompone lentamente a temperatura ambiente en cobre metálico y óxido de cobre (II), CuO [16].

1.1.2.2 Aplicaciones

El óxido de cobre(II) CuO, ha atraído interés por su gran potencial para aplicaciones como sensor de gases de hidrógeno, CO₂, CO y NO₂. Se ha encontrado también que presenta propiedades de superconductividad a alta temperatura. Mientras que, el Cu₂O es uno de los primeros semiconductores en ser descubierto, presenta características atractivas para dispositivos optoelectrónicos.

Debido a las características anteriormente citadas, los óxidos de cobre pueden potencialmente ser usados en la fabricación de celdas solares de película delgada y fotodetectores. Heterouniones con un semiconductor tipo n puede dar lugar a dispositivos de alto desempeño, sin embargo, dicha eficiencia se ve afectada por propiedades estructurales y ópticas –entre otras–, las cuales deben ser optimizadas para controlar y mejorar las condiciones de proceso requeridas en la obtención de dispositivos optoelectrónicos altamente eficientes.

Películas delgadas de óxido de cobre pueden ser usadas como capas activas en varios tipos de celdas solares y capas pasivas en superficies solares selectivas [18].

1.1.2.3 Técnicas de crecimiento

Películas delgadas de óxidos de cobre han sido preparadas haciendo uso de diferentes métodos de obtención incluyendo evaporación térmica, depósito químico, oxidación térmica, deposición química de vapor (CVD), electrodeposición, sol-gel, erosión catódica, entre otras.

Tanto la técnica de crecimiento y condiciones de obtención, así como tratamientos post-depósito, juegan un papel crítico en las propiedades físicas y químicas obtenidas en las películas de óxidos de cobre. Entre los métodos mencionados, la técnica de sol-gel ha sido relativamente poco estudiada comparada a las otras técnicas citadas y aunado a esto, ofrece ventajas como bajo costo, simplicidad y control.

1.1.3. Técnica de sol-gel

Sol-gel ha permitido la obtención de materiales óxidos (cerámicos, geles o vidrios) por medio de la preparación de un sol, su gelación y la eliminación del solvente. En la figura 1.6 se presenta un esquema de los procesos sol-gel usando distintas técnicas para obtener diferentes productos. Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas ($\sim 0.1-1 \mu\text{m}$) en una fase líquida en donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento browniano. Un gel es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la parte líquida.

El proceso puede ser descrito como la formación de una red de óxido a través de reacciones de policondensación de un líquido precursor molecular. En sol-gel, los precursores para la preparación del coloide consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado de varios ligandos, por mencionar los alcóxidos M-OR, la clase de precursores más utilizados en estudios de sol-gel [15,16].

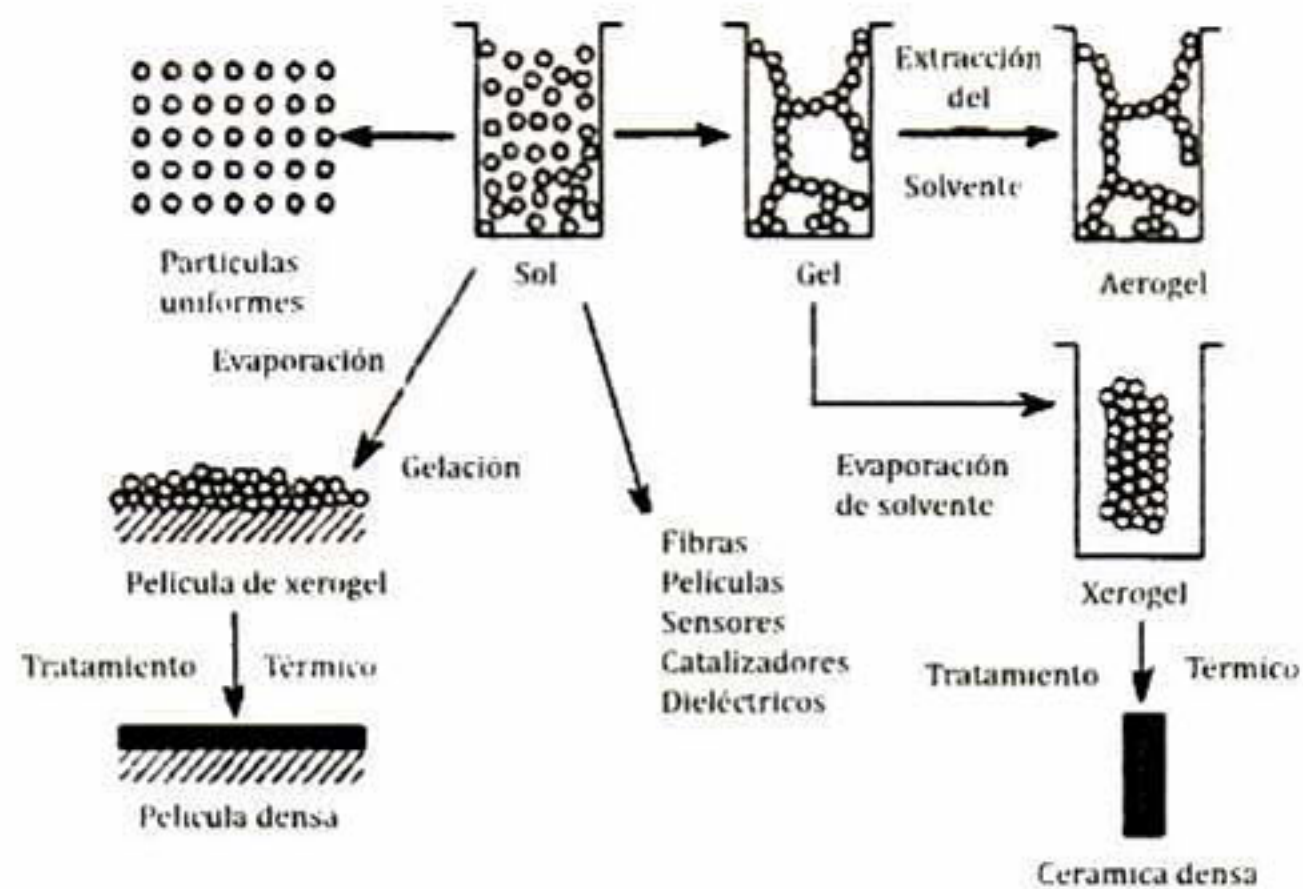


Fig. 1.6 Representación esquemática de los procesos en sol-gel usando distintas técnicas para obtener diferentes productos.

El desarrollo de la ciencia de sol-gel se remonta al siglo XIX, en el que se prepararon muchos materiales de óxidos a partir de geles de hidróxido y se utilizaba el método de geles para sintetizar óxidos, tal que los años 1800 fueron llamados “Los años de oro de los coloides” [15,17]. En 1864, Thomas Graham preparó organosoles de sílice y acuñó por primera vez las palabras “sol” y “gel” [19].

Existen dos métodos derivados de esta técnica usados comúnmente, el primero llamado rotación de substratos (*spin-coating*) y el segundo, método de inmersión-remoción (*dip-coating*), utilizado para el recubrimiento de las películas delgadas obtenidas en este trabajo y el cual se describe ampliamente en la sección 1.1.3.2.

Con respecto a las técnicas tradicionales de síntesis, las ventajas que ofrece la técnica de sol gel son: alta homogeneidad y pureza, control del tamaño de partícula, áreas superficiales altas y tamaño de poro regulado, mayor estabilidad térmica, facilidad en la adición de elementos en la red de los nanomateriales, control de la nanocrystalinidad, manipulando la porosidad y minimización de la degradación térmica, debido a las bajas temperaturas a las que se realizan todas las etapas [19].

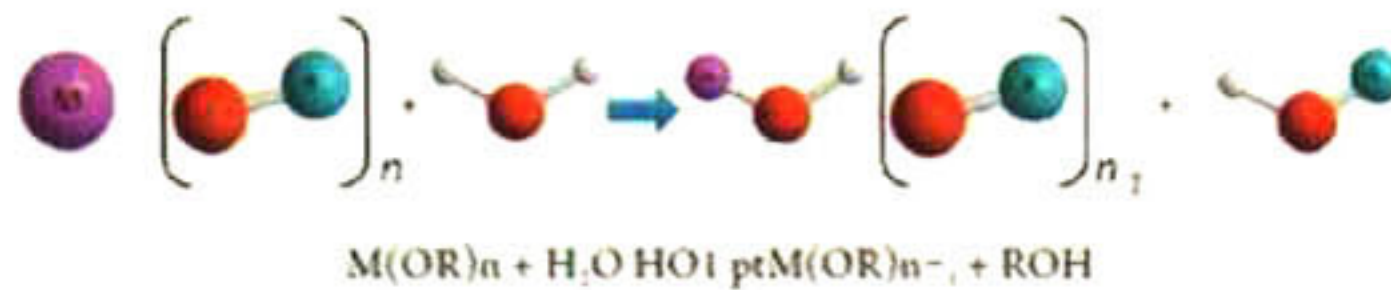
1.1.3.1 Aspectos químicos

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación (fig. 1.7), las cuales se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final [21].

Durante la etapa inicial (pre-gelación), los reactantes (alcóxidos y el metal precursor) se hidrolizan y se condensan para formar un gel. La hidrólisis ocurre cuando el agua se adiciona al alcóxido, el cual generalmente se disuelve en alcohol o en algún otro solvente apropiado. Durante esta, se forma el "sol" con el alcóxido metálico y se adiciona agua o una solución de agua/alcohol para formar especies M-OH sumamente reactivas, seguida de una reacción de condensación o polimerización de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxlación, oxolación y olación para formar el gel. Después se seca a temperatura ambiente y, finalmente, el gel se trata térmicamente [19]. Las reacciones de hidrólisis y condensación se llevan a cabo por dos mecanismos diferentes, adición o sustitución nucleofílica, esto depende de las condiciones de síntesis [15,16].

Precursor: Alcóxido $M(OR)_n$; M: Metal; N:Valencia; R:Grupo alquil (CH, C_2H_5 , C_3H_7 ,etc)

Hidrólisis



Condensación (polimerización)

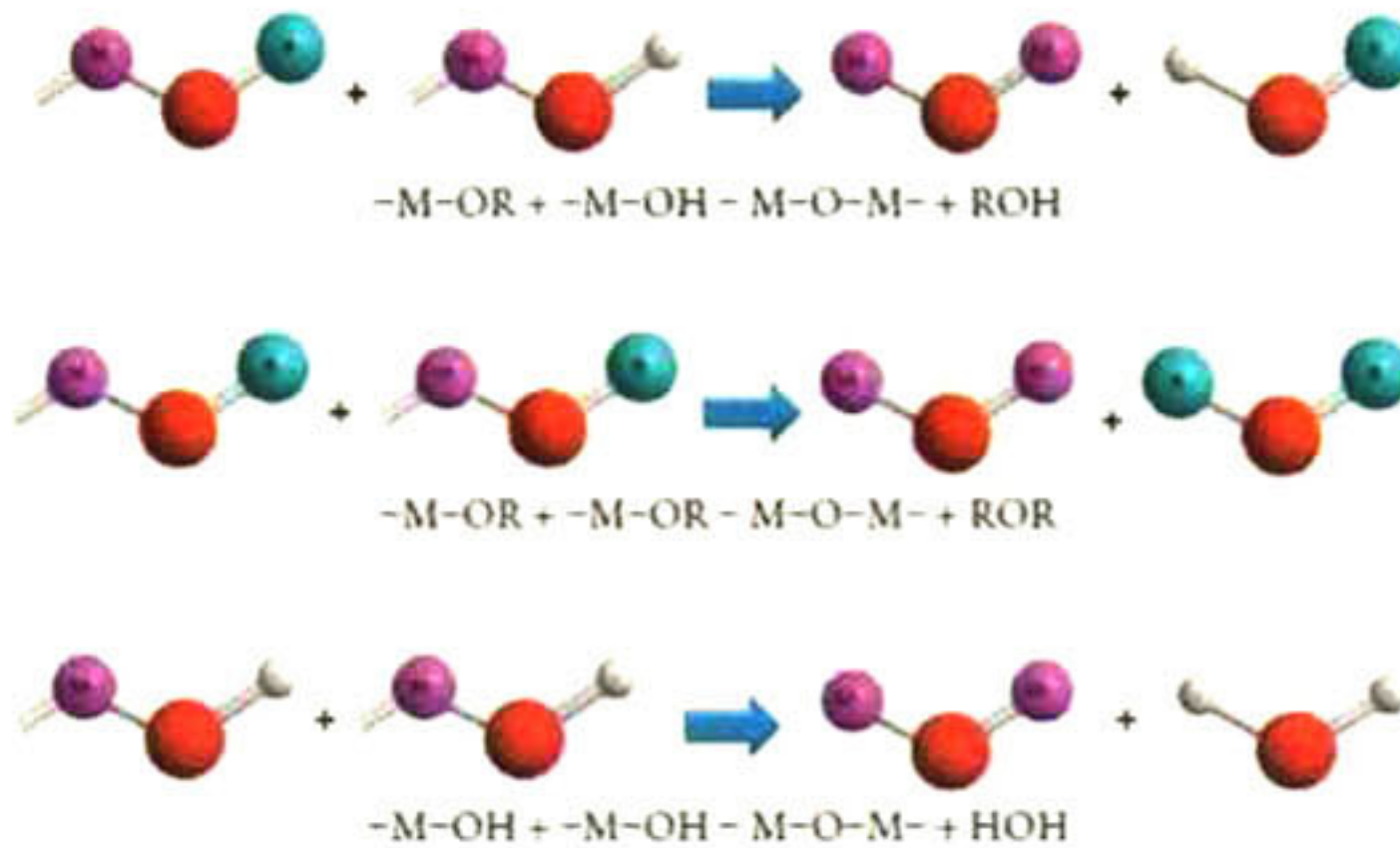


Fig. 1.7 Reacciones que ocurren durante la síntesis de materiales sol-gel [19].

Las reacciones de hidrólisis y de condensación ocurren simultáneamente y generalmente no llegan a completarse. Las condiciones en las cuales ocurre la reacción de gelación son importantes, ya que determinan la estructura y la textura del producto final.

1.1.3.2 Principios del método de inmersión-remoción

El método a utilizar en este trabajo, llamado de inmersión-remoción o bien, *dip coating* es ampliamente utilizado para el depósito de películas delgadas. En este, el substrato se sumerge en la solución precursora y, después de la evaporación del solvente, se genera un recubrimiento de xerogel, que posteriormente es sometido a un tratamiento térmico para obtener una película con estructura cristalina [22]. Se muestra un esquema del proceso de inmersión-remoción en la figura 1.8.

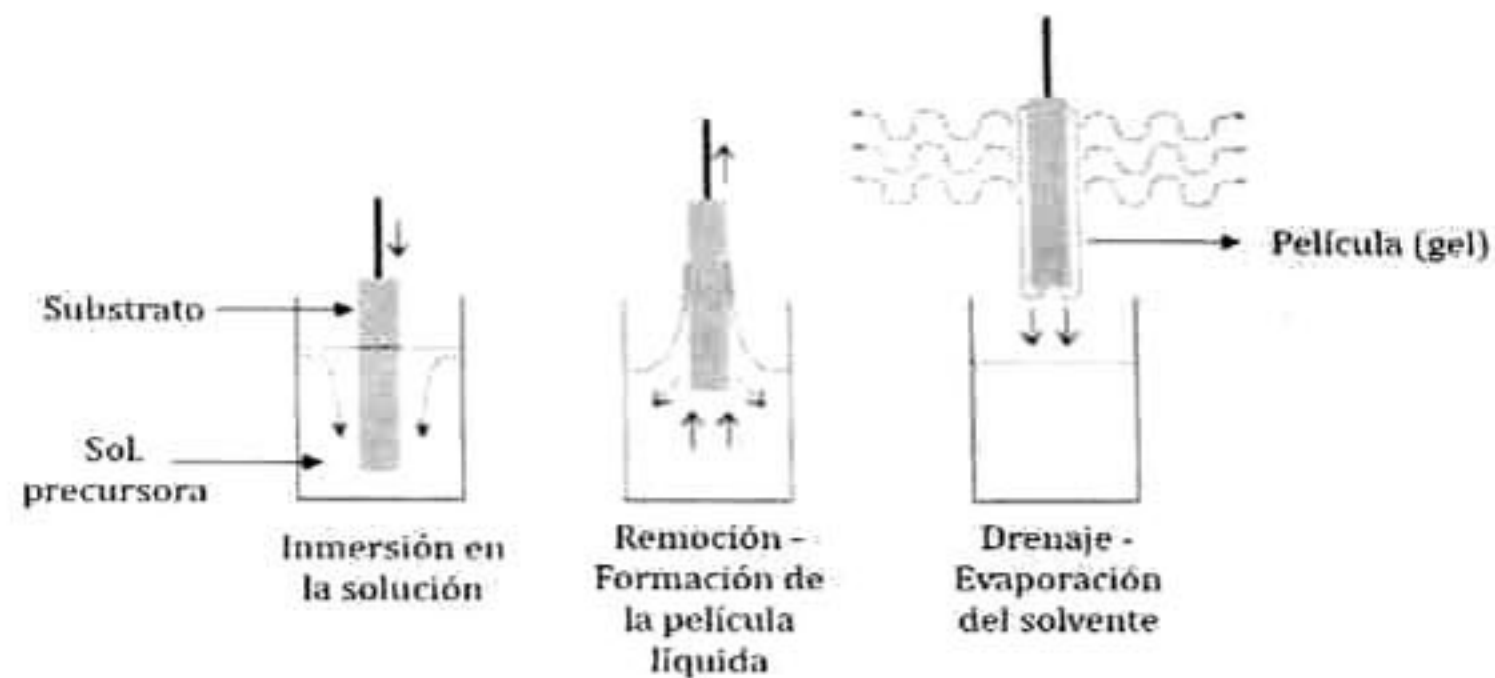


Fig. 1.8 Representación esquemática del proceso de inmersión-remoción.

El recubrimiento por inmersión se divide en varias etapas, principalmente: inmersión, deposición, drenaje (o escurrimiento) y evaporación. En la primera etapa se sumerge el sustrato en la solución precursora y se da comienzo al proceso: el sustrato móvil entra al líquido en una capa límite viscosa que, posteriormente al extraer o remover dicho sustrato verticalmente a una velocidad constante, se provoca un arrastre del líquido hasta que alcanza la etapa de deposición y la capa límite se divide en dos: la capa interna se dirige hacia arriba con el sustrato y la capa externa retorna a la solución (drenaje). En la última etapa, mientras el solvente es drenado y evaporado, la película del fluido adquiere una forma de menisco que termina en una bien definida línea de secado [16,20,21].

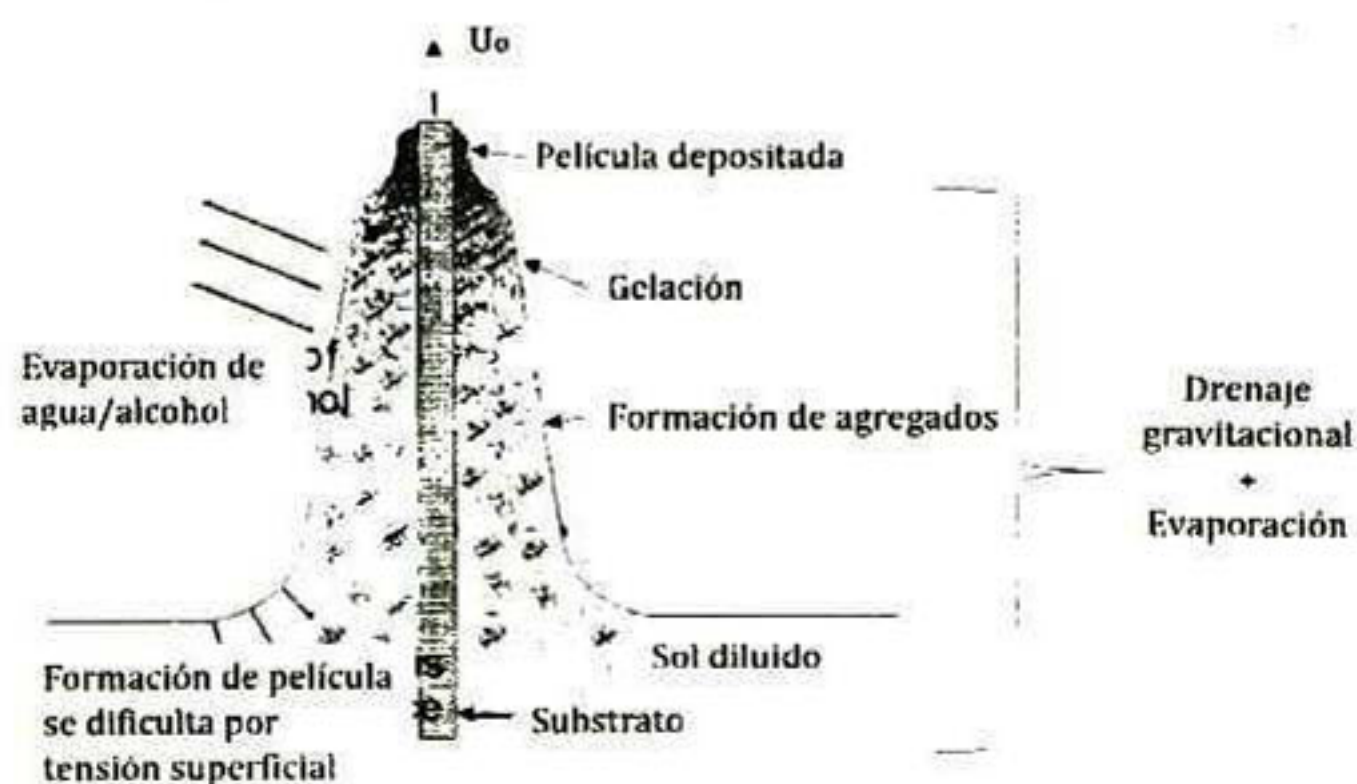


Fig. 1.9 Proceso de gelación durante el proceso de inmersión-remoción, llevado a cabo por la evaporación del solvente y subsecuente desestabilización del sol [25].

A causa de las continuas condensaciones que se siguen produciendo durante la formación de la película en el proceso sol-gel, las velocidades de condensación y evaporación van a ser las que dicten la mayor o menor extensión del entrecruzamiento entre las distintas cadenas, proceso que siempre va ligado a las etapas de deposición y desecación (o drenaje). Estos factores, unidos a las fuerzas de Van der Waals y a la presión capilar, son los que influyen en el secado de las películas [23].

1.1.4 Técnicas de caracterización de películas

El desarrollo de nuevos materiales está estrechamente relacionado con el desarrollo de técnicas de preparación y caracterización, estas permiten obtener información sobre cómo los materiales responden o actúan al recibir una señal, por mencionar, una transformación como consecuencia de un tratamiento térmico. Así, es posible conocer y hasta predecir las propiedades de un material para valorar su utilidad en aplicaciones específicas. Las técnicas de caracterización ofrecen información de composición, estructura, morfología, topología, propiedades eléctricas, ópticas e incluso, atómicas. A continuación se describen brevemente los principios básicos de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

1.1.4.1 Caracterización estructural

i. Difracción de rayos X

Esta técnica experimental es ampliamente utilizada porque abarca temas relacionados con la estructura cristalina de sólidos, incluyendo constantes de red y geometría, la identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales y orientaciones preferenciales de policristales, defectos, esfuerzos, etc. Además, presenta la ventaja de no ser destructiva y que no requiere una preparación de muestra elaborada o la remoción de la película del substrato [26]. La difracción de rayos X, desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, ha permitido extraer información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único, comparando así un diagrama

de un material desconocido con el de una muestra patrón y permitiendo determinar su identidad y composición química [27].

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de longitud de onda, λ , corta (elevada energía y penetración) producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos –o niveles más bajos de energía atómica–. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm (energías mayores a 124 eV), sin embargo la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.01 nm a 2.5 nm.

La difracción ocurre cuando una onda electromagnética encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, que son capaces de dispersar la onda y que a su vez están separados por distancias del mismo orden de magnitud a la longitud de onda [28]. Esta se da por la interferencia constructiva (fig. 1.10) de las ondas dispersadas, es decir, si las ondas dispersadas por los obstáculos están en fase o con diferencia de fase $2\pi n$ radianes (n : número entero) tiene lugar un reforzamiento mutuo de las ondas [29].

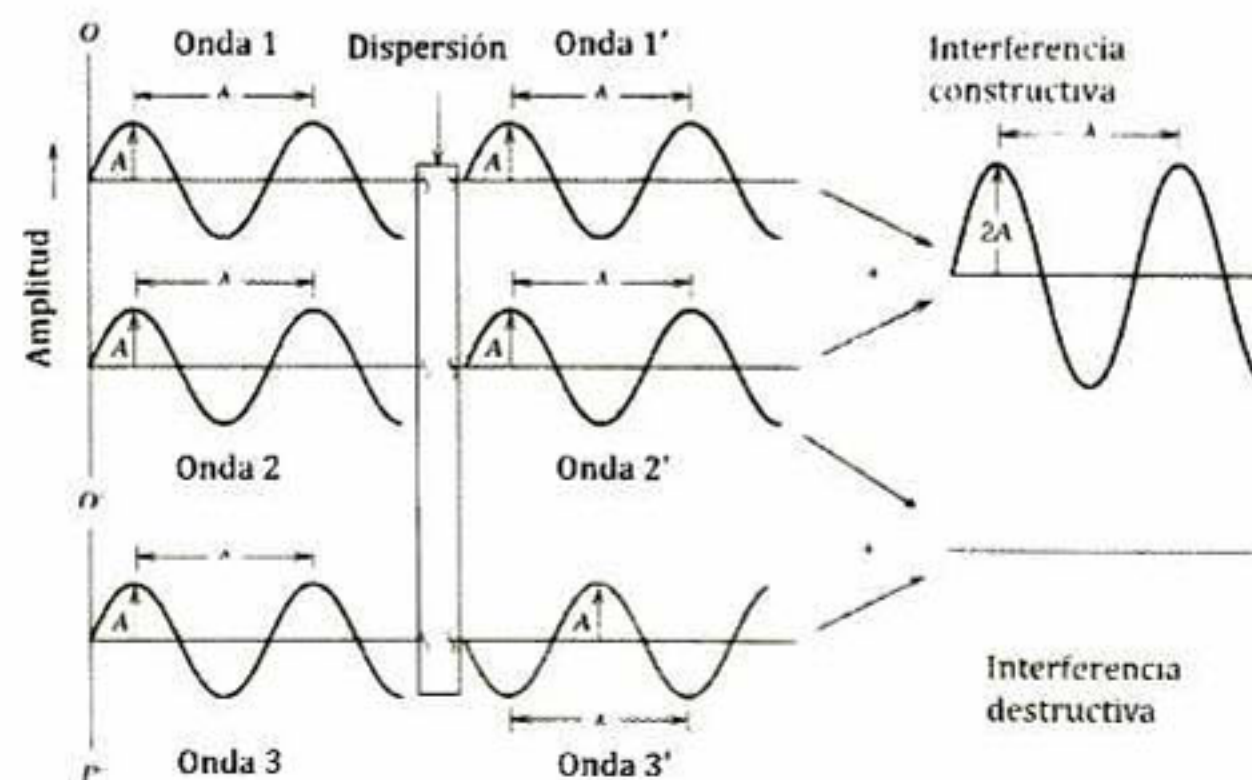


Fig. 1.10 Sumatoria de ondas dado el fenómeno de dispersión que origina interferencias constructivas o destructivas.

La técnica de difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos pertenecientes a los planos cristalinos, dando lugar a interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. El resultado es la difracción, que da origen a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg W.H. y W.L. Bragg, padre e hijo, ganadores del Premio Nobel de Física en 1915 por dicho trabajo-. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1,000 nm. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal, es la difracción del haz [24][30].

En la figura 1.11 se muestra una descripción esquemática de la ley de Bragg. En esta, se observa un haz incidente sobre el material y los planos atómicos paralelos con índices de Miller (hkl) separados por una distancia d_{hkl} . El haz monocromático (de una sola frecuencia) choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , dando lugar a la dispersión como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos en las posiciones A y B. Para que ocurra interferencia constructiva, la diferencia de camino óptico recorrida por el rayo 2 debe ser igual a un número entero n -orden de difracción- de la longitud de onda λ obtenida de la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = \overline{CB} + \overline{BD} = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad \text{Ec. 1.1}$$

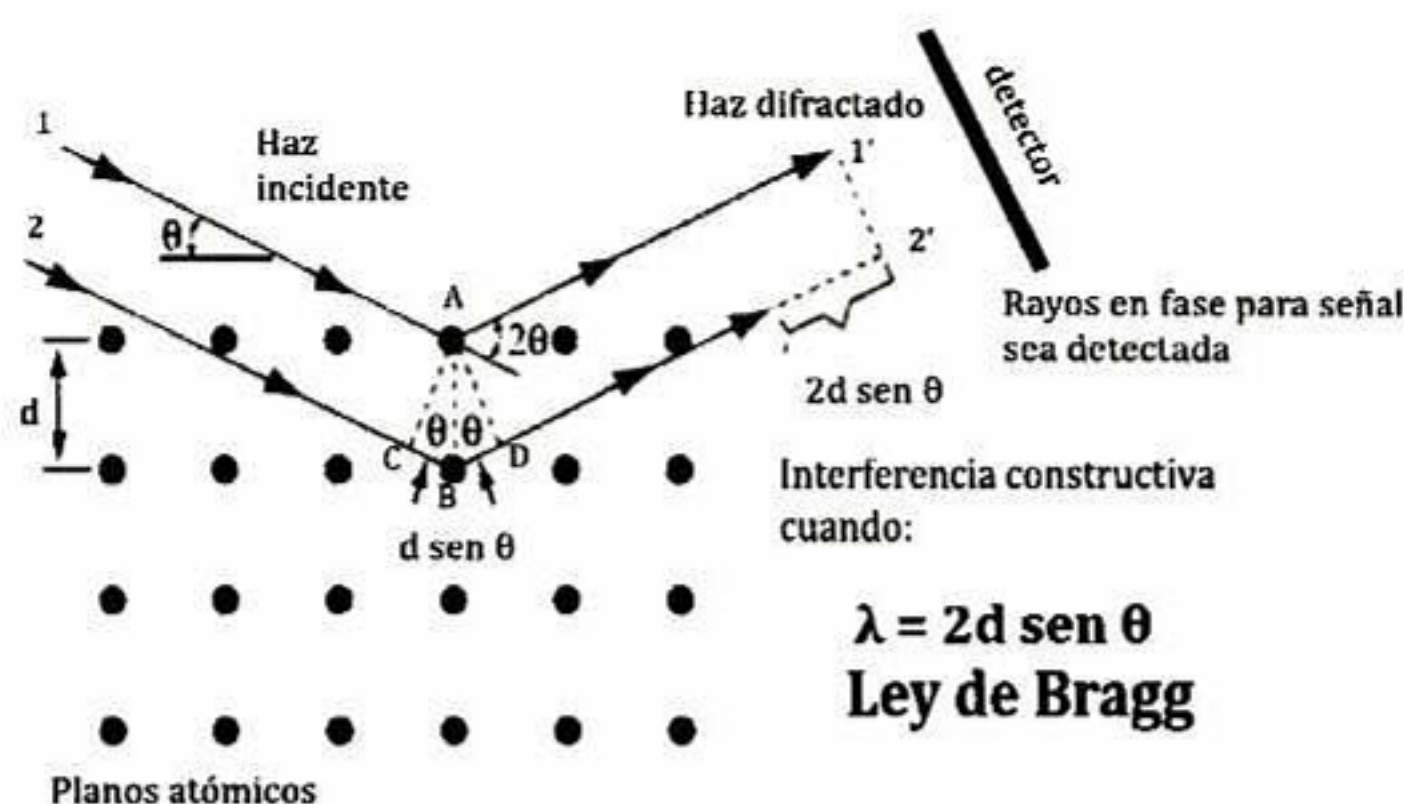


Fig. 1.11 Interacción entre rayos X y estructura cristalina descrita por la ley de Bragg.

Para la ecuación 1.1 es preciso señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface dicha condición; para todos los demás ángulos, se tienen interferencias destructivas; y dado que $\sin \theta$ nunca será mayor a uno, la condición 1.1 únicamente se establece para $\lambda < 2d$ [31]. Así, los requisitos para la difracción de rayos X son:

- (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y
- (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular [21,27,29].

El instrumento utilizado para llevar a cabo esta técnica es llamado difractómetro y permite determinar los ángulos en los que ocurre la difracción en las muestras. El difractómetro consta de un detector móvil de rayos X que para cada ángulo 2θ registra la intensidad, permitiendo obtener el difractograma propio del material.

Los componentes esenciales de un difractómetro típico de rayos X son: i) una fuente de rayos X, generalmente un tubo de rayos X sellado, ii) un goniómetro que provee movimientos mecánicos precisos del tubo, muestra y detector, iii) un detector de rayos X, iv) electrónica para conteo de pulsos del detector en sincronización con las posiciones del goniómetro. Datos típicos comprenden una lista de conteos del detector versus ángulo 2θ , valores que en gráfica representan

un patrón de difracción. Un diagrama esquemático de algunos componentes típicos y ángulos de un goniómetro para un difractómetro de rayos X se muestra en la figura 1.12 [34].

Existen varios tipos de configuraciones ópticas según el tipo de muestra a medir: Bragg-Brentano, principalmente para películas policristalinas orientadas preferencial o aleatoriamente; Seemann-Bohlin; Doble Cristal (DCD del inglés *Double-Crystal Diffractometer*) para películas delgadas casi perfectas, epitaxiales; paralela, para muestras de forma irregular o no pulidas y de haz rasante o paralelo, utilizado en este trabajo, para estudiar recubrimientos de pequeño espesor y películas delgadas. En esta última se usa un espejo parabólico llamado espejo de Göbel el cual colecta los fotones de rayos X emitidos haciéndolos paralelos entre sí al momento de incidir en la muestra, lo que permite fijar el ángulo de incidencia del haz de rayos X obteniéndose también haces de difracción paralelos a pesar de las irregularidades de la superficie estudiada.

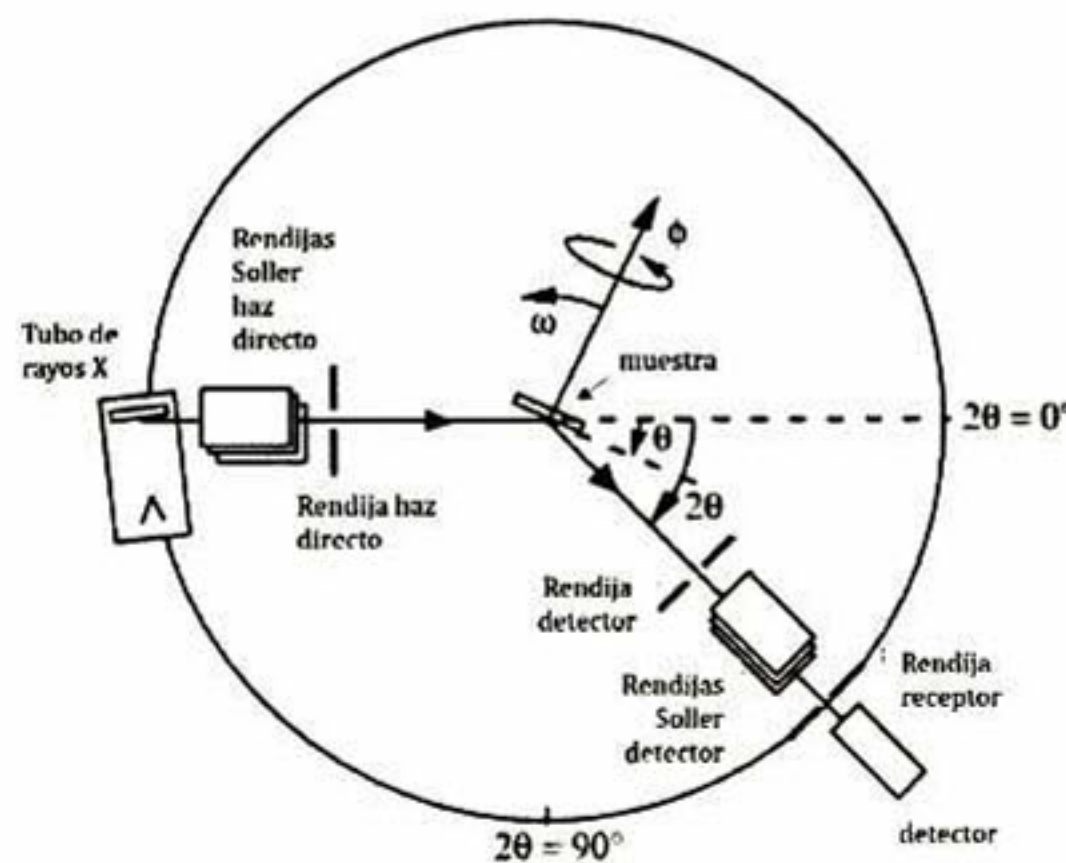


Fig. 1.12 Diagrama esquemático de componentes y ángulos de un goniómetro (radio típico 0.25-0.5 m) para un difractómetro de rayos X [34].

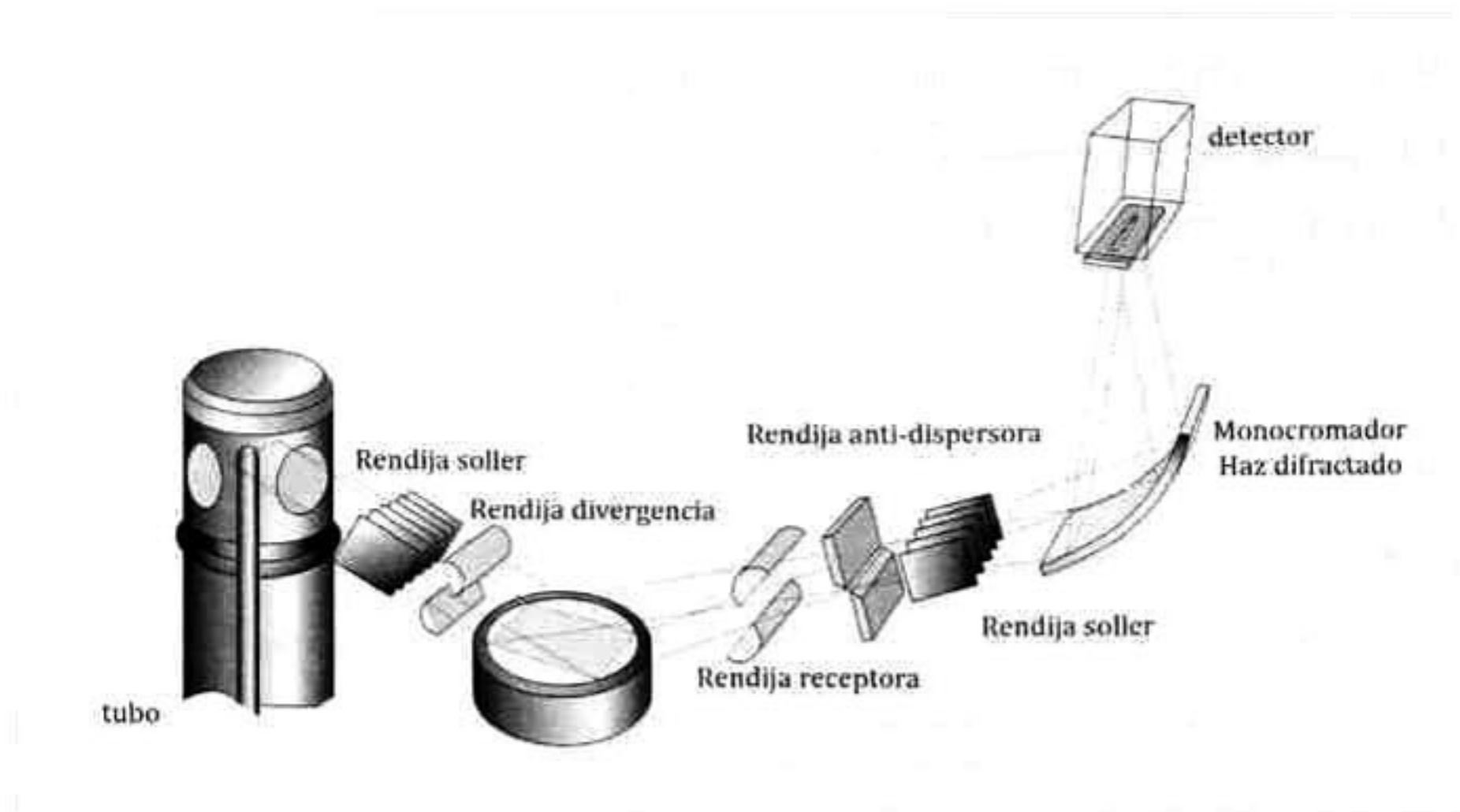


Fig. 1.13 Componentes ópticos en camino de rayos X.

ii. Tamaño de cristalita

Diferentes análisis pueden ser utilizados para estimar el tamaño de cristalita de una muestra, entre los más usados: Scherrer, Williamson-Hall, Warren-Averbach. El más antiguo y el más simple es la expresión propuesta por Scherrer en 1918, la cual asume que el tamaño de cristalita está directamente relacionado al ancho de los picos de difracción de rayos X [35]. Esto es, cuando una radiación monocromática incide sobre un material cristalino orientado aleatoriamente, el haz difractado es ampliado cuando el tamaño de las partículas es pequeño [36]. La ecuación de Scherrer es,

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad \text{Ec. 1.2}$$

donde D es el tamaño de cristalita, λ es la longitud de onda de los rayos X (para un blanco de cobre $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), K es el factor de forma de Scherrer, β es el ancho medio a la altura media (FWHM, del inglés *Full Width at Half Maximum*) del pico de difracción (β ya incluye la contribución instrumental al ancho medio) y θ_B es el ángulo de Bragg para los planos de reflexión particulares (hkl). La ecuación de Scherrer se derivó originalmente asumiendo que i) el haz de rayos X es monocromático y paralelo y ii) los rayos X no son absorbidos por la muestra. De

algunas derivaciones se puede notar que el factor de forma de Scherrer es de 0.89 pero este varía respecto a la forma del cristalito; en la derivación original de la ecuación se asumió un cristal cúbico aproximando los perfiles a funciones Gaussianas y se obtuvo un valor de K de 0.94 [37].

Generalmente, la determinación de tamaño de cristalita por medio de análisis de anchos de picos de difracción de rayos X se recomienda sólo si el tamaño de cristalita promedio no excede los 100 nm y la distribución de ésta es estrecha. La corrección instrumental del ensanchamiento es crítica para tamaños de cristalita mayores de 30 nm [35].

iii. Estudio de texturas

Las películas delgadas pueden consistir de muchos granos cristalinos o cristalitas (pequeñas regiones cristalinas) con una distribución de orientaciones. Si esta distribución es completamente aleatoria, entonces la difracción ocurre desde cualquier cristalita que tenga la orientación apropiada para satisfacer las condiciones de difracción antes discutidas. Todas las cristalitas en una película tienen los mismos planos atómicos paralelos a la superficie del sustrato, pero están distribuidos aleatoriamente. Películas con estructura cristalina cúbica centrada en las caras, FCC, generalmente crecen con orientación en el plano (111) ya que estos planos son paralelos al plano del sustrato y a planos perpendiculares a éste son necesariamente perpendiculares al sustrato. Películas delgadas pueden poseer orientación preferencial, donde la mayoría, no todas, de las cristalitas tienen los mismos planos atómicos paralelos al sustrato. Así, la orientación de cristalitas en una película delgada puede variar desde monocristal hasta una textura cristalográfica de fibra, o una orientación preferencial (textura de fibra incompleta), o bien, una distribución aleatoria (polvos). El grado de orientación no sólo afecta las propiedades de las películas delgadas sino también, tienen consecuencias en el método de medición y en la dificultad para identificar fases presentes en películas multifásicas [32].

Cada grano en un agregado policristalino normalmente tiene una orientación cristalográfica diferente de la de sus vecinos. Considerado como un todo, las orientaciones de todos los granos pueden estar aleatoriamente distribuidas o pueden tender a agruparse, en mayor o menor grado alrededor de una o varias orientaciones particulares. Cualquier agregado caracterizado por esta condición se dice que posee orientación preferente o textura. La orientación preferente puede tener una gran influencia sobre las intensidades de los picos de difracción [38].

iv. Morfología. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido SEM (*Scanning Electron Microscope*) es probablemente el instrumento de caracterización de recubrimientos y películas delgadas más ampliamente usado. La resolución de SEM puede aproximarse a algunos nanómetros y puede operar en aumentos fácilmente ajustables desde 10x hasta 300,000x [32]. Un esquema típico del SEM se muestra en la figura 1.14. A grandes rasgos, un microscopio electrónico de barrido cuenta con las siguientes partes: óptica electrónica (cañón electrónico, dispositivos de barrido y lentes electromagnéticas condensadoras), cámara de la muestra, circuitos de alimentación de la óptica electrónica, de generación de alto voltaje y de barrido, detectores y dispositivos de observación y registro de imágenes [39].

La microscopía electrónica de barrido SEM (*Scanning Electron Microscopy*) se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de energía elevada incide sobre una muestra. Como consecuencia de esta interacción se producen en la superficie de la muestra diversos tipos de señales (fig. 1.15). Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger. Siendo los electrones retrodispersados y secundarios los que se utilizan comúnmente para la obtención de la imagen en el microscopio electrónico [30].

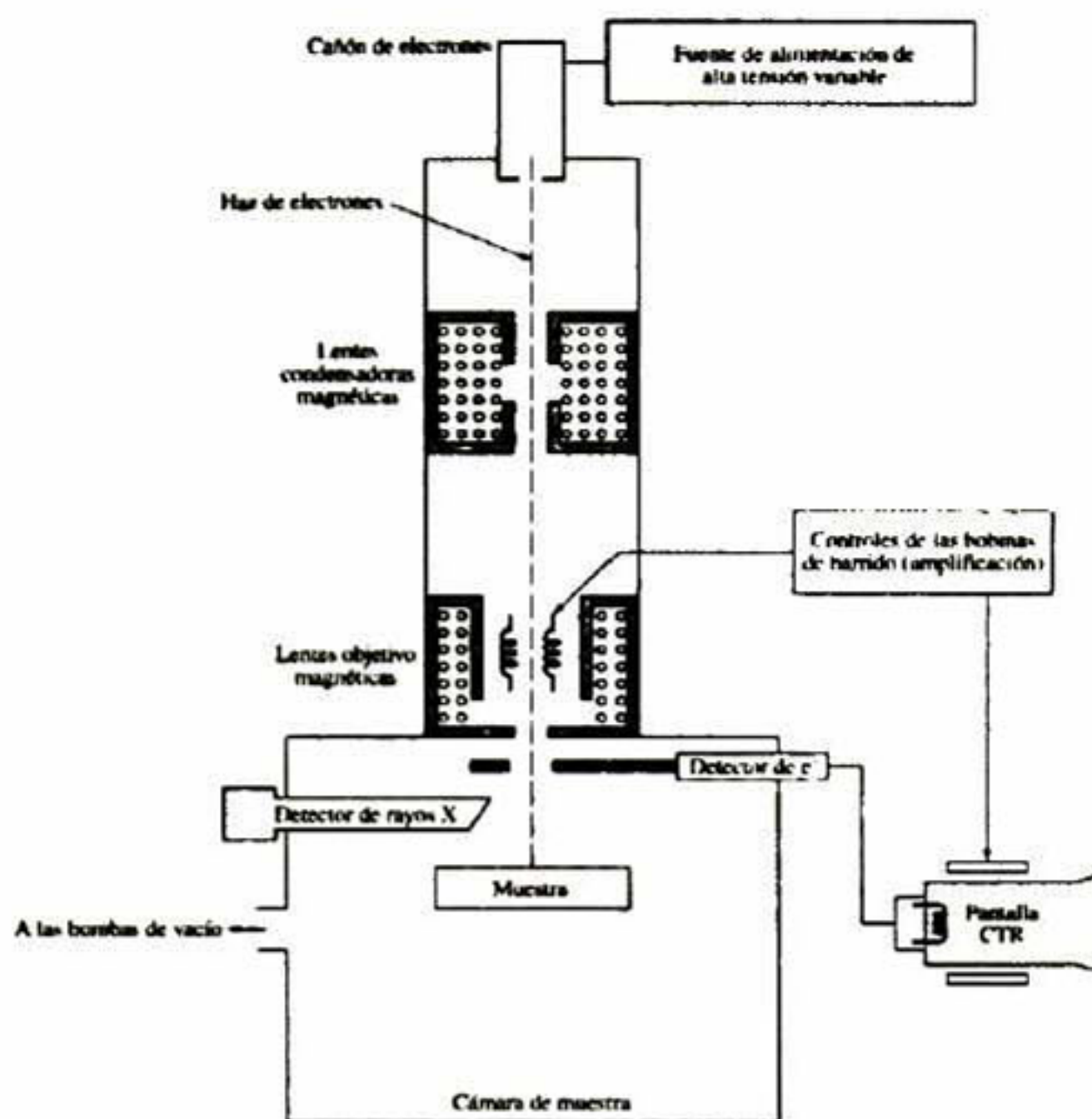


Fig. 1.14 Esquema de un microscopio electrónico de barrido (combinado con microsonda electrónica, la cual utiliza el detector de rayos X)

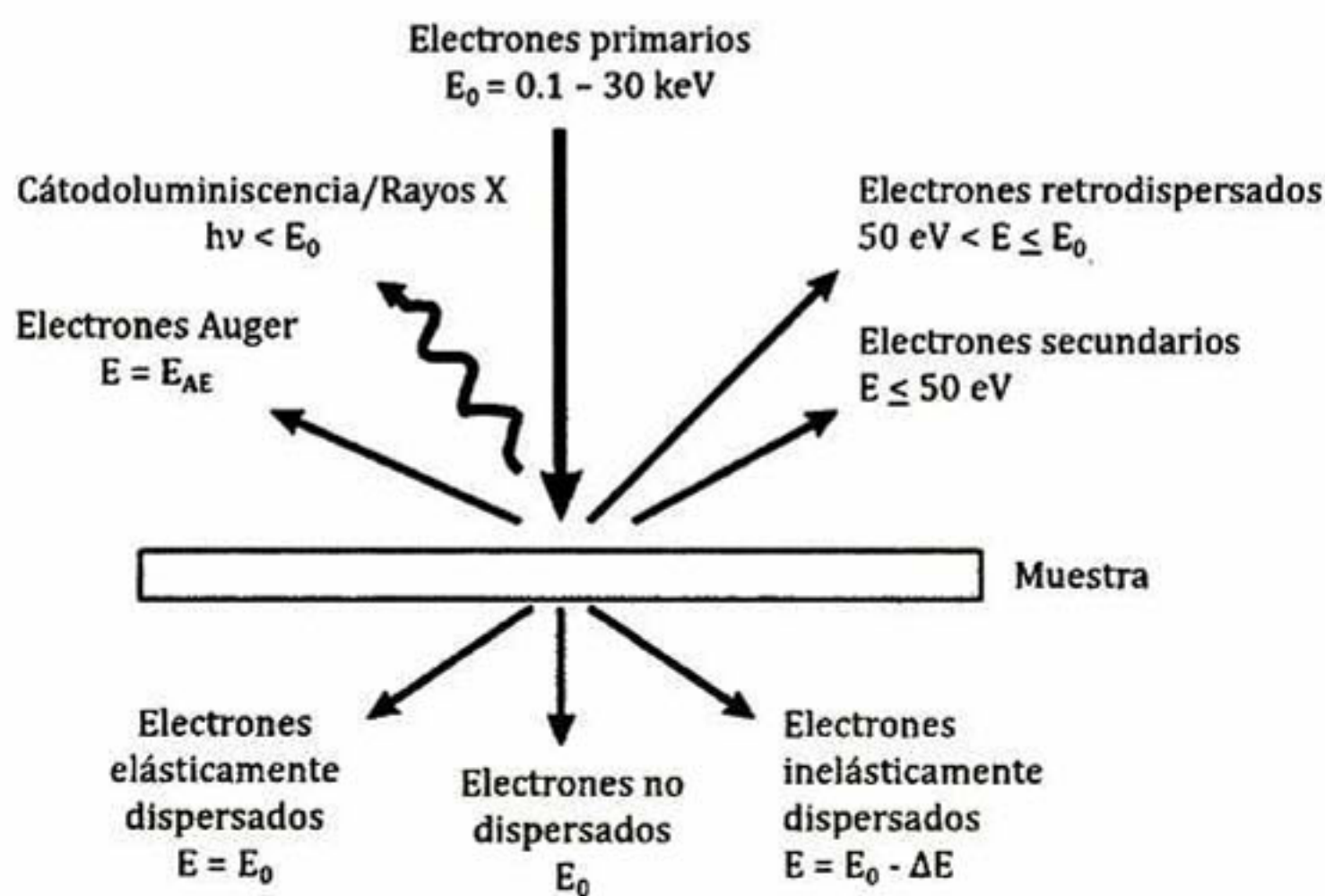


Fig. 1.15 Esquema de señales generadas en una muestra delgada por electrones incidentes. E_0 , energía de haz de electrones; E , energía de señal de electrones; E_{AE} , energía de electrones Auger; ΔE , pérdida de energía de electrones inelásticamente dispersados; $h\nu$, energía de radiación [40].

En cuanto a la preparación de la muestra, la superficie de esta debe ser eléctricamente conductora, ya que la libre circulación de los electrones a tierra

permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora para evitar carga eléctrica y daño por radiación, generalmente cubiertas de carbono u oro. El espesor de dicho recubrimiento debe ser tal que permita la libre conducción de los electrones pero no obstaculice la medición enmascarando características superficiales de la muestra a estudiar. Equipado con los accesorios adecuados, se consigue el análisis químico elemental cualitativo EDS (*Energy-Dispersive Spectroscopy*) y semicuantitativo de áreas superficiales muy localizadas [28].

v. Perfilometría

El espesor de películas delgadas es uno de los parámetros primeramente reportados, debido a que sus propiedades y comportamiento pueden estar influenciados de este. Una de las técnicas mecánicas para la medición del espesor de películas es la perfilometría método Stylus –o de aguja–, el cual mediante el movimiento mecánico de una aguja que toca la superficie de la muestra, traza o delinea la topografía de un escalón película-substrato y así determina el espesor. La aguja de diamante tiene una punta con radio $\sim 10 \mu\text{m}$, el rango de medición es de 200 \AA hasta $65 \mu\text{m}$, con una resolución de $\sim 10 \text{ \AA}$ [26].

En la figura 1.16 se muestra un esquema operacional de un perfilómetro Stylus. El cabezal lleva la aguja sobre la superficie a una velocidad constante –en muchos casos de 0.5 mm/s [41]– y a medida que la aguja avanza sobre la muestra, los desplazamientos de esta en el eje z son detectados por el transductor, el cual convierte linealmente el movimiento mecánico a una señal eléctrica. La señal, después de ser aumentada por un amplificador electrónico, es recolectada por un sistema de adquisición de datos para generar un perfil de superficie [42].

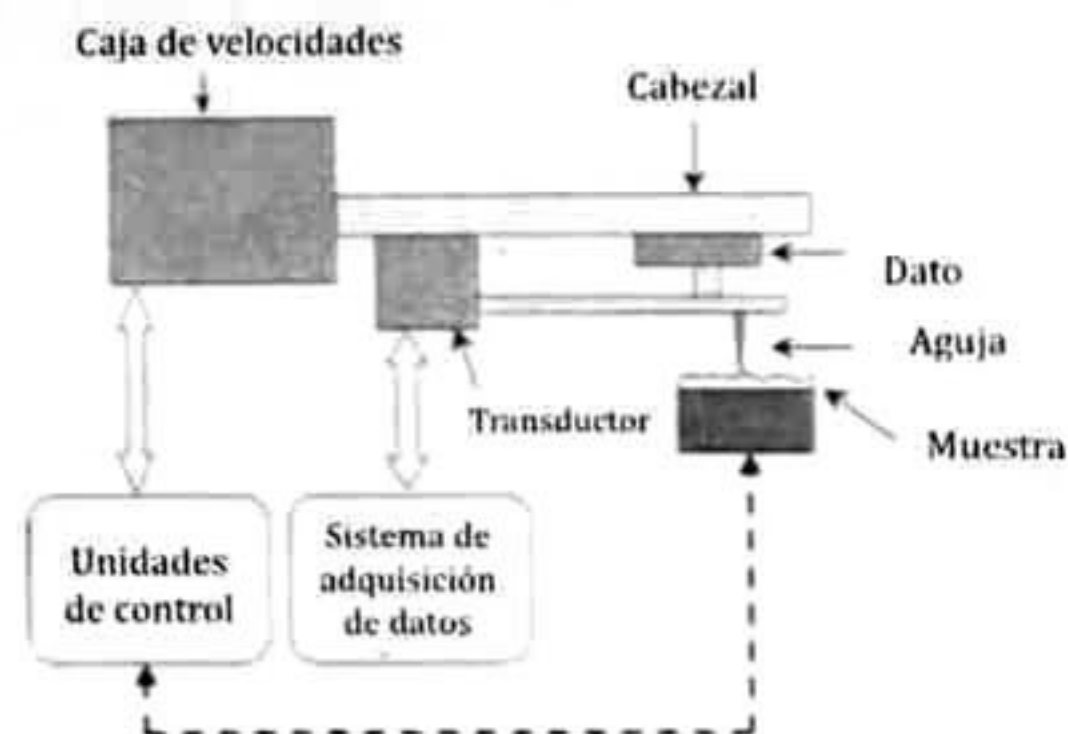


Fig. 1.16 Esquema típico operacional de un perfilómetro stylus.

1.1.4.2 Caracterización óptica

El interés actual en materiales ópticos se centra aún en componentes tradicionales pero más aún en una variedad de nuevas aplicaciones que han surgido con el tiempo: espejos para láseres, recubrimientos antireflejantes para celdas solares y películas para sistemas de conservación de energía, por mencionar algunos [26]. La porción del espectro electromagnético involucrado en prácticamente todas las aplicaciones de películas ópticas cae desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo (IR), con énfasis particular en la región del visible. Para entender el comportamiento óptico de los materiales en película, se hace una breve descripción de los fenómenos involucrados en la caracterización óptica de las películas obtenidas en esta tesis, recordando así que dichas características se dan por la interacción de la radiación electromagnética con los electrones del material.

i. Espectroscopía ultravioleta-visible

La espectroscopía UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y ~800 nm y su efecto en la materia es el de producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares del material. En la figura 1.17 se muestran las longitudes de onda para estas regiones.

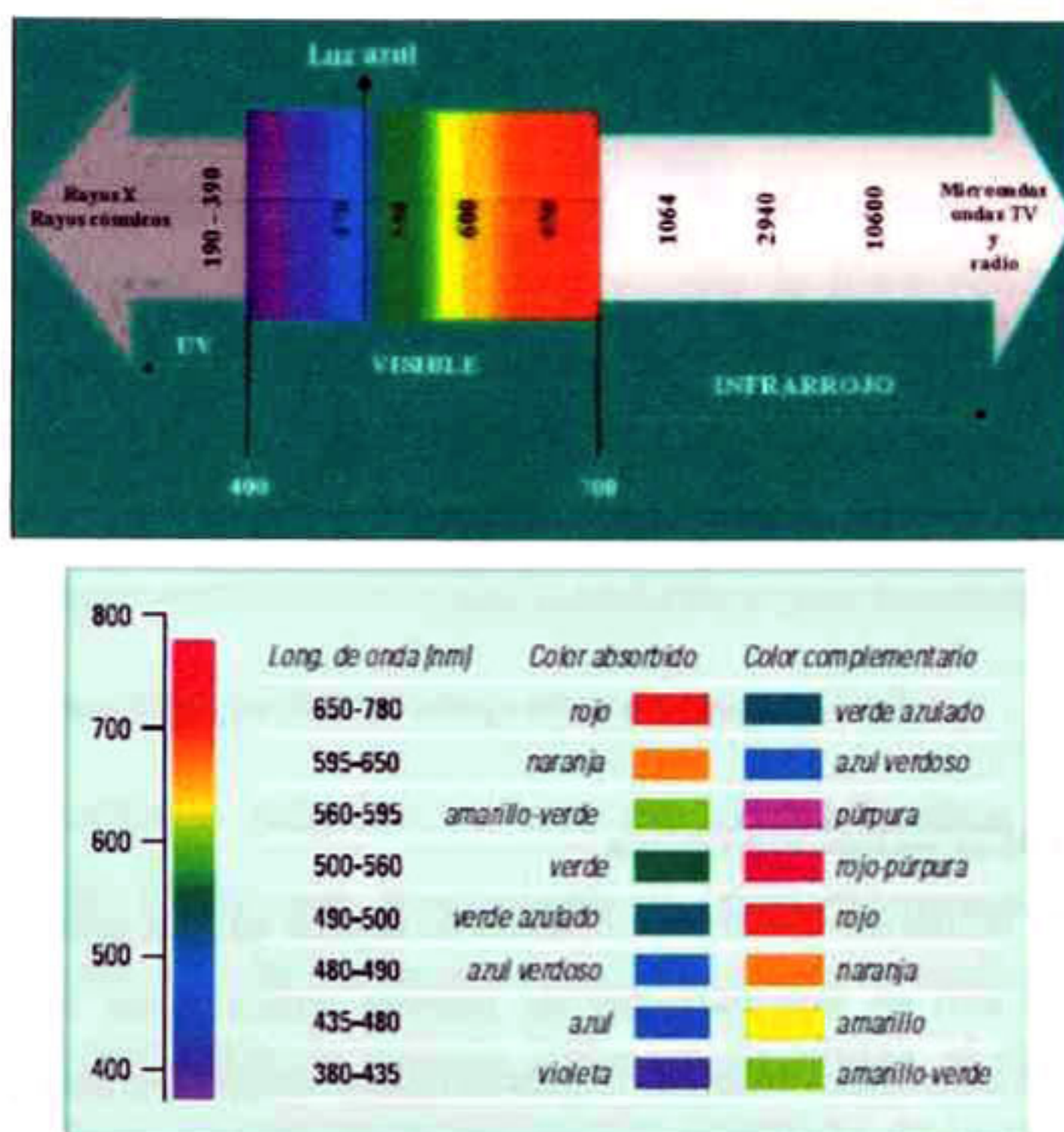


Fig. 1.17 Diferentes regiones del espectro UV-VIS.

En la espectroscopía UV-Vis una especie química (en general una molécula) absorbe parcialmente la radiación UV-Vis y dicha energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental a uno excitado. La energía de transición está relacionada con la longitud de onda de la radiación a través de la ecuación de Planck:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad \text{Ec. 1.3}$$

donde E, es la energía del fotón (J o eV); h, la constante de Planck (6.6256×10^{-34} J·s); ν , frecuencia de la radiación (s^{-1}); c, velocidad de la luz (2.9979×10^8 m/s) y λ , longitud de onda (nm). Finalmente, el resto de la radiación inicial es transmitida y también parte de ella es reflejada.

Un gráfico o representación de la respuesta del sistema en función de la longitud de onda o frecuencia se denomina espectro. En general, en los espectros UV-Vis, se observa una señal debida a cada transición electrónica del estado basal al excitado. Los átomos dan líneas agudas mientras que las moléculas dan señales en forma de bandas puesto que la absorción de la luz involucra también energía suficiente para causar cambios en energía vibracional y rotacional de cada uno de los estados electrónicos. La señal espectral permite, por un lado, identificar algunos grupos funcionales y por el otro, estimar la concentración de una sustancia. A la técnica para hacer esto último, se le llama espectrometría y el instrumento de medición es el espectrómetro. Para espectrometría que usa fotones (UV-Vis, IR), se habla de espectrofotometría y el equipo utilizado para medir la intensidad de la absorción, es decir, absorbancia (y transmisión) es llamado espectrofotómetro [43].

Un espectrofotómetro se compone principalmente de una fuente de luz que genera una banda ancha de radiación electromagnética (una lámpara de tungsteno para rango visible y de deuterio para el ultravioleta), un soporte para la muestra y la referencia, un dispositivo de dispersión o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz y uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación; otros componentes ópticos, como lentes o espejos, transmiten la luz a través del instrumento. Estos equipos pueden ser de haz simple o de doble haz (fig. 1.18). En el primero, toda la luz pasa a través de la muestra; la intensidad incidente se mide análogamente en ausencia de la muestra. En el de doble haz, la luz se divide en dos haces, uno de referencia y el otro que pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores y se mide simultáneamente el haz de referencia y el de la muestra [40,41].

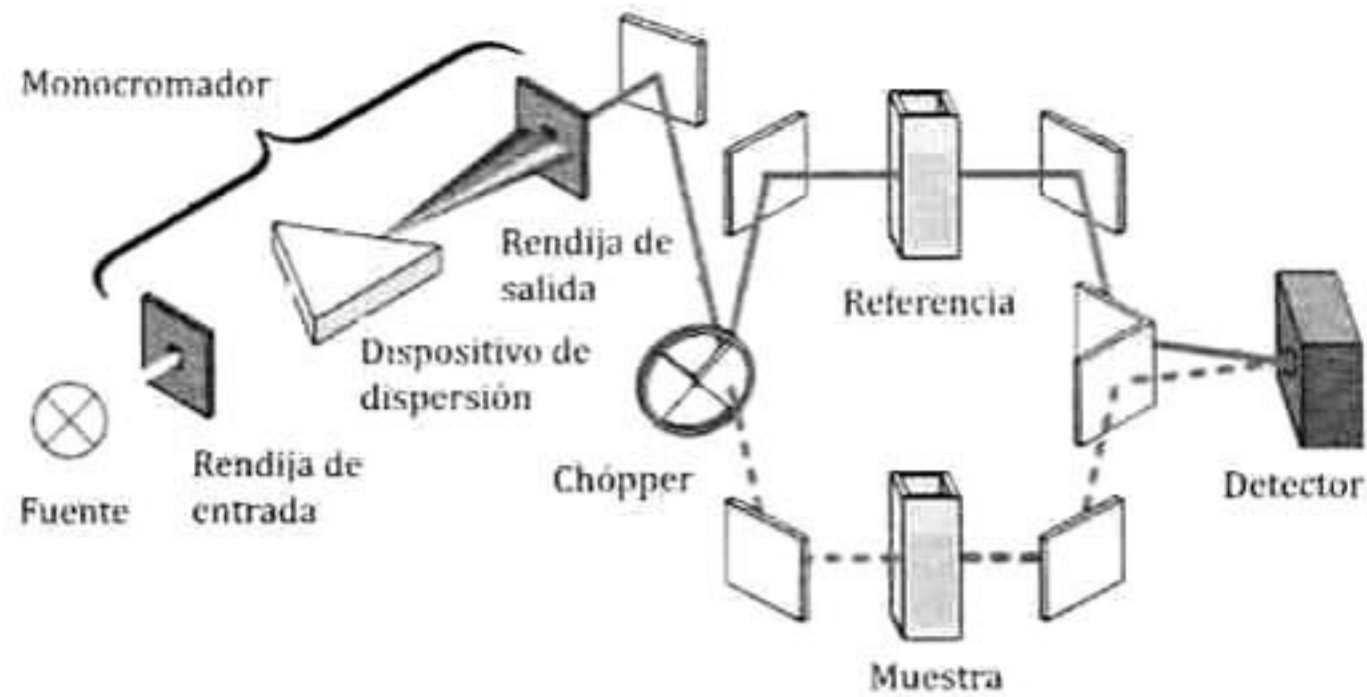


Fig. 1.18 Sistema óptico de un espectrofotómetro de doble haz.

ii. Transmitancia, absorbancia y reflectancia

Cuando un haz incide sobre la superficie de un material y pasa a través de éste, parte del haz se refleja en la superficie mientras que el resto se propaga en el material. Durante la propagación, la luz es atenuada debido a absorción o dispersión.

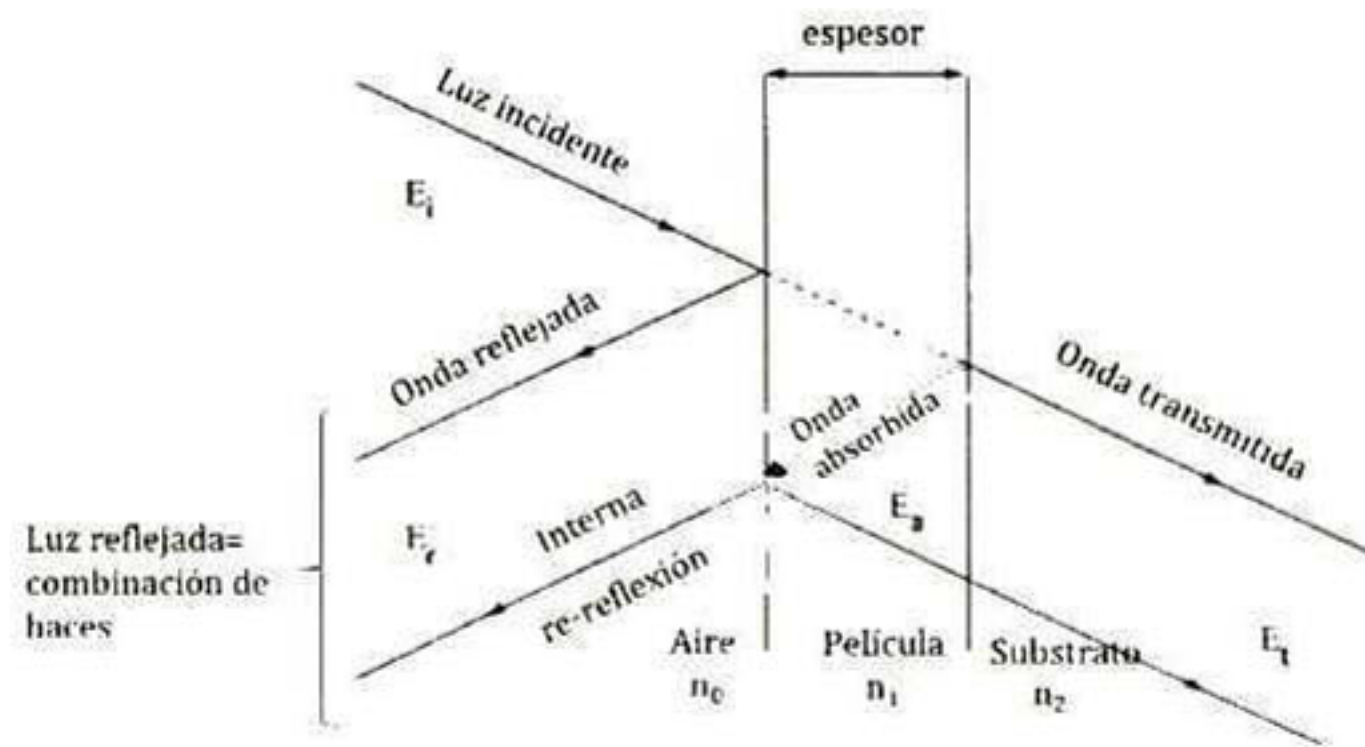


Fig. 1.19 Esquema de caminos posibles de una luz incidente (onda electromagnética) en una mono-película.

La cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la transmitida (I) y se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia normalmente se da en términos de porcentaje (transmisión), y se define como se indica a continuación [44]:

$$\% T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{Ec. 1.4}$$

La absorbancia o densidad óptica se define:

$$A = -\log T = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad \text{Ec. 1.5}$$

y está relacionada con el coeficiente de absorción, α :

$$A = \log_{10} e^{\alpha l} \quad \text{Ec. 1.6}$$

Si el haz se propaga en la dirección x , la intensidad $I(x)$ en la posición x satisface la relación:

$$\Delta I(x) = I(x + dx) - I(x) = -\alpha I(x) dx, \quad \text{Ec. 1.7}$$

$$\therefore \frac{dI(x)}{dx} = -\alpha I \quad \text{Ec. 1.8}$$

donde α es el coeficiente de absorción, en cm^{-1} , característico del material y varía con la longitud de onda de la radiación incidente. La forma integrada es

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad \text{Ec. 1.9}$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente. La posición en $x=0$ corresponde a la superficie del material. Esta relación es llamada Ley de Beer-Lambert [41]. El inverso del coeficiente de absorción es llamado longitud de absorción (o profundidad de penetración); a la longitud de absorción, la intensidad de la luz decrece en $1/e$ (sustituyendo $x=1/\alpha$ en ec. 1.9) [45]. Si la dispersión es despreciable, la transmitancia T se describe como:

$$T = (1 - R_1) e^{-\alpha l} (1 - R_2) \quad \text{Ec. 1.10}$$

donde R_1 y R_2 son las reflectancias de las superficies frontal y posterior, respectivamente, y l es el espesor de la muestra [41].

Para transiciones electrónicas, la diferencia de energía entre el estado fundamental y los estados excitados, es relativamente grande. Por tanto, a temperatura ambiente, es muy probable que todas las moléculas estén en estado electrónico fundamental. La absorción y vuelta al estado fundamental, son procesos rápidos y el equilibrio se alcanza muy rápidamente. Por consiguiente, la absorción de luz UV-visible es cuantitativamente muy exacta [44].

iii. Energía de banda prohibida

Como se mencionó anteriormente, la absorción de radiación por un material implica transiciones electrónicas que dependen de la estructura de bandas de energía del mismo. La absorción fundamental corresponde a electrones excitados que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, consecuentemente, cuando un semiconductor es iluminado, los fotones que tienen una energía mayor al ancho de banda de energía prohibida (E_g) del material son absorbidos y los fotones con energía menor a E_g pasan a través del semiconductor sin ser absorbidos (fig. 1.20) [45].

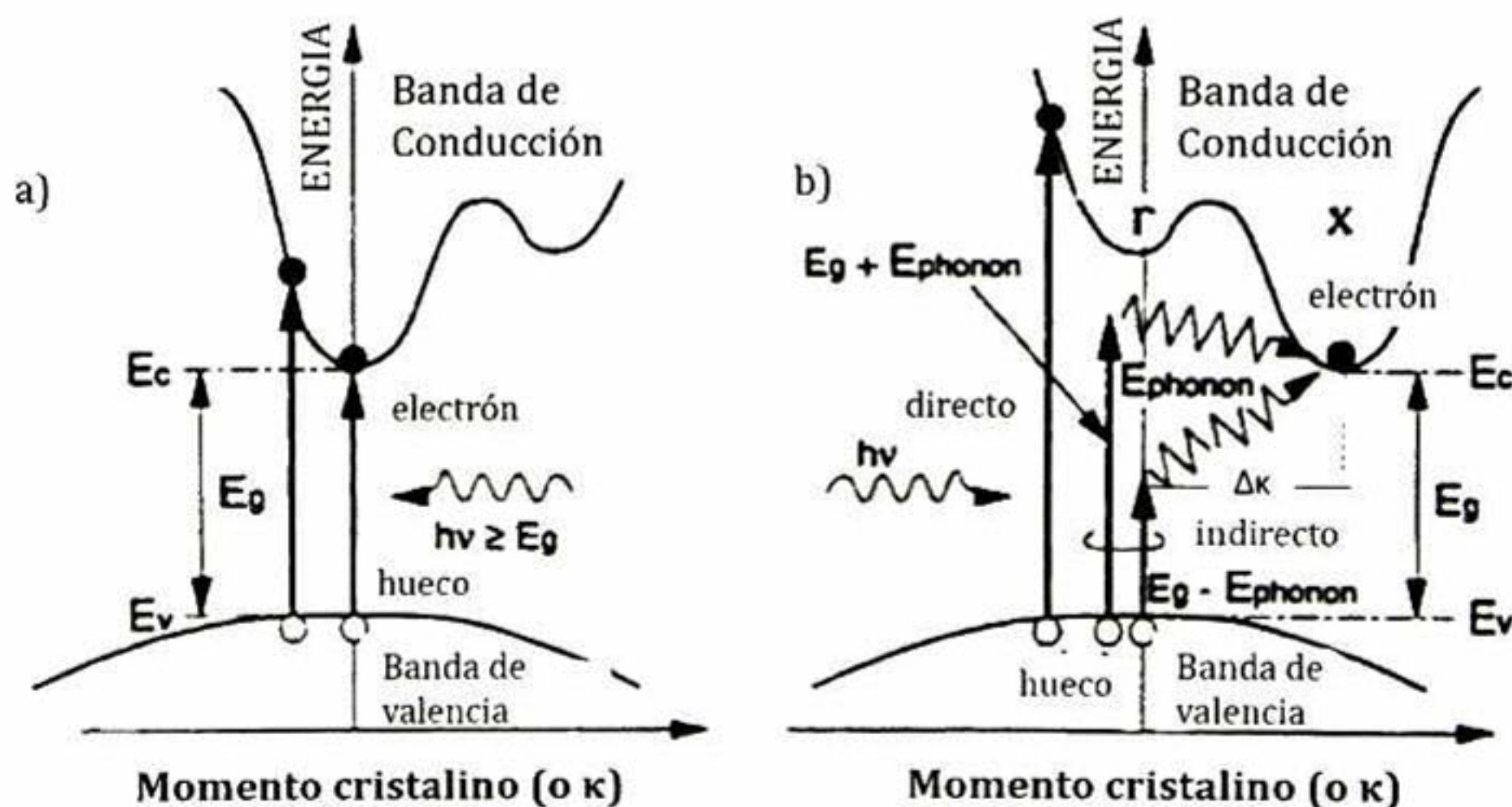


Fig. 1.20 a) Diagrama de bandas de energía de un semiconductor con ancho de banda de energía prohibida directo $E_g = E_{\text{fotón}}$ y b) Diagrama de bandas de energía de un semiconductor con ancho de banda de energía prohibida indirecto $E_g = E_{\text{fotón}} + E_{\text{fonón}}$ [45].

La energía de la parte superior de la banda de valencia (BV) y la parte inferior de la banda de conducción (BC) se muestran en función del vector de onda k . Se puede ver que la diferencia de energía entre la parte inferior de BV y la parte superior de BC varía con k . En el semiconductor con E_g directo, la energía más baja de BC ocurre en el mismo valor de k que la energía más alta de BV. En un semiconductor con E_g indirecto, el valor de k correspondiente a la energía más baja de BC es diferente de aquel para la energía más alta de BV. La frecuencia umbral para absorción óptica de un semiconductor con E_g directo está dada por:

$$\hbar\omega_0 = E_g \quad \text{Ec. 1.11}$$

y para un semiconductor con E_g indirecto:

$$\hbar\omega_0 = E_g + hv \quad \text{Ec. 1.12}$$

donde hv es la energía de un fonón emitido, esto es, la energía mínima de fotón requerida para la absorción es mayor que E_g . El exceso de energía incrementa la energía de vibración de la red por hv , esto es, un fonón de energía hv es generado. El fonón generado tiene un vector de onda igual al valor de Δk mostrado en figura 1.20b) [15].

La energía a la que la absorción fundamental –transición banda a banda– inicia, es llamada borde de absorción. Considerando el modelo de bandas parabólicas, a energías cercanas al borde de absorción y para transiciones directas, el coeficiente de absorción se expresa como [45]:

$$\alpha_d \propto (hv - E_g)^{1/2} \quad \text{Ec. 1.13}$$

y para transiciones indirectas:

$$\alpha_{in} \propto (hv - E_g \pm E_{fonón})^2 \quad \text{Ec. 1.14}$$

donde hv es la energía del fotón incidente y $E_{fonón}$ es la energía del fonón relacionado a la transición indirecta [45].

El coeficiente de absorción, α puede ser determinado haciendo uso de medidas de absorbancia (A) y conociendo el espesor de la película, a partir de la siguiente expresión derivada de ec. 1.6:

$$\alpha = \frac{2.3026A}{d} \quad \text{Ec. 1.15}$$

El cálculo del valor de ancho de banda de energía prohibida directo se puede realizar usando la relación 1.13, de la cual se obtiene que:

$$(\alpha_d h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Ec. 1.16}$$

conocida como la relación de Tauc, siendo B una constante y el exponente $\frac{1}{2}$ por el tipo de transición. Así, el E_g es obtenido, para materiales con E_g directo, graficando $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. Se realiza un ajuste lineal en la región donde inicia la absorción y el valor resultante de la intersección de esta aproximación con el eje de la energía, es el valor correspondiente a E_g .

1.1.4.3 Caracterización eléctrica

Las propiedades eléctricas de películas delgadas son y han sido de gran importancia práctica ya que se han dado lugar a nuevas aplicaciones para dispositivos de películas delgadas conductoras, aislantes o semiconductoras. Siendo la conductividad eléctrica un parámetro que los define y según la aplicación deseada, se busca que se encuentre dentro de cierto rango: para buenos conductores –metales– con valores en el orden $\sim 10^7 (\Omega \text{ m})^{-1}$, para conductividades intermedias, de 10^{-9} a $10^6 (\Omega \text{ m})^{-1}$ y bajas conductividades en valores de 10^{-10} a $10^{-20} (\Omega \text{ m})^{-1}$ [28].

La conductividad σ o el recíproco de la resistividad, para un material con portadores mayoritarios electrones, está dada por [26]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = nq\mu \quad \text{Ec. 1.17}$$

observándose que la conductividad eléctrica es directamente proporcional a la concentración de portadores n y su movilidad μ , que a su vez dependen de la cantidad y tipo de defectos e impurezas presentes en el material [46].

i. Método de dos puntas (alta resistencia)

La resistividad es una propiedad intrínseca de los materiales y dependiendo de la configuración geométrica de la muestra, puede ser directamente relacionada con la resistencia (propiedad extrínseca), siempre y cuando se tengan líneas de corriente unidimensional (fig. 1.21). La resistencia R de una pieza de un material es proporcional a su resistividad ρ y a su longitud l , e inversamente proporcional a su área transversal A , es decir:

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad \text{Ec. 1.18}$$

Para medir la resistencia eléctrica, una corriente conocida I es aplicada a una porción del material generándose un diferencial de potencial V . La resistencia se calcula entonces con la ley de Ohm [41]:

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ec. 1.19}$$

El método más común de encontrar la resistividad ρ de un material conductor es usar una muestra rectangular de dimensiones conocidas, a través de la cual se hace fluir una corriente entre dos puntas fijas separadas por una distancia conocida. A partir de la ecuación 1.18 y 1.19, la resistividad viene dada por la expresión:

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{VA}{Il} \quad \text{Ec. 1.20}$$

donde l es la longitud (dimensión), A es la sección transversal y R es la resistencia de la muestra.

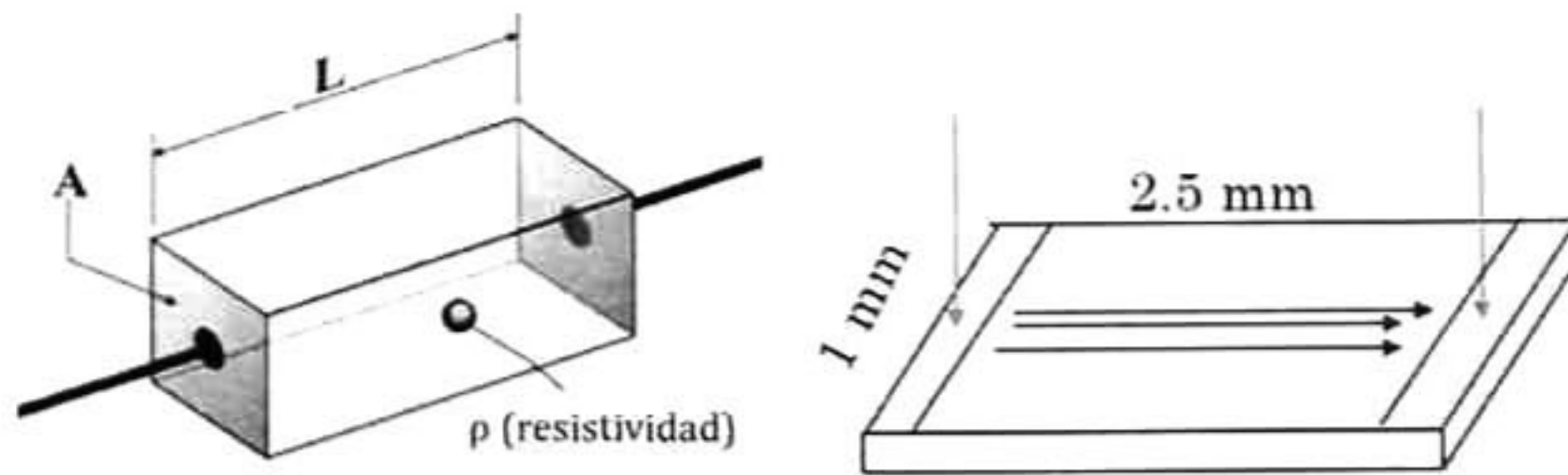


Fig. 1.21 Esquema de medición de resistividad por dos puntas.

En este método de dos puntas, R incluye términos de resistencia de contactos, los cuales pueden ser despreciados si el material es resistivo, presentando una resistencia mayor que la resistencia de contacto, esto es, la resistencia que se tiene al hacer contacto una punta de medición con el material (Se requiere $R_c \ll R_{material}$).

ii. Método de Van der Pauw. Efecto Hall

La técnica de Van der Pauw es ampliamente utilizada para determinar la resistividad de muestras uniformes y delgadas, de forma arbitraria, que contengan 4 pequeños contactos óhmicos (relación I - V lineal) colocados en la periferia (preferentemente en las esquinas) de la muestra. En la figura 1.22 se muestra un esquema de una configuración rectangular de Van der Pauw.

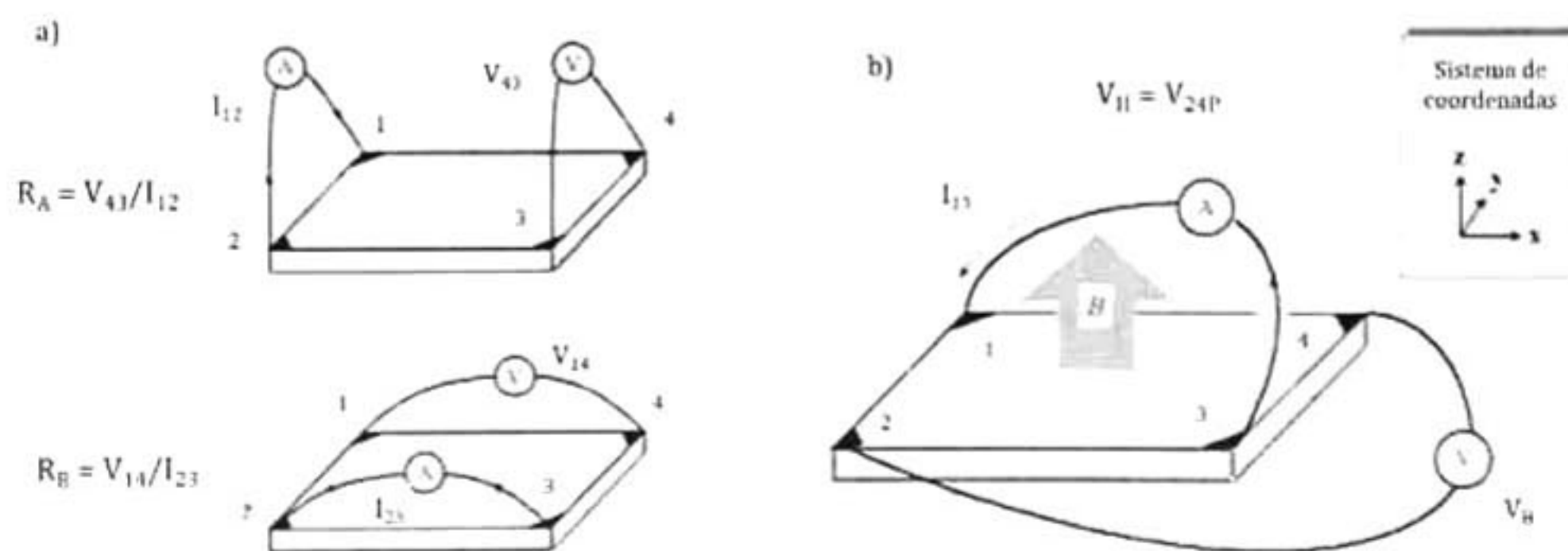


Fig. 1.22 Configuración rectangular para las mediciones eléctricas por la técnica de Van der Pauw.

Van der Pauw demostró que hay dos resistencias características R_A y R_B asociadas con las terminales correspondientes. Para obtener estos valores, se aplica una

corriente directa I entre el contacto 1 y 2 para medir el voltaje V_{43} desde el contacto 4 al contacto 3 (fig. 1.22a)). R_A y R_B se calculan por las siguientes expresiones:

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad \text{Ec. 1.21}$$

$$R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad \text{Ec. 1.22}$$

De acuerdo con el método de Van der Pauw, la resistividad ρ viene dada por [46]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_A + R_B}{2} f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \quad \text{Ec. 1.23}$$

El Efecto Hall se produce cuando surge un voltaje V_H en una muestra delgada de longitud a , por la cual una corriente I fluye a través del eje largo de la muestra y un campo magnético \vec{B} es aplicado perpendicularmente a la muestra (fig. 1.23). Debido al equilibrio entre la fuerza de Lorentz

$$F = qv \times \vec{B} \quad \text{Ec. 1.24}$$

y la fuerza del campo eléctrico debida a E_H del voltaje Hall V_H , el voltaje Hall para una muestra tipo n se deduce integrando sobre el campo transversal E_H :

$$V_H = -\frac{1}{nq} \frac{1}{d} I \vec{B} \quad \text{Ec. 1.25}$$

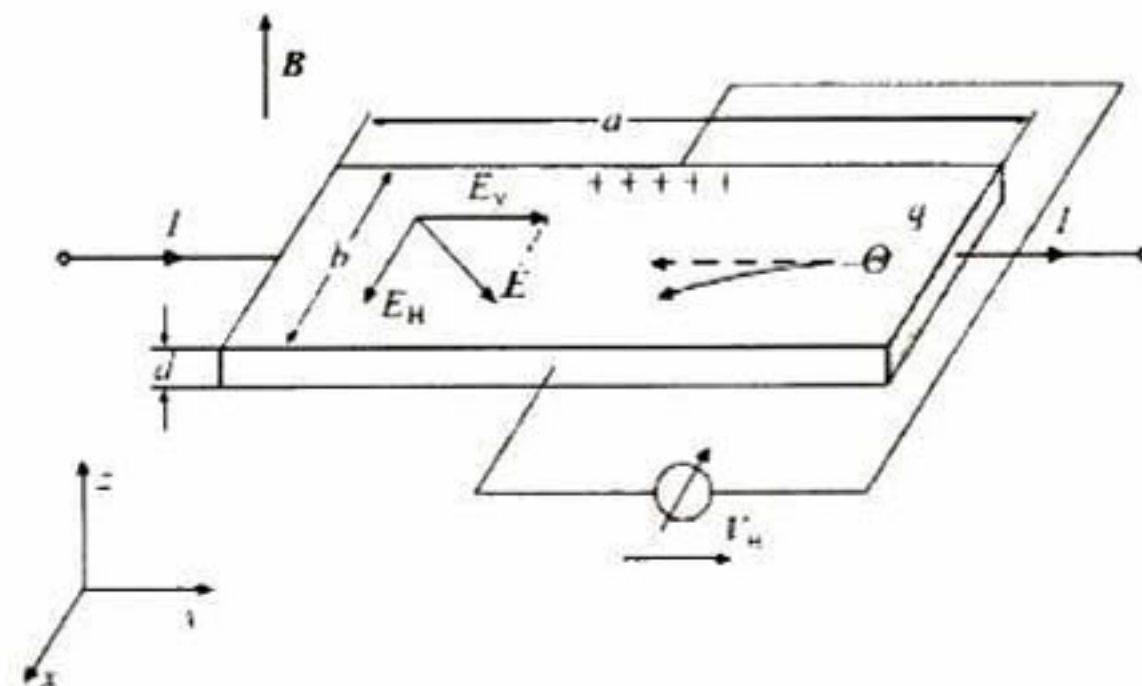


Fig. 1.23 Efecto Hall a lo largo de una muestra de dimensiones $axbxd$ donde una corriente medida I fluye a través de a y un campo magnético es aplicado perpendicularmente a a y b en dirección z [41].

El término $-1/nq$ es llamado constante de Hall R_H y su signo depende del tipo de portadores: para una muestra tipo p, R_H tiene signo positivo. Así, el efecto Hall puede ser usado para determinar el tipo de conductividad de una muestra desconocida.

El voltaje Hall para cualquier tipo de muestra se expresa como:

$$V_H = R_H \frac{1}{d} I \vec{B} \quad \text{Ec. 1.26}$$

con V_H de signo positivo para conductividad tipo p y signo negativo para conductividad tipo n.

En resumen, la causa del efecto Hall es la desviación que experimentan las cargas que se mueven en un campo magnético bajo la acción de la fuerza de Lorentz, generándose un campo eléctrico transversal y un diferencial de potencial.

Así, la medición del voltaje Hall, V_H , consiste en una serie de mediciones de voltaje con una corriente constante I y un campo magnético constante \vec{B} aplicado perpendicularmente al plano de la muestra: para la muestra mostrada en la figura 1.22b), una corriente I es aplicada a través de los pares opuestos de contactos 1 y 3 y el voltaje Hall $V_H (= V_{24})$ es medido a lo largo de los pares restantes (2 y 4). Una vez que se obtiene V_H , se puede calcular la densidad de portadores n_s por la siguiente expresión:

$$n_s = \frac{I \vec{B}}{q |V_H|} \quad \text{Ec. 1.27}$$

donde I es la corriente, \vec{B} el campo magnético y q es la carga elemental.

Existen aspectos prácticos importantes a considerar al realizar mediciones Hall y de resistividad: 1) la calidad y tamaño de contactos óhmicos, 2) uniformidad de la muestra y precisión en la determinación del espesor de la misma, 3) efectos

termomagnéticos debidos a variaciones de temperatura y 4) fotoconductividad y efectos fotovoltaicos que pueden ser minimizados realizando la medición en un ambiente obscuro. Además, las dimensiones de la muestra deben ser grandes comparadas al tamaño de los contactos y el espesor de la muestra [47].

1.2 Estado del arte

1.2.1 Óxidos de cobre obtenidos por diferentes técnicas de crecimiento

Óxidos de cobre han sido sintetizados en diferentes formas tales como nanopartículas [48], nanocerámicos y nanopolvos [49], nanocompositos [50], nanoalambres [49,50], nanovarillas [53], nanocubos y nanoesferas [54]. Respecto al depósito de este material en película delgada se han utilizado técnicas tales como: oxidación térmica, depósito químico de vapor, depósito en baño químico, electrodeposición, SILAR (del inglés, *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*), spray pirólisis, erosión catódica DC/RF de magnetrón, sol-gel (método de inmersión-remoción y rotación de sustrato), entre otros. Dependiendo de la técnica de crecimiento y las condiciones, se han encontrado diferentes composiciones de las películas delgadas, así como sus propiedades que parecen ser muy dependientes del arreglo de los átomos de Cu y O [6].

Varios trabajos han centrado su atención en la obtención de películas de Cu_2O debido a sus aplicaciones potenciales en dispositivos de conversión de energía solar, a pesar de esto, la dificultad de la síntesis de películas de Cu_2O sin la presencia de CuO y con alta reproducibilidad, ha sido un obstáculo técnico [4]. Uno de los métodos más utilizados en la síntesis de Cu_2O es el de erosión catódica, debido a que con éste, la composición del material pudiera controlarse con mayor facilidad [53,54] aunque algunos otros resultados indican que la formación de Cu_2O como fase única es difícil [33]. Además, esta técnica requiere de equipos costosos y de varios parámetros de depósito que requieren un control preciso, haciéndolo un proceso complicado de operar y poco factible para producción en masa [56].

En la tabla 1.4 se presentan diferentes técnicas informadas en la literatura, con las cuales se han obtenido películas delgadas de óxidos de cobre; se especifica la atmósfera utilizada durante el depósito del material, en el sinterizado o posterior al sinterizado, las temperaturas, los tiempos de tratamiento y presión parcial de oxígeno según sea al caso, así como las diferentes composiciones obtenidas según los parámetros de crecimiento. De esta tabla se puede ver que existe un mayor número de estudios realizados en la técnica de oxidación térmica y erosión catódica, en algunos de ellos logran encontrar las fases CuO y Cu₂O separadas y en otras obtienen la mezcla. Respecto a la obtención de películas de óxidos de cobre por la técnica de sol-gel, se encontraron pocos trabajos reportados en la literatura, la recopilación de estos se presenta en la siguiente sección.

Referencia	Técnica de crecimiento	Atmósfera	Temperatura/tiempo	Fase
Karapetyan et al., 2015 [57]	oxidación térmica	mezcla N ₂ -O ₂ ^b	800 y 900 °C/6 h	Cu ₂ O
Sahdan et al., 2014 [53]	oxidación térmica	O ₂ ^b	100-400 °C/1 h	CuO 100 ≤ Ts ≤ 300 °C CuO nanovarillas, Ts=400 °C
Khojier et al., 2014 [58]	oxidación térmica	aire ^b oxígeno ^b	200-400 °C/35 y 75 min	Cu ₂ O Ts=200, 250 °C Cu ₂ O+CuO Ts=300 °C CuO Ts=350, 400 °C
Jareeze et al., 2014 [9]	oxidación térmica	aire ^b	400 °C/4 h	CuO
Jayatissa et al., 2009 [4]	oxidación térmica	10% O ₂ en Ar ^b 100% O ₂ o aire ^b	400 °C/5-6 min 500 °C/t > 20 min	Cu ₂ O CuO
Papadimitropoulos et al., 2005, 2006 [59][6]	oxidación térmica	mezcla 10% N ₂ -O ₂ ^a	150-450 °C/--	Cu+Cu ₂ O, Ts=150 °C Cu ₂ O, Ts=225 °C CuO, Ts> 350 °C
Figueiredo et al., 2008, 2009 [8][60]	oxidación térmica	aire ^a aire ^b	100-450 °C/30 min	Cu+Cu ₂ O, Ts=100 °C Cu ₂ O, 200 ≤ Ts ≤ 250 °C Cu ₂ O+CuO, Ts=300 °C CuO, 350 ≤ Ts ≤ 450 °C
Musa et al., 1998 [11]	oxidación térmica	aire ^a HCl _(g) /Ar ^a aire ^b	200-1050 °C por 2, 8, 10, 20 min, 72 h	Cu ₂ O, Ts=970 °C Cu+Cu ₂ O+CuO, Ts=600 °C
Sivasankar Reddy et al., 2007 [61]	erosión catódica DC de magnetrón	Ar/O ₂ ^a	200 °C/--	Cu ₂ O
Liu et al., 2015 [56]	erosión catódica DC de magnetrón	Ar/O ₂ ^a aire ^b	100-500 °C/2h	Cu+Cu ₂ O Ts=150 °C Cu ₂ O Ts=200 °C Cu ₂ O+CuO Ts=300 °C CuO Ts=400 y 500 °C

...Continuación de la tabla 1.4

Hari Prasad Reddy et al., 2012 [7]	erosión catódica RF de magnetrón	Ar/O ₂ ^a	200 °C/1 h/ P(O ₂) 5x10 ⁻³ - 8x10 ⁻² Pa	Cu+Cu ₂ O, PO ₂ =5x10 ⁻³ Pa
				Cu ₂ O, 8x10 ⁻³ ≤PO ₂ ≤2x10 ⁻² Pa
				Cu ₂ O+CuO 5x10 ⁻² ≤PO ₂ ≤8x10 ⁻² Pa
Ogwu et al., 2005 [33]	erosión catódica RF de magnetrón	Ar/O ₂ ^a	25 °C/30 s	CuO+Cu ₂ O
Saravanan et al., 2015 [63]	spray pirólisis	aire ^a aire ^b	250, 350 y 450 °C/6 h	CuO+Cu ₂ O (SP 0.05 M)
				CuO (SP 0.1 M) todas T
Ogwu et al., 2005 [33]	erosión catódica RF de magnetrón	Ar/O ₂ ^a	25 °C/30 s	CuO+Cu ₂ O
Wijesundera et al., 2006 [64]	electrodeposición	aire ^a	55 °C/20-60 min	Cu Cu+Cu ₂ O Cu ₂ O
Mahalingam et al., 2005 [65]	electrodeposición	aire ^b	150-550 °C/ 30 min	Cu ₂ O, 150≤Ts≤350°C
				Cu ₂ O+CuO, 400≤Ts≤450°C
Siripala et al., 1996 [66]	electrodeposición	aire ^b	200-400 °C/ 10-40 min	Cu ₂ O, Ts=300°C Cu ₂ O+CuO+CuO·3H ₂ O, Ts=400°C
Balamurugan et al., 2001 [5]	evaporación reactiva activada	O ₂ ^a a diferentes presiones	30 °C/--	CuO+Cu ₂ O
			150 y 200 °C/--	Cu ₂ O
Ezenwa I.A. et al., 2012 [62]	depósito por baño químico	aire ^a	27 °C, 24 h	CuO
Nair et al., 1999 [67]	depósito por baño químico	aire ^b	250 °C 300 °C / -- ≥350 °C	Cu ₂ O Cu ₂ O+CuO CuO
		N ₂ , 50 mtorr ^b	200-400°C/--	Cu ₂ O
Maruyama et al., 1998 [18]	depósito químico de vapor	O ₂ a diferentes presiones	300 °C/ 1.68x10 ² Pa	Cu ₂ O
			300 °C/ 5.07x10 ⁴ Pa	CuO

Tabla 1.4 Técnicas de crecimiento de óxidos de cobre en película delgada, condiciones de preparación y fases obtenidas. Atmósfera utilizada en el depósito^(a), en el sinterizado (posterior al depósito) ^(b) y tratamiento posterior al sinterizado ^(c).

Dentro de los trabajos revisados, es posible identificar una gran variedad de parámetros que tienen efecto en las propiedades resultantes de las películas delgadas de óxidos de cobre. Sivasankar Reddy et al. [55] trabajaron con diferentes presiones parciales de O_2 ($P(O_2)$) y mediante la técnica de erosión catódica reactiva DC de magnetrón, obtuvieron películas con una transmitancia óptica alta para $\lambda > 700$ nm, la transmitancia aumentó al aumentar $P(O_2)$, atribuyendo una baja transmitancia para una $P(O_2)$ de 2×10^{-2} Pa a deficiencia de oxígeno en las películas y por tanto, una alta densidad de centros de defectos. Figueiredo et al. [8] reportaron valores promedio porcentuales de transmitancia en el visible de 36 – 66% para diferentes temperaturas de tratamiento en oxidación térmica; mientras que Ogwu et al. [33], en 2005 y por erosión catódica reactiva, obtuvieron películas con una transmitancia en el visible de hasta 70% variando la potencia RF en el depósito. En 2015, Saravanan et al. [63] usaron diferentes concentraciones de las soluciones precursoras para el crecimiento de películas por spray pirolisis, obteniendo películas de máxima transmisión en el visible de 80% para una solución 0.05 M de acetato de cobre(II). En este trabajo también se observó el efecto de la concentración de la solución precursora en la composición de las películas resultantes, un incremento en el número de iones metálicos favoreció la fase monoclinica de CuO con mejor cristalinidad (solución 0.1 M vs 0.05 M), se menciona que dicho incremento puede llevar a la formación de Cu_2O más que CuO, como lo reportado por Gopalakrishna et al. [68] y Srinivasa et al. [69] quienes observaron la formación de CuO cuando la concentración varió de 0.05 a 0.15 M y Cu_2O era formado cuando la concentración se variaba de 0.3 a 0.45 M.

Respecto al tamaño de cristalita, Hari Prasad Reddy et al. [7] reportan la dependencia de este parámetro a la $P(O_2)$ en la cámara de erosión catódica durante el crecimiento de las películas, incrementando de 15 a 29 nm con el aumento de la $P(O_2)$ de 5×10^{-3} (películas de Cu+ Cu_2O) a 2×10^{-2} Pa (única fase Cu_2O) mientras que Figueiredo et al. [60] obtuvieron tamaños de cristalita de 12-16 nm en películas de Cu_2O térmicamente oxidadas a 200 y 250 °C, y CuO con tamaños entre 17 y 22 nm obtenido a $350 \leq T_s \leq 450$ °C. Películas de Cu_2O obtenidas también por oxidación

térmica por Karapetyan et al. [57] en 2015, mostraron valores de tamaño de cristalita de 30 y 20 nm para 800 y 900 °C en mezcla de N₂-O₂. Por el mismo método pero en atmósfera de aire, Jareeze et al. [9] reportaron tamaños de cristalita de 31 y 23 nm para los dos picos principales de la fase CuO obtenido por oxidación térmica. Se observa de los diversos trabajos mencionados que los tamaños de cristalita para los óxidos de cobre, en general, se encuentran alrededor de 20 nm.

Igualmente, los valores reportados de E_g han sido variados: desde 1.05 eV hasta un valor máximo de 3.82 eV para películas delgadas de CuO, este último reportado por Jareeze et al. [9] en 2014, quienes oxidaron películas de Cu metálico a una temperatura de 400 °C por 4 h en aire y atribuyeron este valor de E_g a efectos de confinamiento cuántico. Mientras que el rango de E_g para películas delgadas de Cu₂O va desde 2.0 eV hasta 2.57 eV, el más alto reportado por Balamurugan et al. [5] en 2001, obtenido en películas crecidas a 150 °C por evaporación reactiva activada y una velocidad de flujo de oxígeno de 9 sccm.

Respecto a sus propiedades eléctricas, ambos óxidos han sido considerados semiconductores no estequiométricos con conductividad tipo p, cuyo origen se ha reportado, proviene de vacancias de cobre cargadas negativamente [57]; pero un estudio realizado en 1986 por Siripala et al. [12] reveló un comportamiento tipo n de películas de Cu₂O electrodepositadas para conocer su respuesta espectral en uniones líquido/Cu₂O, abriendo la posibilidad a otros estudios de heterouniones CuO/Cu₂O para aplicaciones en celdas solares [13].

Se han estudiado propiedades eléctricas de estos materiales, encontrando bajas resistividades $\sim 1.1 \times 10^1 \Omega \text{ cm}$ para películas de Cu₂O obtenidas por Sivasankar Reddy et al. [55], con una presión de sputtering de 1.5 Pa, hasta $3.7 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$, valor obtenido por Musa et al. [11] quienes también oxidaron películas de cobre en presencia de vapor de HCl y con tratamiento térmico logrando reducir la resistividad a un valor de $2.5 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$. Una alta resistividad de $5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ fue

reportado por Mahalingam et al. [65] en 2005, obtenido para películas de Cu_2O electrodepositadas. Para películas de CuO , Nair et al. [67] reportaron un valor de resistividad de $2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ para películas de $0.15 \mu\text{m}$ de espesor que posteriormente fueron tratadas en nitrógeno a 400°C y cuyo valor de resistividad disminuyó en un orden de magnitud. Mientras que Figueiredo et al. [8] crecieron películas de CuO que mostraron una resistividad de $3 \times 10^1 \Omega \text{ cm}$ y una densidad de portadores de $7.19 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, con una conductividad tipo n.

En el caso de la presencia de una mezcla de $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$, Khojier et al. [58] obtuvieron valores de $\sim 4.85 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ para películas oxidadas en aire u oxígeno a 300°C y una concentración de portadores de $4.4 - 8.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Un valor muy aproximado obtuvo Figueiredo et al. [8] para películas oxidadas a la misma temperatura, $5.51 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$, mientras que Hari Prasad Reddy et al. [7] reportaron resistividades de 8×10^1 hasta $3 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ para películas conformadas por $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$.

Dentro de los parámetros de obtención, la temperatura juega un papel importante en el crecimiento de películas delgadas ya que determina la nucleación y crecimiento de nanoestructuras [63]; desafortunadamente, aunque existen trabajos de tratamientos térmicos de óxidos de cobre, el efecto de la atmósfera en la cual se realizan dichos tratamientos no ha sido ampliamente estudiada. La variación de la atmósfera de tratamiento puede dar lugar a la optimización de ciertas propiedades de estas películas.

1.2.2 Óxidos de cobre obtenidos por la técnica de sol-gel

De acuerdo a la compilación de información realizada para este trabajo, son pocos los estudios reportados en la literatura en los últimos 15 años, de películas delgadas de óxidos de cobre obtenidas por la técnica de sol-gel bajo el método de inmersión-remoción o rotación, mismos que se presentan en la tabla 1.5. Se puede ver que el grupo de DSC Halin et al. es el que ha reportado más trabajos a la fecha relacionados con este material.

De la tabla se puede observar una clara diferencia en las propiedades estructurales y por tanto, una amplia variación de los valores de E_g reportados debido a las diferentes condiciones de crecimiento. DSC Halin et al. reportan trabajos donde utilizaron la técnica de rotación de substrato y en los que se estudió el efecto de aditivos como polietilenglicol y etilenglicol en la solución precursora [70], el depósito sobre diferentes substratos, la velocidad de centrifugación o bien, la atmósfera de tratamiento en las propiedades de las películas del sistema Cu-O [70]-[73].

Autor	Substrato	Reactivos	Atmósfera	Ts/ts	Fase	E_g
Ray, 2001 ¹ [74]	vidrio y cuarzo	CuCl ₂ x2H ₂ O en metanol	aire	360- 500 °C/5 min	Cu ₂ O, Ts=360 °C	2.1 eV
					CuO, Ts= 400- 500 °C	1.9 eV
Armelaio, 2003 ¹ [11,33]	Si	Cu(CH ₃ COO) ₂ xH ₂ O en etanol	aire	100- 900 °C/1-5 h	CuO, Ts > 400 °C	--
			N ₂		CuO, Ts < 900 °C	--
			forming gas		Cu ₂ O, 900 °C/5 h	--
					Cu ₂ O, Ts=500 °C CuO, 500<Ts<900°C Cu ₂ O+CuO+Cu, Ts=900 °C	--
Chauhan, 2006 ¹ [77]	vidrio conductor	Cu(CH ₃ COO) ₂ en etanol	aire	400- 650 °C/1 h	CuO	1.72 - 1.79 eV
Jundale, 2011 ² [7,35]	vidrio	Cu(CH ₃ COO) ₂ xH ₂ O en metanol y SP a partir de polvo de CuO	aire	300- 700°C	CuO	1.46 - 1.64 eV
Oral, 2004 ² [80]	vidrio	Cu(CH ₃ COO) ₂ en isopropanol	aire	600°C/ 30 min	CuO	1.6 - 1.75 eV
Halin, 2008 ² [81]	Si			350- 550 °C/1 h	Cu ₂ O	--
Halin, 2009 ² [72]	ITO	Cu(CH ₃ COO) ₂ en isopropanol	5% H ₂ + 95% N ₂	350 °C/ 1 h	Cu ₂ O	2.0- 2.2 eV
Halin, 2013 ² [71]	ITO, TiO ₂ y Si					2.1- 2.2 eV

...Continuación de tabla 1.5

Halin, 2015² [82]	Si	Cu(CH ₃ COO) ₂ en isopropanol	5% H ₂ + 95% N ₂	350-550 °C/1 h	Cu ₂ O	2.1- 2.2 eV
Halin, 2014² [70]	ITO			350 °C/ 1 h	Cu ₂ O	1.75- 1.9 eV
Halin, 2014² [73]	TiO ₂	CuCl ₂ en metanol	aire	200, 300 y 400 °C/7 h	CuO	--
			N ₂		CuO	--
Halin, 2015² [83]	vidrio		aire	200-400 °C/1-5 h	CuO	--
Akgul, 2014² [84]	vidrio	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O en etanol	aire	200-600 °C/30 min	CuO	1.93- 2.08 eV

Tabla 1.5 Condiciones generales para la obtención de películas delgadas del sistema Cu-O por la técnica de sol-gel. ¹Inmersión-remoción, ²Rotación de sustrato, SP- solución precursora.

En la mayoría de ellos, las películas se someten a un sinterizado en aire, lo que favorece la oxidación del cobre y la obtención de CuO como fase única o predominante, lo que corrobora la estabilidad del ion Cu²⁺ a condiciones atmosféricas.

DSC Halin et al. [73] trabajaron con atmósfera inerte de nitrógeno obteniendo los mismos resultados pero observaron también que bajo una atmósfera de forming gas y a una temperatura de 350 °C por 1 h, se obtiene Cu₂O como única fase, esto debido a la presencia de hidrógeno (carácter reductor). En este trabajo aseguran que cuando la temperatura es más baja o el tiempo es más corto, es difícil reducir el acetato de cobre(II) a óxido de cobre(I) completamente, mientras que una temperatura muy alta o bien, un tiempo de reacción muy largo, facilita la obtención de cobre metálico en lugar de óxido de cobre(I) [70]. Ray [74] trabajó en atmósfera de aire y logró obtener películas de Cu₂O a Ts=360 °C y CuO a Ts=400 °C como única fase por una diferencia de temperatura de 40 °C. Armelao et al. [76] en 2003, estudiaron los óxidos de cobre sinterizados bajo 3 diferentes atmósferas (aire, nitrógeno y forming gas) en un rango amplio de temperaturas (100-900 °C),

obteniendo la fase Cu_2O en nitrógeno y forming gas a altas temperaturas ($T_s > 500$ °C) y tiempos prolongados de tratamiento (3-5 h).

Pocas mediciones de propiedades eléctricas de películas del sistema Cu-O obtenidas por sol-gel han sido reportadas [77], valores de resistividad de 10^2 a 10^4 Ω cm fueron obtenidos por Jundale et al. [79] en películas de CuO tratadas a 300-700°C.

En base a los resultados anteriores, se propone para este trabajo la obtención de películas delgadas del sistema Cu-O a partir de una solución precursora más simple donde no se requieren filtrados, ni tiempos de agitación prolongados, ni la obtención de polvos de óxido de cobre para preparar la solución precursora. La sal utilizada será acetato de cobre(II) en metanol y las películas serán sinterizadas en diferentes atmósferas en temperaturas y tiempos, considerando los resultados ya informados.

Adicional a las atmósferas de nitrógeno y forming gas, en este trabajo se estudiará el efecto de una atmósfera en vacío con la idea de generar vacancias en el material y obtener películas del sistema Cu-O en una atmósfera que no promueva la oxidación del cobre sino la reacción inversa: reducción. Estudios del efecto de esta atmósfera en películas del sistema Cu-O no fueron encontrados en la revisión bibliográfica que se realizó.

Capítulo 2 OBJETIVOS

Objetivo General:

- Estudiar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas del sistema Cu-O obtenidas por la técnica de sol-gel, sinterizadas en diferentes atmósferas.

Objetivos Específicos:

- Estudiar el efecto del forming gas como atmósfera de sinterizado, a diferentes temperaturas, en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas del sistema Cu-O.
- Estudiar el efecto del nitrógeno como atmósfera de sinterizado, a diferentes tiempos, en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas del sistema Cu-O.
- Estudiar el efecto del sinterizado en vacío a diferentes temperaturas, en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas del sistema Cu-O.

En el presente capítulo se presenta la metodología seguida para la obtención de las películas delgadas del sistema Cu-O mediante la técnica de sol-gel y las condiciones para los tratamientos térmicos de sinterizado en las diferentes atmósferas. Se describen también los equipos y condiciones de medida de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas en este estudio.

3.1 Obtención de la solución precursora del sistema Cu-O

De un trabajo preliminar realizado dentro del grupo de trabajo, se realizaron pruebas de solubilidad de varias sales –entre ellas, cloruro de cobre(I), nitrato de cobre(II), sulfato de cobre(II), acetato de cobre(II)- en solventes como metanol, etanol, 1 y 2-propanol. A partir de dichas pruebas y los resultados obtenidos, en este trabajo se partió de una solución precursora simple preparada a temperatura ambiente, para la obtención de películas de óxido de cobre. La solución precursora está constituida por sal de acetato de cobre(II) hidratada, $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ disuelta en metanol, ácido láctico, glicerol y trietilamina, dicha solución es transparente y libre de precipitados. El procedimiento de obtención es simple dado que no es necesario utilizar recirculación o filtrado.

En la tabla 3.1 se presentan las propiedades fisicoquímicas de los reactivos utilizados en la preparación de la solución precursora.

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Marca
Acetato de cobre(II)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	181.63	1.88	Sigma-Aldrich (98%)
Metanol	CH_4	32.04	0.79	J.T. Backer (99.96%)
Ácido láctico	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	90.08	1.21	J.T. Backer
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92.10	1.26	Merck
Trietilamina	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	101.2	0.73	Merck

Tabla 3.1 Propiedades generales de los reactivos necesarios para la preparación de la solución precursora del sistema Cu-O.

Reactivo	Proporción molar
Acetato de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	1 mol
Metanol (CH_4O)	72 mol
Ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)	1.64 mol
Glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)	0.4 mol
Trietilamina ($\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_3$)	1 mol

Tabla 3.2 Proporciones molares de la solución precursora del sistema Cu-O.

La solución precursora simple se prepara a partir de las proporciones molares dadas en la tabla 3.2 y el procedimiento de obtención es el siguiente:

1. Pesar 1 mol de sal de acetato de cobre(II) y ponerla en un matraz bola de fondo plano de 125 ml.
2. Añadir 72 mol de metanol al matraz que contiene la sal y agitar vigorosamente con un agitador magnético.
3. Agregar 1.64 mol de ácido láctico manteniendo la agitación.
4. Añadir 0.4 mol de glicerol, sin interrumpir la agitación.
5. Por último agregar 1 mol de trietilamina, la solución se torna a un color azul rey translúcido. Continuar con la agitación por aproximadamente 20 min, hasta que el acetato de cobre(II) quede totalmente disuelto. La solución puede ser inmediatamente utilizada para recubrir.

Con la idea de evitar incluir el parámetro de tiempo de envejecimiento de la solución, ésta fue utilizada generalmente el día de su preparación y como máximo tiempo de uso al siguiente día. La solución tiene un pH ácido de ~ 3.5 .

En la figura 3.1 se muestra un esquema del procedimiento para la obtención de la solución precursora.



Fig. 3.1 Esquema del procedimiento de obtención de la solución precursora.

3.2 Obtención de películas delgadas del sistema Cu-O

Los substratos de vidrio, marca Corning® 2947 (dimensiones 25x75 mm), que se recubren con la solución precursora son previamente sometidos a un proceso de limpieza y desengrasado (Anexo 1 [36]) para eliminar cualquier tipo de contaminación, además de mejorar la adherencia de las películas al mismo.

El método de depósito de material utilizado es el método de inmersión-remoción, en el que el substrato se introduce en la solución precursora y se retira éste a una velocidad constante, en este caso de 8 cm/min. El sistema de inmersión utilizado en el laboratorio se encuentra sobre una placa de mármol fija a la pared con la finalidad de evitar vibraciones. También está protegido por una caja de acrílico para evitar que corrientes de aire, polvo y/o cambios de presión afecten la uniformidad y características de los recubrimientos realizados. Este sistema fue diseñado y construido en el laboratorio y se muestra en la figura 3.2.



Fig. 3.2 a) Equipo de inmersión-remoción para recubrimiento de substratos. b) Remoción de substrato de la solución precursora simple.

La metodología seguida para el depósito de los recubrimientos es la siguiente:

1. Se sujeta el substrato de vidrio para mantenerlo en posición vertical.
2. Se sumerge el substrato de vidrio en la solución precursora y se retira a una velocidad constante de 8 cm/min.

3. Se introduce el substrato a una mufla en atmósfera de aire a una temperatura de secado de 250 °C por 5 minutos.
4. Posteriormente se retira el substrato de la mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente por un tiempo aproximado de 5 minutos.
5. Ya que se encuentra a temperatura ambiente, se repite el procedimiento para el siguiente recubrimiento y así sucesivamente hasta obtener 10 recubrimientos.
6. Al terminar de recubrir el substrato de vidrio y estando éste a temperatura ambiente, se coloca el substrato recubierto en el equipo de sinterizado (fig. 3.3) y atmósfera a utilizar (tabla 3.3).

Atmósfera	Equipo
Forming gas	Horno horizontal Lindberg/Blue
Nitrógeno	Horno horizontal Lindberg/Blue
Vacío	Equipo de Sublimación en Espacio Cerrado (CSS Closed Space Sublimation)

Tabla 3.3 Atmósferas y equipos utilizados para el sinterizado de películas delgadas del sistema Cu-O.

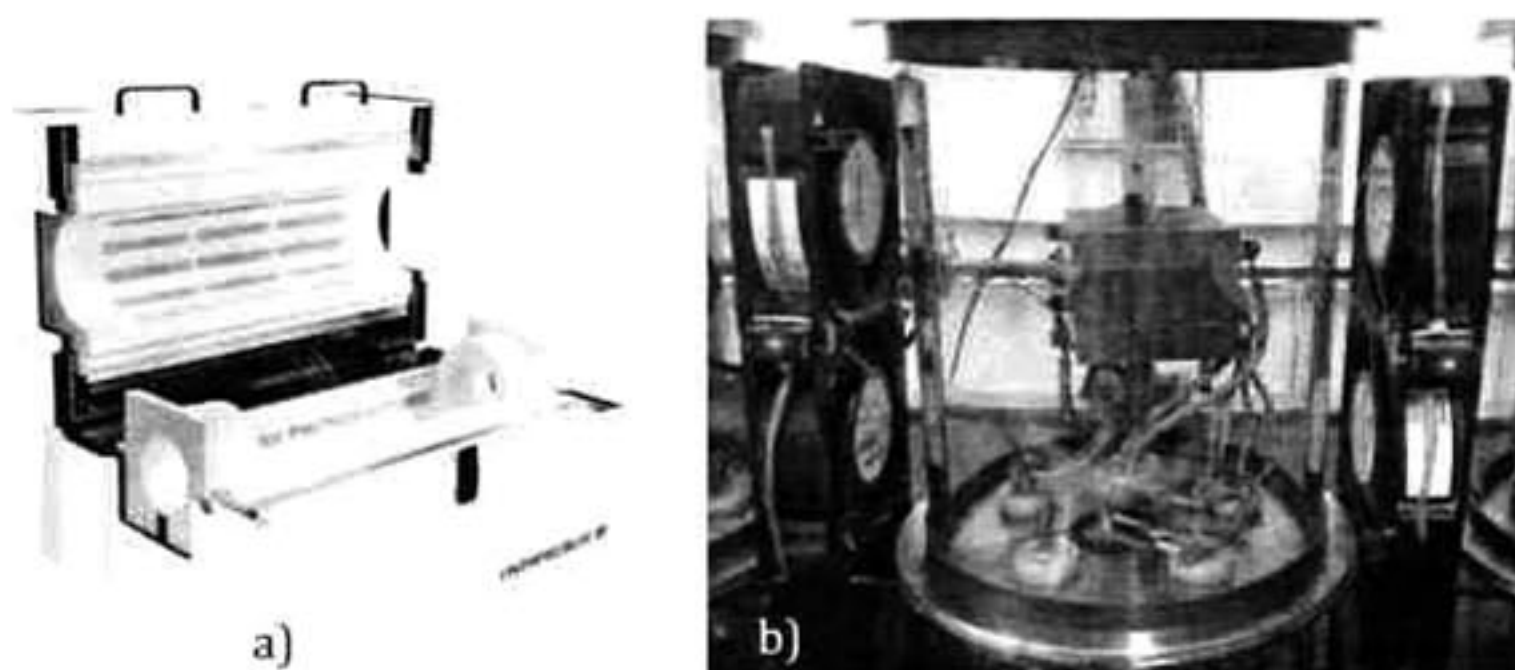


Fig. 3.3 Equipos para sinterizado de películas delgadas en atmósfera controlada a) Horno horizontal Lindberg/Blue b) Cámara de equipo Sublimación en Espacio Cerrado (CSS - Closed Space Sublimation).

3.2.1 Sinterizado de películas delgadas del sistema Cu-O en atmósfera controlada

Una vez recubiertos los substratos de vidrio, se procede a la etapa de sinterizado del material haciendo uso, como ya se mencionó, de tres diferentes atmósferas:

3.2.1.1 Atmósfera reductora de forming gas

En el horno horizontal Lindberg/Blue, se colocan los substratos en el área central del tubo de cuarzo para asegurar una menor variación de la temperatura. El flujo del gas se mantiene constante por aproximadamente 15 minutos antes de iniciar el tratamiento, con la finalidad de arrastrar impurezas que puedan estar presentes. El tratamiento en este tipo de gas ocasiona disminución en el espesor de la película por arrastre del material, por lo que se aseguró que el flujo permitiera un burbujeo lento. El sinterizado se realizó a tres diferentes temperaturas: 350, 450 y 550 °C por 1 h.

3.2.1.2 Atmósfera inerte de nitrógeno

Se sigue el mismo procedimiento que el utilizado en la atmósfera de forming gas. El sinterizado se realizó a tres diferentes tiempos: 1 h, 2 h y 3 h a 550°C.

3.2.1.3 Atmósfera de vacío

En la cámara del equipo de Sublimación en Espacio Cerrado (CSS) se coloca el substrato en el área central (área efectiva de calentamiento) y con una bomba mecánica y una turbomolecular, se alcanza una presión de $\sim 3 \times 10^{-4}$ mbar. El sinterizado se realizó a diferentes temperaturas: 350, 400, 425, 450, 475, 500, 525 y 550°C por 1 h.

En la tabla 3.4 se resumen las condiciones de los tratamientos de sinterizado en atmósfera controlada realizados en este trabajo. Es importante mencionar que después de terminado el tratamiento térmico, las películas delgadas permanecen dentro de los hornos hasta que alcanzan una temperatura cercana al ambiente.

<i>Atmósfera</i>	Temperatura de sinterizado	Tiempo de sinterizado	Rampa de calentamiento
<i>Forming gas</i>	350, 450, 550 °C	1 h	7 °C/min
<i>Nitrógeno</i>	550°C	1 h, 2 h, 3 h	
<i>Vacío</i>	350, 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550 °C	1 h	7 °C/min *

Tabla 3.4 Condiciones del experimento según la atmósfera de sinterizado. *Se mantuvo a 200°C por 10 minutos.

3.3 Caracterización de películas delgadas del sistema Cu-O

3.3.1 Caracterización estructural

3.3.1.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción obtenidos en el difractómetro Rigaku D/max-2100 con fuente de cobre ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) permitieron identificar las fases presentes y las propiedades estructurales de las películas delgadas. Las condiciones de operación del equipo para las mediciones fueron: corriente 20 mA, voltaje 30 kV, ángulo rasante de 0.5° y un intervalo de barrido 2θ de 25 a 55° con paso de 0.02° . Todas las mediciones fueron realizadas sobre la película depositada en el substrato de $25 \times 75 \text{ mm}$, con la finalidad de analizar en la misma zona (central) todas las películas estudiadas.

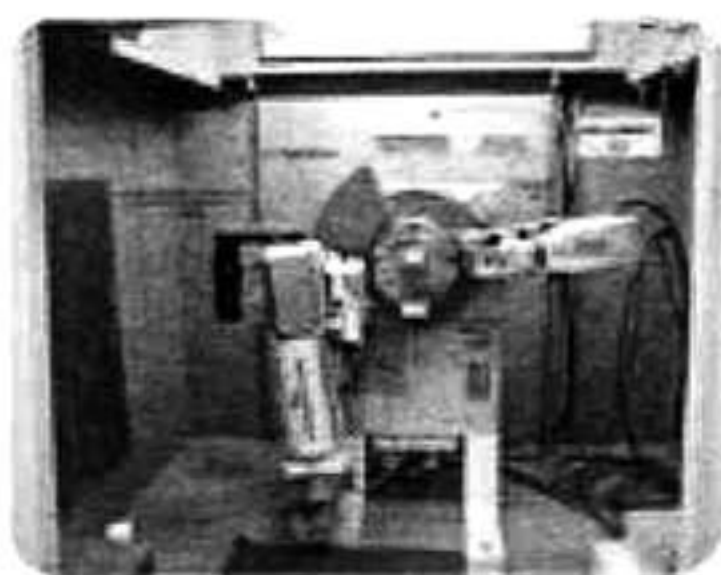


Fig. 3.4 Goniómetro del equipo Difractómetro de Rayos X Rigaku D/max-2100.

Para la determinación del tamaño de cristalita se hizo uso del software Jade el cual realiza la deconvolución y aproximación de los picos de difracción a funciones Gaussianas. El cálculo del tamaño de cristalita se efectúa a partir de la fórmula de Scherrer (ec. 1.2). Haciendo uso de Jade v9.4.1, se realizó un análisis semi-

cuantitativo del porcentaje en peso de cada una de las fases presentes en las películas. Este análisis utiliza el método de Relación de Intensidades de Referencia (RIR, y en inglés *Reference Intensity Ratio*), el cual es un método usado para análisis semi-cuantitativo por la técnica de difracción de rayos X. El método RIR está basado en la razón de intensidad de todos los planos de difracción obtenidos con respecto a un estándar de referencia (*corundum*- Al_2O_3) y usando la información del área de los picos junto con la identificación de fase, calcula los porcentajes de cada fase identificada.

El factor de escala del método RIR se define por:

$$\frac{\text{Intensidad analito}}{\text{Intensidad corundum}} = \frac{I}{I_c}$$

el cual puede ser determinado experimentalmente, siendo la ecuación principal para el análisis:

$$I_{ia} = \frac{K_{ia}x_a}{\rho_a\mu} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Siendo I_{ia} la intensidad de reflexión i de la fase a , K_{ia} contiene el factor de estructura y otros factores de la reflexión i de la fase a , ρ_a es la densidad de la fase a , μ un factor lineal de atenuación y x_a la fracción en peso de la fase a (valor deseado).

Cabe mencionar que el análisis de la razón de intensidades realizado por Jade incluye la orientación preferencial que puedan llegar a presentar las películas con base al factor de March-Dollase [85,86].

3.3.1.2 Morfología

La caracterización morfológica de las películas delgadas sinterizadas en atmósfera de forming gas y de nitrógeno, se obtuvo usando un microscopio electrónico de

barrido ambiental marca Philips modelo XL-30 ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscope*).

La morfología de las películas obtenidas en vacío fue observada mediante la microsonda electrónica de barrido de alta resolución con cañón de electrones por emisión de campo (FE-SEM, del inglés *Field Emission Scanning Electronic Microscope*) de la marca JEOL modelo EPMA JXA-8530F.

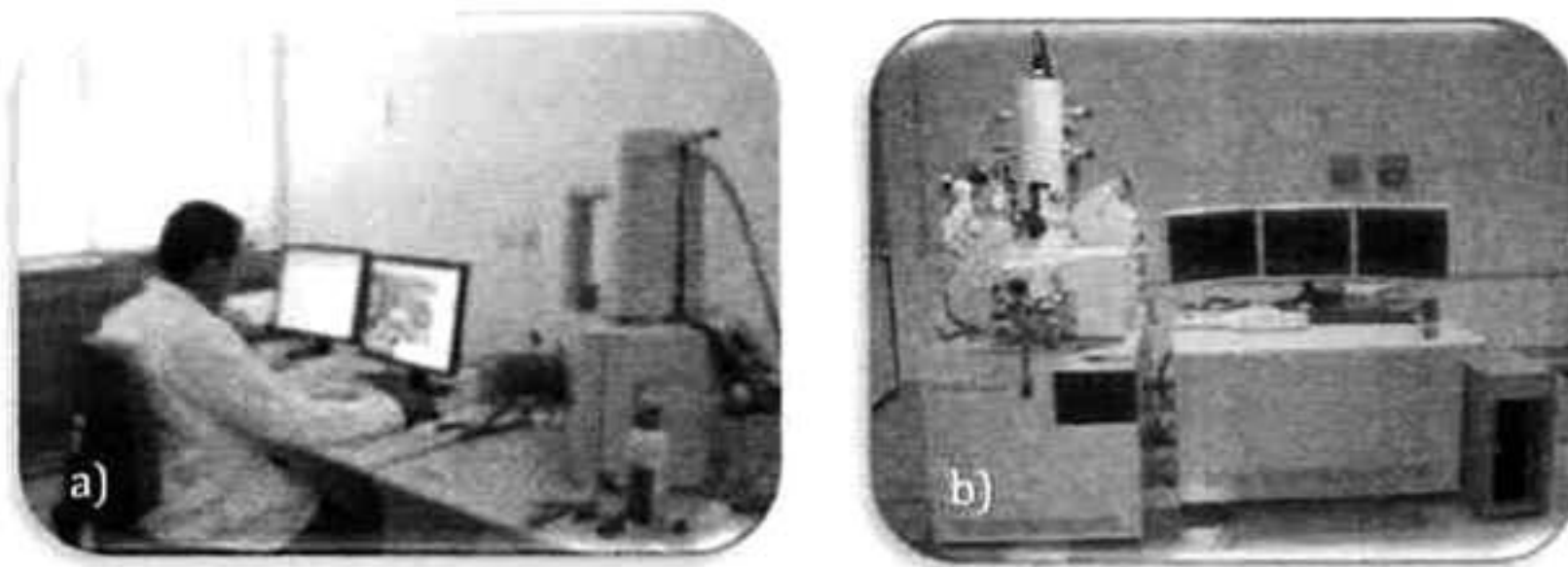


Fig. 3.5 (a) Microscopio electrónico Philips XL-30 ESEM, (b) Microsonda electrónica, EPMA JXA-8530F.

3.3.1.3 Perfilometría

La medición de espesores de las películas delgadas se realizó con un perfilómetro Sloan Dektak II con resolución de 100 Å. Dicho equipo mide la altura de un escalón, es decir, la diferencia de altura entre la superficie del substrato y la superficie de la película. El escalón fue obtenido con ataque químico a la película de óxido de cobre con ácido clorhídrico diluido ~30-50% a temperatura ambiente. El escalón resultante es abrupto, lo cual es requerido para medir con mayor precisión el espesor de la película.



Fig. 3.6 Perfilómetro Sloan Dektak II.

3.3.3 Caracterización óptica

3.3.3.1 Espectroscopía UV-Vis

Se obtuvieron espectros de transmisión y absorbanza haciendo uso de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de doble haz, Agilent Cary-5000 en un intervalo de longitud de onda de 200-2500 nm. Para ambas mediciones se tomó como línea base el substrato de vidrio y así se obtuvo únicamente la contribución óptica de la película.

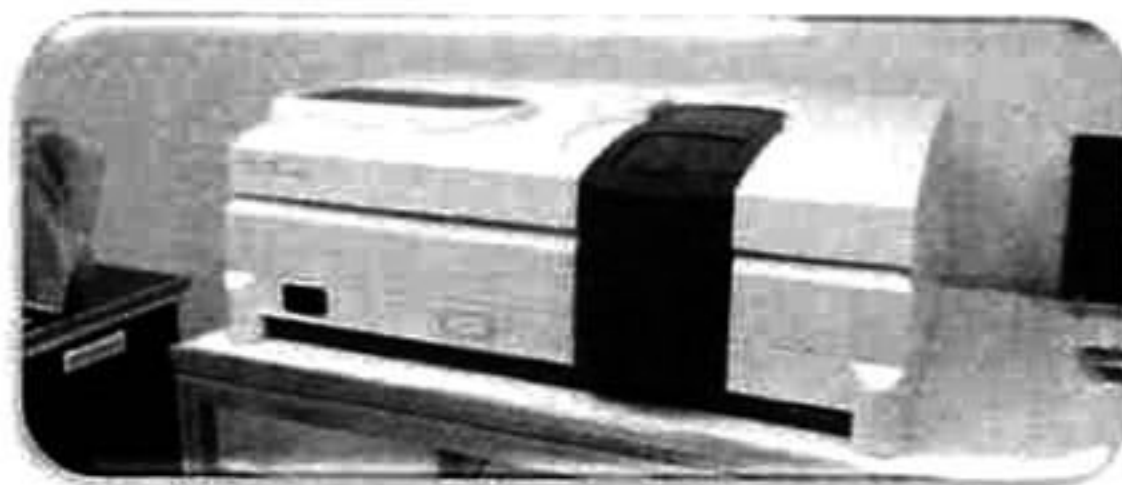


Fig. 3.7 Espectrofotómetro UV-Vis NIR, Agilent Cary-5000.

3.3.4 Caracterización eléctrica

3.3.4.1 Método de dos puntas (alta resistencia)

Para mediciones de alta resistencia se hizo uso de un equipo diseñado y fabricado en el laboratorio basado en el método de dos puntas. Se pueden colocar varias muestras y hacer mediciones expuestas a luz (lámpara Philips TUV T8) o en obscuridad para evaluar el efecto fotoconductor de los materiales. Los valores obtenidos de resistencia mediante el equipo medidor de alta resistencia marca Hewlett Packard 4329A, se utilizan para realizar el cálculo de resistividad del material.

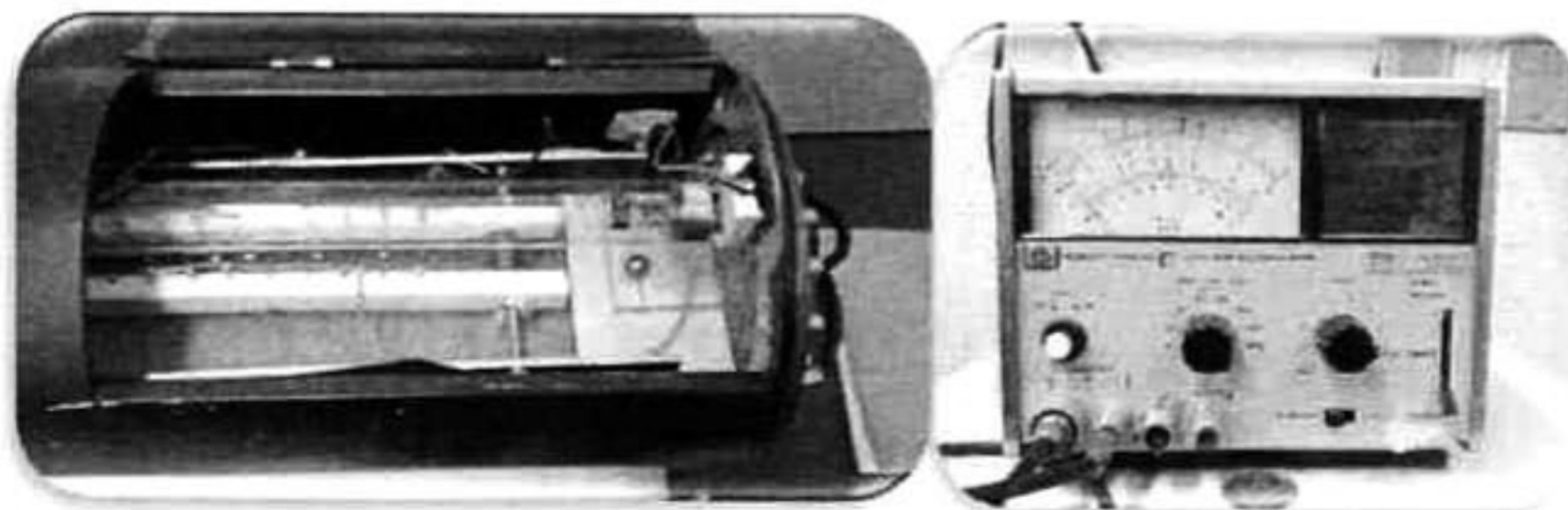


Fig. 3.8 Equipo de medición de alta resistencia construido en el laboratorio.

3.3.4.2 Efecto Hall

Para medición de resistividad, tipo de conductividad y concentración de portadores se hizo uso del equipo de Efecto Hall marca Ecopia modelo HMS-3000 (fig. 3.9) a temperatura ambiente y con un campo magnético de 0.5 T, con corrientes aplicadas en el rango de nA para contactos óhmicos en ese rango crecidos con pintura de plata (Ag) en las esquinas de una muestra de 1 cm x 1 cm. Es importante señalar que para realizar estas medidas se requiere tener buenos contactos óhmicos, los cuales son más factibles de obtener a medida que la resistividad del material es menor.

En la revisión bibliográfica que se realizó respecto al estudio de contactos óhmicos en películas delgadas de óxidos de cobre, no se encontró reporte alguno que pudiera dar lugar a su obtención.

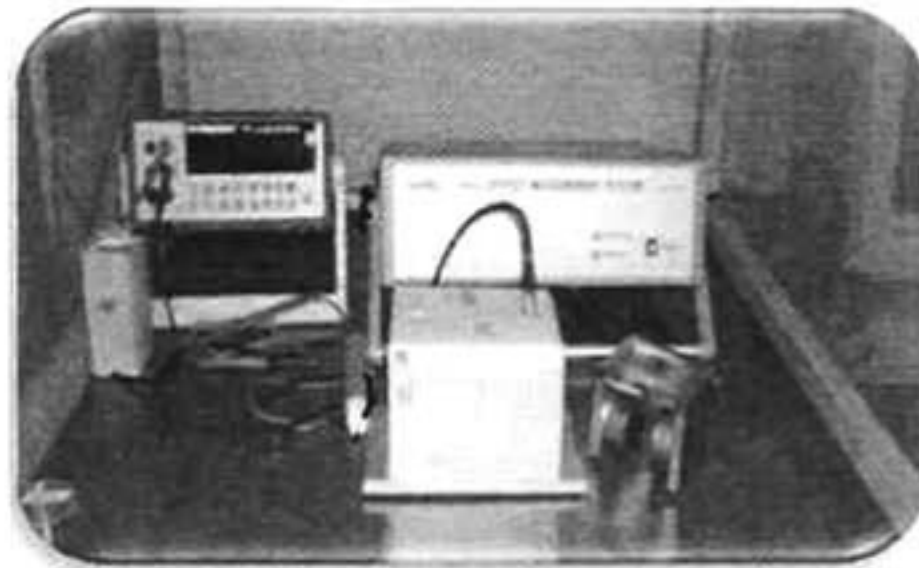


Fig. 3.9 Equipo de efecto Hall, Ecopia HMS-3000

En el presente capítulo se presenta y se discute la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas del sistema Cu-O obtenidas por el método de sol-gel bajo diferentes atmósferas de sinterizado.

4.1 Caracterización de películas delgadas del sistema Cu-O sinterizadas en atmósfera controlada de forming gas

4.1.1 Caracterización estructural

4.1.1.1 Difracción de rayos X

Las películas sinterizadas fueron analizadas en el equipo de difracción de rayos X. Los patrones de difracción obtenidos fueron comparados con cartas cristalográficas de la base de datos de la ICDD (del inglés, *International Center for Diffraction Data*) correspondientes a la fase *cuprita* Cu_2O PDF#05-0667 y fase *tenorita* CuO PDF#05-0661. A continuación se presentan los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas policristalinas sinterizadas en forming gas a diferentes temperaturas.

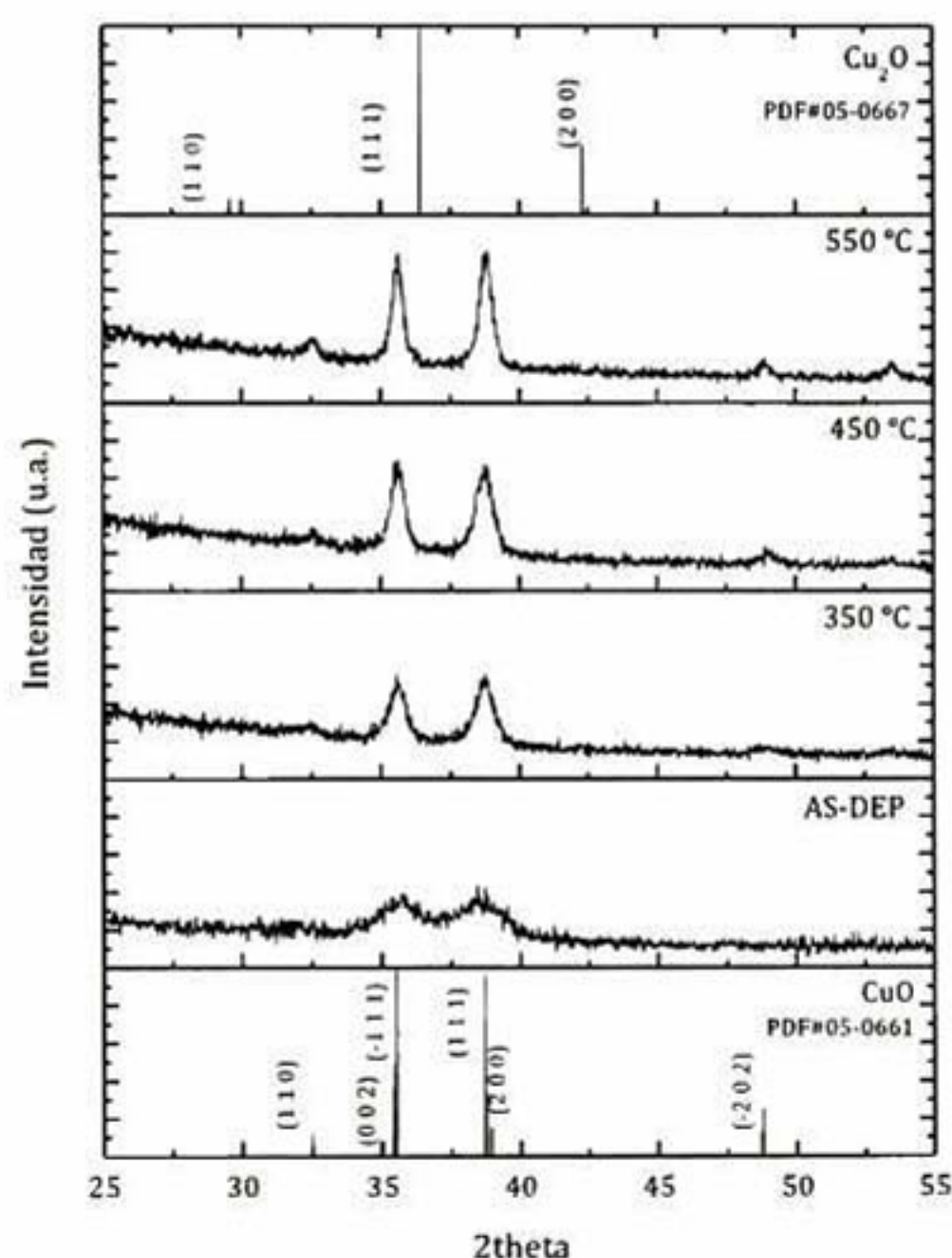


Fig. 4.1 Difractogramas de rayos X de muestras de CuO sinterizadas en forming gas a diferentes temperaturas y un $t_s = 1$ h. Carta cristalográfica de polvos de CuO y Cu_2O .

Del difractograma obtenido para la muestra sin sinterizado (as-dep) se puede observar que se parte de la formación del CuO poco cristalino. A todas las temperaturas de sinterizado estudiadas, $T_s = 350, 450$ y 550 °C, se encontró que las películas delgadas estaban conformadas únicamente por la fase cristalina

monoclínica de CuO, observándose dos picos atribuidos a dos planos de difracción de Bragg cada uno, (-111)/(002) y (111)/(200), indicando la presencia de la fase *tenorita*. Para el estudio de las propiedades estructurales se realizó una deconvolución de los dos picos principales correspondientes a dichos planos. Es claro que la temperatura de sinterizado tiene un efecto en el patrón de difracción de las películas delgadas de CuO, los difractogramas muestran que a medida que aumenta la temperatura de sinterizado, T_s , se incrementa la intensidad de los picos y disminuye el ancho medio a la altura media (FWHM) de los mismos, por lo que se concluye que el material mejora su calidad cristalina al aumentar la temperatura. Por otra parte se observa un ligero crecimiento en la orientación preferencial del plano (111) en las películas sinterizadas a la más alta temperatura. Las fases de Cu₂O o cobre metálico no están presentes en las películas, resultado que difiere a lo publicado por DSC Halin et al. [81]. Ellos reportan la presencia única de la fase Cu₂O en películas sinterizadas a $T_s = 350$ °C por 1 h, utilizando una solución precursora constituida también por acetato de cobre(II) pero usando como disolvente isopropanol, además de dietilamina (DEA) y glucofon.

A partir de los difractogramas de rayos X se puede estimar el tamaño de cristalita del material, haciendo uso del software Jade, el cual realiza el cálculo en base a la ecuación de Scherrer (ec. 1.2) y tomando el valor del FWHM del o de los picos principales. Los valores obtenidos para los dos picos principales de los difractogramas de las películas de CuO correspondientes a los planos (-111) y (111), muestran un pequeño incremento de este parámetro en función de la temperatura de sinterizado. El comportamiento de que el tamaño de cristalita no se ve fuertemente afectado por la temperatura de sinterizado ha sido previamente observado en el grupo de trabajo en películas delgadas donde las soluciones precursoras tienen un pH ácido (SnO₂ y In₂O₃), al igual que la solución precursora utilizada para el CuO [33,44]. El tamaño de cristalita estimado para las películas de CuO sinterizadas en forming gas es de 21.3 ± 3.5 nm (fig. 4.2).

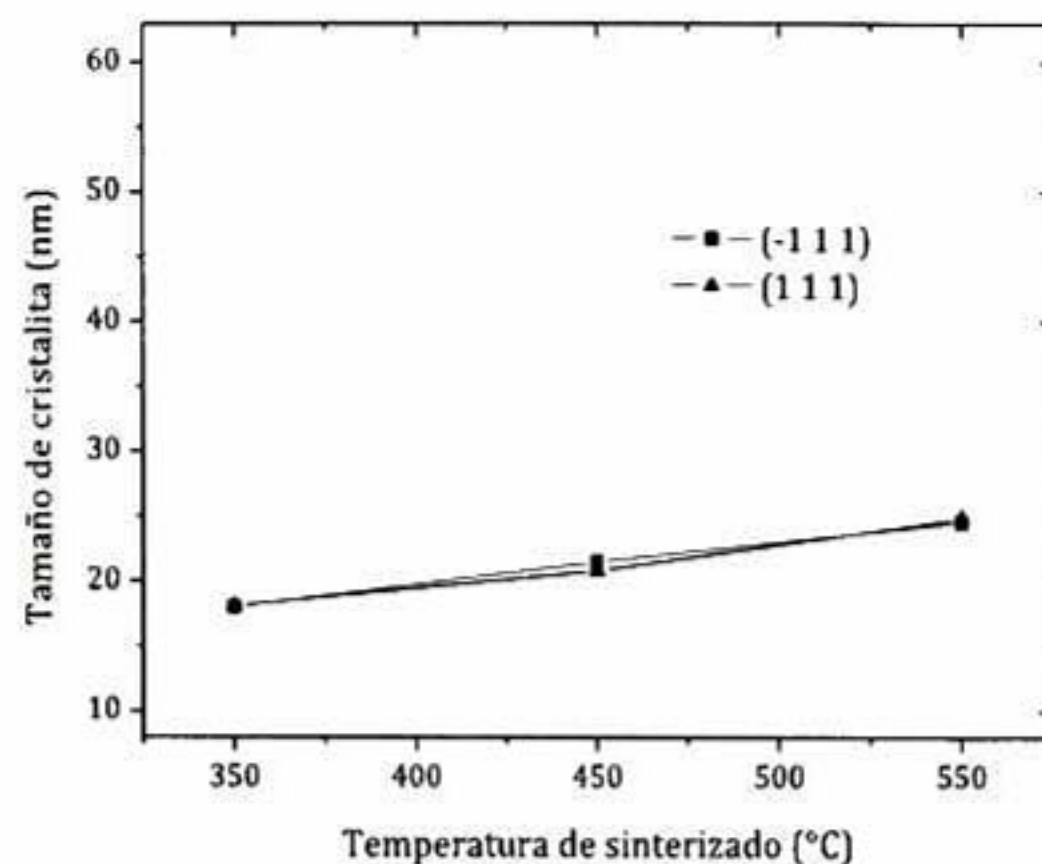


Fig. 4.2 Tamaño de cristalita en función de la temperatura de sinterizado de películas de CuO obtenidas en atmósfera de forming gas.

4.1.1.2 Morfología

En la figura 4.3 se muestran imágenes SEM a 50,000x y 75,000x de las películas delgadas de CuO sinterizadas a 350, 450 y 550 °C, en ellas se aprecia el cambio en la morfología en función de la temperatura de sinterizado. A medida que aumenta la T_s , se observa un incremento de tamaño de agregado desde 40 hasta 150 nm aproximadamente, comportamiento ya observado en otros trabajos [46,52]. Comparando el tamaño de agregado con el de cristalita obtenido en rayos X, se puede concluir que los agregados están conformados por varias cristalitas.

Para las películas sinterizadas a la mayor temperatura de 550 °C, es evidente la presencia de aglomerados de material de gran tamaño que se encuentran encima de la superficie. Todas las películas se observan uniformes, continuas y de forma no regular.

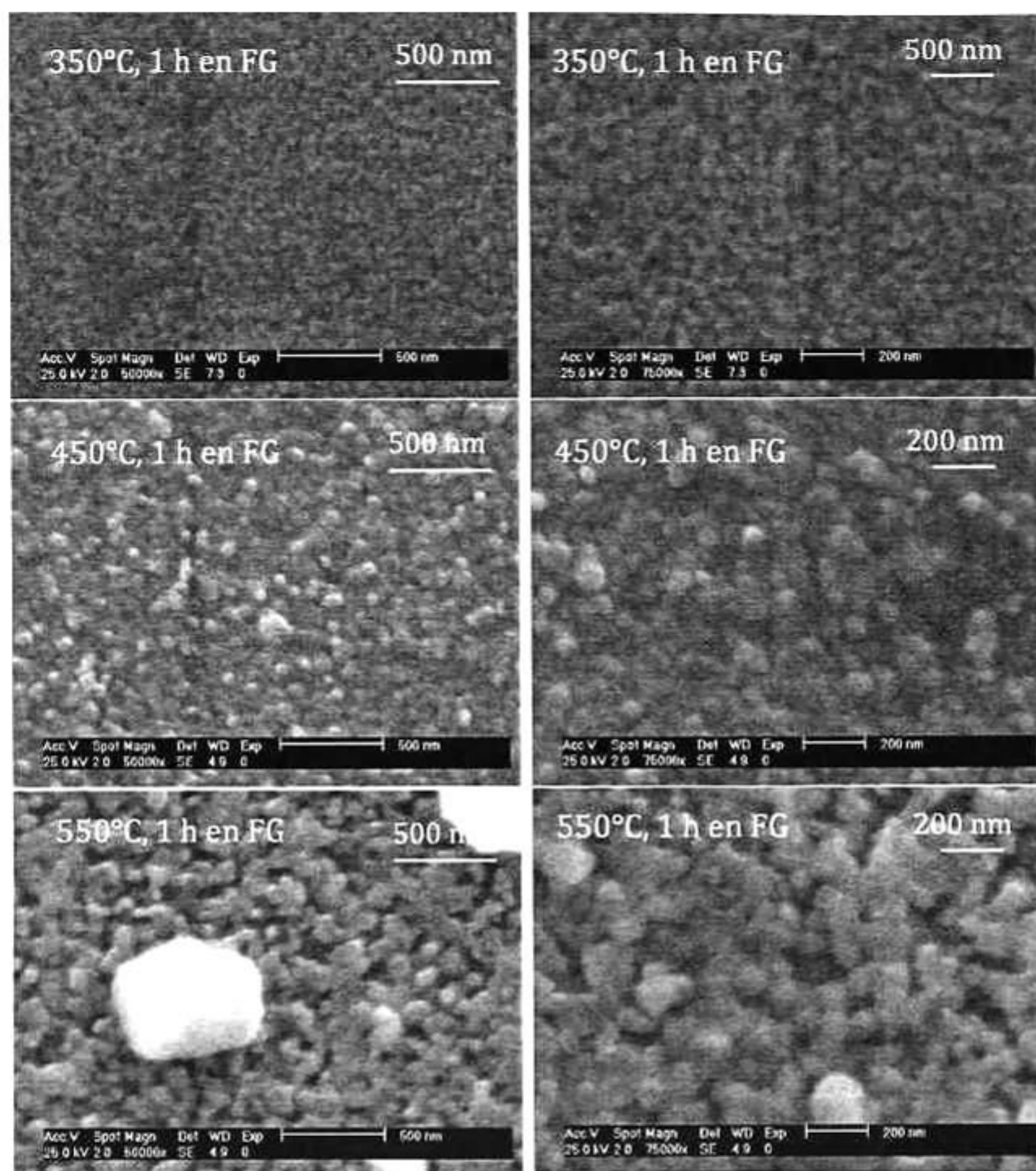


Fig. 4.3 Imágenes de SEM de las películas sinterizadas en forming gas a diferentes temperaturas. Izquierda: 50,000x. Derecha: 75,000x.

4.1.1.3 Perfilometría

Los espesores de las películas de CuO se presentan en la tabla 4.1 para las diferentes temperaturas de sinterizado.

Ts (°C)	Espesor promedio (nm)
350	239 ± 9
450	205 ± 36
550	541 ± 3

Tabla 4.1 Espesor de las películas obtenidas en forming gas a diferentes temperaturas de sinterizado.

Es de esperarse que conforme aumenta la temperatura de sinterizado, el material se densifica y el espesor disminuye pero se observa un aumento radical en el espesor de las películas sinterizadas a la mayor temperatura de 550 °C, esto se atribuye a la presencia de los agregados observados en las micrografías SEM y que dan lugar a mediciones no precisas del espesor. Los espesores se midieron al menos en 3 puntos diferentes de la película tomando un promedio de los mismos.

4.1.2 Caracterización óptica

4.1.2.1 Transmitancia

El espectro de transmisión de las películas sinterizadas en forming gas, mostrado en la figura 4.4, es prueba de que el material empieza a absorber alrededor de los 700 nm y por lo tanto presenta un coeficiente de absorción alto en la región visible coincidiendo con el trabajo de Akgul et al. [84]. Para las temperaturas de sinterizado de 350 y 450 °C se observa un máximo proveniente del efecto del espesor de las películas, el comportamiento de estas es muy similar, solo se presenta una disminución de la transmisión del 85 al ~ 70% al aumentar la temperatura, por arriba de los 700 nm. El comportamiento de la película sinterizada a 550 °C es diferente y puede ser atribuido a la presencia de los agregados de gran tamaño observados por SEM.

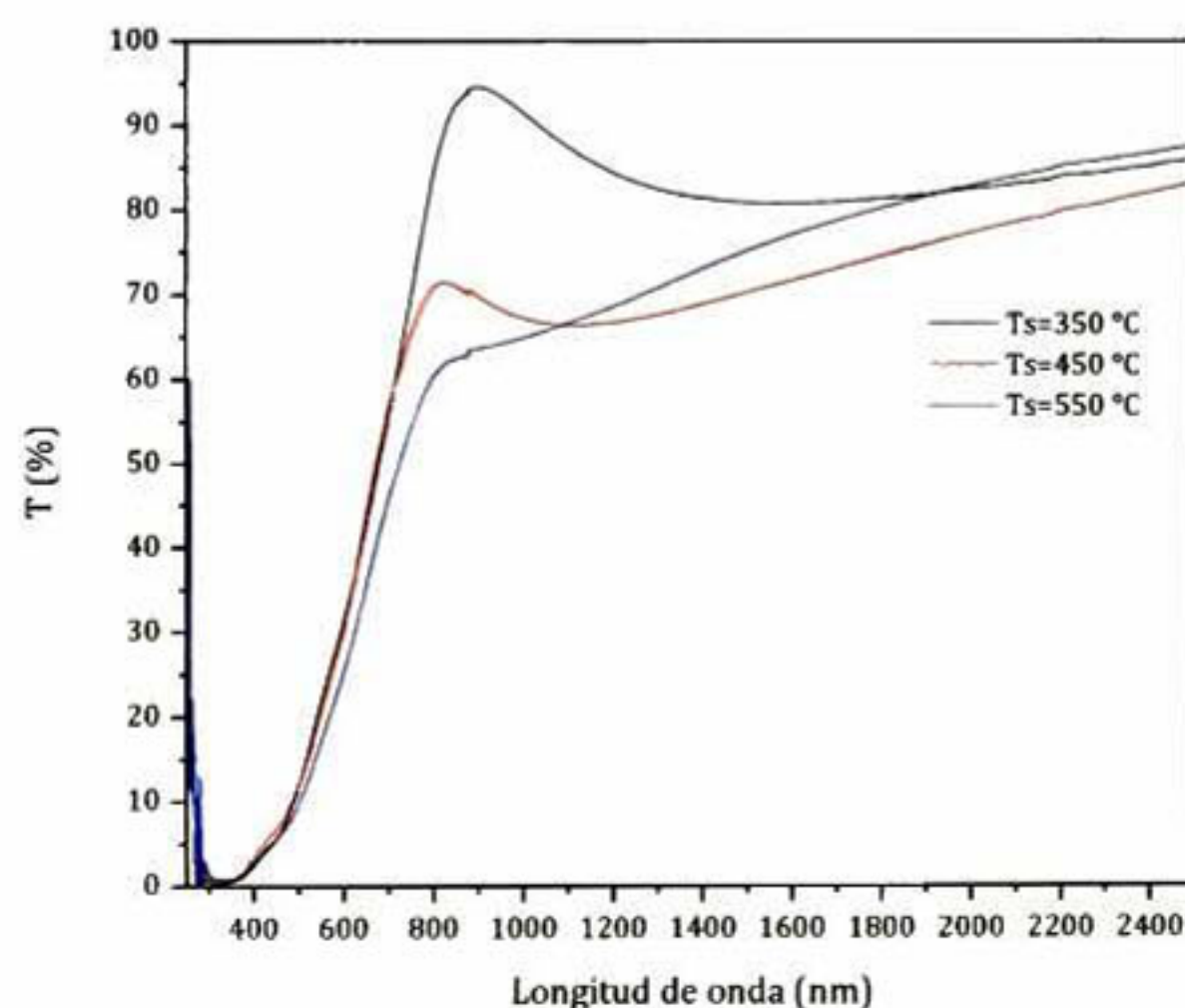


Fig. 4.4 Espectros de transmisión en función de la temperatura de sinterizado de películas de CuO obtenidas en forming gas.

4.1.2.1 Determinación de la energía de banda prohibida

En la figura 4.5 se muestra la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra energía para las películas delgadas sinterizadas de 350 a 550 °C en atmósfera de forming gas, obteniendo los valores de E_g presentados en la tabla 4.2.

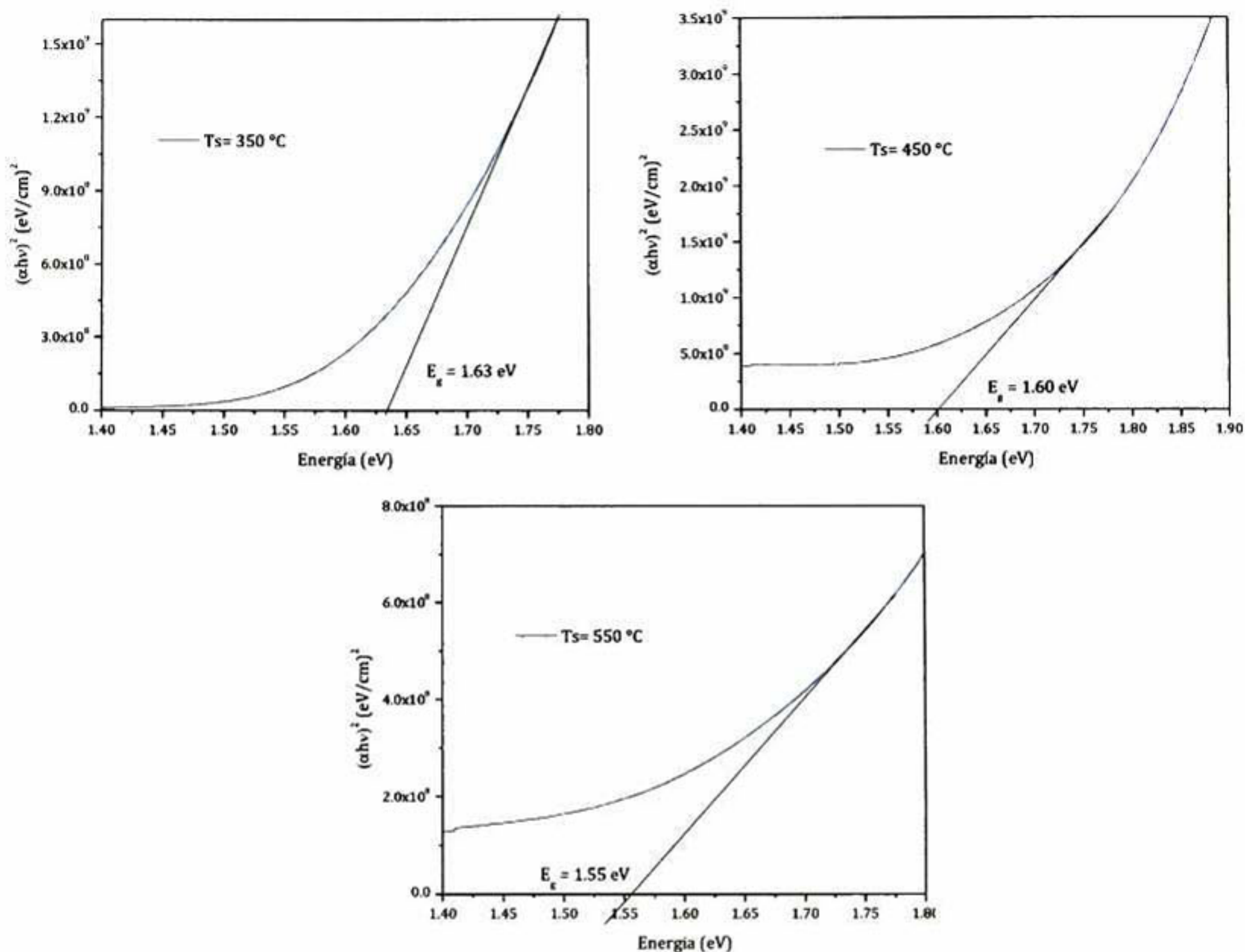


Fig. 4.5 $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ de las películas de CuO sinterizadas en forming gas.

T_s (°C)	E_g (eV)
350	1.63
450	1.60
550	1.55

Tabla 4.2 Valores de ancho de banda de energía prohibida para películas de CuO sinterizadas en forming gas.

Se observa una ligera disminución de E_g conforme aumenta la temperatura de sinterizado, estando estos valores dentro del rango reportado para el CuO (sección

1.1.2.1), comportamiento similar ha sido observado en otros estudios [79,84]. Diferentes factores tales como cristalinidad, tamaño de grano y esfuerzos internos tienen influencia en el E_g de los materiales [84].

4.1.3 Caracterización eléctrica

4.1.3.1 Resistividad

A partir de las mediciones realizadas en el equipo de alta resistencia y las dimensiones de la muestra, se realizó el cálculo de resistividades mostradas en la figura 4.6 en dos condiciones, en oscuridad y bajo iluminación de lámpara TUV T8.

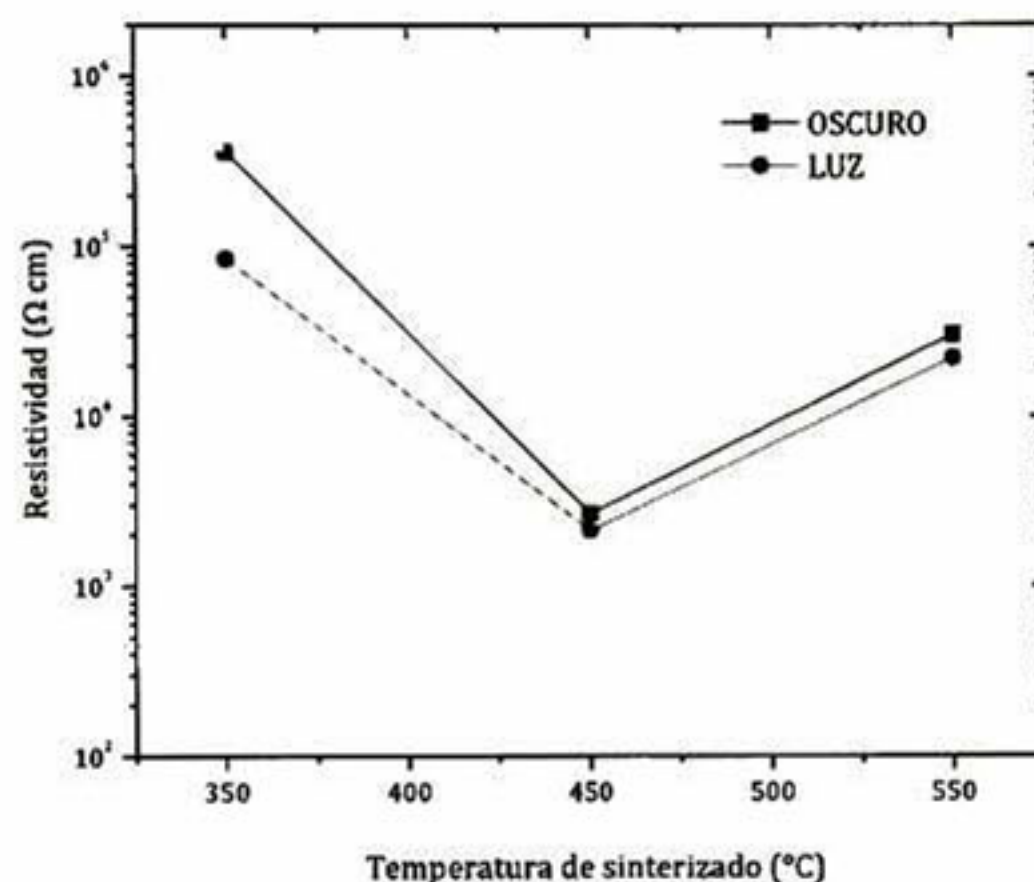


Fig. 4.6 Efecto de la temperatura de sinterizado en la resistividad de películas delgadas de CuO.

Las películas delgadas de CuO obtenidas a 350°C presentan una máxima resistividad de $3.6 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ en oscuro y un mínimo de $2.7 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ cuando son sinterizadas a 450 °C. El aumento de resistividad ($3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$) para la película obtenida a la más alta temperatura de 550 °C puede ser ocasionado por la presencia de los aglomerados observados por SEM que provocan defectos en el material disminuyendo el flujo de corriente. De la figura 4.6 se puede ver que la diferencia de resistividad en oscuridad y bajo iluminación es muy pequeña, por lo que las películas prácticamente no presentan efecto fotoconductor. El incremento en la temperatura de sinterizado promueve la disminución de éste.

4.2 Caracterización de películas delgadas del sistema Cu-O sinterizadas en atmósfera controlada de nitrógeno

4.2.1 Caracterización estructural

4.2.1.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las películas sinterizadas en nitrógeno a diferentes tiempos: 1 h, 2 h y 3 h, a una temperatura fija de sinterizado de 550 °C, muestran picos de difracción definidos para todas las películas obtenidas con la fase cristalina CuO como única fase del sistema Cu-O. Se encontró que la presencia de CuO, se mantiene incluso a temperatura alta y tiempo prolongado de sinterizado de 550 °C y 3 h, respectivamente.

De la figura 4.7 se observa que las películas presentan una mejora en la calidad cristalina (FWHM menor) conforme el tiempo de sinterizado se incrementa, así también una ligera orientación preferencial en el plano (111).

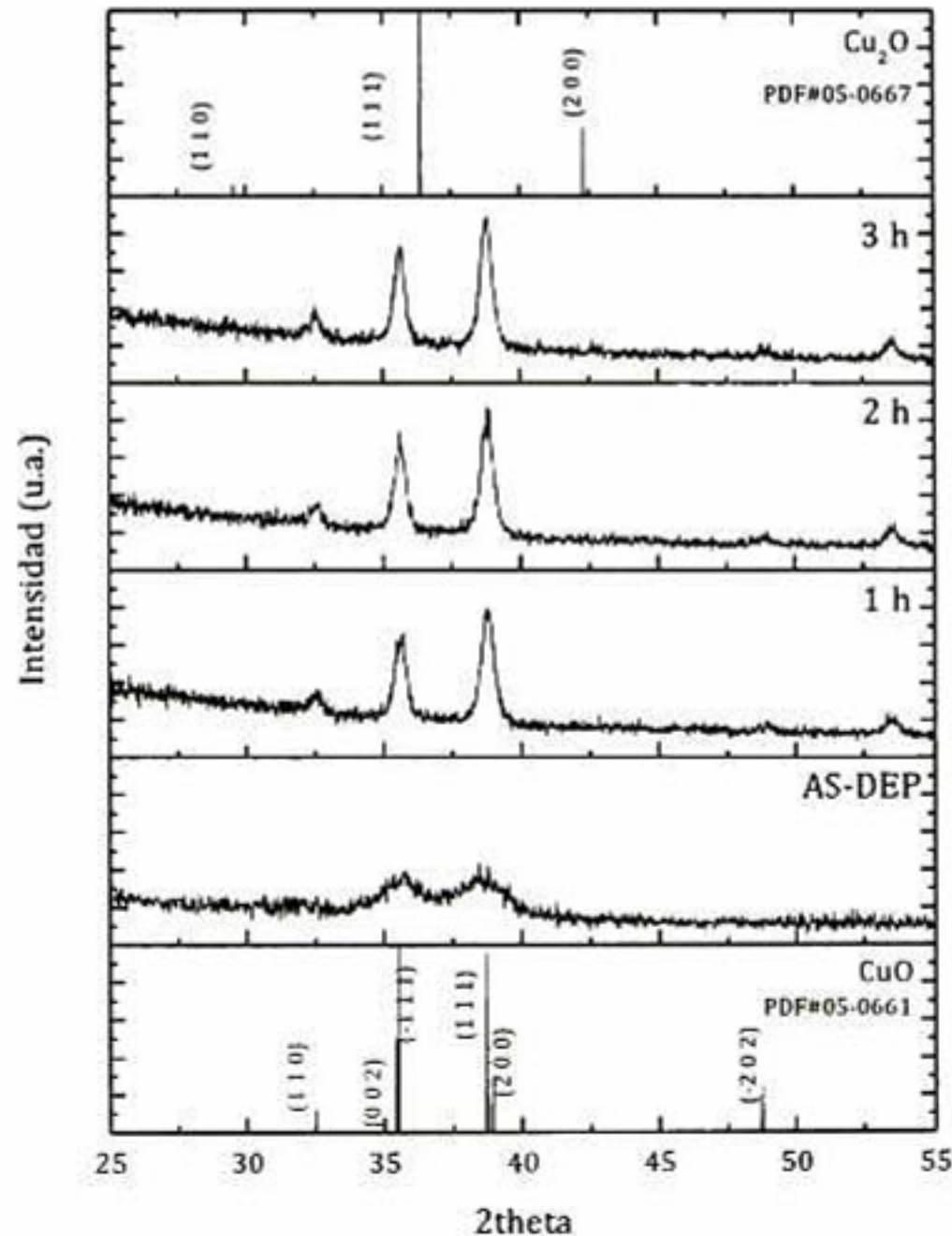


Fig. 4.7 Difractogramas de rayos X de muestras de CuO sinterizadas en nitrógeno a $T_s = 550^\circ\text{C}$ y diferentes ts. Carta cristalográfica de polvos de CuO y Cu₂O.

Armelao et al. [76] reportan la fase CuO en películas sinterizadas en nitrógeno a temperaturas menores o iguales a 700 °C, es requerida una $T_s=900$ °C y un $t_s=5$ h para la obtención de la fase Cu₂O. Por otra parte, DSC Halin et al. [73], con la misma atmósfera, obtienen también únicamente la fase CuO en el rango de temperatura de 200-400 °C, pero utilizando cloruro de cobre(II). Estos resultados están acorde a lo encontrado en las películas sinterizadas en nitrógeno de este trabajo.

En cuanto al tamaño de cristalita estimado para las películas de CuO sinterizadas en nitrógeno, los valores obtenidos muestran un incremento de este parámetro conforme aumenta el tiempo de sinterizado, desde 30.7 hasta 42.5 nm (fig. 4.8) con un valor promedio de 36.6 ± 5.9 nm, siendo éste un valor mayor comparado a las películas sinterizadas en atmósfera de forming gas.

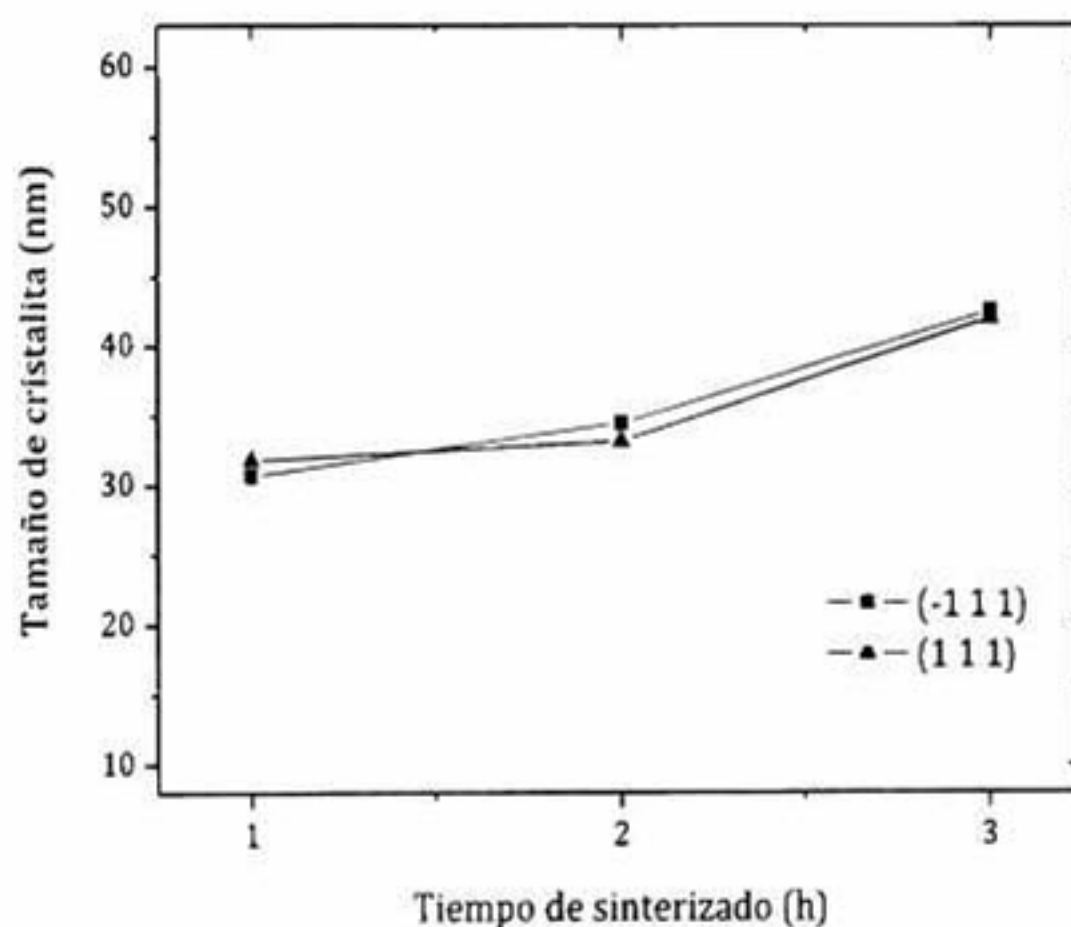


Fig. 4.8 Tamaño de cristalita en función del tiempo de sinterizado de películas obtenidas en atmósfera de nitrógeno a 550 °C.

4.2.1.2 Morfología

La morfología de las películas sinterizadas en nitrógeno se muestra en la figura 4.9. En términos del tiempo de sinterizado, se puede observar que éste no tiene un efecto importante en la morfología debido a que no hay diferencia notable entre ellas. Se aprecian formas irregulares de agregado y una morfología similar a las películas sinterizadas a la misma temperatura en atmósfera de forming gas. El

tamaño de agregado presenta valores alrededor de 150 nm independiente del tiempo de sinterizado.

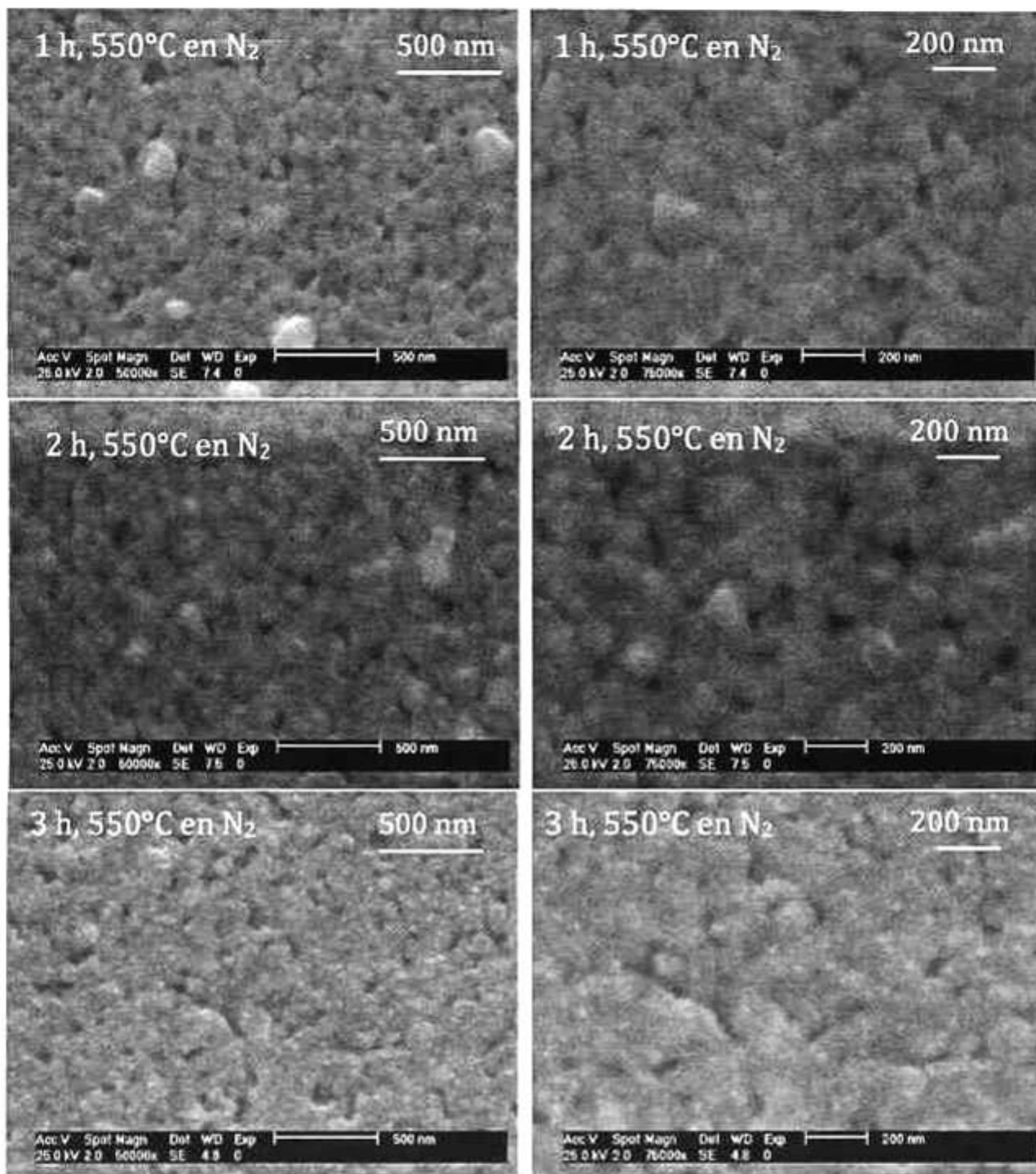


Fig. 4.9 Imágenes de SEM de las películas de CuO sinterizadas en nitrógeno a diferentes tiempos y $T_s=550$ °C. Izquierda: 50,000x. Derecha: 75,000x.

4.2.1.3 Perfilometría

La tabla 4.3 muestra los espesores obtenidos para las películas constituidas de 10 recubrimientos y sinterizadas en nitrógeno.

ts (h)	Espesor promedio (nm)
1	495 ± 9
2	332 ± 9
3	236 ± 20

Tabla 4.3 Espesor de las películas obtenidas en nitrógeno a 550 °C, a diferentes tiempos de sinterizado.

Se observa que a medida que aumenta el tiempo de sinterizado, se obtiene un espesor menor, atribuyéndose este hecho a una mayor densificación del material.

4.2.2 Caracterización óptica

4.2.2.1 Transmitancia

Los espectros de transmisión obtenidos para las películas sinterizadas en nitrógeno se muestran en la figura 4.10. Al igual que las películas sinterizadas en forming gas, se observa el borde de absorción cercano a los 700 nm y un comportamiento óptico muy similar para los diferentes tiempos de sinterizado. Las películas presentan una transmisión promedio de ~70% para longitudes de onda mayores a 800 nm.

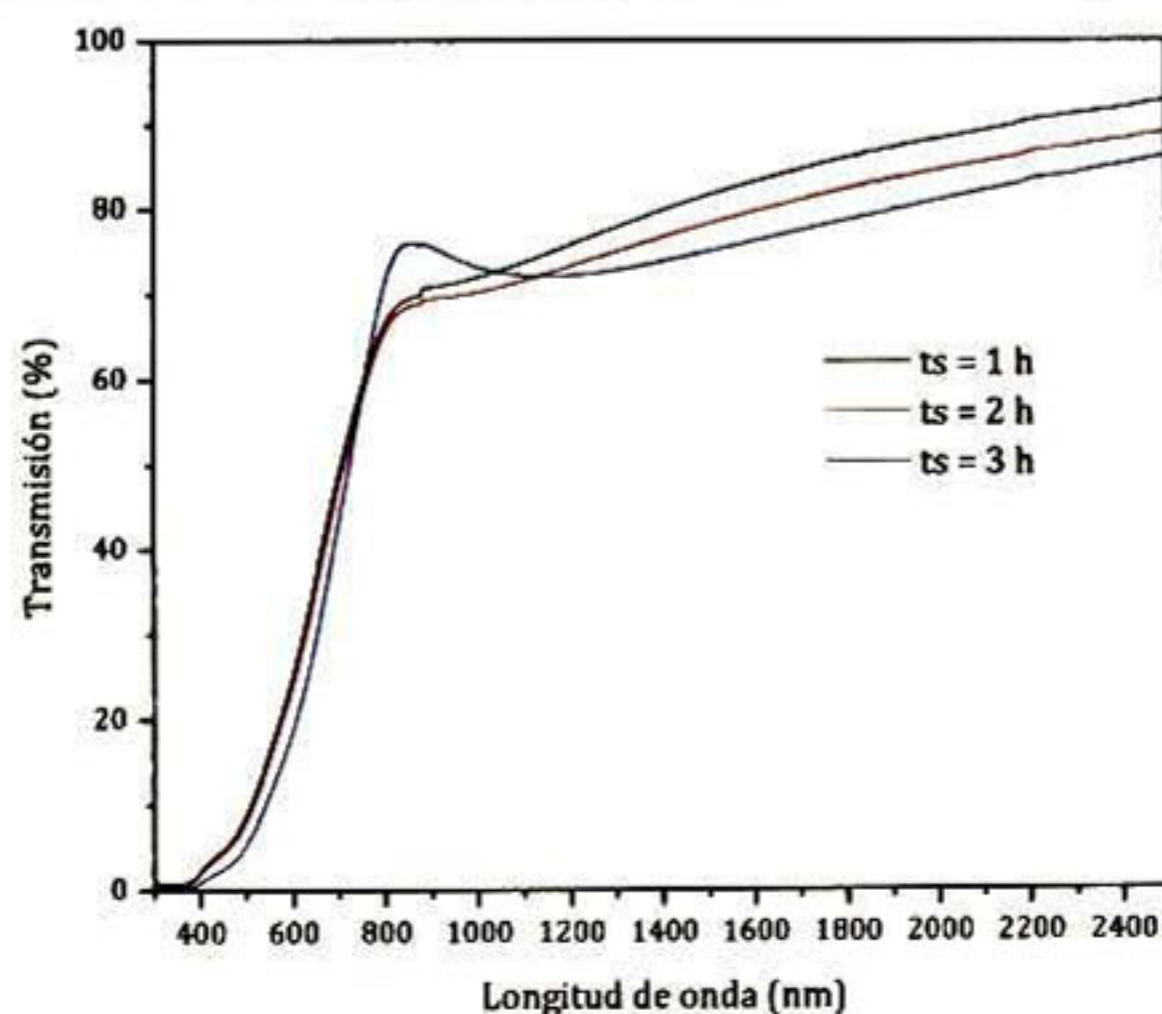


Fig. 4.10 Espectros de transmisión en función de la temperatura de sinterizado de películas de CuO obtenidas en nitrógeno.

4.2.2.1 Determinación de la energía de banda prohibida

La gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra energía para las películas delgadas de CuO sinterizadas en nitrógeno se muestra en la figura 4.11 y los valores de E_g obtenidos se presentan en la tabla 4.4.

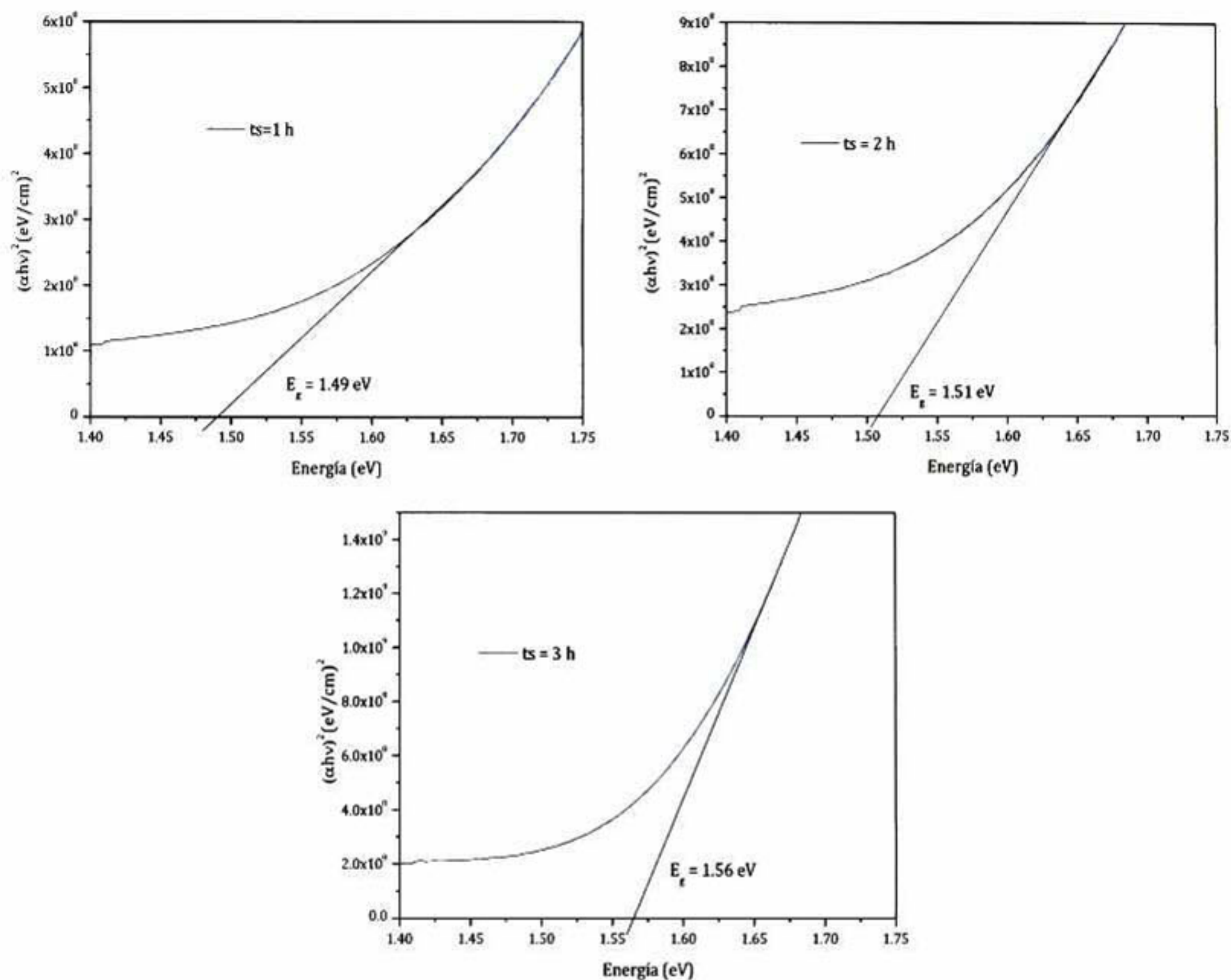


Fig. 4.11 $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ de las películas de CuO sinterizadas en nitrógeno.

ts (h)	E_g (eV)
1	1.49
2	1.51
3	1.56

Tabla 4.4 Valores de E_g para películas de CuO sinterizadas en nitrógeno.

El E_g de las películas aumenta ligeramente al aumentar el tiempo de sinterizado. Los valores se encuentran dentro del rango reportado para el CuO (sección 1.1.2.1). Aun cuando puede ser visto un incremento del E_g desde 1.49 hasta 1.56 eV, no se presenta indicios de la fase del Cu_2O , cuyo E_g es mayor. Tal como lo reporta Armelao et al., mayores temperaturas y tiempos de sinterizado pudieran dar lugar a la formación de Cu_2O .

4.2.3 Caracterización eléctrica

4.2.3.1 Resistividad

El comportamiento de la resistividad de las películas obtenidas a diferentes tiempos en atmósfera de nitrógeno se muestra en la figura 4.12.

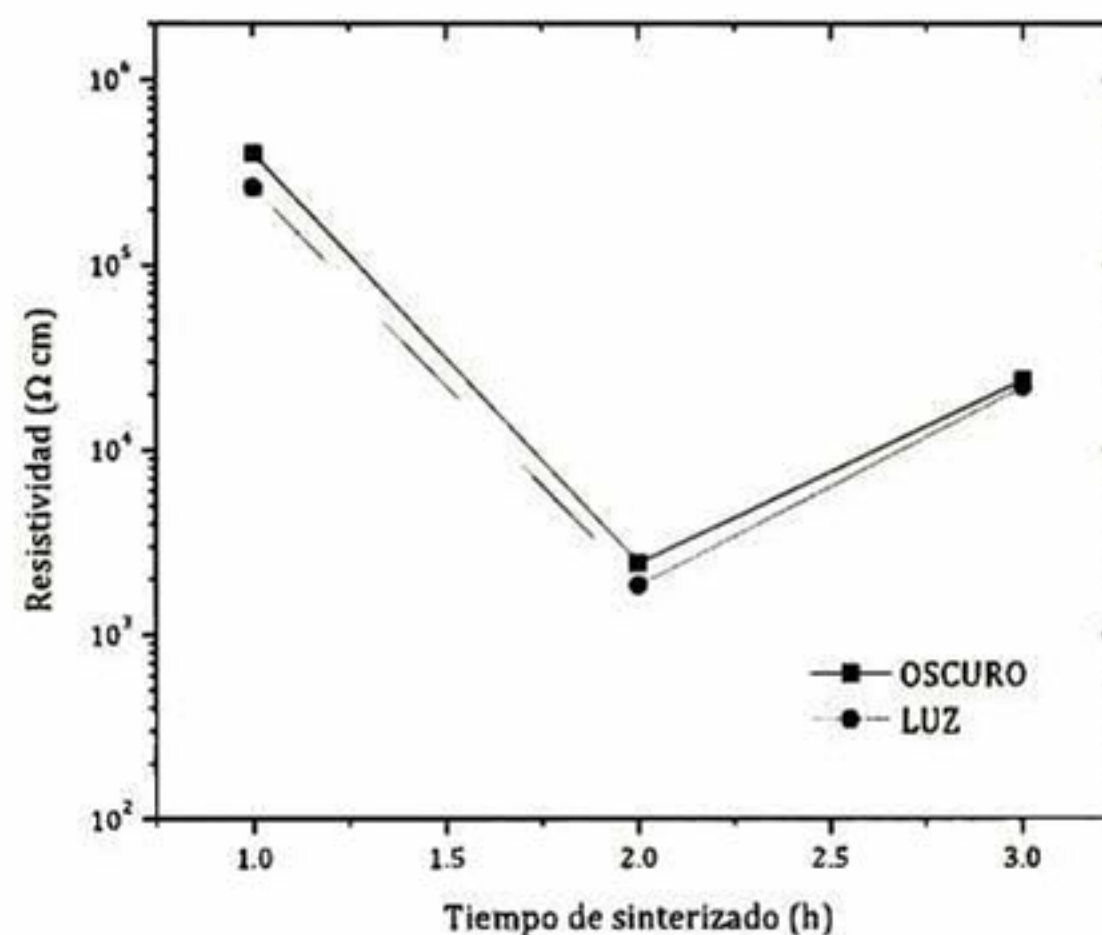


Fig. 4.12 Efecto del tiempo de sinterizado en la resistividad de películas de CuO.

De las películas sinterizadas en nitrógeno a 550 °C por 1 h (fig. 4.12) -con un tamaño promedio de cristalita de 32 nm- y las películas sinterizadas en forming en las mismas condiciones (fig. 4.6), se puede ver que estas últimas presentan una resistividad de un orden de magnitud menor, $3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ (25 nm). Aun cuando el tamaño de cristalita en las películas sinterizadas en nitrógeno es mayor que en las películas sinterizadas en forming gas, se obtiene que la resistividad es menor en las películas sinterizadas en esta última atmósfera. Este resultado muestra que la

atmósfera de forming gas favorece el transporte de portadores de carga, ya sea mediante el incremento de movilidad o aumento en su concentración.

De las figuras 4.6 y 4.12, se puede ver que es posible obtener en ambas atmósferas de sinterizado películas de CuO con resistividad mínima del orden de $\sim 2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ a diferentes condiciones de sinterizado.

4.3 Caracterización de películas delgadas del sistema Cu-O sinterizadas en atmósfera de vacío ($P \sim 10^{-4} \text{ mbar}$)

4.3.1 Caracterización estructural

4.3.1.1 Difracción de rayos X

Se presentan en la figura 4.13 los difractogramas de rayos X obtenidos de las películas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío.

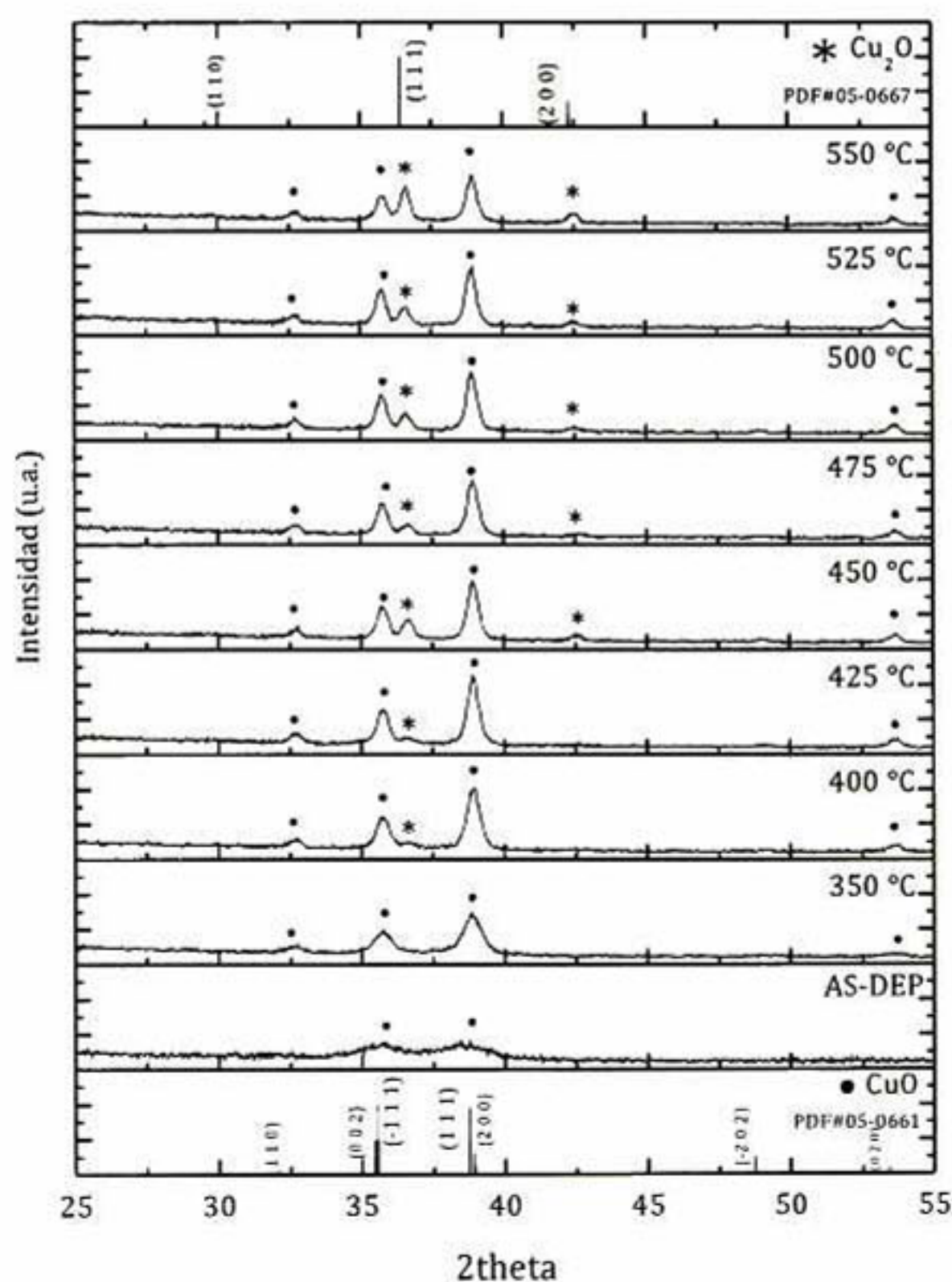


Fig. 4.13 Difractogramas de rayos X de películas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío a diferentes T_s por 1 h. Carta cristalográfica de polvos de CuO y Cu_2O .

Los difractogramas de rayos X de las películas sinterizadas en una atmósfera de vacío, donde se alcanzó una presión promedio de 3.0×10^{-4} mbar, muestran dos tipos de películas policristalinas, tabla 4.5.

Ts (°C)	Composición
350	CuO
> 400 hasta 550	CuO + Cu ₂ O

Tabla 4.5 Fases obtenidas de películas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío a diferentes temperaturas de sinterizado.

A la temperatura más baja de sinterizado, 350°C, se obtienen películas constituidas únicamente de la fase monoclinica CuO con baja cristalinidad, siendo importante mencionar que para este compuesto, el estado de oxidación del ion cobre es 2+ (Cu²⁺). Al aumentar la temperatura a 400 °C se detecta la aparición de otro plano cuya intensidad se incrementa a medida que aumenta la temperatura de sinterizado. Dicho plano aparece en el ángulo $2\theta = 36.42^\circ$ de la carta cristalográfica PDF#05-0667, éste corresponde a la fase cúbica de la *cuprita*, Cu₂O. Es notorio que el pico correspondiente a este plano presenta una mayor intensidad a las temperaturas más altas de sinterizado de 525 y 550 °C.

Con base a estos difractogramas de la figura 4.13, se puede decir que se está llevando a cabo la reducción del cobre, sin embargo, ésta no se realiza en todo el material, por lo que se obtiene una mezcla de las fases más comunes del sistema Cu-O: óxido de cobre(II) y óxido de cobre(I). De esta manera se pasa de un estado de oxidación +2 de la fase CuO a un estado de oxidación +1 de la fase Cu₂O (ion Cu¹⁺), es decir, existe pérdida de iones oxígeno (O²⁻) lo cual genera mayor número de defectos como vacancias de éste.

Haciendo uso de los difractogramas y del software Jade v9.4.1 fue posible realizar un análisis semi-cuantitativo de las fases presentes en las películas sinterizadas desde 400 hasta 550 °C. En la tabla 4.6 se muestra el porcentaje en peso (%wt) de

cada una de las fases CuO y Cu₂O que constituyen las películas en función de la temperatura de sinterizado y en la figura 4.14 se presenta el comportamiento.

Ts (°C)	%wt CuO	%wt Cu ₂ O
350	100.0	0.0
400	87.7	12.3
425	89.4	10.6
450	74.8	25.2
475	83.0	17.0
500	75.6	24.4
525	74.7	25.3
550	59.9	40.1

Tabla 4.6 Porcentaje en peso (%wt) de las fases presentes del sistema Cu-O en las películas sinterizadas en vacío en función a la Ts.

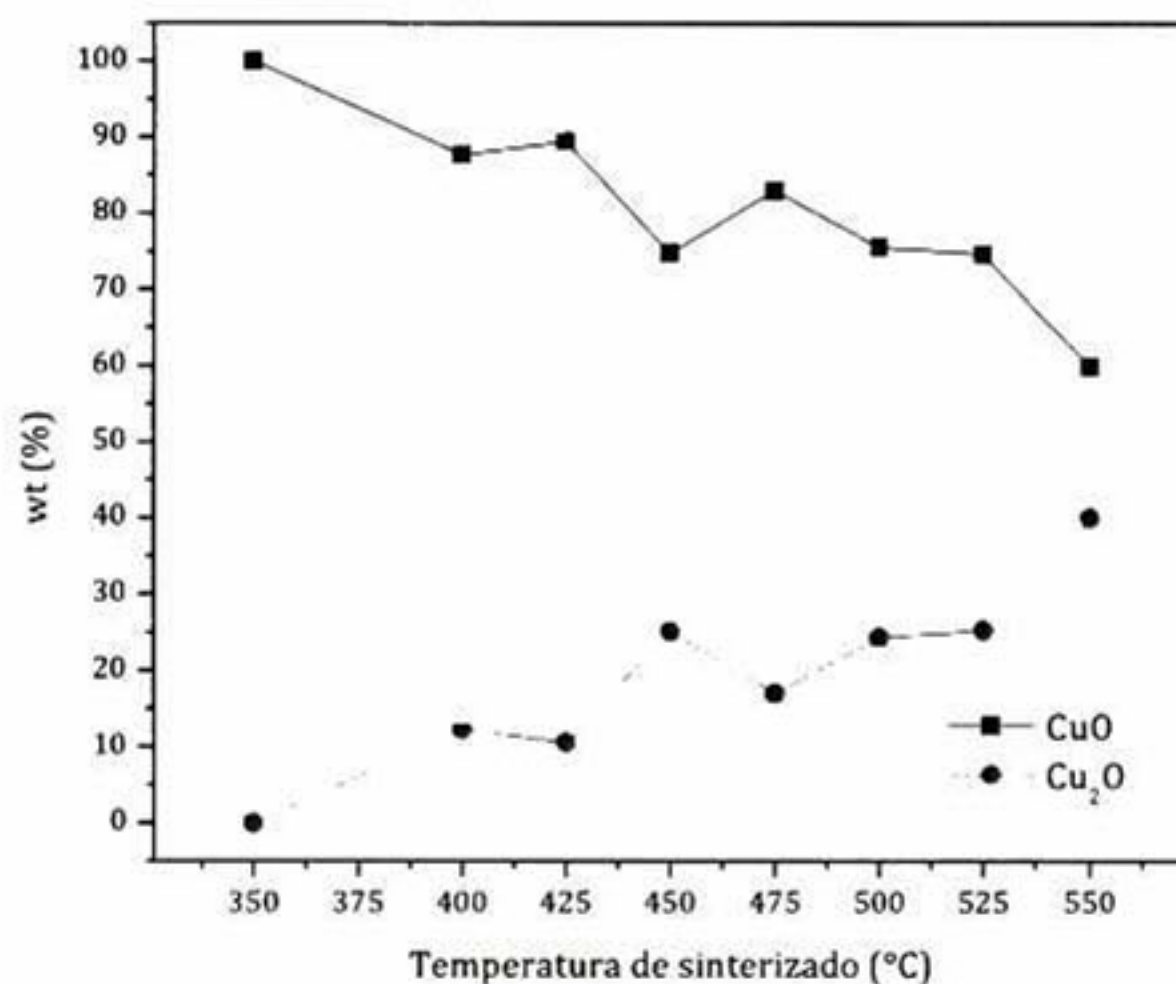


Fig. 4.14 Análisis semi-cuantitativo de las fases presentes del sistema Cu-O en las películas sinterizadas en vacío en función a la Ts.

Como se puede observar, hay una tendencia de aumento en el porcentaje en peso de la fase cúbica Cu₂O a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado y una disminución en el porcentaje en peso de la fase CuO. Este resultado concuerda con lo esperado al proponer una atmósfera de sinterizado libre de oxígeno, evitando así la oxidación y promoviendo la generación de vacancias de oxígeno.

Comportamiento contrario es observado en películas de cobre metálico tratadas en atmósfera oxidante donde a bajas temperaturas se obtiene la fase Cu_2O y a altas temperaturas, la fase CuO [6,8].

Para todas las películas obtenidas en atmósfera de vacío se observa una orientación preferencial de los cristales de la fase CuO en el plano (111), a diferencia de lo observado por DSC Halin [83] en películas de CuO obtenidas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en aire por 1 h, las cuales mostraron una orientación en el plano (-111).

A partir de los difractogramas de rayos X se estimó el valor de tamaño de cristalita, sin tomar en cuenta el plano que presenta orientación preferencial de la fase CuO , ya que al tener una intensidad relativa mayor que el resto de los picos y comparada a la carta cristalográfica, el FWHM de dicho pico daría un valor incorrecto del tamaño de cristalita. Se estimó el valor de tamaño de cristalita para la fase Cu_2O con el pico más representativo correspondiente al plano (111). El comportamiento del tamaño de cristalita en función de la temperatura de sinterizado se presenta en la figura 4.15.

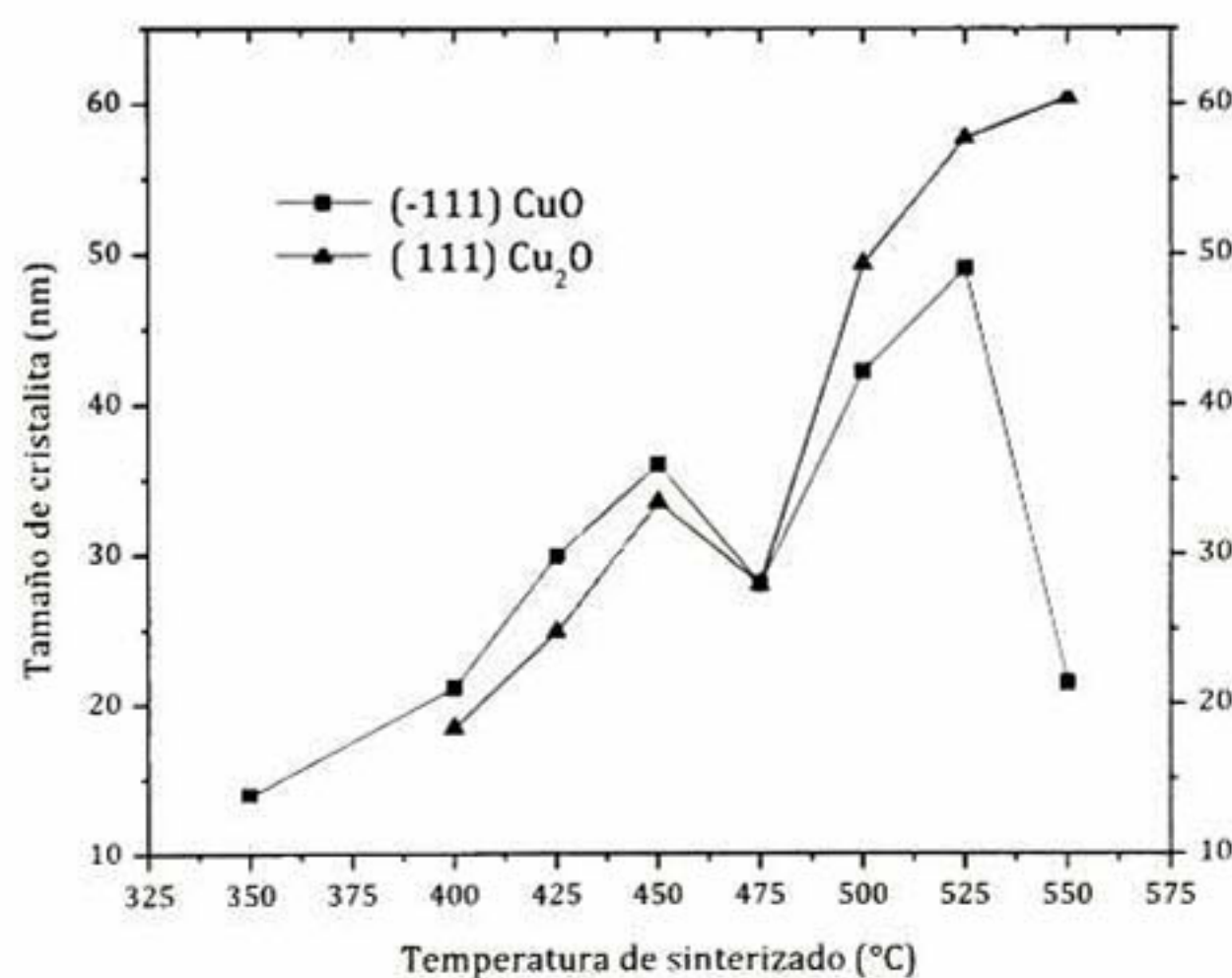


Fig. 4.15 Tamaño de cristalita en función de la temperatura de sinterizado de películas obtenidas en vacío.

Como se observa, hay un incremento del tamaño de cristalita tanto de la fase Cu_2O como la de CuO conforme se incrementa la temperatura hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$. A la temperatura más alta, $550\text{ }^\circ\text{C}$, el tamaño de cristalita del CuO se ve afectado, disminuyendo a 21.4 nm , posiblemente debido a la mayor presencia de cristales de Cu_2O (fig. 4.14) que inhibe el crecimiento de los cristales de CuO .

4.3.1.2 Morfología

La caracterización morfológica de las películas es analizada mediante micrografías FE-SEM con aumentos de $50,000\times$ y $75,000\times$. Las micrografías de la figura 4.16 para las películas de CuO obtenidas a $350\text{ }^\circ\text{C}$, muestran una superficie uniforme y un tamaño de agregado de alrededor de 32 nm . La morfología de estas películas es muy similar a la de las películas sinterizadas tanto en nitrógeno como en forming gas.

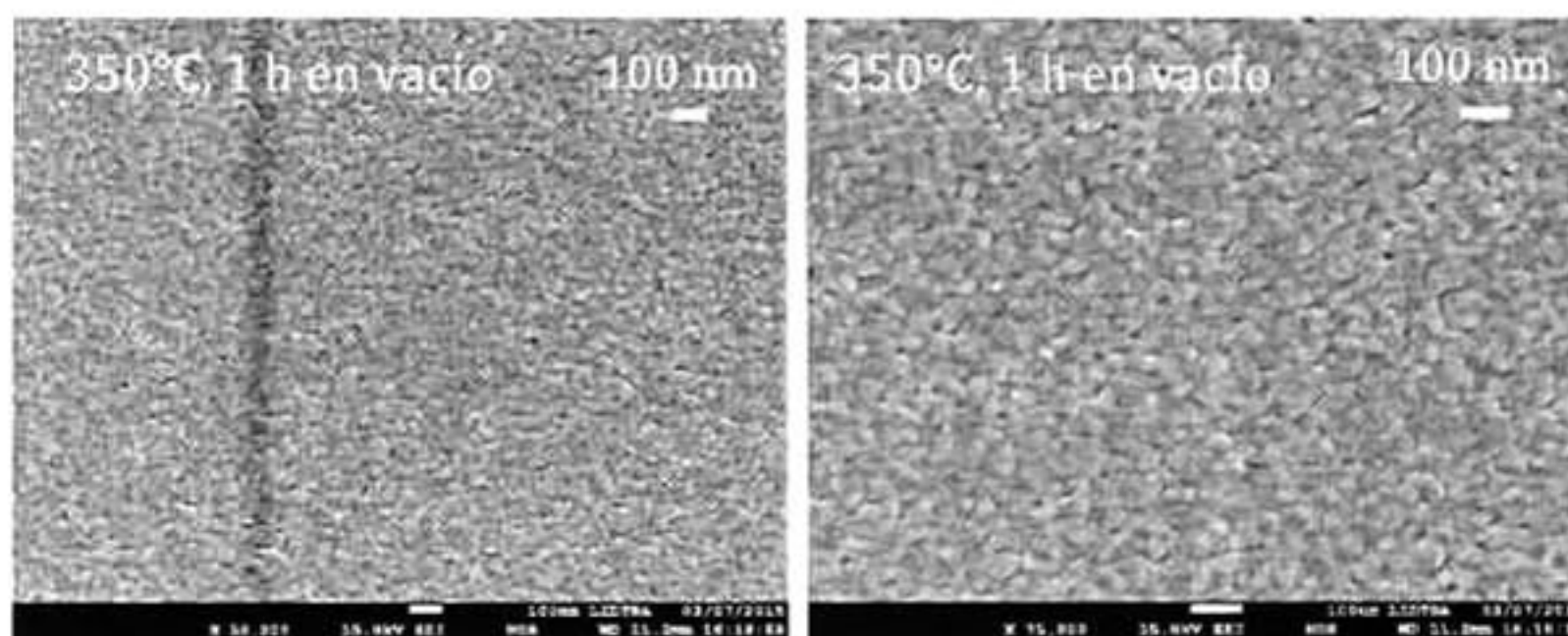


Fig. 4.16 Imágenes de FE-SEM de películas de CuO sinterizadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío.

En la figura 4.17 se presentan las micrografías de las películas sinterizadas desde 400 hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$ a una magnificación de $75,000\times$.

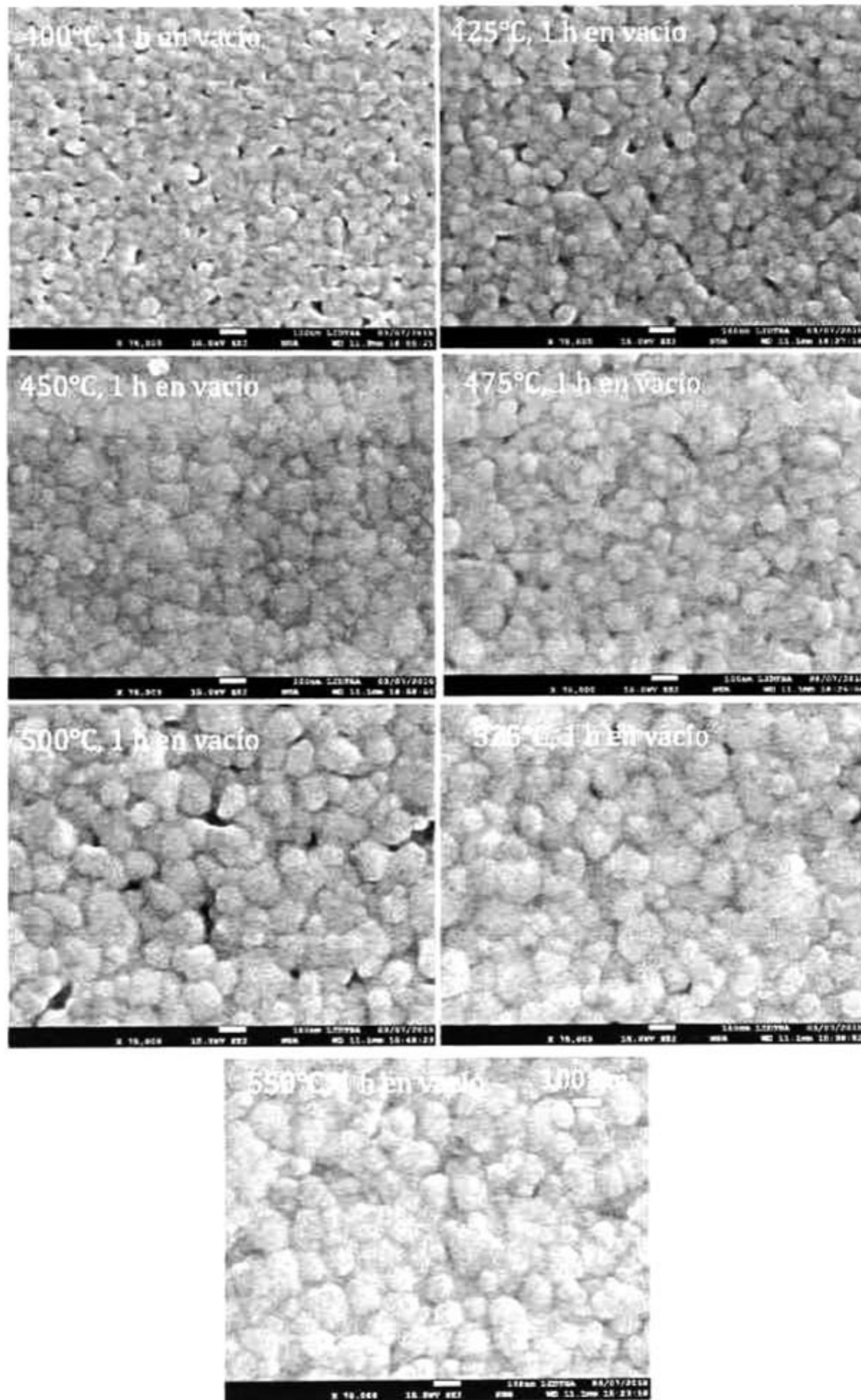


Fig. 4.17 Imágenes de FE-SEM de películas con mezcla CuO y Cu₂O sinterizadas a diferentes temperaturas en vacío.

Es evidente que conforme aumenta la temperatura, el tamaño de agregado se incrementa y se tiene una película más uniforme. Así también se observa un cambio de morfología con tendencia a granular conforme se incrementa la T_s .

4.3.1.3 Perfilometría

La tabla 4.7 contiene los valores de espesor obtenidos para las películas delgadas sinterizadas en vacío.

T_s (°C)	Espesor promedio (nm)
350	189 ± 9
400	185 ± 1
425	194 ± 8
450	179 ± 11
475	156 ± 11
500	154 ± 23
525	174 ± 12
550	155 ± 6

Tabla 4.7 Espesor de las películas sinterizadas en vacío a diferentes temperaturas.

Como era de esperar, hay una tendencia a la disminución de este parámetro conforme aumenta la temperatura de sinterizado, pudiéndosele atribuir a una mayor densificación de la película.

4.3.2 Caracterización óptica

4.3.2.1 Transmitancia

En la figura 4.18 se muestran los espectros de transmisión de las películas del sistema Cu-O sinterizadas a diferentes temperaturas en atmósfera de vacío. De manera general, se observa una disminución de la transmisión desde valores de 85 al 70% para longitudes de onda mayores a 800 nm conforme se incrementa la temperatura de sinterizado.

Respecto al borde de absorción, puede observarse que existe un ligero corrimiento hacia menores longitudes de onda (mayor energía) conforme las películas se sinterizaron a mayores temperaturas. Este comportamiento puede estar

relacionado con la presencia de la fase Cu_2O (óxido semiconductor cuya energía de banda prohibida es mayor que para el CuO) y cuyo porcentaje en peso se incrementa al aumentar la T_s .

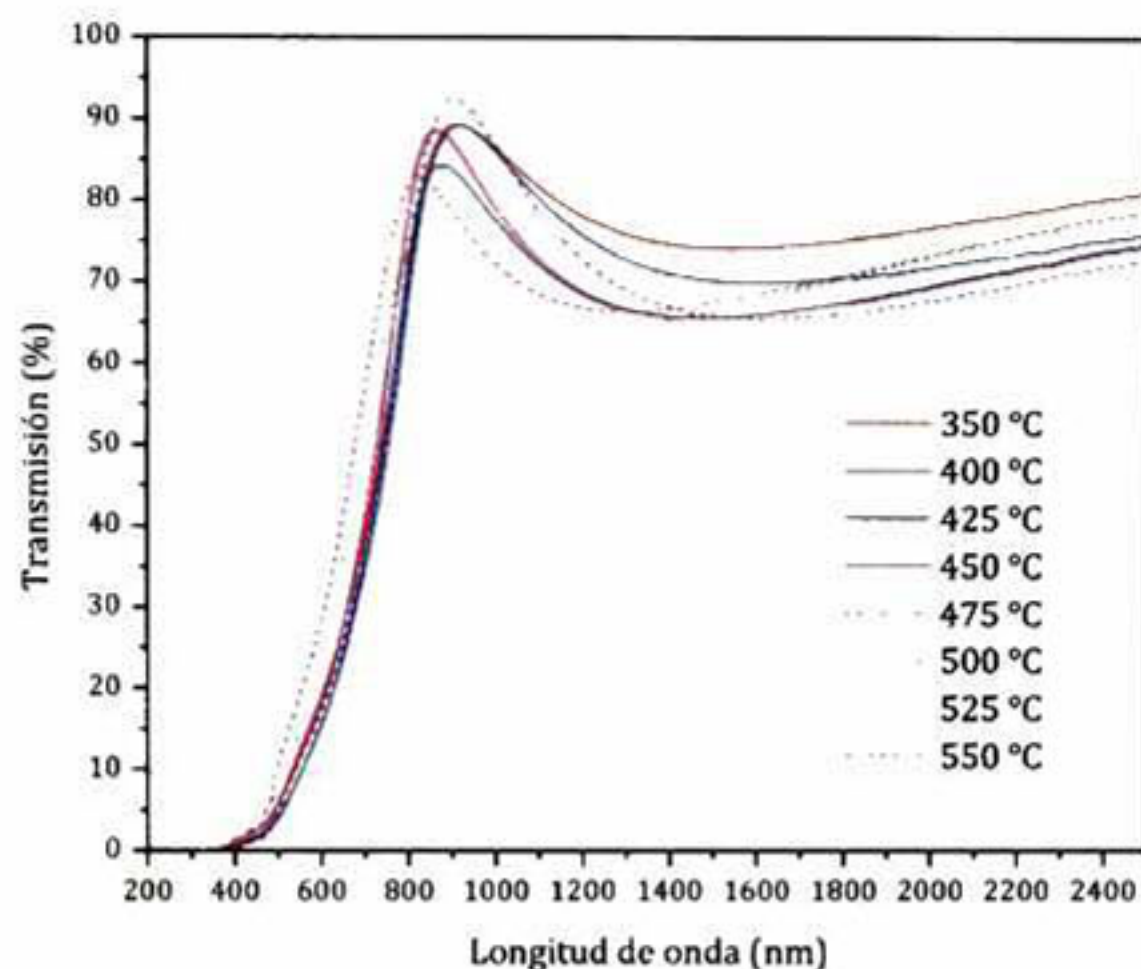


Fig. 4.18 Espectros de transmisión de películas delgadas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío.

4.1.2.2 Determinación de la energía de banda prohibida

En la figura 4.19a) se presenta el comportamiento de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía de los fotones ($h\nu$), con la finalidad de calcular el ancho de banda de energía prohibida directa mediante un ajuste lineal. Como se mencionó en la sección 1.1.4.2, este ajuste debe ser realizado en un rango de energía en donde empiece a disminuir la transmisión (inicio de la absorbanza) para obtener un valor más preciso del E_g .

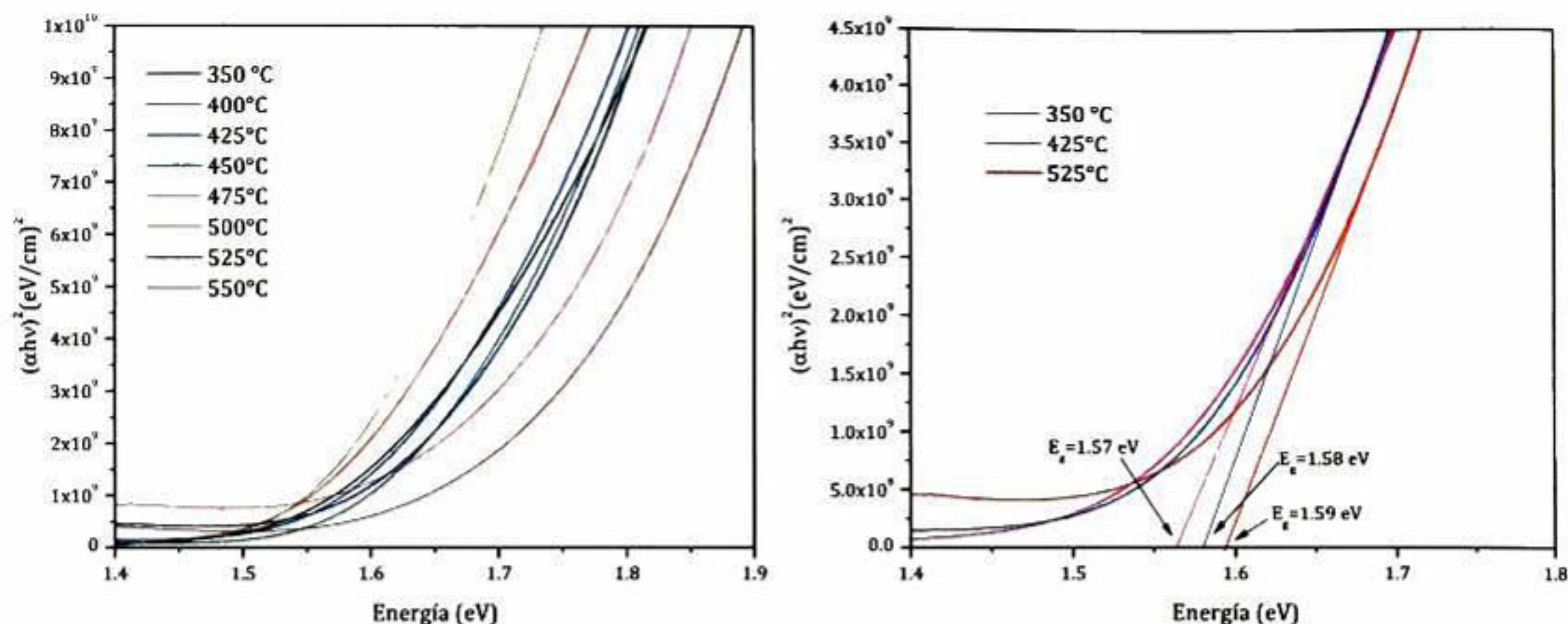


Fig. 4.19 a) $(\alpha hv)^2$ en función de hv de las películas de CuO y CuO+Cu₂O sinterizadas en vacío.
 b) Ajuste lineal de E_g para película de CuO+Cu₂O sinterizada a 550 °C en vacío.

Los valores estimados de ancho de banda de energía prohibida, E_g , para las películas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío y obtenidos mediante un ajuste como el mostrado en la figura 4.19b) se presentan en la tabla 4.8. Se observa que dichos valores son muy similares entre sí y corresponden al E_g reportado para el óxido de cobre(II), CuO, por lo que no se observa una influencia fuerte en las propiedades ópticas de la presencia del óxido de cobre(I) Cu₂O.

Ts (°C)	E_g (eV)
350	1.57
400	1.56
425	1.58
450	1.59
475	1.58
500	1.57
525	1.59
550	1.59

Tabla 4.8 Ancho de banda de energía prohibida de las películas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío en función de la temperatura de sinterizado, Ts.

La explicación de que no se tenga un incremento del E_g , que ponga de manifiesto la presencia del Cu₂O pudiera estar relacionada con la forma en la que los cristales estén dispuestos en la película. Si la distribución de estos estuviera como la indicada en la figura 4.20a), los cristales de CuO (círculos azules) impedirían la

transmisión de fotones con energías menores al E_g del Cu_2O (círculos rojos) pero mayores al CuO , por consiguiente se vería únicamente el comportamiento óptico de los cristales del CuO . Ahora bien, si se tuviera la distribución indicada en la figura 4.20b), donde hay una distribución tipo columna, el espectro de transmisión resultante pudiera mostrar la contribución de ambos óxidos tal como lo encontrado previamente en el grupo de trabajo en que se desarrolló este trabajo de tesis para las películas de $\text{ZnO}+\text{CdO}$ [87].

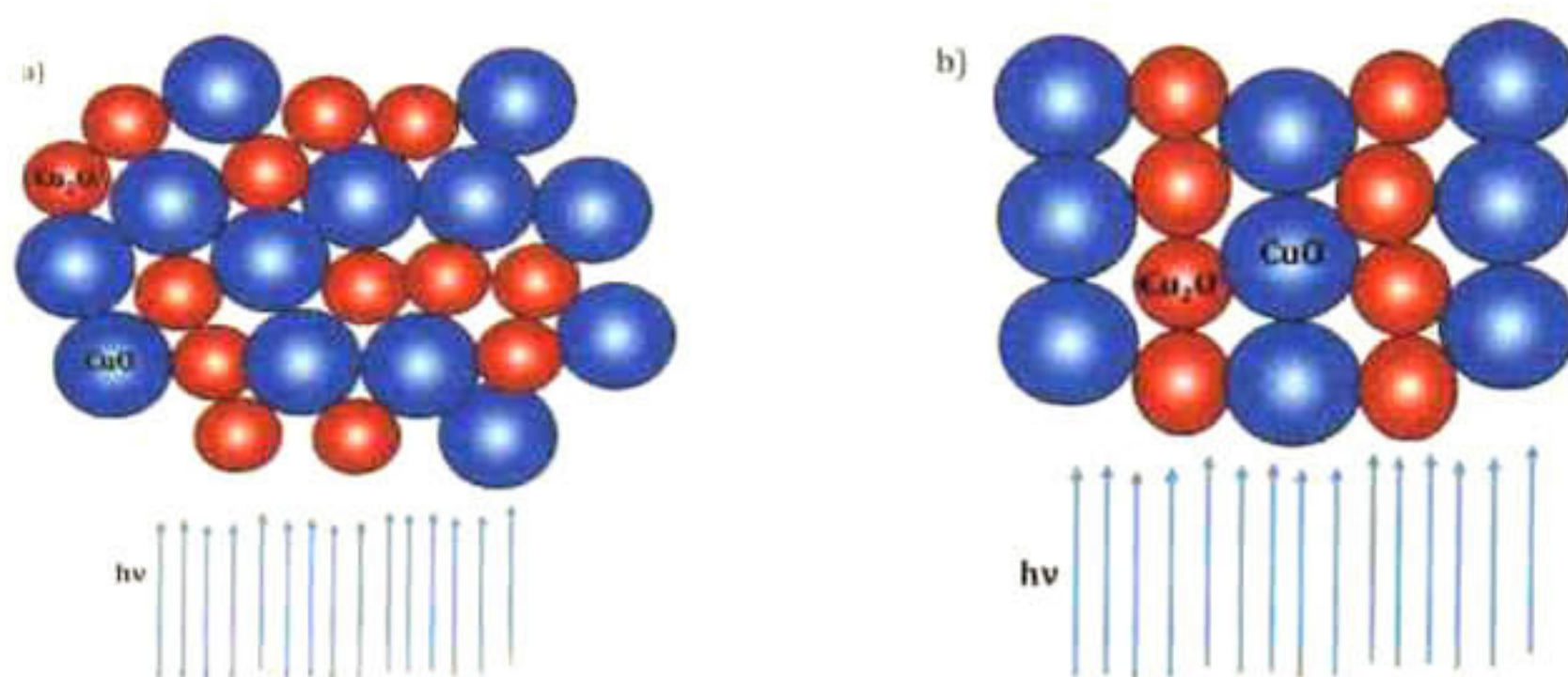


Fig. 4.20 Propuestas esquemáticas de la disposición de CuO y Cu_2O en las películas.

4.1.3 Caracterización eléctrica

4.3.3.1 Resistividad

Dada la alta resistividad de la mayoría de las películas estudiadas, este parámetro no pudo ser determinado a partir del método de cuatro puntas (equipo digital de Mitsubishi Chemical Corporation, modelo Loresta-GP MCP-T600, con un límite de medición de una resistencia de $10\text{ M}\Omega$). Se utilizó el método de dos puntas sin y con iluminación utilizando la lámpara germicida referenciada en la sección 3.3.4.1. La figura 4.21 muestra los valores calculados de la resistividad en función de la temperatura de sinterizado. Se puede ver de manera general que el efecto fotoconductor de las películas es bajo, similar al obtenido en las películas sinterizadas en atmósfera de nitrógeno o forming gas.

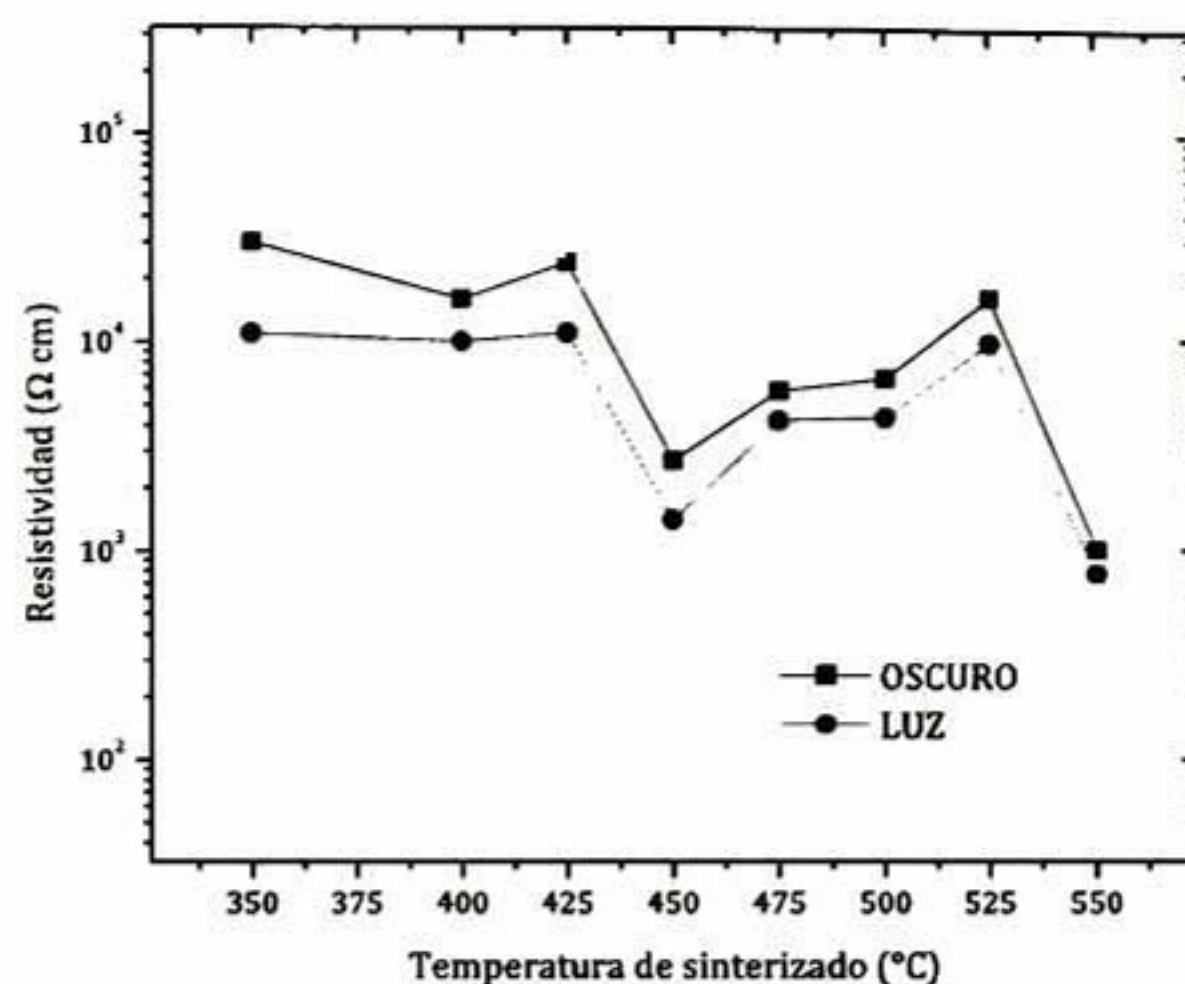


Fig. 4.21 Resistividad de las películas del sistema Cu-O sinterizadas en vacío a diferentes temperaturas, utilizando el método de dos puntas.

La resistividad de las películas sinterizadas en vacío se ve afectada por la composición de las mismas, se obtuvo un valor máximo de $3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ para la menor temperatura de sinterizado, $350 \text{ }^\circ\text{C}$, constituida únicamente de cristales CuO. Un valor mínimo de $1.0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ es obtenido en películas que presentan un mayor porcentaje en peso de Cu_2O , aquellas sinterizadas a $T_s = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, lo cual representa una disminución de un orden de magnitud respecto a la película de CuO. Además, dicha película presenta un ligero efecto fotoconductor, disminuyendo su resistividad a $7.8 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$.

Solo en la película con la mínima resistividad obtenida, $T_s = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, fue posible realizar contactos óhmicos confiables que permitieron medir su resistividad mediante el método de Van der Pauw utilizando un equipo de efecto Hall y determinar el tipo de portadores. La resistividad ρ , resulta con un valor de $3.03 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$, una concentración de portadores de $4.24 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y una conductividad tipo p. Este último resultado es de importancia dada la aplicación que se le quiere dar a estas películas en celdas solares.

CONCLUSIONES

A partir de una solución precursora simple se obtuvieron películas policristalinas de óxidos de cobre que mostraron cambios de composición, cristalinidad y por tanto, de sus propiedades ópticas y eléctricas, provocado por la atmósfera en la que fueron sinterizadas.

Películas policristalinas de CuO son obtenidas en atmósfera de forming gas presentando transmisión del 70 al 85% para longitudes de onda mayores a 700 nm. Las películas presentan altos valores de resistividad en el rango de 2.7×10^3 a $3.6 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$. Esta atmósfera reductora, no permitió la reducción del material para la formación de la fase Cu₂O.

Una atmósfera inerte tal como la de nitrógeno, no permitió que el sinterizado en tiempos prolongados de 3 h, diera lugar a la formación de la fase Cu₂O. Películas policristalinas de CuO son obtenidas en esta atmósfera presentando transmisión del 80% para longitudes de onda mayores a 800 nm. Las películas presentan altos valores de resistividad similares a las sinterizadas en forming gas.

Las películas sinterizadas en vacío muestran una mezcla de las fases CuO y Cu₂O, esta última se incrementa conforme la temperatura de sinterizado es mayor. Las películas presentan una transmisión comparable a las obtenidas en las otras atmósferas de sinterizado. La menor resistividad, $\rho = 3.03 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ y una concentración de portadores, $p = 4.24 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ fue obtenida para la película sinterizada a 550 °C. El tipo de conductividad p pudo ser determinado a partir de mediciones de efecto Hall.

De las tres atmósferas de sinterizado estudiadas se lograron mejores resultados en la de vacío, ya que fue posible obtener películas que contienen además de CuO, la fase Cu₂O. Una atmósfera con menor contenido de oxígeno favorece la formación del óxido de cobre con estado de oxidación +1.

PERSPECTIVAS

Como resultado del estudio de este trabajo se obtuvieron películas constituidas únicamente de la fase CuO y de la mezcla de las fases CuO+Cu₂O, bajo ciertas condiciones. En vista de lograr películas del sistema Cu-O donde la única fase presente sea el óxido de cobre(I), Cu₂O, resulta de interés estudiar lo que a continuación se describe:

- El efecto de la concentración molar del metal con el solvente en la solución precursora, en películas sinterizadas en forming gas y vacío.
- La obtención de una solución precursora a partir de cloruro de cobre(I), CuCl, debido a que dicha sal contiene iones Cu¹⁺, los cuales favorecerían la formación del óxido de cobre(I). Así también, los sinterizados en atmósfera forming gas y vacío.
- El sinterizado de las películas, a la más alta temperatura de 550 °C, en atmósfera de vacío, pero con tiempos de sinterizado mayores a 1 h. Estos tratamientos efectuados en películas obtenidas a partir de la solución precursora utilizada en este trabajo de tesis.
- El efecto de tratamientos de rápido annealing, posteriores al sinterizado, en las propiedades de los óxidos de cobre en película delgada.

El estudio de las propiedades ópticas por la técnica de fotoluminiscencia puede dar lugar a resultados importantes en la determinación de defectos estructurales por lo que se plantea realizar posteriormente la caracterización de las películas mediante esta técnica.

Una vez logrado el objetivo de obtener películas con la presencia de Cu₂O como fase única, se plantea la fabricación y el estudio de estructuras como p-Cu₂O/n-CuO o p-Cu₂O/n-ZnO.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Chang, W. College, M. C. R. Medeles, and R. Z. Herranz, *Química*. McGraw-Hill, 2002.
- [2] L. E. Orgel, J. M. Fernández, and S. G. García, *Introducción a la química de los metales de transición*. Reverté, 1964.
- [3] M. Á. Flores Mendoza, "Estudio y obtención de óxidos conductores transparentes y telururo de cadmio para aplicación en celdas solares," Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro, 2010.
- [4] A. H. Jayatissa, K. Guo, and A. C. Jayasuriya, "Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 9474–9479, 2009.
- [5] B. Balamurugan and B. R. Mehta, "Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation," vol. 396, pp. 90–96, 2001.
- [6] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. E. Vamvakas, and D. Davazoglou, "Optical and structural properties of copper oxide thin films grown by oxidation of metal layers," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 2428–2432, 2006.
- [7] M. Hari Prasad Reddy, a. Sreedhar, and S. Uthanna, "Structural, surface morphological and optical properties of nanocrystalline Cu₂O films prepared by RF magnetron sputtering: substrate bias effect," *Indian J. Phys.*, vol. 86, no. 4, pp. 291–295, 2012.
- [8] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, and E. Fortunato, "Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, pp. 3949–3954, 2008.
- [9] A. Hadee Jareeze, "Optical Properties , Structure , and Morphology of CuO Grown by Thermal Oxidation of Cu thin film on Glass Substrate," *J. Kufa*, vol. 6, no. 1, pp. 36–41, 2014.
- [10] H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, "Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu₂O and related materials," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 4, p. 045209, 2007.
- [11] A. O. Musa, T. Akomolafe, and M. . Carter, "Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and

- electrical properties," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 51, no. 3–4, pp. 305–316, 1998.
- [12] W. Siripala and J. R. P. Jayakody, "Observation of n-type photoconductivity in electrodeposited copper oxide film electrodes in a photoelectrochemical cell," *Sol. Energy Mater.*, vol. 14, no. 1, pp. 23–27, 1986.
- [13] R. P. Wijesundera, "Fabrication of the CuO/Cu₂O heterojunction using an electrodeposition technique for solar cell applications," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 4, p. 045015, 2010.
- [14] J. P. McKelvey, *Fisica*. Limusa, 1989.
- [15] G. Rangarajan, *Materials Science*. Tata McGraw-Hill, 2004.
- [16] C. G. Ribbing and A. Roos, *Handbook of Optical Constants of Solids*. Elsevier, 1998.
- [17] M. F. Al-Kuhaili, "Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O)," *Vacuum*, vol. 82, pp. 623–629, 2008.
- [18] T. Maruyama, "Copper Oxide Thin Films Prepared from Copper Dipivaloylmethanate and Oxygen by Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. Part 1, No. 7A, pp. 4099–4102, 1998.
- [19] T. M. L. Goerne, *Nanotecnología y nanomedicina: la ciencia del futuro... hoy*. Arkhé, 2011.
- [20] C. Brinker and G. Scherer, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing." 1990.
- [21] M. Teresa, R. Palma, R. H. Acuña, and G. Espinosa, "Estado del arte del proceso sol-gel en México," *Espac. del Divulg.*, vol. 1, pp. 183–188, 2010.
- [22] L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process," *Chem. Rev.*, vol. 90, pp. 33–72, 1990.
- [23] E. Nieto, F. Fernandez, and P. D. C. Moure, "Cerámica y Vidrio Películas delgadas : fabricación y aplicaciones," vol. 258, pp. 245–258, 1994.
- [24] M. Ramírez Como, "Caracterización de Películas Delgadas de ZnO:Ga³⁺ obtenidas por la técnica de Sol-Gel," Universidad Tecnológica de la Mixteca, 2015.

- [25] C. J. Brinker, A. J. Hurd, and K. J. Ward, *Ultrastructure processing of advanced ceramics*. Wiley, 1988.
- [26] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 1992.
- [27] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, "Principios de Análisis Instrumental." McGraw Hill, México, 2001.
- [28] W. D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, no. v. 1. Reverté, 2002.
- [29] E. Hecht, *Optics*. Addison-Wesley, 2002.
- [30] C. Sánchez Sánchez, "Distintos usos del dióxido de carbono en síntesis electroquímica," 2004.
- [31] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [32] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [33] a. a. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, and F. Placido, "An investigation of the surface energy and optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 19, pp. 5151–5159, 2005.
- [34] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [35] C. Koch, I. Ovid'ko, S. Seal, and S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2007.
- [36] D. Y. Torres Martínez, "Estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO₂ obtenidas por la técnica Sol-Gel," Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro, 2009.
- [37] G. Meurant, *Crystal Structure and Morphology*. Elsevier Science, 1980.
- [38] http://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf.
- [39] G. V Nin, *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*. Fondo De Cultura Economica USA, 2000.
- [40] P. Hawkes and J. C. H. Spence, *Science of Microscopy*. Springer, 2008.

- [41] H. Czichos, T. Saito, and L. R. Smith, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer, 2006.
- [42] Y. Zhao, G. C. Wang, and T. M. Lu, *Characterization of Amorphous and Crystalline Rough Surface -- Principles and Applications*. Elsevier Science, 2000.
- [43] M. L. Castro de Esparza, M. I. Litter, M. Wong, and V. Mori, "Métodos espectrofotométricos UV-Vis," in *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*, 2009, pp. 43–63.
- [44] T. Owen, *Fundamentos De La Espectroscopía Moderna*. 2000.
- [45] M. Fukuda, *Optical Semiconductor Devices*. Wiley, 1999.
- [46] M. Á. Flores Mendoza, "Estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de In_2O_3 obtenidas por la técnica sol-gel," Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro., 2006.
- [47] http://www.nist.gov/pml/div683/hall_effect.cfm.
- [48] P. Mallick and S. Sahu, "Structure, Microstructure and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Route," *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 3, pp. 71–74, 2012.
- [49] B. a. Gizhevskii, Y. P. Sukhorukov, a. S. Moskvina, N. N. Loshkareva, E. V. Mostovshchikova, a. E. Ermakov, E. a. Kozlov, M. a. Uimin, and V. S. Gaviko, "Anomalies in the optical properties of nanocrystalline copper oxides CuO and Cu_2O near the fundamental absorption edge," *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 102, no. 2, pp. 297–302, 2006.
- [50] P. Mallick, "Synthesis of Copper Oxide Nanocomposite ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$) by Sol-gel Route," *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A Phys. Sci.*, vol. 84, no. 3, pp. 387–389, 2014.
- [51] Y. Luo and N. S. Xu, "Thermodynamic Mechanism Responsible for Growth of CuO Nanowires by Thermal Oxidation," vol. 69, no. 10, pp. 173–174, 2010.
- [52] J. Liang, N. Kishi, T. Soga, and T. Jimbo, "Cross-sectional characterization of cupric oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper foils," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 1, pp. 62–66, 2010.
- [53] M. Sahdan, N. Mohdariffin, N. Sarip, and S. Mohdtawil, "Investigation on the Structural Changes of Cupric Oxide (CuO) Nanostructures by Thermal Oxidation Process," *Adv. Mater. Res.*, vol. 832, pp. 471–477, 2014.

- [54] L. Huang, F. Peng, H. Yu, and H. Wang, "Synthesis of Cu₂O nanoboxes, nanocubes and nanospheres by polyol process and their adsorption characteristic," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 11, pp. 3047–3053, 2008.
- [55] A. Sivasankar Reddy, G. Venkata Rao, S. Uthanna, and P. S. Reddy, "Structural and optical studies on dc reactive magnetron sputtered Cu₂O films," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 13–14, pp. 1617–1621, 2006.
- [56] Y. Liu, J. Zhang, W. Zhang, W. Liang, B. Yu, and J. Xue, "Effects of annealing temperature on the properties of copper films prepared by magnetron sputtering," *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 30, no. 1, pp. 92–96, 2015.
- [57] A. Karapetyan, A. Reymers, S. Giorgio, C. Fauquet, L. Sajti, S. Nitsche, M. Nersesyan, V. Gevorgyan, and W. Marine, "Cuprous oxide thin films prepared by thermal oxidation of copper layer. Morphological and optical properties," *J. Lumin.*, vol. 159, pp. 325–332, 2015.
- [58] K. Khojier, H. Savaloni, and Z. Sadeghi, "A comparative investigation on growth, nanostructure and electrical properties of copper oxide thin films as a function of annealing conditions," *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 1, p. 116, 2014.
- [59] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. E. Vamvakas, and D. Davazoglou, "Deposition and characterization of copper oxide thin films," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 10, pp. 182–185, 2005.
- [60] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, N. Franco, E. Alves, S. H. K. Park, R. Martins, and E. Fortunato, "Electrical, structural and optical characterization of copper oxide thin films as a function of post annealing temperature," *Phys. Status Solidi*, vol. 206, no. 9, pp. 2143–2148, 2009.
- [61] A. Sivasankar Reddy, S. Uthanna, and P. S. Reddy, "Properties of dc magnetron sputtered Cu₂O films prepared at different sputtering pressures," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 12, pp. 5287–5292, 2007.
- [62] I. a Ezenwa, "Optical Analysis of Chemical bath Fabricated CuO Thin Films," vol. 1, no. 1, pp. 46–50, 2012.
- [63] V. Saravanan, P. Shankar, G. K. Mani, and J. B. B. Rayappan, "Growth and characterization of spray pyrolysis deposited copper oxide thin films: Influence of substrate and annealing temperatures," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 111, pp. 272–277, 2015.
- [64] R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, and W. Siripala, "Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films," *Thin Solid Films*, vol. 500, pp. 241–246, 2006.

- [65] T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, J. P. Chu, S. Velumani, and P. J. Sebastian, "Structural and annealing studies of potentiostatically deposited Cu₂O thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 88, no. 2, pp. 209–216, Jul. 2005.
- [66] W. Siripala, L. D. R. D. Perera, K. T. L. De Silva, J. K. D. S. Jayanetti, and I. M. Dharmadasa, "Study of annealing effects of cuprous oxide grown by electrodeposition technique," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 44, pp. 251–260, 1996.
- [67] M. T. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas, and P. . Nair, "Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 150, pp. 143–151, 1999.
- [68] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, and C. Ravidhas, "Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 7, pp. 7685–7691, 2013.
- [69] V. Srinivasa, D. Sivalingam, J. B. Gopalakrishnan, and J. B. Rayappan, "Nanostructured Copper Oxide Thin Films for Ethanol Vapor Sensing," *J. Appl. Sci.*, no. 12, pp. 1656–1660, 2012.
- [70] D. S. C. Halin, I. a. Talib, a. R. Daud, and M. a. a. Hamid, "Characterizations of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Technique with Different Additives for the Photoelectrochemical Solar Cell," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014.
- [71] D. S. C. Halin, H. Haroon, I. A. Talib, A. R. Daud, and M. A. A. Hamid, "Microstructures Study on Cuprous Oxide Thin Films Deposited on Different Substrates by Using Sol-Gel Technique," *Adv. Mater. Res.*, vol. 626, no. 2, pp. 849–852, Dec. 2013.
- [72] D. S. C. Halin, I. a Talib, a R. Daud, and M. a a Hamid, "The Effect of Spin Coating Rate on Morphology and Optical Properties of Cuprous Oxide Thin Film Prepared by Sol-Gel Technique," *Solid State Sci. Technol.*, vol. 17, no. 1, pp. 119–125, 2009.
- [73] D. S. C. Halin, I. A. Talib, A. R. Daud, and M. A. A. Hamid, "Effect of Annealing Atmosphere on the Morphology of Copper Oxide Thin Films Deposited on TiO₂ Substrates Prepared by Sol-Gel Process," *Key Eng. Mater.*, vol. 595, pp. 113–117, 2014.
- [74] S. C. Ray, "Preparation of copper oxide thinfilm by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 68, pp. 307–312, 2001.

- [75] L. Armelao, D. Barreca, M. Bertapelle, G. Bottaro, C. Sada, and E. Tondello, "Sol-gel synthesis and characterization of CuO-based nanosystems," vol. 737, pp. 1–5, 2003.
- [76] L. Armelao, D. Barreca, M. Bertapelle, G. Bottaro, C. Sada, and E. Tondello, "A sol-gel approach to nanophasic copper oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 442, no. 03, pp. 48–52, 2003.
- [77] D. Chauhan, V. R. Satsangi, S. Dass, and R. Shrivastav, "Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 7, pp. 709–716, 2006.
- [78] D. Jundale, S. Pawar, M. Chougule, P. Godse, S. Patil, B. Raut, S. Sen, and V. Patil, "Nanocrystalline CuO Thin Films for H₂S Monitoring: Microstructural and Optoelectronic Characterization," *J. Sens. Technol.*, vol. 01, no. June, pp. 36–46, 2011.
- [79] D. M. Jundale, S. G. Pawar, S. L. Patil, M. a. Chougule, P. R. Godse, and V. B. Patil, "Effect of annealing on structure, morphology and optoelectronic properties of nanocrystalline CuO thin films," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1391, pp. 573–575, 2011.
- [80] a. Y. Oral, E. Menşur, M. H. Aslan, and E. Başaran, "The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 83, pp. 140–144, 2004.
- [81] D. S. C. Halin, I. A. Talib, M. A. A. Hamid, and A. R. Daud, "Characterization of cuprous oxide thin films on n-Si substrate prepared by sol-gel spin coating," *Solid State Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 232–237, 2008.
- [82] D. S. Che Halin, N. Saud, and H. Haroon, "Microstructure Study on Cuprous Oxide Thin Films Deposited on n-Si Substrate via Sol-Gel Spin Coating Technique," *Mater. Sci. Forum*, vol. 803, pp. 362–366, 2015.
- [83] D. S. Che Halin, I. A. Talib, A. R. Daud, and M. A. A. Hamid, "Effects of Annealing on the Properties of Copper Oxide Thin Films," *Mater. Sci. Forum*, vol. 819, pp. 189–192, 2015.
- [84] F. A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. E. Unalan, and R. Turan, "Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 3, pp. 987–995, Oct. 2014.
- [85] March, *Z. Krist.*, no. 81, pp. 285–297, 1932.
- [86] Dollase, *J. Appl. Cryst.*, no. 19, pp. 267–272, 1986.

- [87] G. Torres-Delgado, C. I. Zuniga-Romero, O. Jimenez-Sandoval, R. Castanedo-Perez, B. Chao, and S. Jimenez-Sandoval, "Percolation mechanism and characterization of $(\text{CdO})_y(\text{ZnO})_{(1-y)}$ thin films," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 129–133, 2002.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. JESSICA AVENDAÑO JUÁREZ TITULADA: "EFECTO DE LA ATMÓSFERA DE SINTERIZADO EN PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA Cu-O OBTENIDAS POR SOL-GEL", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTICINCO DÍAS DEL MES DE NOVIEMBRE DE DOS MIL QUINCE.


DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ


DR. GERARDO TORRES DELGADO


DR. ORLANDO ZELAYA ÁNGEL



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0013572