

# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y  
MATERIALES

Determinación de propiedades eléctricas, ópticas y  
estructurales de mezclas nanoestructuradas de  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_x\text{S}$  obtenidas por deposición por láser pulsado  
(PLD).



**TESIS PROFESIONAL**

Que para obtener el título de:

**MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

Presenta:

**Andrea Estefanía Icea Lugo**

# Repositorio Institucional UNISON



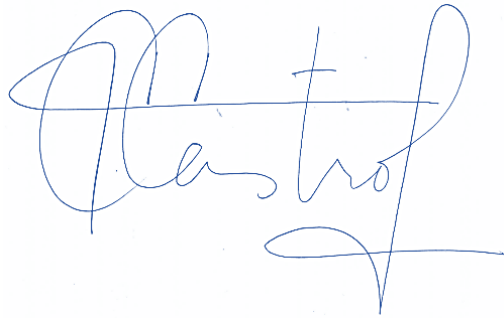
"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis. La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro  
Jefe del Departamento

## APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de Andrea Estefanía Icea Lugo han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.

---

Dra. Mérida Sotelo Lerma  
(Presidenta)

---

Dra. Catalina Cruz Vázquez  
(Secretaria)

---

Dr. Manuel Ángel Quevedo López  
(Sinodal)

---

Dra. Alicia Vera Marquina  
(Sinodal)

---

Dr. Francisco Servando Aguirre Tostado  
(Sinodal Externo)

## CONTENIDO

LISTA DE TABLAS.....	6
LISTA DE FIGURAS .....	7
RESUMEN .....	9
CAPITULO I.....	11
INTRODUCCIÓN .....	12
JUSTIFICACION .....	14
HIPOTESIS.....	14
OBJETIVOS.....	14
Objetivo general.....	14
Objetivos particulares .....	14
CAPITULO II.....	15
ASPECTOS TEORICOS .....	16
Semiconductores .....	16
Semiconductores extrínsecos.....	17
Semiconductores Amorfos.....	18
Defectos.....	19
Desordenes de Schottky.....	19
Desordenes de Frenkel.....	20
Defectos en óxidos metálicos con deficiencia de oxígeno.....	20
Defectos en óxidos metálicos con deficiencia de metal.....	21
Elementos diferentes .....	21
Películas delgadas .....	21
Películas delgadas de Óxido de Hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).....	22
Películas delgadas de Sulfuro de Cobre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) .....	24
Aplicación de películas delgadas en transistores .....	25
Transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET).....	26
Técnica de síntesis.....	27
Mecanismo de deposito .....	29
Técnicas de caracterización .....	30
Microscopia electrónica de barrido (SEM) y mapeo elemental.....	31
Perfilometría .....	32
Difracción de rayos x (XRD).....	34
Espectroscopia de fotoelectrón emitido por rayos X (XPS) .....	36
Espectrometría UV-vis de fibra Óptica (UV-VIS-NIR).....	38
Teoría de Kubelka-Munk.....	39

Prueba de cuatro puntas (4PP).....	41
Efecto Hall .....	42
CAPITULO III.....	46
DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	47
MATERIALES .....	47
METODOLOGIA.....	47
Preparación del equipo.....	48
Preparación de los sustratos.....	49
Determinación de condiciones de deposito.....	50
Diseño del programa y depósito secuencial en PLD.....	51
CAPITULO IV .....	53
RESULTADOS .....	54
Propiedades Morfológicas .....	54
Perfilómetro .....	54
Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	55
Resultados de Mapeo Elemental .....	56
Propiedades Estructurales .....	57
Propiedades Ópticas .....	58
Composición .....	60
Propiedades Eléctricas.....	64
Transporte por impurezas .....	65
CAPITULO V .....	68
CONCLUSIONES .....	69
BIBLIOGRAFIA .....	76

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Condiciones utilizadas para pruebas preliminares.....	50
<b>Tabla 2.</b> Diseño de programa de depósito para las muestras A1, A2, A3, A4 y A5.....	51
<b>Tabla 3.</b> <i>Comparación de perfiles obtenidos por medio de perfilómetro y microscopia electrónica. La similitud en los resultados revela un buen control en el diseño del experimento.</i> .....	55
<b>Tabla 4.</b> Ancho de banda prohibida calculado para los datos obtenidos de reflectancia de las muestras A1 a A5 .....	58
<b>Tabla 5.</b> Concentración atómica porcentual para las muestras A1 – A5. ....	63
<b>Tabla 6.</b> Relación Fe:O y Cu:S para los depósitos.....	63

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> a) Esquema de generación de un electro-hueco por excitación electromagnética en un semiconductor intrínseco, b) Cuando la energía transferida del fotón es mayor al $E_g$ puede producirse la excitación de un electrón brincando de la BV a la BC. (Shea,2005).....	17
<b>Figura 2.</b> Representación de a) Electrón libre generado de la ionización de una impureza sustitucional de As en Ge. b) Un hueco generado por una impureza de indio en Germanio. (McKelvey, 1984).....	18
<b>Figura 3.</b> Tipos de óxidos de hierro para los diferentes estados de valencia de los iones Fe y sus estructuras cristalinas. ....	24
<b>Figura 4.</b> Esquema del funcionamiento de un transistor p-n-p y otro tipo n-p-n.....	25
<b>Figura 5.</b> Diagrama de la configuración usualmente utilizada para transistores MOSFET .....	26
<b>Figura 6.</b> a) Fotografía del interior de la cámara de vacío del equipo, se puede apreciar la pluma de material generado por el láser sobre la pastilla de material objetivo. b) Diagrama de los componentes interiores de la cámara de vacío del equipo. ....	27
<b>Figura 7.</b> Esquema del estrés inducido por la pluma de material en películas depositadas por PLD.(P. Norton, 2007).....	28
<b>Figura 8.</b> Modelos básicos de crecimiento de películas por disposición física. ....	29
<b>Figura 9.</b> Diagrama del funcionamiento de un equipo de Microscopia Electrónica de Barrido. ....	31
<b>Figura 10.</b> a) Señales de electrón y fotón emitidas por el volumen de interacción que se produce durante el choque de haz de electrones en la superficie de la muestra. b) Ejemplo de espectro de energía de los electrones emitidos de la superficie del material. c) Efecto de la topografía de la superficie en la emisión de electrones. (Ohring, 2002). ....	32
<b>Figura 11.</b> Elementos básicos de un perfilómetro de punta. (ASML, 2010. Recuperado de: <a href="https://australiasurfacemetrologylab.org/new-page">https://australiasurfacemetrologylab.org/new-page</a> ) .....	33
<b>Figura 12.</b> Diagrama de funcionamiento básico de un difractómetro de rayos X. (Balvati, G., 2016. Curso de DRX. Recuperado de: <a href="http://www.dicis.ugto.mx/profesores/balvantin/documentos/">http://www.dicis.ugto.mx/profesores/balvantin/documentos/</a> ). ....	35
<b>Figura 13.</b> Diagrama del tipo de geometrías observadas por ambas técnicas. ....	35
<b>Figura 14.</b> Diagrama de generación de Electrones Auger. Haasch R.T. (2014).....	37
<b>Figura 15.</b> a) Diferencia entre reflexión especular y reflexión difusa dentro de una muestra. B) Configuración típica para el uso de un espectrómetro de fibra óptica. (Ocean Optics Inc.,2006) .....	38
<b>Figura 16.</b> a) Diagrama de configuración de las puntas y como se realiza la medición de voltaje y flujo de corriente en el equipo. b) Fotografía de las puntas del equipo. ....	41
<b>Figura 17.</b> Diagrama del efecto Hall. (a) Los huecos cargados positivamente son atraídos hacia la izquierda. Se genera un campo eléctrico a la derecha. (b) Los electrones cargados negativamente son atraídos hacia la izquierda y se genera un campo eléctrico a la izquierda. ....	43
<b>Figura 18.</b> Configuración utilizada para la prueba de determinación de resistividad de Van Der Paw.....	44
<b>Figura 19.</b> a) Principio de medición de Hall, la muestra se coloca entre dos imanes y se hace incidir una corriente eléctrica. b) Equipo Lakeshore para determinación de efecto Hall. ....	45
<b>Figura 20.</b> Diagrama de flujo del procedimiento experimental y caracterización.....	47
<b>Figura 21.</b> Fotografías del equipo Pioneer 180 de Neoscera. Universidad de Texas en Dallas. .	48
<b>Figura 22.</b> Registro para el calculo de densidad de energía. ....	48



<b>Figura 23.</b> Grafica de densidad de energía vs. Distancia focal, utilizada para determinar la distancia de foco a utilizar.....	49
<b>Figura 24.</b> a) Campana de solventes general Leatherwood Plastics, Inc., Instalaciones del NSERL, UTDallas.; b) Wafers Prime Si+SiO <sub>2</sub> utilizados para el depósito.....	49
<b>Figura 25.</b> Calidad de deposito para las pruebas P1, P2 y P3 .....	50
<b>Figura 26.</b> Diseño de mezclas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu <sub>x</sub> S para deposición por PLD Secuencial .....	51
<b>Figura 27.</b> Fotografía de la rotulación de las muestras obtenidas por PLD, se puede apreciar un cambio en su coloración al aumentar la concentración de Cu <sub>2</sub> S. ....	54
<b>Figura 28</b> <i>Microscopia Electrónica de Barrido de alta resolución para las superficies y la sección transversal de las muestras A1, A2, A3, A4 y A5.</i> .....	55
<b>Figura 29.</b> Generación de zonas de concentración de material por difusión .....	56
<b>Figura 30.</b> a) Microscopia superficial de la muestra A3. b) Mapa elemental del área seleccionada, se puede apreciar la formación de zonas ricas en Cu <sub>2</sub> S, dentro de la distribución. ....	57
<b>Figura 31.</b> Espectro de difracción de rayos x para las muestras A1 (abajo) a la A5 (arriba) y su comparación con patrones de las bases de datos RUFF (ID=R050067) para CuS y Jade 6.5 (tarjeta No. PDF#52-1449) para Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	57
<b>Figura 32.</b> Porcentaje de reflectancia vs longitud de onda.....	59
<b>Figura 33.</b> Espectro general de XPS para la muestra A3. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 34.</b> Espectro de fotoemisión completo muestras A1 a A5..	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 35.</b> Espectro de fotoemisión completo muestras A1 a A5.....	60
<b>Figura 36.</b> Espectro de fotoemisión del Fe 2P <sub>3/2</sub> y Fe 2P <sub>1/2</sub> .....	61
<b>Figura 37.</b> Espectro de fotoemisión del O 2P <sub>3/2</sub> .....	61
<b>Figura 38.</b> Espectro de fotoemisión del Cu 2P <sub>3/2</sub> y Cu 2P <sub>1/2</sub> .....	62
<b>Figura 39.</b> Espectro de fotoemisión del S 2P <sub>3/2</sub> y S 2P <sub>1/2</sub> .....	62
<b>Figura 40.</b> Movilidad de Hall, concentración de portadores y resistividad de las muestras A1, A2, A3, A4 y A5. ....	64
<b>Figura 41.</b> Mapeo elemental individual para la muestra A3 vs. Micrografía superficial .....	71
<b>Figura 42.</b> Grafica de Tauc para aproximación de band gap directo .....	75
<b>Figura 43.</b> Grafica de Tauc para aproximación para Band Gap indirecto .....	75

## RESUMEN

En este trabajo se describe el procedimiento de síntesis de películas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con  $\text{Cu}_x\text{S}$  producidas por medio de deposición por láser pulsado y se estudian sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas, con el objetivo de encontrar un material viable para su uso en un transistor eléctrico. Experimentalmente se realizó el depósito individual de películas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}_x\text{S}$  y se calculó la relación entre grosor de película por cantidad de pulsos del equipo, a partir de la cual se generó un programa de depósito secuencial. Seguidamente se produjeron tres mezclas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}_x\text{S}$ , aumentando gradualmente la concentración de  $\text{Cu}_x\text{S}$  para obtener películas con 25%, 50% y 75% en concentración por volumen de  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Se determinó el grosor de las películas utilizando un perfilómetro. Se hizo una caracterización morfológica por medio de MEB y Mapeo elemental, para buscar información referente a su estructura, se analizaron las muestras por XPS y XRD, además de hacer pruebas eléctricas como 4PP y Hall effect para determinar su resistividad, concentración y tipo de portadores. Los resultados muestran un grosor homogéneo en las películas obtenidas, las imágenes de MEB y Mapeo revelan la formación de cristales de  $\text{Cu}_x\text{S}$  rodeados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , esto se confirma con el espectro de difracción de rayos X, donde se muestra una señal de ambos componentes, la cual se mueve al disminuir la concentración de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y consta de un solo pico, lo cual sugiere una orientación preferencial. El análisis de XPS muestra la presencia de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{O}^{-2}$  en forma de óxido metálico, lo que confirma la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . También se encontró que la señal  $\text{Cu } 2\text{P}_{3/2}$  en 932,2 eV y  $\text{S } 2\text{P}_{3/2}$  a 162,05 eV podría atribuirse a  $\text{Cu}_x\text{S}$ . En cuanto a las propiedades eléctricas, la resistividad disminuye y la concentración de portadores aumenta a medida que disminuye la cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , esto coincide con la naturaleza de las muestras, al ser el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un material más resistivo que el  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Basándose en estos resultados se concluye que bajo la técnica de PLD se pueden obtener películas uniformes y con buen control de dimensiones, el material obtenido es policristalino y contiene en parte una solución sólida, junto a cristales puros, tiene capacidad de conducción a altas concentraciones de  $\text{Cu}_x\text{S}$  y es resistivo a bajas, lo cual lo hace un material modulable para posibles aplicaciones electrónicas.

## ABSTRACT

In this work the procedure of synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films with  $\text{Cu}_x\text{S}$  produced by means of pulsed laser deposition is described and its morphological, structural, optical and electrical properties are studied. The individual deposit of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cu}_x\text{S}$  films was studied and a sequential deposit program was generated, then three mixtures of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cu}_x\text{S}$  were produced, gradually increasing the concentration of  $\text{Cu}_x\text{S}$  to obtain films with 25%, 50% and 75% by volume of  $\text{Cu}_x\text{S}$ , the thickness of the films was determined by profilometer. A morphological characterization was made by means of SEM and elemental mapping, to look for information regarding its structure, the samples were analyzed by XPS and XRD, in addition electrical tests such as 4PP and Hall effect were made to determine their resistivity, concentration and type of carriers. The results show a homogeneous thickness in the obtained films, the MEB and Mapping images show the formation of  $\text{Cu}_x\text{S}$  crystals surrounded by  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , this was confirmed with the X-ray diffraction spectrum where a slight signal of both components is shown, it shifts with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration and consists of a single peak which suggests a preferential orientation according to the type of deposit method.

XPS analysis shows the presence of  $\text{Fe}^{+3}$  and  $\text{O}^{-2}$  in the form of metal oxide, confirming the presence of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . It was also found that the signal Cu  $2\text{P}_{3/2}$  at 932.2 eV and S  $2\text{P}_{3/2}$  at 162.05 eV could be attributed to de  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Regarding the electrical properties, the resistivity decreases, and the concentration of carriers increases as the amount of  $\text{Cu}_x\text{S}$  in the films increases, this coincides with the nature of the samples, as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is a more resistive material than  $\text{Cu}_x\text{S}$ .

Based on these results, it is concluded that under the PLD technique uniform films can be obtained with good control of dimensions, the material obtained is not an alloy, but a nanostructured material with conduction capacity at low concentrations and resistive at high concentrations, which properties are modulable for possible electronic applications.

## *CAPITULO I*

## INTRODUCCIÓN

Las mezclas de Fe-Cu-O, Fe-Cu-S son relativamente comunes en la naturaleza en forma de minerales como Cubanita, Delafossita y Calcopirita y presentan también diversos estados cristalinos en su forma mineral como es el caso de la Bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), [1] sin embargo existen muy pocos estudios relacionados al sistema cuaternario Fe-Cu-O-S [1][2][3] de acuerdo a autores como Rosenqvist, no es posible obtener un compuesto cuaternario a partir del Cu, Fe, O y S a las temperaturas de 700 y 900 °C, esto no elimina la posibilidad de obtener mezclas solidas entre óxidos de hierro y sulfuros de cobre, siendo probada la solubilidad entre éstos [1]. Estos sistemas son de gran interés para el campo de la pirometalurgia ya que se busca la mejora de los procesamientos actuales de mata de cobre, una mezcla obtenida de la oxidación de la calcopirita. [1][4]

Existen minerales como la Orickita, estudiada por Czamanske et al. En 1983, seguido de V. Pekov et al. (2010), que cuenta con una estructura similar a la Calcopirita, con la inusual presencia de oxígeno, el cual no ha sido obtenido sintéticamente[1][5].

No hay reportes en la literatura de materiales similares con síntesis probada en capa delgada. No obstante, de manera independiente, los óxidos de hierro han sido estudiados en los últimos años como posibles semiconductores para dispositivos electrónicos u ópticos que requieran materiales polarizables o ferro y antiferromagneticos.[6][7] El cobre a su vez es un material que ha sido retomado por su posible aplicación en celdas solares y es utilizado forma de óxidos o sulfuros.[8]

Hoy en día, la mayoría de los dispositivos electrónicos rígidos que se utilizan dependen de los transistores para funcionar. Para que la electrónica flexible se adapte a varios mercados, se necesitan transistores de capa delgada como fuentes de alimentación, dispositivos lógicos, interruptores y más.[9][10]

Actualmente el material preferencial para su fabricación es el Silicio amorfo, dopado tipo P o tipo N (a-Si:H). A pesar de su alta eficiencia y abundancia, el silicio presenta algunas desventajas en la fabricación de TFTs tales como:

Una baja movilidad para aplicaciones que requieren alta velocidad y alta cantidad de corriente, como para ser parte del circuito del display, por lo que se utilizan circuitos separados acoplados a la periferia del display. De la misma forma al ser un material fotoconductor presenta escape de corriente al contacto con la luz por lo cual debe de ser cubierto con un material opaco para funcionar, finalmente, sus capas tienen un límite escalable. [11]

Por lo cual se encuentran en investigación alternativas a este material[10], para lograrlo se requiere de materiales de naturaleza abundante.

Por estas razones el presente trabajo pretende el estudio de las mezclas  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_x\text{S}$  producidas en sistemas nanoestructurados depositados por deposición por láser pulsado, con el objetivo de evaluar sus propiedades eléctricas, ópticas, estructurales y morfológicas.

## JUSTIFICACION

Actualmente, para la creación de dispositivos electrónicos, se utilizan materiales semiconductores de baja disponibilidad relativa, como son óxidos y nitruros de galio y germanio. Existen materiales emergentes derivados del Hierro y Cobre que proponen ser una alternativa barata por su abundancia, que cuentan con baja toxicidad y podrían ser aplicables diferentes dispositivos electrónicos.

La técnica de PLD puede ser una herramienta útil para diseñar mezclas de materiales específicos, por lo cual se propone su uso para estudiar un sistema compuesto de Óxido de Hierro y Sulfuro de Cobre a diferentes concentraciones y evaluar sus propiedades semiconductoras.

## HIPOTESIS

Utilizando la técnica de depósito por láser pulsado (PLD), bajo las mismas condiciones y cambiando el volumen de depósito de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , pueden obtenerse mezclas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_x\text{S}$  con propiedades que sean modulables, potencialmente útiles para aplicaciones electrónicas.

## OBJETIVOS

### ***Objetivo general.***

Sintetizar, con ayuda de la técnica PLD, películas compuestas con diferentes proporciones de las mezclas  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_x\text{S}$  y evaluar sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas.

### ***Objetivos particulares***

Determinar los parámetros de depósito adecuados para el depósito de las películas individuales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}_x\text{S}$

Diseño del programa de depósito para obtención de películas con relación 1:3, 1:1, 3:1 del sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_x\text{S}$ .

Realizar una caracterización morfológica y estructural para determinar el tipo de compuesto obtenido y su calidad superficial.

Realizar una caracterización óptica para determinar la reflectancia, la transmitancia y la banda de energía prohibida de las películas.

Realizar una caracterización eléctrica para determinar movilidad de Hall y concentración de portadores de las películas.

## *CAPITULO II*



## ASPECTOS TEORICOS

### **Semiconductores**

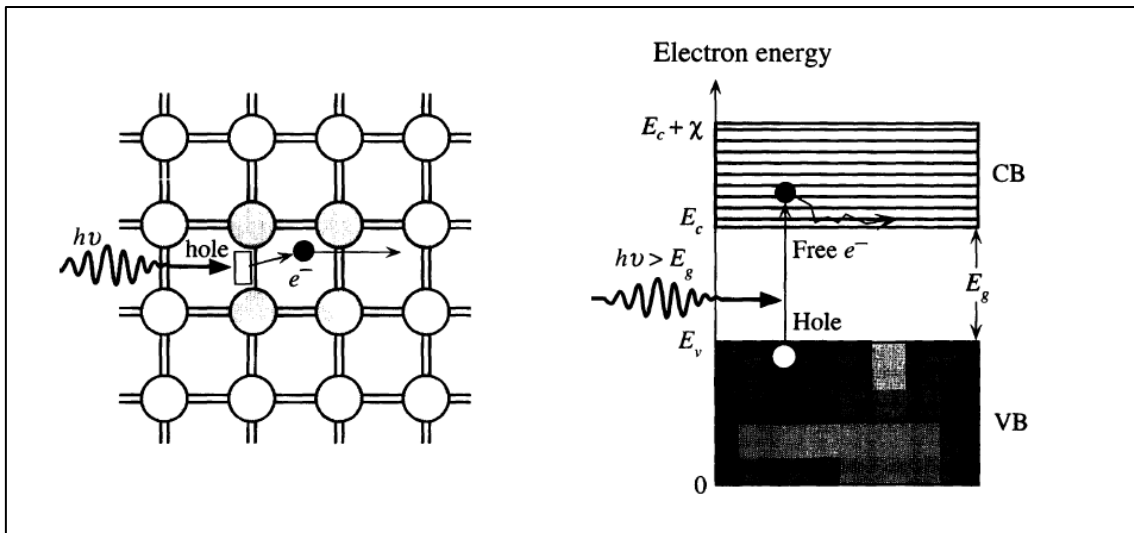
Un semiconductor se describe como un material cristalino o amorfo que tiene una configuración de bandas de energía en la cual una banda electrónica que se encuentra completamente llena, llamada “banda de valencia”, se separa de una banda completamente vacía, llamada “banda de conducción”, por una región de energía prohibida cuando este se encuentra a 0K. [12] Dependiendo de su estructura, su conductividad se ve modificada de distintas formas al estar en contacto de un estímulo externo que puede ser: luz, calor, campos magnéticos, etc.[13]

El tener una conductividad controlable les confiere muchas aplicaciones en la fabricación y diseño de dispositivos electrónicos como lo son transistores, diodos y circuitos integrados, celdas solares, entre otros. [14]

Se clasifican como semiconductores cristalinos y amorfos. A su vez los semiconductores cristalinos se dividen en semiconductores intrínsecos y extrínsecos, como se describe a continuación.

#### *Semiconductores Intrínsecos*

Cuando el material tiene contacto con un tipo de excitación, cuya energía sea suficiente para deslocalizar un electrón de su red cristalina, se genera un electrón libre y un hueco, los cuales pueden moverse a través de la estructura. Se dice entonces que cuando el electrón cambia de estado de energía, pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, teniendo en esta banda un estado de energía que le permite ser aprovechado en presencia de un campo eléctrico. [13]

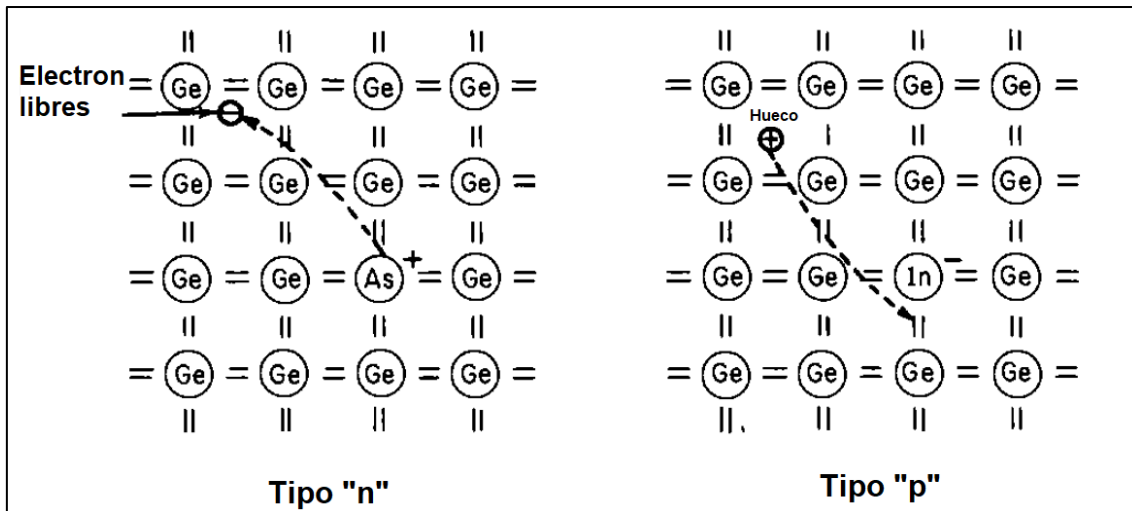


**Figura 1.** a) Esquema de generación de un electro-hueco por excitación electromagnética en un semiconductor intrínseco, b) Cuando la energía transferida del fotón es mayor al  $E_g$  puede producirse la excitación de un electrón brincando de la BV a la BC. (Shea,2005).

### ***Semiconductores extrínsecos.***

Al introducir en la red átomos de sustancias con una valencia ligeramente diferente a la de los átomos que constituyen la red, se obtiene un semiconductor con impurezas o extrínseco. Estas impurezas influyen en el mecanismo de transporte de carga, al generar un exceso de portadores en presencia de un estímulo externo, como un aumento de temperatura. La energía requerida para la ionización de sus átomos es relativamente pequeña.

En el caso de que la impureza sea un átomo con exceso de electrones (tipo n) en su capa de valencia, el electrón se deslocalizara dejando detrás un átomo con un espacio disponible (carga positiva). Por otro lado, si la impureza tiene deficiencia de electrones (tipo p), esta robará un electrón de un átomo vecino, creando un hueco.[12]



**Figura 2.** Representación de a) Electrón libre generado de la ionización de una impureza sustitucional de As en Ge. b) Un hueco generado por una impureza de indio en Germanio. (McKelvey, 1984)

El transporte de corriente en un semiconductor entonces se compone del movimiento de sus portadores mayoritarios (en forma de impurezas) o minoritarios (activados térmicamente). En un semiconductor tipo n la mayoría de los portadores son electrones libres, que son contribuidos por átomos de impurezas y sus portadores minoritarios son los electrones generados por excitaciones térmicas, que los hacen pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. En un semiconductor tipo P por otro lado, sus portadores mayoritarios son los huecos libres generados por impurezas, y sus portadores minoritarios aquellos generados por el llenado de estados. [12][15]

### ***Semiconductores Amorfos***

Los semiconductores amorfos cuentan con la característica de que su orden local no está forzado a ser el mismo en todas sus zonas, esto implica que cada átomo puede satisfacer sus requerimientos de valencia y por lo tanto no actúa como un donador o receptor convencional como los semiconductores cristalinos. Su transporte es de orden corto, se realiza principalmente por defectos en su estructura. [16]

## Defectos

Como se discutió anteriormente, los dopantes se añaden a una amplia variedad de compuestos con el fin de modificar sus propiedades a modo de mejorarlas o anular ciertos efectos indeseables para la aplicación de los materiales.

El dopaje elemental de semiconductores es bastante simple, cuando un átomo de mayor número de electrones de valencia sustituye a uno con menor número de electrones de valencia, el electrón que queda libre en la impureza puede actuar como un portador de carga.

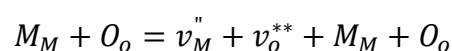
Sin embargo, en el caso de los compuestos semiconductores existen más puntos a considerar. Es normal que todo tipo de defectos estén presentes, pero en general solo un número de ellos será predominante y éste será el que confiera sus propiedades al material. Otro punto es que, para los compuestos, la formación de defectos puede ocurrir internamente en el sólido o a través de reacciones con el ambiente, por lo que hay que conocer bien el compuesto y sus interacciones.

En compuestos estequiométricos, se supone que no existen reacciones entre el compuesto y los alrededores, las estructuras contienen concentraciones equivalentes de defectos puntuales positivos y negativos. Al enfocarse en los óxidos metálicos, además de los ya explicados defectos intrínsecos, también existen los siguientes:

### ***Desordenes de Schottky***

Se producen por el cambio de lugar de un par de cationes o aniones de un sitio regular del material. Los defectos se forman en superficies externas o internas o dislocaciones y después de eso se difunden dentro del cristal hasta quedar distribuidos uniformemente, esto resulta en la formación de nuevos espacios en la red o vacancias.

Ecuación de formación:



Donde:

$M_M$  es el catión metálico en la estructura original del óxido  
 $O_o$  es el anión oxígeno en la estructura original del óxido  
 $v_M$  es la vacancia generada por el ion metálico  
 $v_o^{**}$  es la vacancia generada por el ion oxígeno

### **Desordenes de Frenkel**

Los defectos también son generados por el desorden de cationes y aniones en la estructura, solo que en este caso éstos se mueven a espacios intersticiales y no se crean nuevos espacios en la estructura. De forma que:

$$M_M = v_M'' + M_i^{**}$$

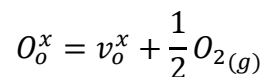
En este caso:

$M_M$  es el catión metálico en la estructura del óxido  
 $v_M''$  es la vacancia generada por el ion metálico  
 $M_i^{**}$  es el catión intersticial

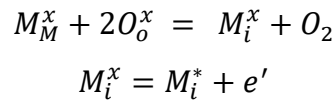
En cuanto a los compuestos no estequiométricos, son aquellos que tienen un número proporcional de espacios para cationes y aniones en su red, pero pueden tener un exceso o carencia de cationes o aniones. Para los óxidos metálicos los defectos producidos de esta forma son los siguientes.

### **Defectos en óxidos metálicos con deficiencia de oxígeno**

Cuando un átomo de oxígeno pasa de un espacio normal en la red al estado gaseoso se forma una vacancia de oxígeno de la forma siguiente:

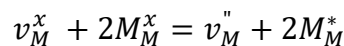
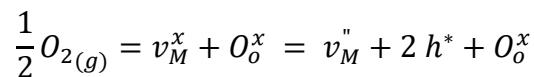


Si bien, se considera que la vacancia es neutra, uno de ellos o los dos electrones atrapados en la vacancia o en sus alrededores pueden ser excitados dependiendo de la temperatura y concentración de vacancias, para moverse libremente por el material como portadores. Análogamente se pueden considerar un exceso metal en la estructura, cuando esto pasa, los cationes ocupan espacios intersticiales actuando como impurezas donadoras.



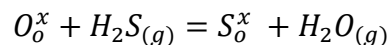
### ***Defectos en óxidos metálicos con deficiencia de metal***

En este caso las vacancias metálicas son los defectos predominantes, esto ocurre cuando oxígeno gaseoso reacciona con el óxido, esto crea nuevos espacios en la red para el oxígeno y por lo tanto un número de espacios proporcional para el metal. La vacancia a su vez toma electrones de sus vecinos cercanos creando huecos y generando un cambio de valencia oxidativo en esos átomos.



### ***Elementos diferentes***

La disolución de elementos diferentes a los nativos en el óxido, con su misma valencia produce impurezas sustitucionales durante los procesos de síntesis o disolución. Como ejemplo el S<sup>2-</sup> puede reaccionar de la siguiente manera.



Existen otras interacciones que pueden considerarse de acuerdo a la valencia de los elementos implicados en la disolución, que pueden consultarse en la literatura. [17]

### ***Películas delgadas***

Un material delgado en forma de lámina creado a partir de la condensación de especies de átomos, moléculas o iones sobre una superficie se define como una película delgada. Los materiales laminados también pueden ser formados a partir de un líquidos o pastas sobre otro material, en este caso se les considera

películas gruesas. Como se puede apreciar no es el grosor lo que determina su clasificación, sino la forma que es formado.

Los métodos para la síntesis de las películas se nombran dependiendo de cómo las especies depositadas se forman, entre éstos se encuentran la deposición física (PVD) o química de vapor (CVD), deposición electroquímica (ECD), deposición por baño químico (CBD), por mencionar algunas.[18]

Los materiales en forma de película delgada se utilizan normalmente para mejorar propiedades relacionadas a la superficie de los sólidos en bulto, tales como transmisión, reflexión, absorción, dureza, resistencia a abrasión, corrosión, permeabilidad, comportamiento eléctrico, entre otras.[19]

Actualmente las películas delgadas tienen múltiples usos como la fabricación de dispositivos electrónicos. En el caso de celdas solares, su uso es necesario porque la absorbancia a menudo se encuentra en regiones limitadas de longitud de onda según el material. Si deseamos utilizar el espectro solar completo, es necesario tener una serie de materiales de varios anchos de banda en un arreglo en cascada o actuando en un sándwich, construido en forma de capas delgadas.[18]

### **Películas delgadas de Óxido de Hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )**

Las películas delgadas de óxido de hierro son estudiadas por sus múltiples posibles aplicaciones tecnológicas, como lo son fabricación de dispositivos magnéticos, sensores de temperatura, filtros ópticos entre otros. [20] El óxido de hierro es un material prometedor debido a que es estable, con un band gap que va de (1.9- 2.2 eV), es de gran abundancia y bajo costo[21].

Este óxido puede tener diferentes estructuras cristalinas de carácter ferromagnético, como lo es la magemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) o antiferromagnético como la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). La magemita ha sido utilizada especialmente para almacenamiento de información, es una estructura metaestable que se transforma en hematita a altas temperaturas.[21]En cuanto a la hematita,

diversos estudios de su transporte eléctrico revelan que en estado puro es un material aislante, que puede transformarse en un semiconductor tipo n por medio de introducción de dopantes como  $Ti^{+4}$  o  $Sn^{4+}$  en su estructura.[22]

En cuanto a sus propiedades ópticas, el óxido de hierro en bulto suele presentar una alta absorción inicial a 2.45 eV oscureciendo parte del espectro visible, lo cual imposibilita el análisis de la región de energía por arriba de ese valor. Quedando solo la posibilidad de análisis a regiones débiles con energías cercanas a los 1.85 eV. [20]

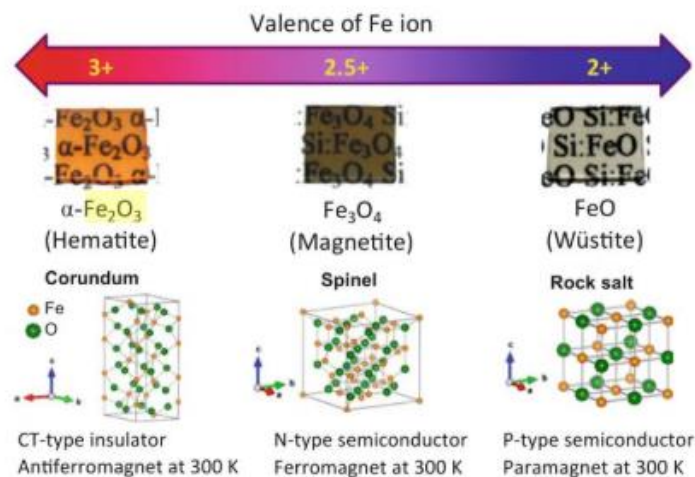
Para su morfología se ha demostrado que el crecimiento de su forma cristalina es proporcional al espesor de película, presentándose así cristales pequeños en capas delgadas.[21]

Algunos estudios de propiedades eléctricas en hematita natural monocristalina han determinado la presencia de anisotropía en la resistividad y magnetorresistencia. Se cree que esto puede ser debido a un ferromagnetismo débil asociado con un antiferromagnetismo imperfecto, debido a la superposición de átomos en su estructura. El efecto Hall también tiene un comportamiento anisotrópico, se ha visto que se produce saturación completa de voltajes de Hall cuando se somete a campos magnéticos altos, de forma que un valor normal de efecto Hall no puede ser detectado. Finalmente, su conductividad se ha reportado como óhmica.[22]

Es posible fabricar películas de  $Fe_2O_3$  por diversos métodos, como lo son la deposición química de vapor (CVD)[23], electrodeposición, spray pirolisis, absorciones sucesivas y reacciones de capa iónica (SILAR)[24] y deposición por láser pulsado (PLD) [25]. Siendo esta última capaz de producir películas lisas de buena calidad con crecimiento epitaxial.

Algunas particularidades de este método de síntesis deben de tomarse en cuenta. Existen casos donde al utilizar un objetivo de  $\alpha-Fe_2O_3$  al 99.9% se produce una película con una fase mixta de  $\alpha-Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$  (espinela), lo cual sugiere que ocurre una reducción parcial del  $\alpha-Fe_2O_3$  durante el depósito, que se puede corregir con tratamiento térmico a altas temperaturas.[26]





**Figura 3.** Tipos de óxidos de hierro para los diferentes estados de valencia de los iones Fe y sus estructuras cristalinas.

### **Películas delgadas de Sulfuro de Cobre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ )**

El sulfuro de cobre es un material no tóxico, de bajo costo muy estudiado en los últimos años, por su posible aplicación para la fabricación de celdas solares, debido a su posible uso como capa absorbadora y su configuración tipo P, además de sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas. [27] Existen en la literatura múltiples estudios de deposición de películas delgadas de  $\text{Cu}_x\text{S}$  por diferentes técnicas, como lo son la deposición por plasma atomizado[28], deposición por láser pulsado[27], e incluso por deposición por baño químico[29], por mencionar algunos.

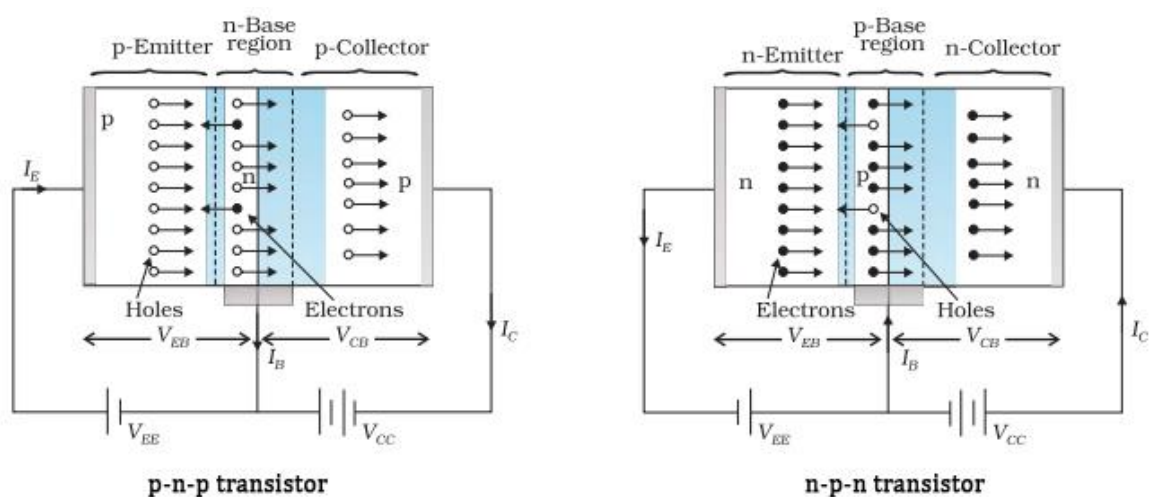
El sulfuro de cobre en sus formas  $\text{Cu}_x\text{S}$  con  $x=1.8-2$ , presenta conducción tipo P que se atribuye a los huecos generados por niveles aceptores de vacancias del cobre, presenta una conductividad que decrece del  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  al  $\text{Cu}_2\text{S}$ , y como película delgada su band gap ha sido reportado de 1.2 a 2.53 eV. [28] La variación de  $x$  en su composición, puede generar diferentes fases cristalinas dependiendo de la temperatura de síntesis, lo cual produce variaciones importantes en las propiedades de las películas. Algunas de estas fases conocidas a temperatura ambiente son: covelita ( $\text{CuS}$ ), anilita ( $\text{Cu}_{1.7}\text{S}$ ), diagenita( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ) djurleita ( $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ) y calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). [27]

Enfocándonos específicamente en el crecimiento por deposición por láser pulsado (PLD), se ha encontrado que utilizando un objetivo de Covelita (CuS) 99.9% es posible obtener películas con diferentes fases como lo son el Cu<sub>2</sub>S hexagonal y Cu<sub>2</sub>S monoclinico (calcocita). Esto debido a factores como la densidad de energía del láser.[27]

La temperatura también es un factor que puede modificar la síntesis, especialmente en cuanto a CuS se trata. Estudios realizados para el calentamiento de covelita con un tamaño de partícula de 45-90 μm revelan su descomposición a diagenita (Cu<sub>1.8</sub>S) a temperaturas cercanas a los 400°C. [30] Otros autores revelan que el tamaño cristalino de las películas producidas por síntesis física es proporcional a la temperatura utilizada. Así a mayor temperatura, se espera un mayor tamaño en los cristales formados. [28]

### Aplicación de películas delgadas en transistores

Los transistores son dispositivos que funcionan como amplificadores de señales, compuertas electrónicas o switch. Su forma básica se conoce como bimodal o de unión y se compone de materiales semiconductores en arreglos tipo n-p-n o p-n-p, como se muestra en las figuras. Existen dos entradas de voltaje en cada lado del sistema, una que crea un circuito con la base y el emisor y otra del emisor al colector.

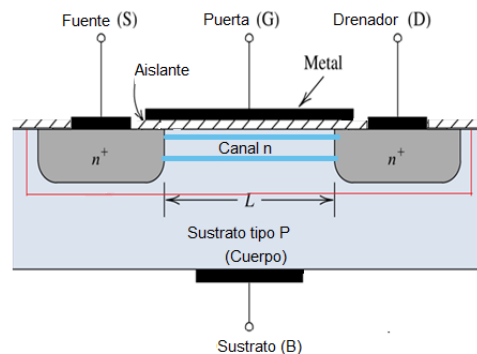


**Figura 4.** Esquema del funcionamiento de un transistor p-n-p y otro tipo n-p-n

En el transistor tipo p-n-p, al conectar la fuente de voltaje en el emisor, la primera barrera de la primera unión p-n se rompe cerrando el circuito de bajo voltaje y al mismo tiempo abriendo el circuito de alto voltaje, rompiendo la segunda unión n-p y produciendo un flujo de electrones en dirección al emisor, de modo que los huecos se mueven libremente a la derecha. El semiconductor tipo n actúa como compuerta del emisor al colector, aumentando una pequeña corriente de base a una grande de colector. Por otro lado, en el transistor n-p-n, el flujo de electrones ocurre del emisor en dirección al colector. [13]

### ***Transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET)***

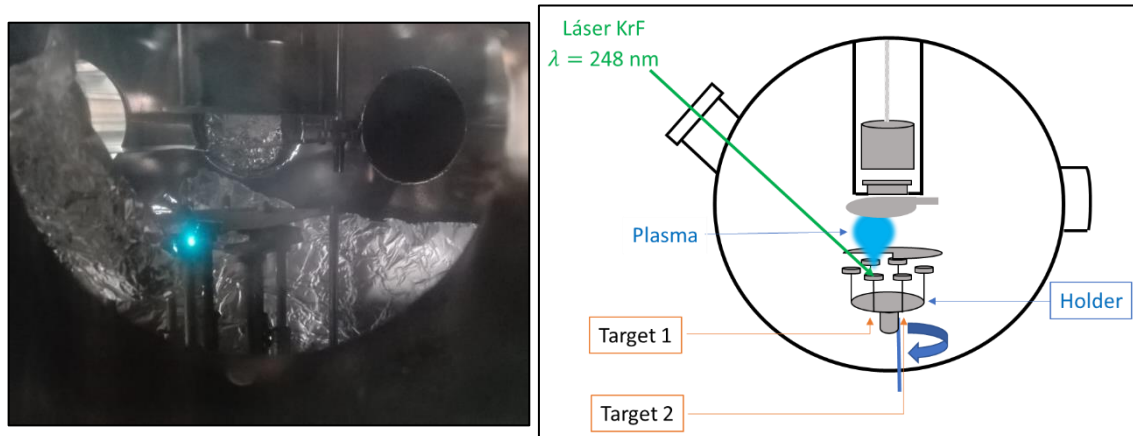
Los transistores de película delgada tipo MOSFET consisten en un sustrato semiconductor tipo p, que contiene dos regiones con dopaje tipo n, que se encuentran separadas una de otra y sobre las cuales se deposita un material que actúa como aislante, además de una capa metálica que conforma los contactos, la cual atraviesa el material aislante hacia el material tipo n, como se muestra en la figura. Los puntos S, G, D y B corresponden a la fuente, la compuerta, el drenador y el sustrato, respectivamente. Cuando un voltaje positivo se aplica a la compuerta, ésta genera un campo eléctrico que repele los huecos del sustrato p en la región intermedia del semiconductor tipo n. Si se aplica un voltaje en la fuente y el drenador se produce un flujo de corriente y los electrones son atraídos de una zona de semiconductor tipo n a la otra, creado un canal n. El voltaje aplicado en la compuerta G regula entonces el flujo de electrones en el canal n, un mayor voltaje incrementará la corriente.[13]



**Figura 5.** Diagrama de la configuración usualmente utilizada para transistores MOSFET (Sarkar, Sabuj & Adhikary, Md. (2019))

## Técnica de síntesis

En la técnica PLD por sus siglas en inglés (Pulsed Laser Deposition), un rayo láser de alta potencia en forma de pulsos se enfoca dentro de una cámara de vacío para golpear un objetivo del material que se va a depositar. Este material se vaporiza desde el objetivo formando una columna de plasma, la cual choca con la superficie del sustrato donde se desea hacer el depósito, formando una película delgada. [31]



**Figura 6.** a) Fotografía del interior de la cámara de vacío del equipo, se puede apreciar la pluma de material generado por el láser sobre la pastilla de material objetivo. b) Diagrama de los componentes interiores de la cámara de vacío del equipo.

Para el uso adecuado de la técnica de PLD secuencial se requiere del diseño adecuado del programa de depósito, introduciendo la cantidad necesaria de pulsos por ciclo de depósito y la cantidad de ciclos a utilizar por muestra.

Usualmente, utilizar una presión de fondo puede servir para dos propósitos. El primero es servir como componente de reacción, para crear una transformación de fase, por ejemplo, al inyectar oxígeno en la creación de óxidos. Otra de sus funciones es reducir la energía cinética de las partículas generadas, un gas de fondo puede moderar la pluma a energías menores a 1eV.

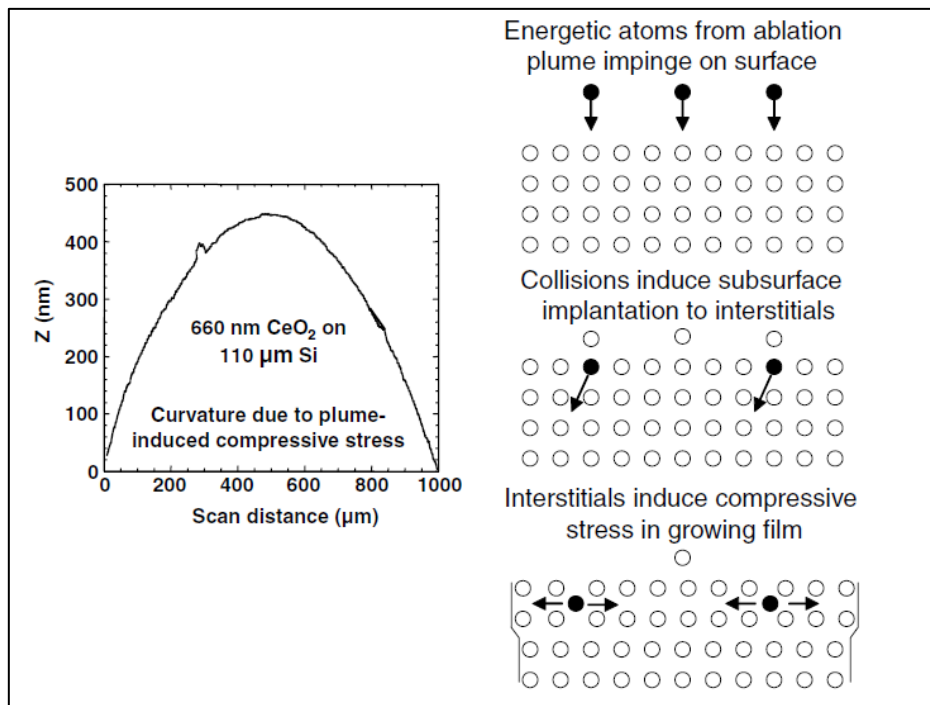
Una deposición secuencial consiste en el uso de dos objetivos de diferentes materiales en ciclos repetitivos, creando nano capas de cada material, intercaladas, en la superficie del sustrato, con el objetivo de obtener una mezcla sólida. [32]

Los objetivos utilizados tienen una gran influencia en las propiedades de crecimiento de las películas, en cuanto a densidad de partículas generadas, crecimiento epitaxial, formación de fases y velocidad de deposición. La fase del objetivo no necesariamente es la misma de la película formada, lo único que forzosamente debe conservarse es la estequiometría de los cationes.

Otro factor importante es el láser utilizado para la ablación del objetivo. Además de tener una longitud de onda adecuada, el pulso del láser debe de ser de corta duración, con una alta densidad de energía y tener la capacidad de ser altamente absorbido por el material del objetivo, ya que de esto dependerá el tamaño de la pluma, es decir, la cantidad de masa expedida para realizar el depósito.

La cantidad de masa depositada también puede verse afectada por la separación entre el objetivo y el sustrato, la presión de fondo del material, el tamaño de huella del láser y su densidad de energía.

La energía cinética adquirida por las especies generadas por PLD puede variar de 10-1000 eV, estas energías pueden crear estrés interno en las películas, generando defectos al momento del depósito, como se muestra en la figura.[33]



**Figura 7.** Esquema del estrés inducido por la pluma de material en películas depositadas por PLD.(P. Norton, 2007).

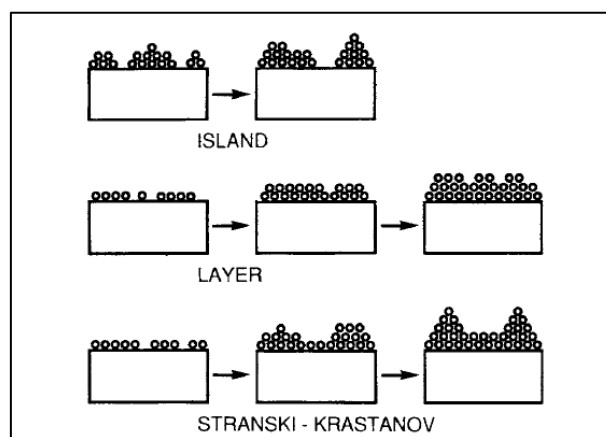
## Mecanismo de depósito

La formación de películas delgadas, en general, por métodos físicos se produce por el proceso de nucleación y crecimiento. Un número de átomos expedidos ya sea en forma de plasma o vapor, condensa y establece una residencia permanente en el sustrato. En el estado de nucleación aparecen múltiples etapas.

Primeramente, se crea una distribución uniforme de pequeños y altamente móviles clusters, o islas. En esta etapa el núcleo primario incorpora átomos que chocan y clusters de tamaño intermedio para aumentar su tamaño, así la densidad de la isla aumenta.

Seguidamente, las islas se mezclan por el fenómeno de coalescencia que es parecido al que se presenta en películas por síntesis en fase líquida. Esta se favorece a altas temperaturas de reacción, y la redistribución disminuye la densidad del material y abarcando zonas del sustrato donde mayor nucleación pueda producirse. Las orientaciones cristalográficas se preservan en las islas e interfaces, incluso después de coludir con partículas desorientadas inicialmente.

La coalescencia continua, hasta que se genera una malla o cadena de material con canales en medio sin llenar. Como ejemplo de este proceso en la figura, se pueden observar las fases intermedias del depósito.



**Figura 8.** Modelos básicos de crecimiento de películas por deposición física.

Con mayor deposición los espacios se llenan y contraen dejando vacíos aislados detrás y finalmente, esos espacios se llenan completamente y se crea una película continua. Todo este proceso ocurre en el estado primario de depósito usualmente durante los primeros nm de grosor de la película.[34]

Estudios más detallados distinguen tres modos básicos de crecimiento:

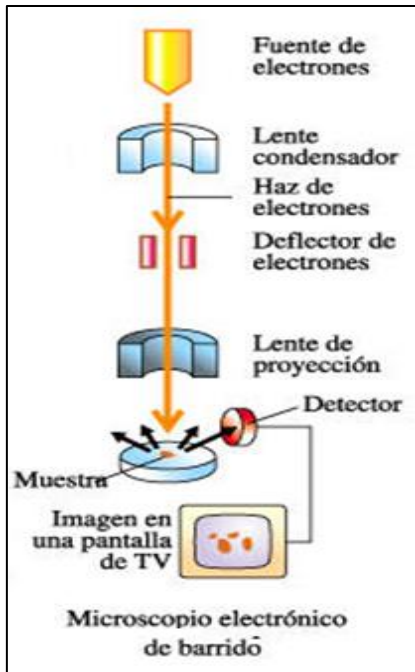
- a) Crecimiento en forma de Islas, en el cual los clusters estables más pequeños forman un “núcleo” en la superficie y crecen en tres dimensiones para formar islas. Este comportamiento ocurre cuando los átomos tienen mayor afinidad entre sí que con el sustrato.
- b) Crecimiento por capas. En éste los clusters que forman los núcleos se depositan de manera ordenada en la superficie con espacios entre sí, debido a que tienen una mayor afinidad con el sustrato, de forma que crean una lámina, y de existir capas subsecuentes, estas ocuparan los huecos, siendo cada vez más irregulares.
- c) Crecimiento Stranski-Krastov. Es una mezcla de los dos mecanismos descritos anteriormente. Una vez que se produce la formación de la película inicial, las siguientes capas tienen un crecimiento más irregular y comienzan a formarse islas de material. (Figura 8)

### **Técnicas de caracterización**

En el campo de las películas delgadas son de interés ciertas propiedades estructurales como lo son las dimensiones, uniformidad, cobertura, topografía, microestructura, tamaño y forma de grano, regiones interfaciales, interacciones con el sustrato, propiedades cristalográficas, y propiedades relacionadas a su aplicación como pueden ser ópticas o eléctricas.[35]

En el presente trabajo se determinaron las propiedades, morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas de las muestras obtenidas, a continuación, se presenta una breve descripción del fundamento detrás de estas técnicas.

### **Microscopia electrónica de barrido (SEM) y mapeo elemental**



**Figura 9.** Diagrama del funcionamiento de un equipo de Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia de superficie es la más utilizada para evaluar la calidad de las películas. Con el propósito de determinar el grosor de la capa metálica y evaluar la unión metal-semiconductor se utilizará microscopia electrónica de superficie.

Un microscopio electrónico de barrido, o SEM por sus siglas en inglés, es un instrumento utilizado para la obtención de imágenes topográficas e información de composición de especímenes conductores. Se basa en el uso de un haz de electrones que es dirigido por medio

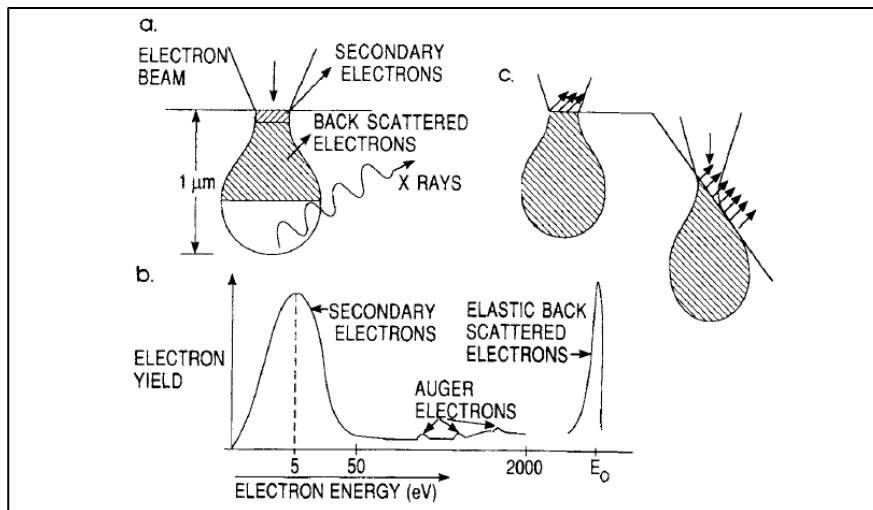
de un campo magnético para incidir en una muestra. El haz realiza un barrido de la superficie de la muestra y un sensor registra el cambio de trayectoria de los electrones después del contacto, para después convertir la señal a una escala de grises que se transmite en la pantalla del equipo.[12]

Dentro de la muestra el choque de los electrones con los átomos del material puede ser elástico o inelástico, lo cual produce electrones que son desviados con alta energía y electrones con baja energía, respectivamente. Ciertos electrones pueden deslocalizar electrones de las orbitas atómicas, produciendo la generación de rayos x, detectar estos rayos permite obtener información acerca de los materiales presentes en la muestra ya que cada elemento tiene asociado un espectro característico de rayos x [12]. Algunos equipos cuentan con detectores especiales acoplados que permiten la generación de un espectro



de intensidad de las señales elementales. En su forma más especializada permiten la generación de imágenes, a partir de zonas de la muestra, que especifican la composición local, lo que se conoce como mapeo elemental. El volumen de interacción puede alcanzar varias micras según el elemento por lo que puede obtenerse señal de zonas muy profundas de la muestra o incluso del portamuestras.

Adicionalmente, la microscopia electrónica de barrido puede ser utilizada para evaluar cuantitativamente propiedades de superficie como rugosidad, uniformidad y tamaño de grano o grosor de película al tomar imágenes de cortes transversales de la muestra a analizar.[35]

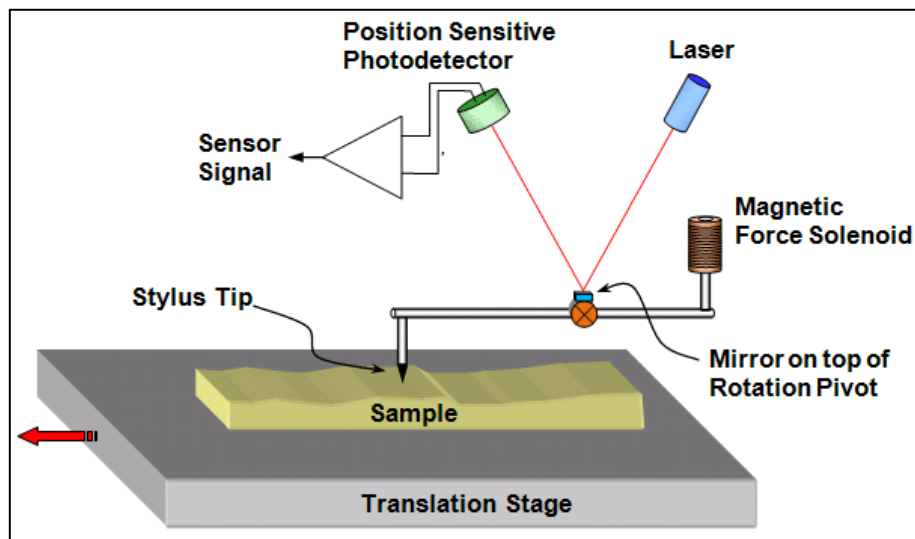


**Figura 10.** a) Señales de electrón y fotón emitidas por el volumen de interacción que se produce durante el choque de haz de electrones en la superficie de la muestra. b) Ejemplo de espectro de energía de los electrones emitidos de la superficie del material. c) Efecto de la topografía de la superficie en la emisión de electrones. (Ohring, 2002).

### **Perfilometría**

Las propiedades de las películas delgadas usualmente dependen de su grosor. Si bien existen muchas aplicaciones en donde medir esta propiedad no es tan crítica, por ejemplo, recubrimientos metalúrgicos y protectores; en aplicaciones para la microelectrónica se requiere de precisión y reproducibilidad en su metrología, especialmente aquellos formados por capas múltiples. [36] Uno de los métodos más extendidos para la medición de esta propiedad es por medio

de un perfilómetro, Su principio de operación consiste en una aguja que recorre la superficie, y sus desplazamientos de altura son grabados por medio de un transductor, creando un perfil de la superficie.[37] Para esto es necesaria la formación previa de un escalón o desnivel entre el sustrato y la película; este puede crearse, ya sea utilizando mascarar durante el depósito o creando un corte sobre la superficie de la película. [36]



**Figura 11.** Elementos básicos de un perfilómetro de punta. (ASML, 2010. Recuperado de: <https://australiasurfacemetrologylab.org/new-page>)

## ***Difracción de rayos x (XRD)***

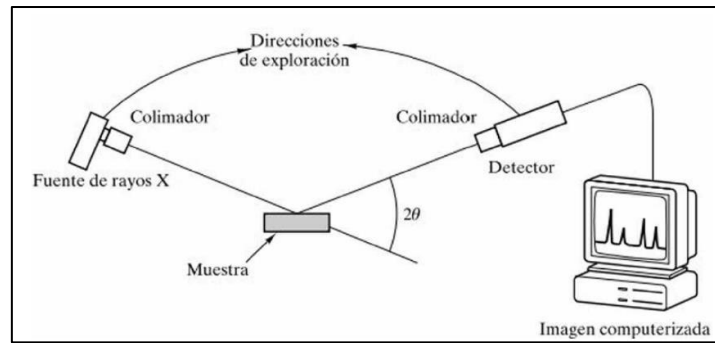
La difracción de rayos x se utiliza para analizar la estructura de los materiales. Esto se logra aprovechando un principio conocido como ley de Bragg. Cuando un haz de rayos x de una longitud de onda del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas del material, se dispersa en todas direcciones, esto pasa con cada átomo y los rayos dispersados que no se encuentran en fase se anulan y aquellos que coinciden en planos cristalográficos son refractados en la misma dirección. En pocas palabras se cumple la siguiente condición:[14]

$$2d_{hkl}\text{Sen } \theta = n\lambda$$

La cual nos dice que para que se dé la refracción la diferencia de camino recorrido entre los rayos debe ser igual a un número entero de longitudes de onda.

Los difractómetros aprovechan esta ley para detectar rayos refractados, cuando se inciden rayos x a diferentes ángulos, a partir de estos datos se pueden determinar la existencia de planos cristalográficos y sus distancias interplanares dentro de la muestra.[14]

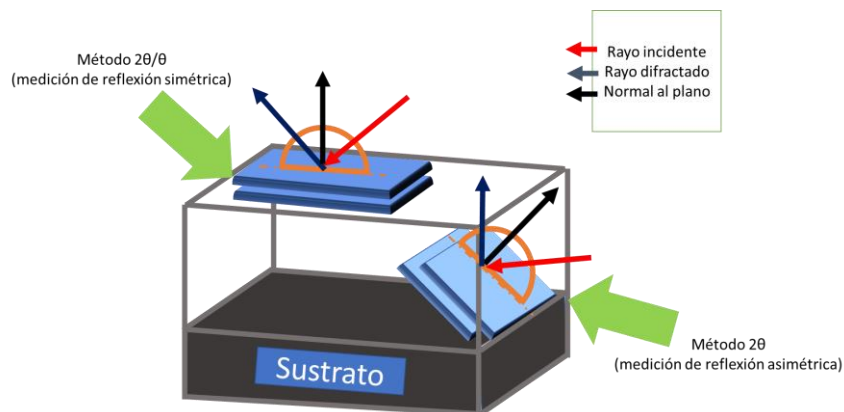
Las señales se registran en un gráfico llamado espectro de difracción, donde se grafica la intensidad del haz detectado vs el ángulo  $2\theta$ , Las señales pueden observarse como una serie de "picos", seleccionando la posición (ángulo  $2\theta$ ) de estos podemos calcular los índices (h k l) de los planos. Este dato es necesario para, suponer estructuras y posibles distancias Interplanares. Actualmente existen también softwares de base de datos de espectros de materiales conocidos que pueden ayudar a establecer una rápida identificación de tipo de material, estructura cristalina y parámetros de red.



**Figura 12.** Diagrama de funcionamiento básico de un difractómetro de rayos X. (Balvati, G., 2016. Curso de DRX. Recuperado de: <http://www.dicis.uqto.mx/profesores/balvatin/documentos/>).

Además de muestras en forma de polvos, la técnica también se puede usar para determinar si los granos de un material tienen una orientación preferencial, en materiales volumétricos y en películas delgadas.

El equipo generalmente se compone de cuatro ejes; un eje  $\omega$  o  $\theta$  es el encargado de la rotación de la muestra, el eje  $\psi$  encargado del desplazamiento en el plano o superficial, el eje  $\chi$  para la inclinación y el  $2\theta$  del detector. En el caso de difracción de polvos convencional se utiliza el método  $2\theta / \theta$ , en el cual el eje  $\omega$  o  $\theta$ , se mueve simultáneamente con el eje  $2\theta$  de manera que su ángulo de rotación siempre sea la mitad del ángulo  $2\theta$ . Esto produce una lectura de los planos paralelos al sustrato, ya que el ángulo de incidencia resulta igual al de difracción. Su uso en películas delgadas, especialmente en aquellas que presentan una orientación preferencial por crecimiento epitaxial, a veces no es suficiente, Por lo cual se vuelve necesario medir planos que se encuentran inclinados respecto a la superficie de la muestra.[38]



**Figura 13.** Diagrama del tipo de geometrías observadas por ambas técnicas.

Generalmente, si se desean analizar películas delgadas, se utiliza el método de  $2\theta$  con  $\omega$  fijo. Donde se mantiene fijo en un ángulo  $\omega$  y el ángulo del brazo del detector  $2\theta$ , se mueve de manera independiente. Esto genera una refracción asimétrica. Existen muchas más técnicas que pueden utilizarse para el análisis de difracción de rayos X, sin embargo, para los fines de este trabajo se utilizarán las dos mencionadas.

### ***Espectroscopia de fotoelectrón emitido por rayos X (XPS)***

La espectroscopia XPS, es una técnica útil para la identificación de átomos y compuestos cercanos a la superficie de la muestra, así como para la determinación de su distribución de átomos en profundidad y los tipos de enlace que forman entre sí.[36]

En esta técnica, se bombardea la superficie de la muestra con un flujo de fotones, con suficiente energía para poder excitar a todos los elementos químicos contenidos en la muestra. Para esto se crean fotones a partir de una fuente, se utilizan con frecuencia líneas de rayos X MgK $\alpha$  (1253.6 eV) y AlK $\alpha$  (1486.6 eV). Por medio del efecto fotoeléctrico, los fotones generados interactúan con los átomos de la superficie de la muestra, provocando la emisión de electrones de la muestra.[39][40] Estos electrones expulsados tienen una energía cinética dada por:

$$E_c = h\nu - E_b - \Phi$$

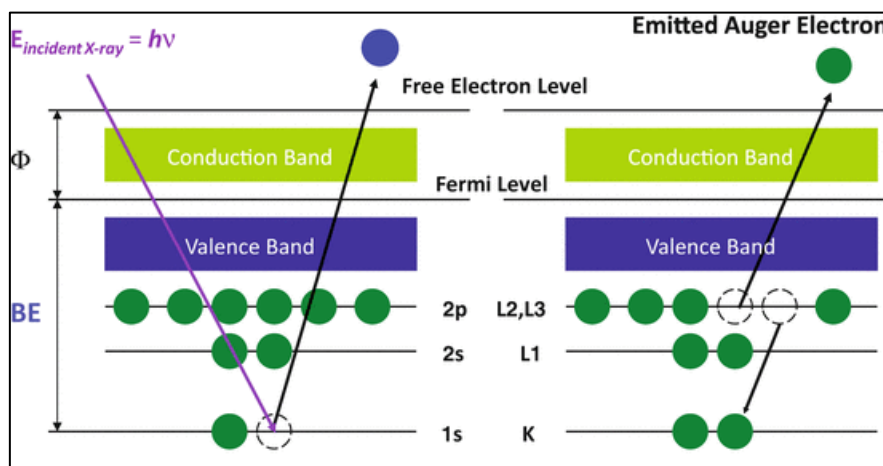
$h\nu$  es la energía del fotón.  $E_b$  es la energía de enlace del orbital atómico donde son originados los electrones, y  $\Phi$ , es la función trabajo (cuyo valor preciso depende de la muestra y del espectrómetro). En otras palabras, la energía de enlace es y la función trabajo de la superficie uniforme de un metal se define como la diferencia de energía potencial de un electrón entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi.

Los electrones expulsados de la muestra se detectan y se cuentan de acuerdo con su energía cinética. El equipo puede funcionar como ventana, contando solo los electrones con energías dentro de un rango especificado. La información se

almacena en forma de un espectro de intensidad o número de electrones, contra energía cinética. [40]

Puede también generarse recombinaciones electrónicas en el proceso de emisión. Al eliminarse un electrón A de una capa interna deja una vacancia en la cual puede “caer” un electrón B de un orbital superior, y cuando esto ocurre, a su vez se produce que salga otro electrón C de la órbita originaria de B.

A este tipo de electrones liberados por saltos electrónicos se les conoce como electrones Auger.



**Figura 14.** Diagrama de generación de Electrones Auger. Haasch R.T. (2014)

Cada transición electrónica tiene su propia probabilidad de ocurrir conocida como “factor de sensibilidad”, existen numerosas bases de datos que compilan estos para cada elemento. Utilizando la energía de enlace y la intensidad de los picos de los electrones generados se pueden identificar cada uno de los elementos contenidos, así como obtener una concentración relativa de ellos. La forma y energía de los picos nos da información acerca del tipo de enlace entre los átomos.

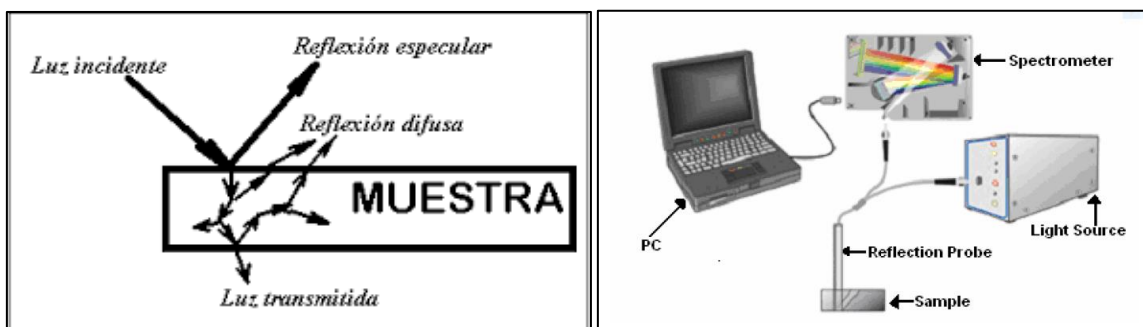
El análisis de datos debe ser muy cuidadoso, por lo cual existen para esta técnica software especializado para el análisis de los espectros generados. Estos programas ofrecen ajustes de ruido de fondo, cálculo de áreas de señales para

obtener aproximaciones de composición porcentual, deconvolución de señales, entre otras opciones.

### ***Espectrometría UV-vis de fibra Óptica (UV-VIS-NIR)***

La técnica de determinación de reflectancia es muy útil para la medición de propiedades de superficies especulares y recubrimientos.

Se basa en un principio simple de óptica. Al incidir radiación electromagnética sobre una muestra la reflexión de la radiación puede ser de dos tipos: especular y difusa. Algunas superficies pueden tener mayor reflexión difusa que otros dependiendo del tipo de muestra.



**Figura 15.** a) Diferencia entre reflexión especular y reflexión difusa dentro de una muestra. B) Configuración típica para el uso de un espectrómetro de fibra óptica. (Ocean Optics Inc.,2006)

Generalmente los equipos toman medidas de reflectancia que contienen ambos tipos de reflexión donde la energía total reflejada equivale a la suma de la reflexión especular y difusa. Es una técnica no destructiva y no requiere de una preparación previa de la muestra en estudio.[41]

Un arreglo para medición de reflectancia típico consiste en una fuente de luz conectada a una sonda de reflexión de fibra óptica, esta transporta luz de la fuente a la muestra, la cual se encuentra sobre una base que puede tener un arreglo de 90 o 45 grados respecto a la muestra. En la misma línea de fibra óptica se transporta la luz de la muestra al espectrómetro que se encuentra conectado al equipo de cómputo vía USB.[41][42] La fuente de luz puede producir luz de diferentes rangos de longitud de onda, visible (VIS;400-700 nm), Infrarojo cercano (NIR; 700-2500 nm), Infrarojo medio (MIR; 2500-25000 nm)

### **Teoría de Kubelka-Munk**

La teoría de Kubelka-Munk es un método usado principalmente para la determinación de propiedades ópticas en materiales no homogéneos que presentan dispersión de luz y/o partículas absorbentes en la superficie. Se ha demostrado su utilidad para determinación de propiedades de pinturas, papel, recubrimientos, entre otros.

Para lograr esto el modelo se asume la formación de reflectancia difusa en la superficie del material, la cual relaciona con el grosor de película e introduce dos coeficientes uno de dispersión (S), el cual describe la dispersión neta del flujo de luz entre los movimientos normales y retrodispersados en el interior de la muestra; y el coeficiente de absorción (K), el cual determina la atenuación de esos flujos reflexivos.

Cuando una película opaca se somete a iluminación isotrópica difusa. Se asume que el campo de radiación dentro de la muestra se divide en dos flujos isotrópicos difusos, propagándose en direcciones diferentes. Las intensidades de los flujos en dirección normal ( $I_d$ ) y retrodispersada ( $J_d$ )

$$-dI = -(K + S) I dx + J S dx$$

$$dJ = -(K + S) J dx + I S dx$$

Donde K es el coeficiente de absorción y S el coeficiente de dispersión de la muestra. Introduciendo la reflectancia de la muestra  $R = \frac{J}{I}$

Desarrollando se encuentra que:

$$\frac{dR}{\left[ R^2 - 2R \left( \frac{K}{S} + 1 \right) + 1 \right]} = S dx$$

Integrando para las condiciones límite :( $x=0$ ,  $R=R_0$ ) a ( $x=L$ ,  $R=R_\infty$ )

$$\int_{R_0}^{R_\infty} \frac{dR}{(R - a)^2 - b^2} = SL$$



Donde  $a = 1 + K/S$  and  $b = (a^2 - 1)^{0.5}$

Finalmente se obtiene

$$R_{\infty} = \frac{[1 - R_0[a - b\text{Coth}(bSL)]]}{[a - R_0 + b\text{Coth}(bSL)]}$$

Entonces  $R_{\infty}$  es la Reflectancia de la capa sobre un fondo de reflectancia  $R_0$ . Suponiendo un fondo negro y un espesor  $L$  muy grande, se puede hacer que  $\text{Coth}(bSL) \rightarrow 1$ .

Entonces la expresión se reduce a

$$R_{\infty} = \frac{1}{(a + b)} = \frac{S}{K + S\sqrt{K(K + 2S)}}$$

Finalmente:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty})$$

Aquí  $F(R_{\infty})$  se conoce como la reemisión o la función de Kubelka–Munk (K–M). Si  $K$  y  $S$  son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente, como se había mencionado antes y si suponemos que la dispersión permanece constante, Podemos decir que la función de Kubelka Munk es proporcional al coeficiente de absorción ( $\alpha$ )

$$[F(R) \propto \alpha]$$

Y como es proporcional se puede suponer que:

$$[F(R) * hv]^{1/2} \propto [hv - E_g]$$

Con lo cual se pueden utilizar el método de Tauc graficando  $[F(R) * hv]^{1/2}$  vs.  $hv$  para encontrar el  $E_g$ . [43]

### **Prueba de cuatro puntas (4PP)**

La prueba de cuatro puntas se utiliza para medir la resistencia de capas poco profundas o películas delgadas, así como la resistividad de sustratos limpios. Una corriente se inyecta en la muestra a través de las puntas externas de la línea y se mide el voltaje por medio de las puntas internas.

Las puntas con un espaciamiento regular son colocadas en un material plano infinito, la resistividad del material está dada por la siguiente ecuación:

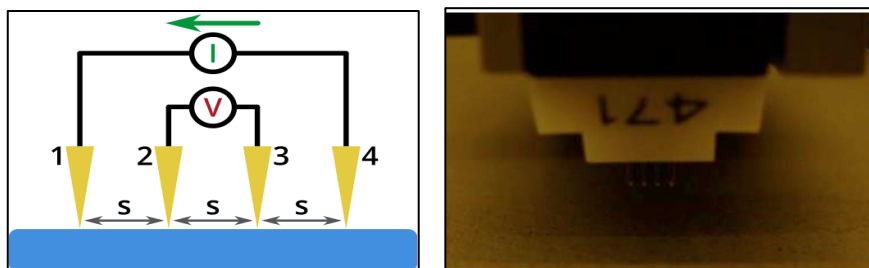
$$\rho(\mu\text{Ohm} - \text{cm}) = \frac{2\pi sV}{I}$$

para cuando el grosor (t) es mucho mayor que la separación y por:

$$\rho(\mu\text{Ohm} - \text{cm}) = \frac{(\pi t / \ln 2)V}{I}$$

Para cuando la separación (s) es mucho mayor que el grosor (t)

Estas aproximaciones tienen algunas limitantes. Primeramente, las puntas deben de ser capaces de producir un contacto óhmico con el material. Por lo cual existen algunos materiales que no pueden someterse a este tipo de prueba. Además, materiales con muy baja resistividad, por ejemplo: el oro o la plata, necesitan la aplicación de una corriente máxima para lograr una lectura. Por lo que se recomienda utilizar solo películas muy delgadas para cualquier determinación. A su vez el uso de materiales con una alta resistividad de capa requiere de mediciones con muy bajas corrientes de prueba. Finalmente, mediciones de materiales compuestos pueden presentar corriente de fuga o impedir el contacto óhmico.[44]



**Figura 16.** a) Diagrama de configuración de las puntas y como se realiza la medición de voltaje y flujo de corriente en el equipo. b) Fotografía de las puntas del equipo.

## **Efecto Hall**

Cuando se aplica un campo magnético de manera perpendicular a un flujo de corriente dentro de un material de forma rectangular, se genera una fuerza la cual mueve a los electrones y huecos en la dirección de la fuerza provocando la generación de un campo de cargas. Esto provoca un voltaje a través de la muestra que es perpendicular al flujo de corriente.

Se puede relacionar el cambio en este voltaje al tipo de semiconductor y la densidad de dopaje. También a partir de esta densidad y la resistividad se puede determinar la movilidad de portadores.

Cuando fluye la corriente  $I$  dentro de un semiconductor (figura a) y se aplica un campo magnético ( $B_z$ ) perpendicular al flujo, los huecos cargados positivamente son atraídos y enviados hacia la izquierda por una fuerza llamada fuerza de Lorentz. Esto provoca la generación de un campo eléctrico que apunta hacia la derecha. Este campo se manifiesta como una diferencia de potencial o voltaje ( $V_H$ ) [12]

Este voltaje es proporcional al campo magnético de la forma:

$$V_H = vBw$$

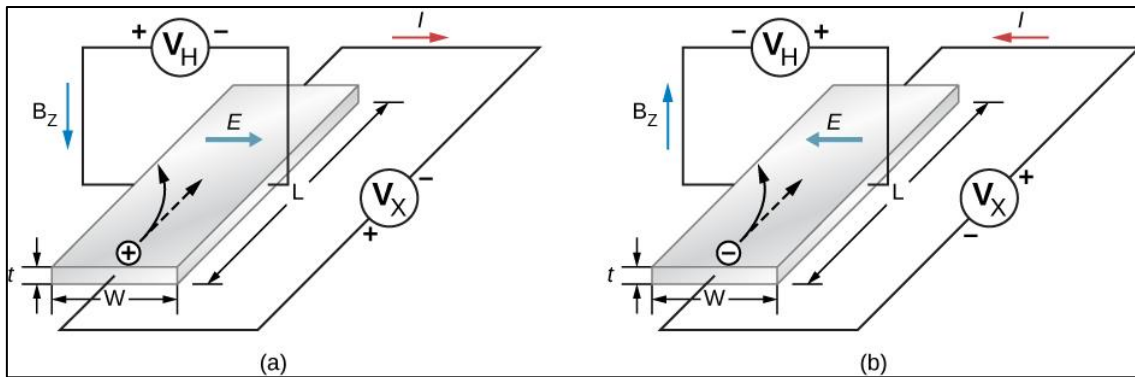
Donde:

$V_H$ = Es el voltaje de hall

$v$ = velocidad de arrastre de los huecos, o velocidad promedio de partícula que se mueve en forma parcialmente aleatoria

$B$ = Fuerza del campo magnético

$w$ = el ancho del área de estudio.



**Figura 17.** Diagrama del efecto Hall. (a) Los huecos cargados positivamente son atraídos hacia la izquierda. Se genera un campo eléctrico a la derecha. (b) Los electrones cargados negativamente son atraídos hacia la izquierda y se genera un campo eléctrico a la izquierda.

Basándose en la misma teoría, se puede encontrar información adicional. La densidad de corriente electrónica corresponde a la cantidad de corriente por unidad de área transversal del semiconductor. Y es equivalente a la siguiente relación:

$$j = nqv$$

Donde:

$j$ = densidad de corriente

$q$  = magnitud de la carga (hueco o electrón)

$n$ = número de portadores de carga por unidad de volumen

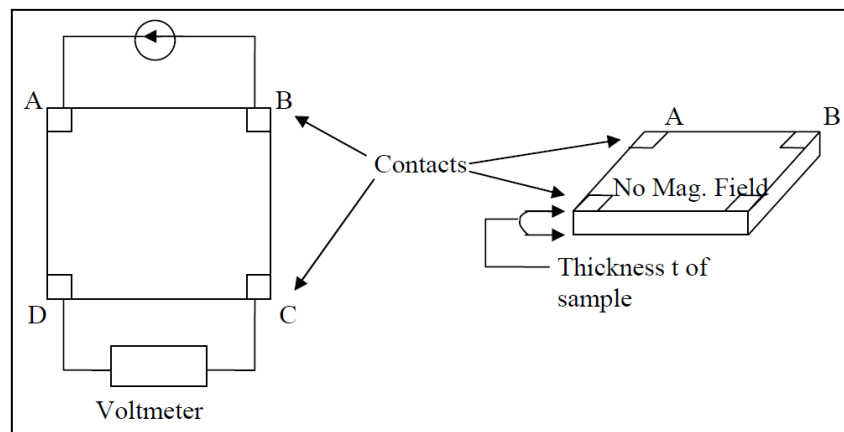
$v$ = velocidad de arrastre

Es fácil determinar la densidad de corriente dividiendo la corriente total entre el área transversal. Y la velocidad de arrastre se determina utilizando la definición de  $V_H$ . De forma que con ambas ecuaciones podemos encontrar cual es el número de portadores por volumen. Cabe destacar que este desarrollo es para el sistema (a) de la figura. Pero aplica también para casos con portadores mayoritarios tipo n (figura (b)) tomando en cuenta las direcciones diferentes.

Finalmente, la determinación del tipo de semiconductor dependerá del número de portadores mayoritarios presentes en la muestra.[15][12]

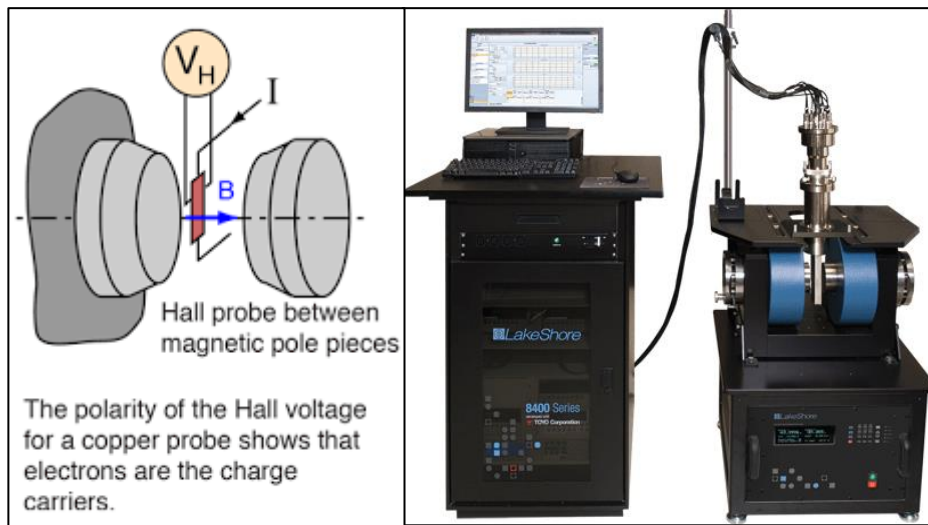
Los equipos de efecto Hall se basan en los principios anteriores, pero utilizando modelos matemáticos más precisos para determinar la concentración de portadores y cuando están acoplados a medidas de resistividad, la movilidad de los materiales.

Las medidas de resistividad acopladas suelen ser registradas por medio de la técnica de Van der Pauw, la cual se realiza de manera similar a la prueba de cuatro puntas, pero en ésta la muestra puede ser de forma arbitraria y los contactos se pueden tomar en cualquier punto del contorno. La única restricción es que ha de ser delgada. La figura muestra un esquema del montaje correspondiente.[45]



**Figura 18.** Configuración utilizada para la prueba de determinación de resistividad de Van Der Paw.

Los equipos de medición de Hall effect varían en tamaño y potencia. Su estructura se encuentra conformada básicamente por dos electroimanes encargados de generar el campo magnético en un reducido espacio donde se inserta una lanza cargada con la muestra la cual induce corriente a través de ella por medio de un juego de contactos y acoplada a detector de variaciones de voltaje.



**Figura 19.** a) Principio de medición de Hall, la muestra se coloca entre dos imanes y se hace incidir una corriente eléctrica. b) Equipo Lakeshore para determinación de efecto Hall.

### *CAPITULO III*

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### MATERIALES

Para el depósito de las películas se utilizaron los siguientes materiales.

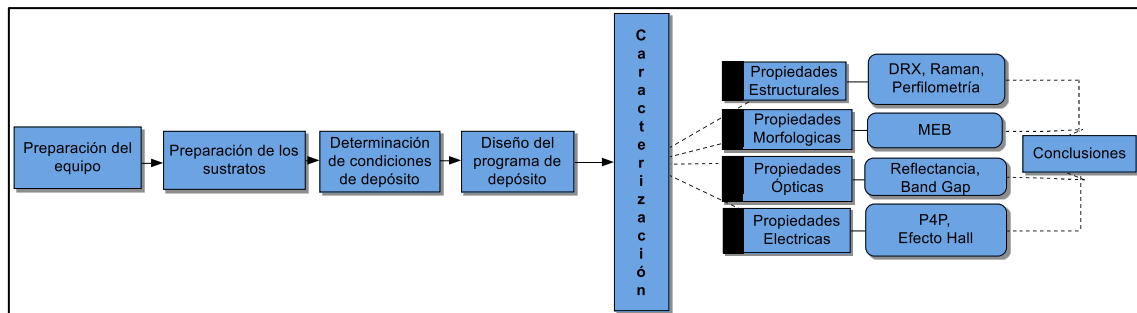
Prime Si+SiO<sub>2</sub> Wafer

Target 08-9025-D2 Testbourne Ltd. De Sulfuro de cobre CuS (99.9%)

Target 08-9019-D4 Testbourne Ltd. De Oxido de hierro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%)

### METODOLOGIA

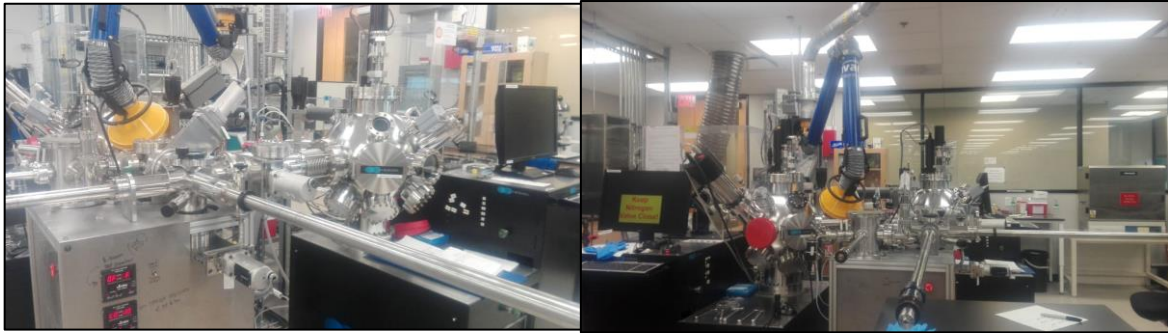
El procedimiento experimental se realizó en 4 pasos, iniciando con la preparación del equipo seguida de la preparación de los sustratos y la realización de pruebas preliminares para finalmente determinar un programa de depósito. Seguidamente se hizo la caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica.



**Figura 20.** Diagrama de flujo del procedimiento experimental y caracterización.

Las películas se obtuvieron por medio de la técnica de deposición por láser pulsado descrita en el capítulo II. Esto se llevó a cabo utilizando una cámara del sistema Pioneer 180 de Neoscera a presión constante de 10 mTorr, con los objetivos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu<sub>2</sub>S a una temperatura de 500°C, con una rampa de temperatura de 15°C/min con un láser de KrF excimer con longitud de onda de 248nm y frecuencia de 10Hz y densidad de energía de 0,97 J/cm<sup>2</sup>.





**Figura 21.** Fotografías del equipo Pioneer 180 de Neoscera. Universidad de Texas en Dallas.

### **Preparación del equipo**

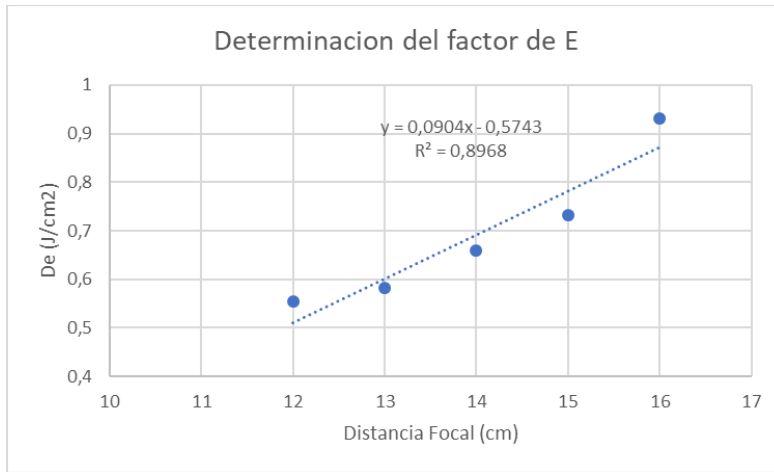
Antes de realizar algún depósito, el equipo debió prepararse, realizando una limpieza adecuada con polvo de alúmina e isopropanol para retirar cualquier suciedad de los interiores especialmente de la ventana por la cual el haz laser entra a la cámara de vacío.

La calibración del láser se realiza en dos etapas. Primeramente, el láser se enfoca con ayuda del arreglo óptico exterior a la ventana, de forma que incida en el centro de la pastilla objetivo o *Target*. Una vez posicionado se recorre la distancia del lente trasero del arreglo, se toman tres mediciones de intensidad de luz y tres de la huella del pulso en papel térmico. Este procedimiento se repite para cinco distancias de foco diferentes.

PLD NEOCERA / ENERGY DENSITY CALIBRATION																
Date:	06/20/19					Name:	Andrea									
	Pos 1			Pos 2			Pos 3			Pos 4			Pos 5			
Distance	16			15			14			13			12			
Energy Inside	25.5	26	26.8	27.1	26.9	25.8	26.9	28.1	28	27.6	27.7	28.1	27.5	28.3	28.4	
Area																
Laser spot																

**Figura 22.** Registro para el calculo de densidad de energía.

Las dimensiones de la huella se determinan utilizando el programa ImageJ. El factor de densidad de energía del láser se concibe como la pendiente del ajuste lineal de la gráfica de Distancia focal vs. Densidad de energía.



**Figura 23.** Grafica de densidad de energía vs. Distancia focal, utilizada para determinar la distancia de foco a utilizar.

La densidad de energía mantenida en este trabajo fue de  $0,9321 \text{ J/cm}^2$  utilizando la distancia focal máxima.

### ***Preparación de los sustratos.***

Obleas “Wafers” de Si con una capa superficial de  $\text{SiO}_2$  se cortaron en dimensiones de 1in x 1in utilizando un cortador punta de diamante, y se lavaron dentro de un baño ultrasónico durante 3 minutos con acetona y 3 minutos con isopropanol. Se secaron superficialmente con nitrógeno y térmicamente mediante una placa de calentamiento a  $150^\circ\text{C}$



**Figura 24.** a) Campana de solventes general Leatherwood Plastics, Inc., Instalaciones del NSERL, UTDallas.; b) Wafers Prime Si+SiO<sub>2</sub> utilizados para el depósito.

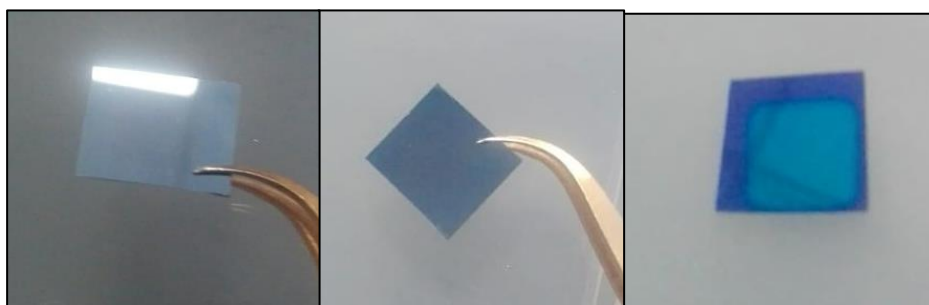
### **Determinación de condiciones de depósito**

Las condiciones de temperatura y presión de depósito se basaron en las condiciones teóricas determinadas por múltiples autores. Principalmente el trabajo de T. Tepper, C. A. et al.

Se hicieron varias pruebas para determinar en número de disparos aproximado requerido para formar una película visualmente uniforme, para así calcular la velocidad de depósito en nm/disparo para cada material. Además, se evaluó la formación de capa sobre el tipo de sustrato.

**Tabla 1.** Condiciones utilizadas para pruebas preliminares.

Prueba P1	Prueba P2	Prueba P3	Prueba P4
Cu <sub>2</sub> S + S (Si)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + S (Si)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + S (Si+SiO <sub>2</sub> )	Cu <sub>2</sub> S + S (Si+SiO <sub>2</sub> )
T=500°C	T=500°C	T=500°C	T=500°C
P=10 m Torr	P=10 m Torr	P=10 mTorr	P=10 mTorr
No. Shots = 10,000	No. Shots = 10,000	No. Shots = 75,000	No. Shots = 50,000
Frecuencia= 10 Hz	Frecuencia= 10 Hz	Frecuencia= 10 Hz	Frecuencia= 10 Hz



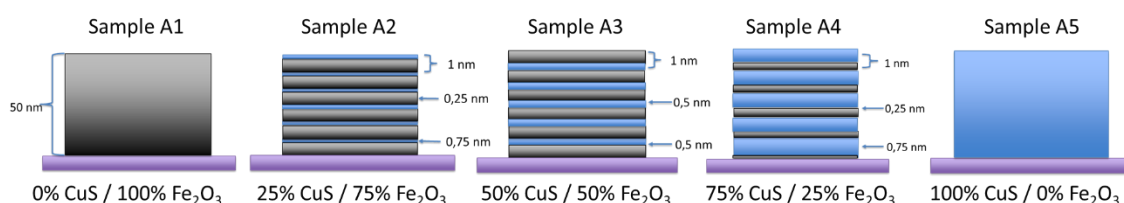
**Figura 25.** Calidad de depósito para las pruebas P1, P2 y P3

Se determinó que el sustrato de Si+ SiO<sub>2</sub> ofreció un mayor contraste entre la película formada y el sustrato, lo cual resultó útil para las mediciones de grosor de película en el perfilómetro. Utilizando la misma frecuencia y mayor número de disparos se obtuvieron películas más homogéneas, por lo cual se decidieron utilizar estas condiciones para hacer los primeros depósitos que nos permitirían hacer los cálculos para crear el programa de depósito.

## Diseño del programa y depósito secuencial en PLD.

En el depósito PLD es necesario diseñar un programa que especifique al equipo la forma en que queremos depositar el material. En el caso del depósito secuencial, uno esperaría que solo deben programarse ciclos con un número de disparos proporcional a la cantidad de material que se desea y repetirlos hasta obtener el tamaño total deseado, Sin embargo, al aumentar el número de disparos, existe una saturación de material dentro de la cámara del equipo, la cual produce una pequeña pero significativa reducción de la intensidad del láser, reduciendo así la cantidad de material depositado en cada disparo. Por lo cual importante calcular esa diferencia y aumentar gradualmente los disparos.

Se hicieron dos pruebas por material y se obtuvo el grosor de capa por medio de perfilómetro *Bruker DektakXT Profilometer*, a partir de estos datos se logró obtener una velocidad de depósito y una diferencia (desaceleración de depósito) para estimar el número de pulsos requeridos para el programa de depósito siguiendo la configuración mostrada en la figura 26. Los cálculos detallados para diseño del programa se especifican en el (Anexo 1).



**Figura 26.** Diseño de mezclas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_x\text{S}$  para deposición por PLD Secuencial

**Tabla 2.** Diseño de programa de depósito para las muestras A1, A2, A3, A4 y A5.

Muestra	Ciclos	Disparos/ Ciclo		Concentración
		CuS	Fe2O3	CuS
A1	1	0	52706	0
	1 a 16	219	1144	
A2	17 a 32	223	1247	25%
	33 a 50	227	1354	
A3	1 a 16	401	438	50%
	17 a 32	415	466	
	33 a 50	430	496	
A4	1 a 16	525	197	75%
	17 a 32	551	203	
	33 a 50	579	209	
A5	1	35311	0	100%

## Caracterizaciones y Equipos utilizados

Para determinar las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas se seleccionaron la serie de técnicas estudiada anteriormente. Los nombres de los equipos y dispositivos utilizados se lista a continuación:

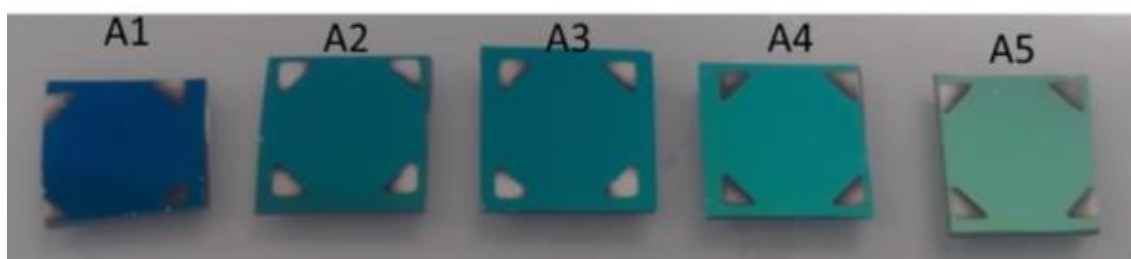
Morfología	<b>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</b> <ul style="list-style-type: none"><li>•Zeiss Supra 40 scanning electron microscope (SEM)</li></ul>
	<b>Perfilometría</b> <ul style="list-style-type: none"><li>•Bruker DektakXT Profilometer</li></ul>
	<b>Mapeo Elemental (EDX)</b> <ul style="list-style-type: none"><li>•SEM JEOL JSM-7800F con detector Bruker Xflash 6/60</li></ul>
Estructura	<b>Difracción de Rayos X (XRD)</b> <ul style="list-style-type: none"><li>•Rigaku Ultima III X-ray diffractometer CuK<math>\alpha</math> (<math>\lambda=0.15406\text{nm}</math>).</li></ul>
	<b>Espectroscopia de Fotoelectrón emitido por Rayos X (XPS)</b> <ul style="list-style-type: none"><li>•Perkin Elmer physical electronics PHI5100 Spectrometer equipado con Monocromador de magnesio K<math>\alpha</math> E= 1253.6 eV.</li></ul>
P. ópticas	<b>Reflectancia Total</b> <ul style="list-style-type: none"><li>•Ocean Optics ISP-R-GT</li></ul>
P. Eléctricas	<b>Prueba de cuatro puntas 4PP</b> Alessi Four-Point Probe
	<b>Efecto Hall</b> Hall effect LakeShore 8400 Series HMS

## *CAPITULO IV*

## RESULTADOS

Los depósitos se llevaron a cabo en una cámara del sistema Pioneer 180 de Neoscera a presión constante de 10 mTorr utilizando un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> y targets Testbourne Ltd con pureza de 99.9% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu<sub>2</sub>S a una temperatura de 500°C, con un láser de KrF con longitud de onda de 248nm y frecuencia de 10Hz y densidad de energía de 0,97 J/cm<sup>2</sup>.

A simple vista las películas depositadas son uniformes, sin presencia de poros o grietas, con una variación de color que va de un azul profundo a un verde claro.



**Figura 27.** Fotografía de la rotulación de las muestras obtenidas por PLD, se puede apreciar un cambio en su coloración al aumentar la concentración de Cu<sub>2</sub>S.

### Propiedades Morfológicas

#### *Perfilómetro*

Se realizaron mediciones de grosor de capa por medio de un perfilómetro *Bruker DektakXT* y por medición de la sección transversal con un microscopio electrónico de barrido *Zeiss Supra40*, utilizando el mismo equipo se tomaron imágenes de la morfología superficial, también se realizó un mapeo elemental con un equipo SEM *JEOL JSM-7800F*, con detector *Bruker XFlash 6/60*.

El grosor de las muestras fue de 41.46 nm  $\pm$ 6.29 para los datos de sección transversal obtenidos por microscopía electrónica de barrido y de 38.58  $\pm$ 3.57 para los datos obtenidos por perfilómetro, lo cual indica un diseño experimental consistente con un error de 15 a 10%.



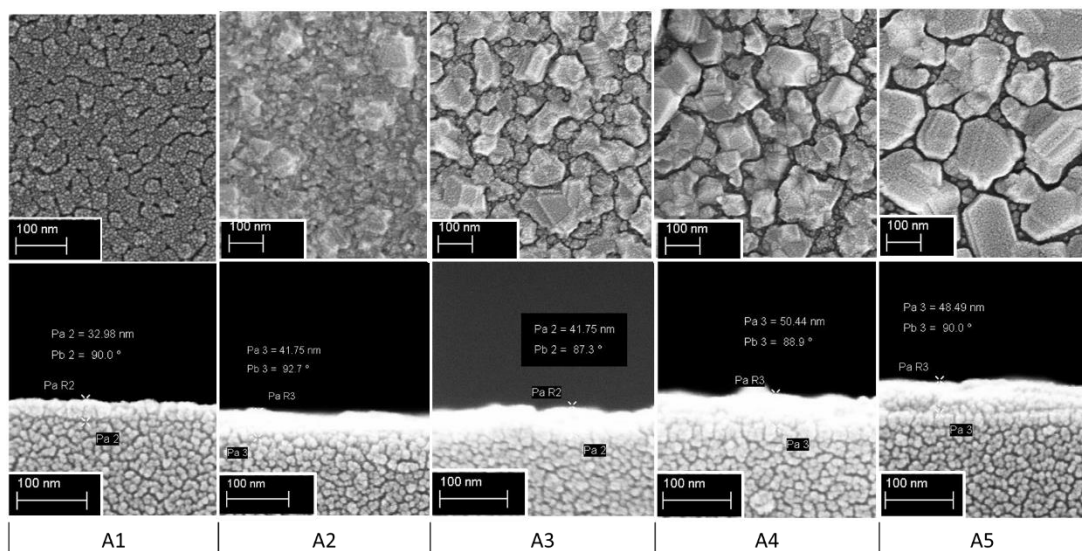
**Tabla 3.** Comparación de perfiles obtenidos por medio de perfilómetro y microscopia electrónica. La similitud en los resultados revela un buen control en el diseño del experimento.

Muestra	No. De Ciclos	Grosor monocapa aprox. (nm)		Perfilometro	SEM
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuS	Grosor real promedio (nm)	Grosor real promedio (nm)
A1	1	50	0	36,3	32,67
A2	50	0,75	0,25	39,07	38,82
A3	50	0,5	0,5	33,7	40,77
A4	50	0,25	0,75	41,4	47,53
A5	1	0	50	42,4	47,52

Promedio →      38,58 ± 3,57      41,46 ± 6,29

### Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

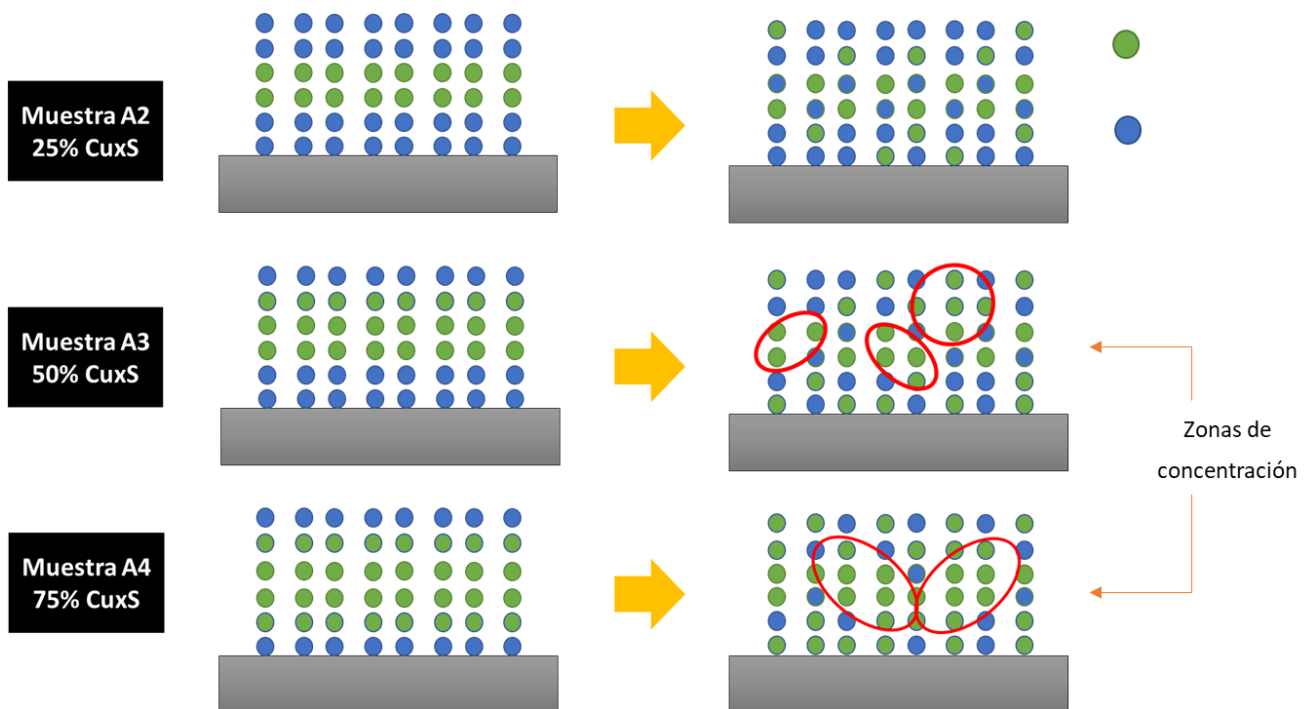
La figura 28 presenta las imágenes de MEB para cada muestra, así como la sección transversal. Las imágenes revelan que las películas son posiblemente policristalinas, y que el tamaño de estos cristales aumenta al incrementar la concentración de Cu<sub>x</sub>S. Utilizando el software ImageJ se determinó que el tamaño de éstos en la micrografía varía de 0.000941 a 0.036 micras cuadradas aproximadamente.



**Figura 28** Microscopia Electrónica de Barrido de alta resolución para las superficies y la sección transversal de las muestras A1, A2, A3, A4 y A5.



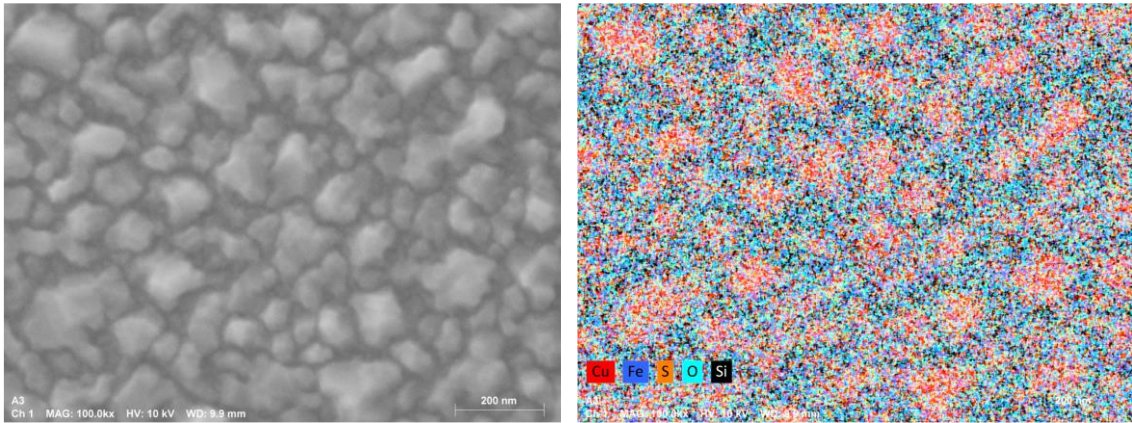
Este efecto puede atribuirse a la síntesis a altas temperaturas de  $\text{Cu}_x\text{S}$ , según estudios realizados anteriormente. [28] Otra posible razón para la variación de tamaño es la presencia de difusión del  $\text{Cu}_x\text{S}$  o de sus elementos, al depositarse. En sólidos la difusión es un proceso por el cual átomos son desplazados de una región de alta concentración a una de baja concentración. La muestra A2 cuenta con un mayor volumen de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  depositado es decir un mayor gradiente de concentración para el  $\text{Cu}_x\text{S}$ , con una mayor movilidad por difusión se produce una distribución más homogénea. En contraste las muestras A3 y A4, donde se presentan mayores agregados, contarían a su vez con menor gradiente de difusión.



**Figura 29.** Generación de zonas de concentración de material por difusión

### ***Resultados de Mapeo Elemental***

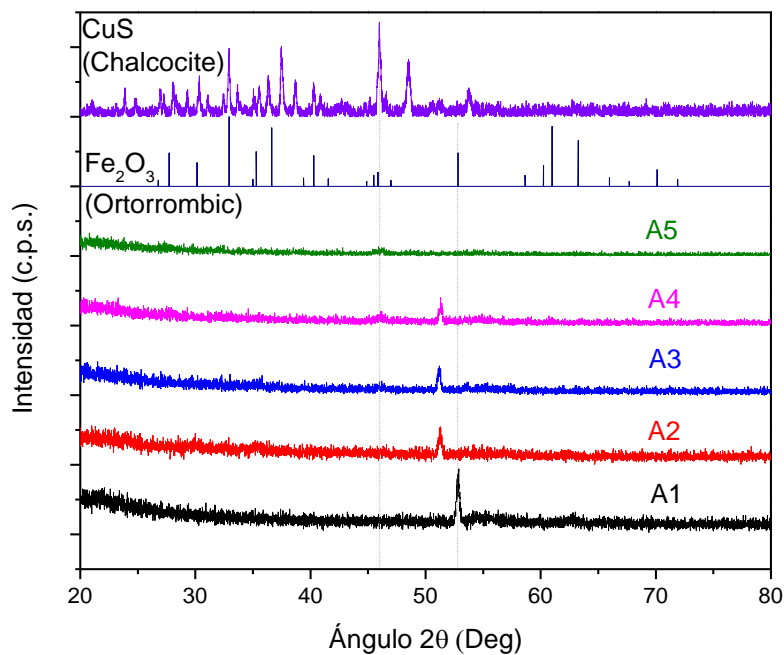
Se realizó un mapeo elemental a la muestra A3, revelando que los cristales cuentan con una alta concentración de sulfuro de cobre mientras que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se distribuye de manera uniforme en el volumen de la película y estando mayormente presente en zonas de frontera de grano. Resultado que se ajusta al modelo propuesto anteriormente.



**Figura 30.** a) Microscopia superficial de la muestra A3. b) Mapa elemental del área seleccionada, se puede apreciar la formación de zonas ricas en Cu<sub>2</sub>S, dentro de la distribución.

## Propiedades Estructurales

Las muestras fueron analizadas con el objetivo de encontrar su estructura cristalina, en un difractor *Rigaku Ultima III X-ray diffractometer*. Los patrones fueron obtenidos usando radiación de CuK $\alpha$  ( $\lambda=0.15406\text{nm}$ ). El ángulo rasante



**Figura 31.** Espectro de difracción de rayos x para las muestras A1 (abajo) a la A5 (arriba) y su comparación con patrones de las bases de datos RUFF (ID=R050067) para CuS y Jade 6.5 (tarjeta No. PDF#52-1449) para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

de incidencia se fijó a  $0.5^\circ$  y el ángulo de barrido  $2\theta$  fue variado entre  $20^\circ$  y  $80^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.01^\circ$ .

El espectro obtenido se muestra en la figura 31. Su forma sugiere una orientación preferencial, sin embargo, la ausencia de picos adicionales puede deberse también a la orientación utilizada en el difractómetro durante la lectura o a un volumen insuficiente de película para producir picos de considerable intensidad en XRD. Una señal en  $52.9^\circ$  para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , podría atribuirse al plano (1 1 5) del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Ortorrómico. La segunda señal comienza a hacerse presente a partir de un 50% en concentración volumen de  $\text{Cu}_x\text{S}$ , localizada en  $46.2^\circ$  posiblemente corresponde al plano (3 0 2) de la Calcocita mineral con estructura monoclinica

Para las mezclas, los datos sugieren que además de los cristales formados a partir de agregados de  $\text{Cu}_x\text{S}$  descritos anteriormente, existe una posible formación de sustituciones y/u ocupación de espacios intersticiales, en la estructura formada por el óxido de hierro. Para la muestras A2, A3, A4, se presenta un pico en  $51.3^\circ$ , este es efecto del corrimiento de la señal para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $52.9^\circ$ . El radio iónico del cobre  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+1}$  es de 0,65 y 0,77 Å [17], respectivamente, mientras que el del hierro  $\text{Fe}^{+3}$  es de 0.645 Å [17]. Suponiendo que el cobre entra en la estructura del óxido de hierro, al ser de mayor tamaño, provocarían que la red sufra una expansión, lo que se traduce en el ligero desplazamiento a un menor ángulo de la señal detectada en el difractómetro.[46]

## Propiedades Ópticas

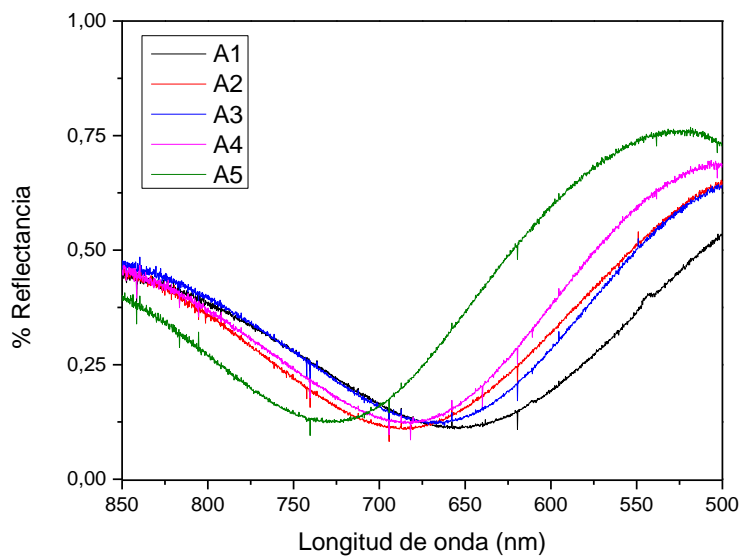
Utilizando el equipo Ocean Optics I1.5SP-R-GT se obtuvieron los datos de Reflectancia total y se utilizaron junto a los datos de grosor de película obtenidos por MEB para calcular el ancho de banda prohibida de las películas por medio del modelo de Kubelka Munk para estimar el coeficiente de absorción. El ancho de banda prohibida (band gap) se calculó trazando  $(F(r)hv)^{(2)}$  vs  $\alpha hv$  (energía fotónica) y extrapolando la porción lineal de la gráfica al eje  $hv$ , como se describe por otros autores para la determinación de band gap directo en semiconductores. Mas información sobre el cálculo se describe en el (Anexo 1).

**Tabla 4.** Ancho de banda prohibida calculado para los datos obtenidos de reflectancia de las muestras A1 a A5

%CuS	Eg D (eV)	E(λ) (eV)
0	1,721	1,9073
25	1,65	1,812
50	1,7	1,86
75	1,67	1,804
100	1,579	1,6754

La tabla 4 muestra una comparación entre el  $E_g$  calculado por esta técnica y la energía aproximada del fotón para las zonas de absorción del espectro de reflectancia, los valores de  $E_g$  resultaron menores a la  $E(\lambda)$ . Considerando que la brecha de banda es la cantidad mínima de energía necesaria para que un electrón se libere de su estado de enlace, podemos decir que se trata de una buena aproximación.

El espectro de reflectancia mostrado en la figura 32 demuestra que para las películas A2, A3 y A4 en general se presentan una mayor absorción que para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro a 650 nm, En dirección hacia los 725 nm correspondientes al  $\text{Cu}_x\text{S}$ .

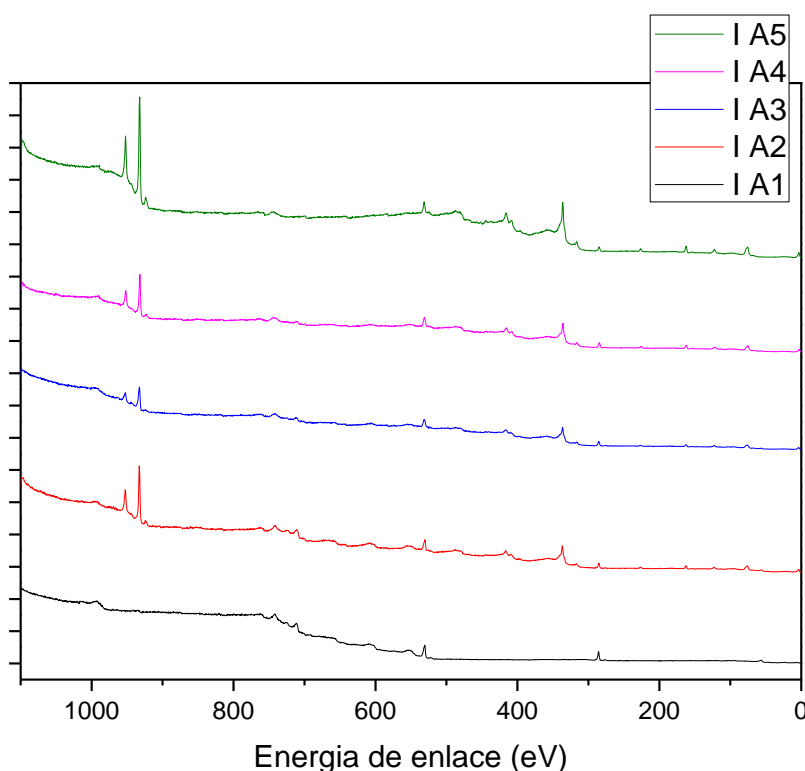


**Figura 32.** Porcentaje de reflectancia vs longitud de onda.

Los valores de brecha prohibida directa calculados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}_x\text{S}$  resultaron semejantes sus valores en bulto que son 1.82 y 1.5 eV respectivamente, reportados por otros autores utilizando métodos similares [47]. En cuanto a las películas A2, A3 y A4 los valores de brecha prohibida directa son similares, a diferente concentración de  $\text{Cu}_x\text{S}$ .

## Composición

En el análisis de química superficial por la técnica de XPS los resultados demuestran la presencia de Cu, Fe, O y S. Una revisión en todo el espectro revela que el “background” presenta una inclinación a energías de enlace altas, según la literatura, esto puede implicar la presencia de material cubierto por otra capa del mismo.[48] **Está pendiente es más notable para el  $\text{Cu}_x\text{S}$ , lo cual indicaría una distribución de los cristales en dirección del sustrato.**

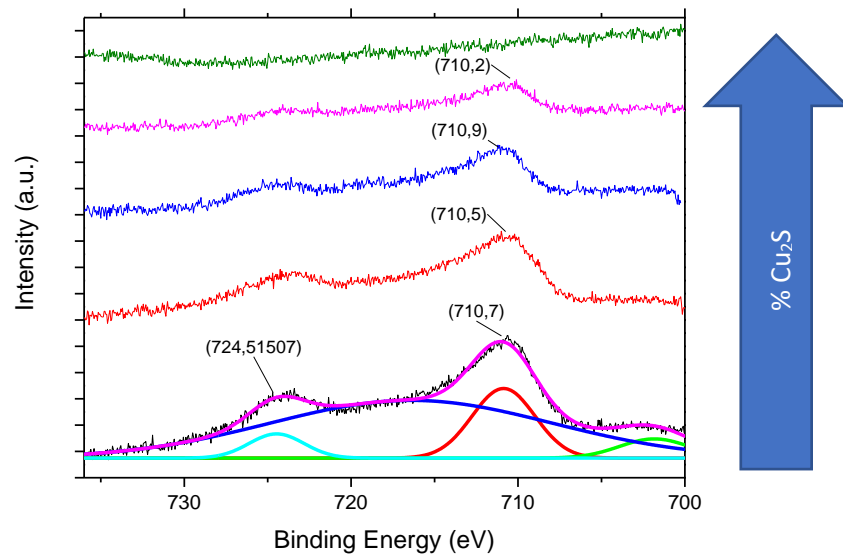


**Figura 33.** Espectro de fotoemisión completo muestras A1 a A5

Sin embargo, fue necesario sustraer esta información para obtener los espectros de alta resolución de cada elemento. Acción para la cual se utilizó el modelo de Tougaard.

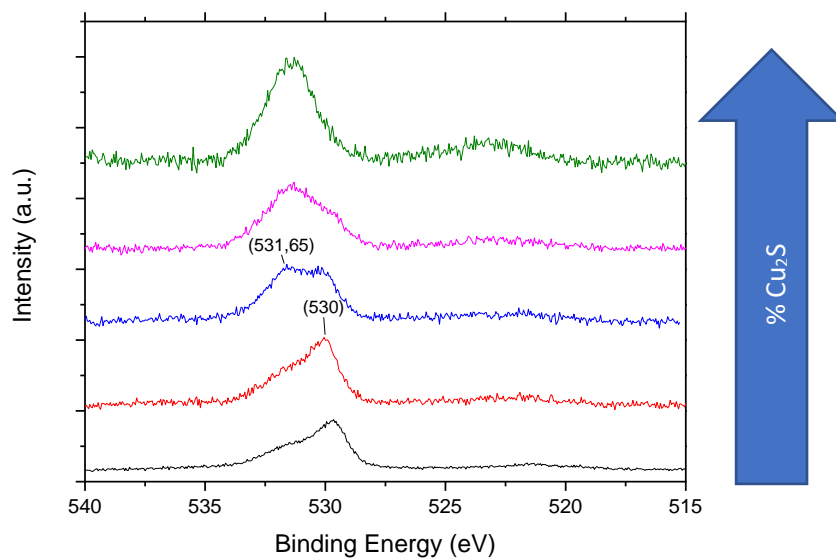
En el espectro de alta resolución para el Hierro se observan las señales Fe  $2P_{3/2}$  y Fe  $2P_{1/2}$  con una energía de aproximadamente 710.8 eV y 724.5 eV respectivamente, las cuales corresponden al  $\text{Fe}^{+3}$  posiblemente en la forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Existe la presencia de una señal débil para los electrones satélites (723 eV), la cual suele presentarse en forma marcada para muestras cristalinas; una

baja intensidad en esta señal puede evidenciar una baja cristalinidad en el compuesto de Hierro que hay en la película. Finalmente hay una clara disminución de la intensidad de las señales que coincide con la disminución en concentración de este elemento.



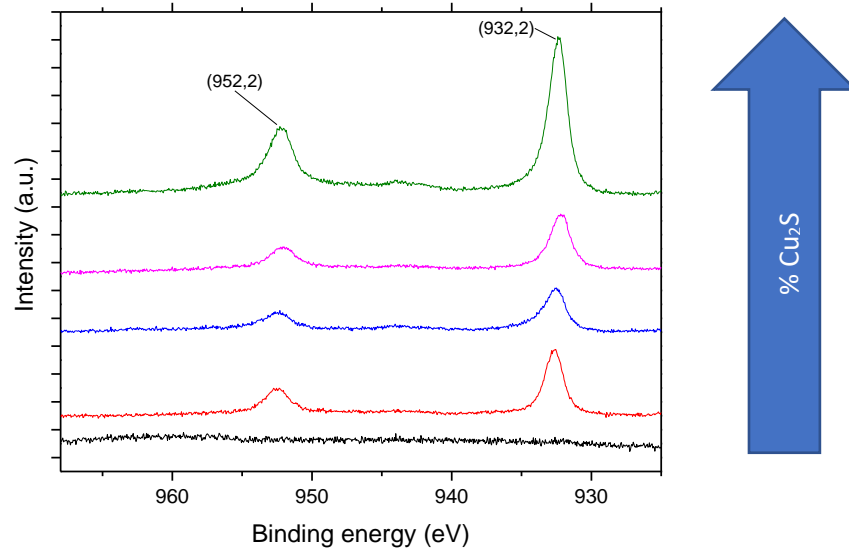
**Figura 34.** Espectro de fotoemisión del Fe 2P<sub>3/2</sub> y Fe 2P<sub>1/2</sub>

Para el espectro de fotoemisión del Oxígeno la presencia de la señal 2P<sub>3/2</sub> en 530 eV de energía indica que existe un oxido metálico. Además de una señal a 531 eV en muestras con baja concentración de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que puede deberse a contaminación superficial, o desplazamientos de la estructura del oxido.



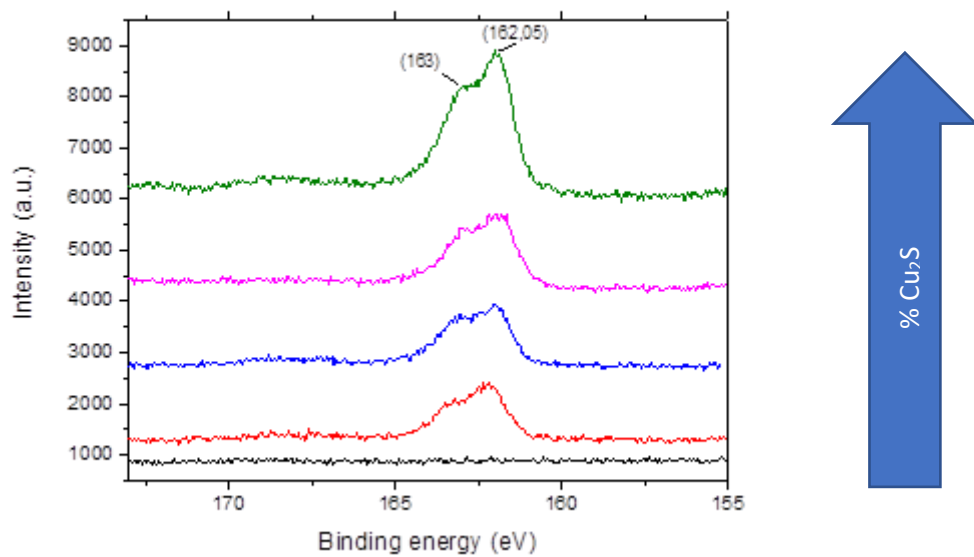
**Figura 35.** Espectro de fotoemisión del O 2P<sub>3/2</sub>

Siguiendo con el análisis para  $\text{Cu}_x\text{S}$ , el espectro de fotoemisión para el cobre presenta las señales  $\text{Cu } 2\text{P}_{3/2}$  y  $\text{Cu } 2\text{P}_{1/2}$  para energías de enlace de 932.35 eV y 952.35 eV, respectivamente. Según referencias bibliográficas la energía de las señales  $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$  para  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{CuS}$  son 932.5 y 932.2, [49], [50].



**Figura 36.** Espectro de fotoemisión del  $\text{Cu } 2\text{P}_{3/2}$  y  $\text{Cu } 2\text{P}_{1/2}$

En el espectro del azufre, sus señales  $\text{S } 2\text{P}_{3/2}$  y  $\text{S } 2\text{P}_{1/2}$  se encuentran 162.5 y 163 eV, Reportándose en bases de datos la señal  $\text{S } 2\text{P}_{3/2}$  para 161.5 eV.



**Figura 37.** Espectro de fotoemisión del  $\text{S } 2\text{P}_{3/2}$  y  $\text{S } 2\text{P}_{1/2}$

Referencias [49], [50], también señalan un desplazamiento para S 2P<sub>3/2</sub> a 161.9 eV para azufre en forma de Cu<sub>2</sub>S y a 162.1 eV en CuS. Por lo cual se puede suponer la formación de una mezcla de Cu<sub>2</sub>S/CuS en el depósito.

Para calcular la concentración atómica porcentual se utilizó el software AugerScan, incluido en el equipo. Los resultados por muestra se encuentran descritos en la tabla a continuación.

**Tabla 5.** Concentración atómica porcentual para las muestras A1 – A5.

Muestra	A1 (%at)	A2 (%at)	A3 (%at)	A4 (%at)	A5 (%at)
Cu	0%	47%	36%	43%	65%
Fe	24%	11%	12%	6%	0%
O	76%	18%	23%	16%	0%
S	0%	24%	29%	35%	35%

A partir de los porcentajes atómicos se calcularon también las proporciones de Fe:O y Cu:S. Los resultados para el óxido de hierro sugieren una fórmula molecular de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que pueda verse afectada por la contaminación superficial presente en los espectros de O 2P<sub>3/2</sub>. En cuanto al Cu<sub>x</sub>S se pueden sugerir como fórmulas moleculares Cu<sub>2</sub>S para A2, Cu<sub>1.3</sub>S para A3, Cu<sub>1.2</sub>S para A4 y Cu<sub>1.9</sub>S para A5.

**Tabla 6.** Relación Fe:O y Cu:S para los depósitos.

	A1	A2	A3	A4	A5
Fe	1,0	1,0	1,0	1,0	0,0
O	3,1	1,5	1,8	2,7	0,0

	A1	A2	A3	A4	A5
Cu	0,0	2,0	1,3	1,2	1,9
S	0,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Con base en los resultados de espectroscopia de fotoemisión mostrados en la Tabla 5 se puede asumir un exceso de metal en forma de Fe y Cu y una baja concentración atómica de oxígeno en la muestra A2. De forma inversa, en el caso de la muestra A3 y A4 podría presentarse un exceso de oxígeno. Estas características de composición pueden estar relacionadas a la presencia de defectos puntuales intersticiales que influyen en las propiedades eléctricas del



material. Por lo cual se retomará este punto después de analizar dichas propiedades.

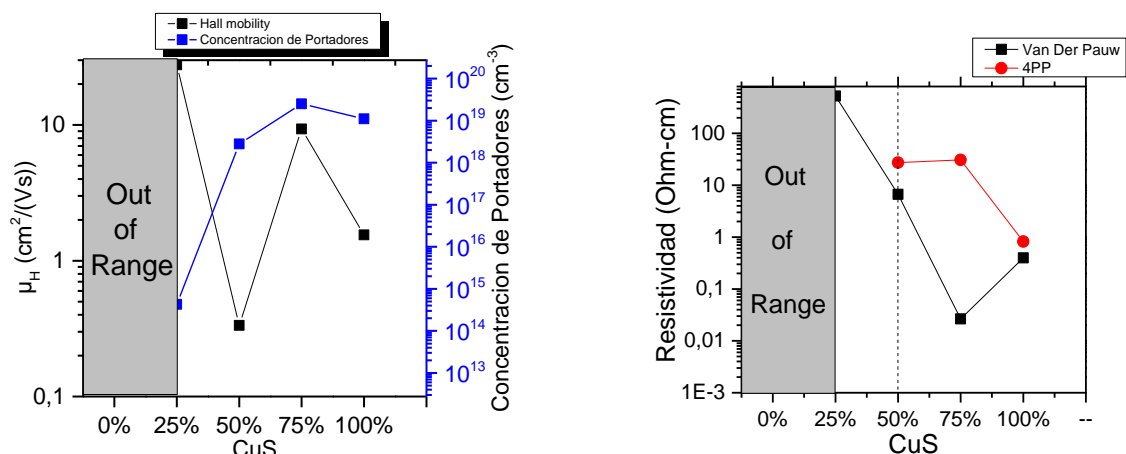
## Propiedades Eléctricas

Para la caracterización eléctrica se determinó la resistividad, concentración de portadores y movilidad de Hall utilizando un equipo Hall effect LakeShore 8400 Series HMS, por medio del método de Van Der Paw. Se depositaron previamente en un equipo E-beam evaporator Temescal BJD-1800 contactos de aluminio, usando una máscara con un arreglo cuadrado distanciado 4 mm.

Los datos presentan una disminución en la resistividad, y un aumento en la concentración de portadores tipo P al aumentar la concentración de  $Cu_xS$ . La muestra A4 llegó a alcanzar una conductividad y concentración de portadores mayor a la de los materiales puros. Esto puede deberse a un exceso de dopaje en la muestra, cuando un semiconductor conduce tanto como un metal se considera que este se encuentra degenerado.

Por el contrario, se puede observar para la película A2 la obtención de un semiconductor tipo N, a partir de la introducción de un 25% de  $Cu_xS$  en la película.

Las películas presentan cada una una movilidad de Hall diferente para cada una, donde se aprecia un considerable decrecimiento para la muestra A3. Esto puede deberse a el cambio de portadores sufrido en la película.

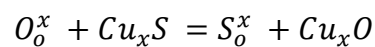


**Figura 38.** Movilidad de Hall, concentración de portadores y resistividad de las muestras A1, A2, A3, A4 y A5.

## Transporte por impurezas

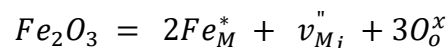
Según los resultados de %Atómicos obtenidos en XPS el porcentaje de  $Fe_2O_3$  resultó ser menor que el de  $CuS$ . Lo cual indica que el diseño experimental no fue el más adecuado por considerarse concentraciones en porcentaje volumen, A pesar de eso, se logró producir un gradiente de concentración como se esperaba. A partir de esto podemos concluir que el medio de difusión fue el  $Cu_xS$  y que el  $Fe_2O_3$  actuó como el dopante.

Como se explicó anteriormente en el capítulo II, en los óxidos metálicos pueden generarse defectos por su mezcla con otros compuestos, especialmente en mezclas con otros óxidos con deficiencia metálica, existen mecanismos de reacción ya definidos que explican este comportamiento [17]. A su vez pueden producirse cambios en la estructura cuando existe disolución de elementos diferentes como el caso de aniones homovalentes al oxígeno. Éstos pueden entrar al óxido durante la síntesis o disolverse de especies gaseosas. Tal puede ser el caso del azufre contenido en el sulfuro de cobre.



Al producirse la mezcla de  $Cu_xS$  y  $Fe_2O_3$ , puede existir una generación de  $Cu_xO$ , el cual coincide con los resultados encontrados en XPS donde se puede ver la pequeña formación de electrones satélite para las señales de cobre. El óxido de cobre al ser un semiconductor tipo P, cuenta con un exceso de vacancias,

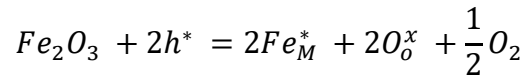
La disolución de un óxido de alta valencia en uno con deficiencia metálica, por el comportamiento descrito anteriormente, propiciaría la formación de vacancias de la siguiente manera:



Donde las vacancias intersticiales  $v_{M_i}''$  son pertenecientes a la misma estructura dopada cuentan con dos cargas efectivas, entonces la disolución de  $Fe_2O_3$  en  $Cu_xO$  incrementa la concentración de vacancias metálicas en el óxido "padre".

Este incremento en la concentración de vacancias de metal cargado resulta en una disminución de los huecos electrónicos[17]. La disolución de  $Fe_2O_3$  puede

entonces alternativamente ser escrita como reacción de defectos incluyendo la desaparición de huecos electrónicos de la siguiente manera:



La disolución de cationes de alta valencia disminuye la concentración de defectos positivos e incrementa la de defectos cargados negativamente.[17] Podemos ver claramente la presencia de este comportamiento en la muestra A2, la cual es un semiconductor tipo N con una alta movilidad, de la misma manera podemos ver que este efecto se ve atenuado conforme se reduce la concentración de  $Fe_2O_3$  alcanzando un mínimo en la muestra A3 donde predomina la concentración de portadores tipo P.

Las muestras A3 y A4 cuentan con mayor proporción que el CuS. De producirse la misma separación de S mencionada para A2, pueden generarse defectos en CuO por la generación de una reacción del tipo metal deficiente descrita en el capítulo II donde un exceso de oxígeno, reaccione con la molécula del oxido, ocupando espacio en la estructura y a su vez generando espacios o vacancias que corresponderían a átomos metálicos. Asumiendo que la vacancia es neutra y que el oxígeno toma electrones de sus vecinos inmediatos para convertirse en un ion. Estos electrones pueden ser tomados de la banda de valencia produciendo huecos. De la siguiente forma:

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} = v_M^x + O_o^x$$

$$v_M^x = v_M'' + 2h^*$$

En términos de valencia esto puede expresarse como:

$$v_M^x + 2Cu^x = v_M'' + 2Cu^*$$

Lo cual corresponde a una oxidación del metal, ésta puede observarse en el cambio de valencia del cobre de 2+ a 1.3+ para la muestra A3 y 1.2+ en la muestra A4, ambas semiconductores tipo P.

Si bien hay oportunidad de mejora en el método de depósito, logró obtenerse una variación de concentraciones que demuestra se pueden generar propiedades modulables con la concentración de las muestras.

Para la fabricación de transistores se requiere de un trabajo completo dedicado a su estudio para considerar factores como su cristalinidad, calidad superficial y generación de defectos de interfase, sin embargo, la propiedad de obtener un material tipo N y otro tipo P utilizando los mismos materiales hacen de estas mezclas potencialmente útiles para el diseño de transistores.

En cuanto a las oportunidades de mejora en este estudio, la principal corresponde a inconsistencia de cálculo en el diseño de programa considerando el porcentaje en volumen, otras incluyen el control de cristalinidad y limitación en las mediciones de DRX para obtener un espectro claro. También se recomienda repetir las pruebas utilizando las mismas condiciones en el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  para evaluar la generación de defectos sin la presencia de S y a su vez generar un diagrama ternario para el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuS}/\text{CuO}$ .

## *CAPITULO V*

## CONCLUSIONES

Se logro obtener películas delgadas utilizando la Deposición por láser pulsado (PLD). De la misma manera la técnica de PLD permitió un control preciso del grosor de la capa, el cual se mantuvo en el rango de los 40nm aproximadamente para las medidas con el perfilómetro y coincidió con los datos obtenidos de corte transversal en MEB. A pesar de que el uso de %volumen para el cálculo no fue el más adecuado, logro obtenerse una variación de concentraciones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre cada mezcla.

Visualmente las películas obtenidas son uniformes sin poros o grietas apreciables a simple vista y, cuentan con una coloración que va del Azul profundo al verde claro, lo cual coincide con su espectro de % reflectancia donde se observa un máximo entre 500 y 550 nm.

Las imágenes de MEB revelan la presencia de aglomerados de tamaño variable, que mediante Mapeo elemental se reveló pueden ser cristales de  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Los resultados de DRX demuestran que las películas depositadas son policristalinas, con una orientación preferencial y que a medida que aumenta la concentración de sulfuro de cobre se produce un desplazamiento a un ángulo menor en uno de sus picos de difracción. Lo cual puede estar asociado a la introducción del cobre en las películas.

El análisis de XPS muestra la presencia de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{O}^{-2}$  en forma de óxido metálico, lo que confirma la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . También se encontró que la señal Cu  $2\text{P}_{3/2}$  en 932,2 eV y S  $2\text{P}_{3/2}$  a 162,05 eV podría atribuirse a una mezcla de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{CuS}$ . Se pudo observar una ligera modificación en la señal de O para la muestra de  $\text{Cu}_x\text{S}$  puro que puede deberse a contaminación superficial.

A medida que disminuye la concentración de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las muestras, la reflectancia aumenta. El bandgap calculado para las películas puras coincide con el reportado en trabajos de otros autores. Además, se puede observar una variación dentro del rango para las mezclas.

Las muestras absorben a longitudes de onda cercanas al infrarrojo. Efecto que puede ser causado por la presencia del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tal como se describió para la referencia [20].

La resistividad disminuye y la concentración de portadores aumenta a medida que disminuye la concentración de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las películas, esto coincide con la naturaleza de las muestras, al ser el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un material más resistivo que el  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Finalmente, la película A2 se comporta como un semiconductor tipo N, mientras las películas A3 y A4 como uno tipo P.

Los resultados de XPS revelan que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  actúa como dopante, y que la generación de este tipo de defectos puede deberse a una deficiencia o exceso de oxígeno en las muestras.

Se concluye que los materiales obtenidos son mezclas policristalinas, compuestas por porciones en solución sólida y cristales de los compuestos puros, con una orientación preferencial. Que cuentan con defectos producidos por la interacción del  $\text{Cu}_x\text{S}$  con el óxido de hierro, los cuales disminuyen con la concentración de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , esto les confiere diferentes propiedades modulables, que pueden ser aprovechadas para posibles aplicaciones electrónicas.



# ANEXO 1

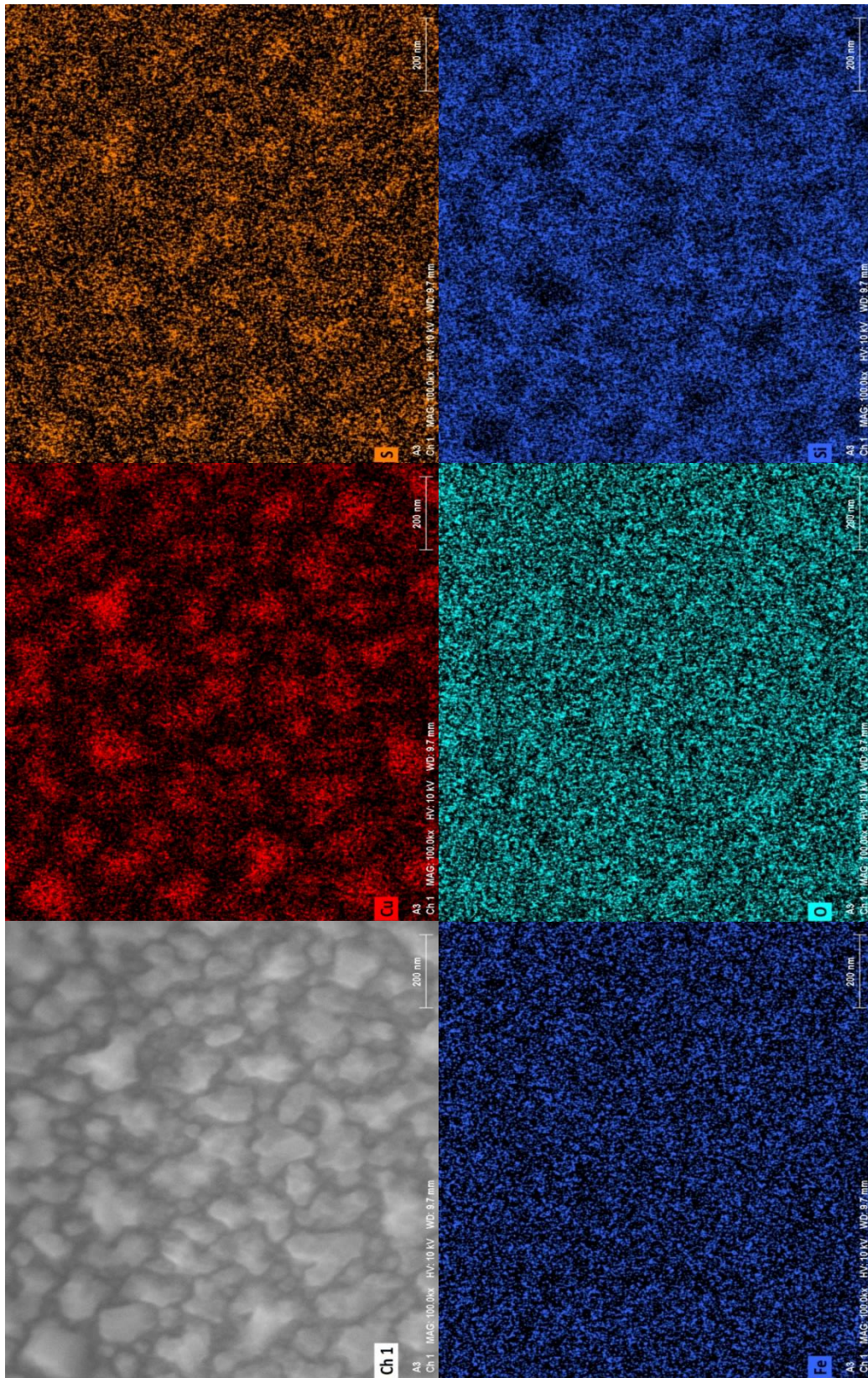
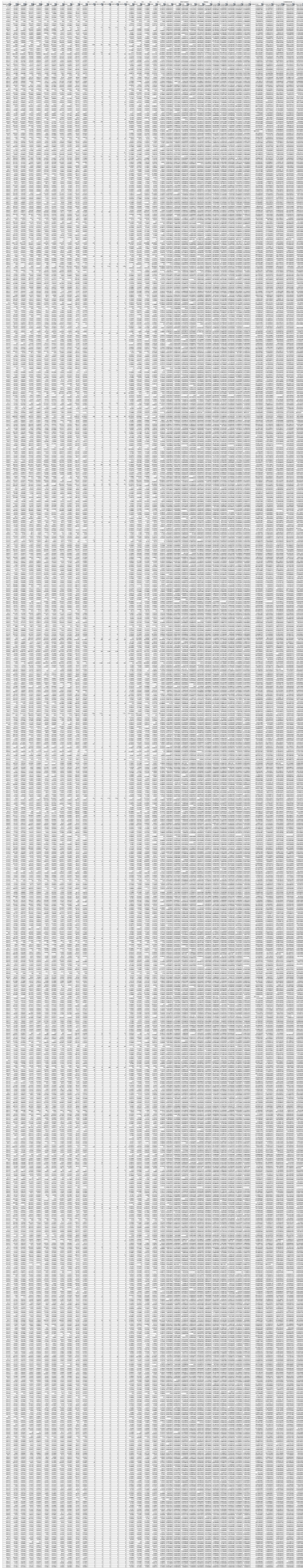


Figura 39. Mapeo elemental individual para la muestra A3 vs. Micrografía superficial



**Documento 1. Cálculo de aproximación de KM**

**(Doble clic para abrir vinculo al archivo)**

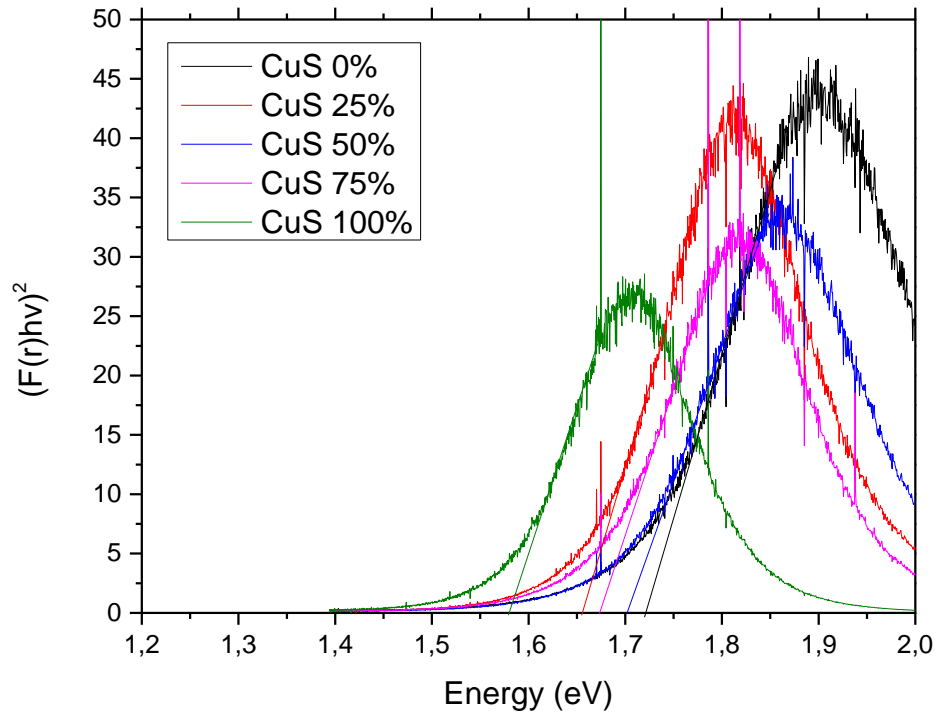


Documento 2. Cálculo del programa de depósito para cada muestra.

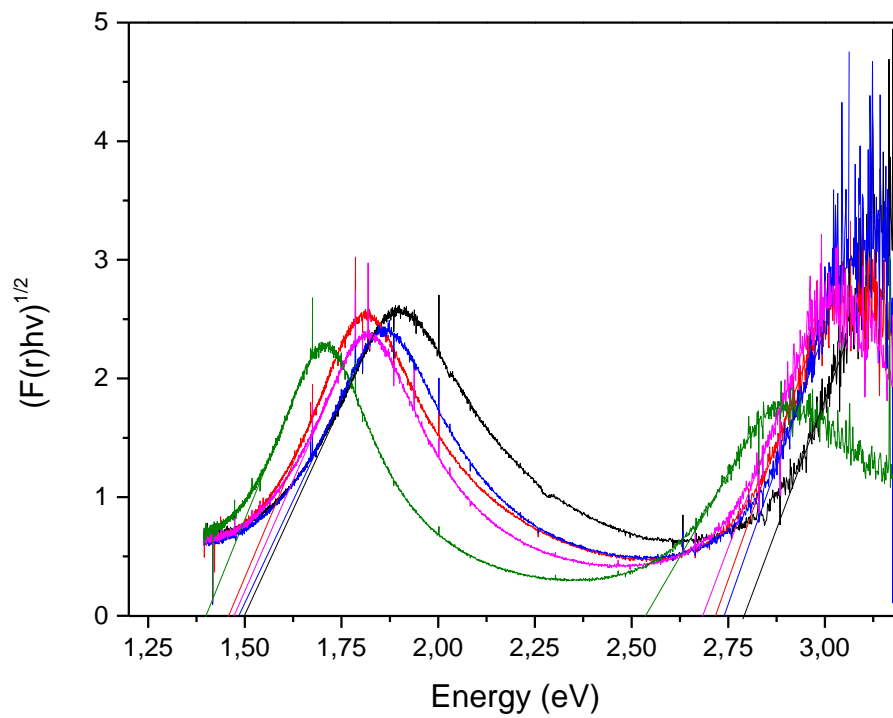
(Doble clic para abrir vinculo al archivo)

	no pulsos	Thickness		Th ave.	Shots/nm				
Fe2O3 S1	75000	76,2	66,1	71,15	1054,1	R1			
Fe2O3 S1	53000	39,8	39,5	36,3	1460,0551	R2			*Tomando e
Dif=	0,00766	sh2/nm							
	no pulsos			Th ave.	Shots/nm				
CuS s1	36000			50	720				
CuS s2	36000			41,4	870				
Dif=	0,004155	sh2/nm							

### Cálculo de band gap



**Figura 40.** Grafica de Tauc para aproximación de band gap directo



**Figura 41.** Grafica de Tauc para aproximación para Band Gap indirecto

## BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Shishin, E. Jak, and S. A. Decterov, "Thermodynamic assessment and database for the Cu–Fe–O–S," *Calphad*, vol. 50, pp. 144–160, 2015.
- [2] C. L. Ciobanu, N. J. Cook, and K. Ehrig, "Ore minerals down to the nanoscale : Cu-(Fe)-sulphides from the iron oxide copper gold deposit at Olympic Dam, South Australia," *Ore Geol. Rev.*, vol. 81, pp. 1218–1235, 2017.
- [3] P. I. Guntoro, A. Jokilaakso, N. Hellstén, and P. Taskinen, "Copper matte - slag reaction sequences and separation processes in matte smelting," *J. Min. Metall. Sect. B Metall.*, vol. 54, pp. 301–311, 2018.
- [4] T. Rosenqvist, "Phase Equilibria in the Pyrometallurgy of Sulfide Ores," *Metall. Trans. B*, vol. 9B, pp. 337–351, 1978.
- [5] I. V. Pekov, V. O. Yapaskurt, and I. A. Bryzgalov, "Orickite from the Khibiny alkaline complex (kola peninsula) and its structure features," *New data Miner.*, vol. 45, pp. 113–120, 2010.
- [6] I. Arnav, E. Salas-colera, A. Serrano, and J. Rubio-zuazo, "Stabilization of Epitaxial  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition on Oxide Substrates," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, pp. 16042–16047, 2018.
- [7] T. Tepper, C. A. Ross, and G. F. Dionne, "Microstructure and Optical Properties of Pulsed-Laser-Deposited Iron Oxide Films," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 40, no. 3, pp. 1685–1690, 2004.
- [8] B. K. Meyer *et al.*, "Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 249, no. 8, pp. 1487–1509, 2012.
- [9] U. Srikanth, Yadhuraj, Madhura Talwar, "A review on Thin Film Transistors," *Glob. J. Eng. Sci. Res.*, no. 2348–8034, pp. 73–79, 2015.
- [10] Mordor Intelligence, "Next-Generation Transistors Market - Growth, Trends, and Forecast (2019 - 2024)," 2019.
- [11] Y. Kuo, "Film Transistor Technology-Past, Present, and Future," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 55, pp. 55–61, 2013.
- [12] J. P. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, 1st ed., vol. 1. 1976.
- [13] S. O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, 2nd ed. 2005.
- [14] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 4th ed., vol. 1. 2004.
- [15] S. J. Ling and S. Jeff, *University Physics Volume 3*, Openstax. Openstax.org, 2016.
- [16] S. R. Ovshinsky and H. Fritzsche, "Amorphous Semiconductors For Switching ,

- Memory , and Imaging Applications,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 20, no. 2, pp. 91–105, 1973.
- [17] P. Kofstad and T. Norby, *Defects and Transport in Crystalline Solids*, vol. 9120, no. September. Oslo: Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, 2007.
- [18] K. L. Chopra, *Thin Film Solar Cells*, 1st ed. New York, 1983.
- [19] H. Frey and H. R. Khan, *Handbook of Thin-Film Technology*. .
- [20] L. Armelao, M. Bettinelli, M. Casarin, and G. Granozzi, “A theoretical and experimental investigation of the electronic structure of alpha -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films A theoretical and experimental investigation of the electronic structure of α -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films,” no. January, 1999.
- [21] F. F. H. Aragón *et al.*, “SC,” *Thin Solid Films*, 2016.
- [22] G. A. Acket, “ELECTRIC IN N-TYPE,” 1966.
- [23] D. Barreca, G. Carraro, A. Gasparotto, and C. Maccato, “An iron ( II ) diamine diketonate molecular complex : Synthesis , characterization and application in the CVD of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films,” no. June 2014, 2012.
- [24] P. M. Kulal, D. P. Dubal, C. D. Lokhande, and V. J. Fulari, “Chemical synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for supercapacitor application,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 2567–2571, 2011.
- [25] T. Tepper, C. A. Ross, and G. F. Dionne, “Microstructure and Optical Properties of Pulsed-Laser-Deposited Iron Oxide Films,” vol. 40, no. 3, pp. 1685–1690, 2004.
- [26] P. M. Hiroaki Nishikawa, Nobuyuki Iwata, Tamio Endo, Yayoi Takamura, Gun-Hwan Lee, *Correlated Functional Oxides : Nanocomposites and Heterostructures*. .
- [27] P E Rodríguez-Hernández, “Effect of laser fluence on structural and optical properties of Cu x S films grown by pulsed laser deposition at different wavelengths Effect of laser fl uence on structural and optical properties of Cu x S fi lms grown by pulsed laser deposition at diffe,” 2020.
- [28] L. Isac, I. Popovici, A. Enesca, and A. Duta, “Energy Procedia Copper Sulfide ( Cu x S ) Thin Films as Possible p -Type Absorbers in 3D Solar Cells,” vol. 2, no. 1, pp. 71–78, 2010.
- [29] V. Pontevedra, “ScienceDirect ScienceDirect ScienceDirect Engineering by Synthesis and Characterization Film Deposited Synthesis and Characterization of Cu<sub>2</sub>S Thin Film Deposited by Chemical Bath Deposition Method Synthesis and Characterization of Cu<sub>2</sub>S Thin Film Deposited by Chemical Bath Deposition Method Chemical Deposition capacity optimization between used

- capacity and operational efficiency,” vol. 00, no. 2017, pp. 0–3, 2018.
- [30] J. G. Dunn and C. Muzenda, “Thermal oxidation of covellite ( CuS ),” vol. 369, pp. 117–123, 2001.
- [31] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. 2012.
- [32] N. Hernandez-Como, F. Berrellez-Reyes, R. Mizquez-Corona, O. Ramirez-Esquivel, I. Mejia, and M. Quevedo-Lopez, “CdS-based p-i-n diodes using indium and copper doped CdS films by pulsed laser deposition,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 6, 2015.
- [33] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition Of Thin Films*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [34] *Substrate Surfaces and Thin-Film Nucleation*. .
- [35] Milton Ohring, “Characterization of Thin Films and Surfaces,” in *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*, Academic Pre, 2002, p. 794.
- [36] Milton Ohring, *Materials Science of Thin Films Deposition and Structure*. 2002.
- [37] J. M. Bennett, “Recent developments in surface roughness characterization,” vol. 1119, 1992.
- [38] K. Inaba, “X-ray thin-film measurement techniques I .,” *Rigaku J.*, vol. 24, no. 1, 2008.
- [39] M. Del Valle Martinez, “Aplicaciones de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos x en la caracterización de materiales funcionales.,” 2015.
- [40] P. Barlolo, L. Pe, I. Polit, N. Unidad, A. Apartado, and E. Apartado, “El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X,” vol. 44, no. 1, pp. 9–23, 1998.
- [41] D. Ave, “USB4000 Fiber Optic Spectrometer Installation and Operation Manual,” no. 211.
- [42] K. S. Lee, D. H. Lee, K. A. Sudduth, S. O. Chung, N. R. Kitchen, and S. T. Drummond, “W i d r e s p s p,” vol. 52, no. 3, pp. 683–695, 2009.
- [43] S. Buddhadev, D. Dibakar, and G. Subhankar, “Synthesis and different Optical properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped sodium zinc tellurite glasses,” *Phys. B*, vol. 515, no. Condensed Matter, pp. 82–88, 2017.
- [44] K. Bautista, “Four-Point Probe Operation Manual,” *UTDallas*, 2000. [Online]. Available: <https://research.utdallas.edu/cleanroom/manuals/four-point-probe-operation#four-point-probe-overview>. [Accessed: 05-Apr-2020].
- [45] J. R. Lindemuth, “An Introduction to AC Field Hall Effect Measurements.”
- [46] Y. Lin, M. Wang, C. Liu, and H. Huang, “Defects , stress and abnormal shift of the ( 0 0 2 ) diffraction peak for Li-doped ZnO films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256,

pp. 7623–7627, 2010.

- [47] M. Al-Kuhaili, M. Saleem, and S. Durrani, “Optical properties of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films deposited by the reactive evaporation of iron,” *J. Alloys Compd.*, vol. 521, pp. 178–182, Jan. 2012.
- [48] J. Steehler, *Ewing’s Analytical Instrumentation Handbook*, 3rd ed. 2005.
- [49] J. R. J. R. C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, “NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version),” 2003.  
[Online]. Available: <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [50] R. S. C. S. Mark C. Biesinger a, Brian R. Hart a A, Russell Polack A, Brad A. Kobe, “Analysis of mineral surface chemistry in flotation separation using imaging XPS,” *Miner. Eng.*, 2006.