

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Programa de Posgrado en Ciencias  
en Física de Materiales**

---

**Crecimiento de películas delgadas de nitruro de cobre  
intercalado con metales de transición (Pd y Au)**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias

Presenta:

**María Isabel Ponce Cázares**

Ensenada, Baja California, México  
2016

Tesis defendida por

**María Isabel Ponce Cázares**

y aprobada por el siguiente Comité

**Dr. Wencel José De la Cruz Hernández**  
**Director de tesis**

**Dra. María Guadalupe Moreno Armenta**

**Dr. Mario Humberto Farías Sánchez**

**Dr. Javier Camacho González**

**Dr. Luis Javier Villegas Vicencio**



**Dr. Leonel Susano Cota Araiza**  
Coordinador del Posgrado en Física de Materiales

**Dra. Rufina Hernández Martínez**  
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **María Isabel Ponce Cázares** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

### **Crecimiento de películas delgadas de nitruro de cobre intercalado con metales de transición (Pd y Au)**

Resumen aprobado por:

---

**Dr. Wencil José De la Cruz Hernández**  
Director de tesis

El propósito de este trabajo es el crecimiento de películas de nitruro de cobre y nitruro de cobre intercalado con paladio y oro; mediante la técnica pulverización catódica reactiva DC asistida por magnetrón, en un ambiente de argón y nitrógeno; utilizando vidrio como sustratos. Para las películas de nitruro de cobre se utilizó un blanco de cobre y para las películas intercaladas se realizaron incrustaciones del metal correspondiente en un blanco de cobre antes de realizar los depósitos. El crecimiento de las películas se realizó con flujos de nitrógeno de 2, 4, 6 y 8 sccm. Se presentan resultados de composición elemental y de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. La composición elemental de los depósitos fue estudiada *in situ* por la espectroscopía de electrones fotoemitidos. Los resultados de esta espectroscopía mostraron que es posible obtener películas estequiométricas de nitruro de cobre ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ) y nitruro de cobre intercalado con paladio y con oro ( $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ ). Los análisis de difracción de rayos X mostraron que las películas presentan un crecimiento cristalino con una orientación preferencial en la dirección [111]. La determinación de las propiedades ópticas se obtuvieron a partir de espectros de transmitancia, mostrando energías de ancho de banda prohibida de 1.08 eV, 0.57 eV y 0.47 eV para nitruro de cobre, nitruro de cobre intercalado con paladio y nitruro de cobre intercalado con oro, respectivamente. Las propiedades eléctricas de las películas fueron estudiadas en función del tamaño de grano; estos resultados mostraron que el nitruro de cobre intercalado es un buen conductor con una conductancia a temperatura ambiente tan buena como un semiconductor fuertemente dopado; esto le da un gran potencial para su uso en la industria optoelectrónica.

**Palabras clave:** películas delgadas, nitruro de cobre, pulverización catódica reactiva, semiconductores.

Abstract of the thesis presented by María Isabel Ponce Cázares as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Physics of Materials.

### **Growth of copper nitride thin films intercalated with transition metals (Pd and Au)**

Abstract approved by:

---

**Dr. Wencel José De la Cruz Hernández**  
Advisor thesis

Copper nitride thin films and copper nitride intercalated with palladium and gold thin films were prepared on glass substrates by reactive magnetron sputtering under an environment of Ar and N<sub>2</sub>. A pure copper target was used to grow the copper nitride films and copper targets with incrustation of transition metal (Pd and Au) pellets were used to grow the intercalated copper nitride films. The N<sub>2</sub> flows used to grow the thin films were 2, 4, 6 and 8 sccm. Results of structural, optical and electrical properties are presented. To obtain the chemical compositions of films, *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy was used. This spectroscopy shows that it is possible to obtain intrinsic copper nitride (Cu<sub>3</sub>N) and intercalated copper nitride (Cu<sub>3</sub>NPd and Cu<sub>3</sub>NAu) thin films. X-ray diffraction analyses show that the thin films have a preferential orientation in the crystallographic direction [111]. The optical properties of the thin films were obtained from transmittance spectra. The thin films present an optical energy gap of 1.08 eV, 0.57 eV and 0.47 eV for the copper nitride, intercalated copper nitride with Pd, and intercalated copper nitride with Au, respectively. All intercalated copper nitride films are conductors with a conductance as good as a heavily-doped semiconductor at room temperature; this should give them a great potential for using in the optoelectronic industry.

**Keywords:** thin film, magnetron sputtering, copper nitride, semiconductor materials.

## Dedicatorias

*A mi esposo David Cervantes Vásquez  
y a mi hijo Emiliano Cervantes Ponce.*

## **Agradecimientos**

**En primer lugar, quiero agradecer a Dios por permitirme concluir con una etapa más de mi vida.**

**A mi esposo por su amor, comprensión y apoyo incondicional.**

**A mi hijo por su amor, paciencia y sus hermosas sonrisas que me dan ánimos y son la luz de mis días.**

**A mis padres y hermanas que siempre han estado conmigo.**

**Al Dr. Wencil De la Cruz, mi director de tesis, por permitirme realizar este trabajo de tesis, por transmitirme sus conocimientos, dedicarme tiempo y atención, por aceptarme como parte de su equipo, por ser un gran profesor y sobre todo por su amistad.**

**A la Dra. Lupita Moreno, al Dr. Mario Farias, al Dr. Javier Camacho, y al Dr. Javier Villegas, por su apoyo y asesoría para la realización de mi tesis.**

**A mis profesores Dr. Manuel Herrera, Dr. Homero Galván, Dr. Leonel Cota y a la Bio. Isabel Pérez, por su contribución en mi formación académica.**

**A Eloísa Aparicio, David Domínguez, Pedro Casillas, Fabián Alonso, Juan Peralta, Margot Sainz, Alejandro Tiznado, Enrique Medina, por su amistad y apoyo técnico durante la realización de este trabajo.**

**A M. en C. Dolores Sarracino, Citlali Romero, Norma Fuentes, Ivonne Best, Rebeca Pineda y Elizabeth Avilés por su apoyo, atención y amistad.**

**Al Centro de Investigación Científica de Educación Superior de Ensenada y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología – UNAM por concederme la oportunidad de estudiar.**

**Al CONACYT por el apoyo económico que me brindó para la realización de mis estudios de doctorado.**

**Al los proyectos DGAPA No. IN107213, IN103711, IN102714 y IT100314 por apoyar económicamente la realización de este proyecto y por brindarme la beca para poder concluir mis estudios de doctorado.**

## Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	x
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>4</b>
1.1    Importancia y evolución de los materiales.....	4
1.1.1 Nitruro de cobre .....	5
1.1.2 Compuestos intermetálicos.....	6
1.2 Antecedentes.....	7
1.3 Hipótesis y objetivos del trabajo de investigación .....	14
1.4 Objetivo general .....	14
1.5 Objetivos específicos.....	14
<b>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>16</b>
2.1 Pulverización Catódica.....	16
2.1.2 Mecanismo físico de la pulverización catódica .....	18
2.1.3 Pulverización catódica reactiva DC con magnetrón.....	19
2.2 Espectroscopia de electrones fotoemitidos .....	21
2.3 Difracción de rayos X .....	22
2.4 Perfilometría.....	25
2.5 Transmitancia y estimación de ancho de banda prohibida .....	25
2.6 Método de Van der Pauw .....	27

2.7 Crecimiento de las películas de $\text{Cu}_3\text{N}$ y $\text{Cu}_3\text{N:M}$ (M=Pd o Au) .....	31
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>33</b>
3.1. Películas delgadas en ausencia de nitrógeno.....	33
3.2 Películas delgadas de nitruro de cobre .....	39
3.3 Películas de nitruro de cobre intercaladas con paladio .....	44
3.4 Películas de nitruro de cobre intercaladas con oro .....	48
3.5 Películas estequiométricas de $\text{Cu}_3\text{N}$ , $\text{Cu}_3\text{NPd}$ y $\text{Cu}_3\text{NAu}$ . .....	53
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>65</b>
<b>LISTA DE REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>

## Lista de figuras

Figura		Página
1	Estructura cúbica anti-ReO <sub>3</sub> típica del Cu <sub>3</sub> N.....	2
2	Diagrama de un sistema de depósito por pulverización catódica...	14
3	Mecanismo físico de pulverización: (a), expulsión de átomos; (b), colisión ión-átomo, transferencia de cantidad de movimiento y generación de calor; (c), neutralización de iones, expulsión de átomos gaseosos; (d), absorción de iones gaseosos.....	16
4	Principio del efecto magnetrón; (a), sistema clásico, (b), cátodo magnetrón.....	17
5	Esquema del proceso de emisión de un fotoelectrón.....	19
6	Esquema del proceso de difracción de rayos X. Se ilustra como un haz incidente es difractado por dos planos sucesivos con espaciado interplanar d. La diferencia de camino recorrido por los dos haces de planos sucesivos viene dada por la ecuación $\overline{AB} = \overline{BC} = d_{hkl} \sin \theta$ .....	21
7	Esquema de montaje de muestra para el método de Van der Pauw.	25
8	Esquema de la geometría del experimento Hall.....	27
9	Espectro general de XPS de los depósitos de los blancos: (a) Cu <sub>3</sub> N, (b) Cu <sub>3</sub> NPd y (c) Cu <sub>3</sub> NAu.....	33
10	Difractogramas de rayos X de las diferentes películas depositadas con los blancos: (a) Cu, (b) CuAux y (c) CuPdx en ausencia de N <sub>2</sub> ...	35
11	Concentración atómica determinada por la técnica de XPS en función del flujo de nitrógeno.....	37
12	Espectros de XRD de las películas de CuN <sub>x</sub> depositadas a flujos de nitrógeno de: 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 sscm.....	38
13	Concentración atómica determinada por la técnica de XPS en función del flujo de nitrógeno.....	42
14	Espectros de XRD para las películas de CuxNPdy.....	44
15	Concentración atómica determinada por la técnica de XPS en función del flujo de nitrógeno.....	47

16	Espectros de XRD para la serie de películas de $Cu_xN:Au_y$ .....	49
17	Espectros de alta resolución de XPS para los picos Cu 2p <sub>3/2</sub> , N 1s y el otro metal, de las películas estequiométricas.....	52
18	Difractogramas de rayos X de las diferentes películas de: (a) nitruro de cobre, (b) nitruro de cobre intercalado con Pd y (c) nitruro de cobre intercalado con Au.....	57
19	Espectros de transmitancia de las películas estequiométricas y gráficos de coeficiente de absorción en función de la energía para el estimar el ancho de brecha prohibida.....	59
20	Dependencia de la resistividad con la temperatura para todas las películas estequiométricas.....	61

## Lista de tablas

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
1	Etiquetas de blancos, porcentajes de concentración atómica y parámetros de red.....	32
2	Tamaño de grano, resistividad, concentración de portadores y movilidad de las películas de nitruro de cobre depositadas en este trabajo.....	41
3	Tamaño de grano, resistividad, concentración de portadores y movilidad de las películas de nitruro de cobre intercalada con Pd depositadas en este trabajo.....	45
4	Tamaño de grano, resistividad, concentración de portadores y movilidad de las películas de nitruro de cobre intercalada con Au depositadas en este trabajo.....	50
5	Reducción del subgrupo simetría de la estructura cristalina, parámetros celulares y las posiciones de Wyckoff.....	54

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1 Importancia y evolución de los materiales

La ciencia de materiales ha sido una piedra angular en el desarrollo tecnológico; mediante la manipulación de los materiales existentes se han creado materiales nuevos o con nuevas propiedades. Actualmente, ya no es suficiente transformar y procesar estos materiales buscándoles una aplicación; ahora la tendencia es, por un lado, diseñar y sintetizar nuevos materiales con propiedades específicas y, por el otro, tener una comprensión más profunda de las propiedades de los materiales a nivel atómico que permita el diseño de materiales "a la medida". Un ejemplo son los materiales semiconductores. Es importante mencionar que a partir de ellos surgió el transistor de estado sólido y que este invento desencadenó una profunda revolución tecnológica (Habermeier, 2002).

Una relación interesante se da entre los materiales y sus aplicaciones. El tamaño y la morfología de un material determinan, en muchos casos, la aplicación del mismo. En otros casos, la aplicación del material determina las características del dicho material. Los materiales en forma de película delgada han sido objeto de intenso estudio en los últimos años; esto debido principalmente a sus propiedades poco usuales, las cuales difieren significativamente del material en forma de bulto. Estas diferencias se deben, entre otras causas, a que las películas delgadas, en general, se encuentran sometidas a esfuerzos intrínsecos debido a su crecimiento y, sobre todo, están fuertemente influenciadas por efectos de superficie y de interface al ser estructuras cuasibidimensionales. Estas condiciones hacen que los materiales en forma de película delgada presenten, entre otras, propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas diferentes a las que presenta el mismo material en bulto. Estas características hacen que las películas delgadas sean atractivas para una amplia variedad de aplicaciones.

### 1.1.1 Nitruro de cobre

El nitruro de cobre es un material semiconductor que ha atraído la atención por sus características optoelectrónicas determinadas por su estructura cúbica anti- $\text{ReO}_3$  (figura 1). En esta estructura los átomos de nitrógeno están localizados en las esquinas del cubo y los átomos de cobre están localizados a la mitad de cada arista, así, esta estructura cristalina exhibe un sitio vacante en el centro de la celda.

El nitruro de cobre se utiliza como precursor para dispositivos optoelectrónicos (almacenamiento de datos ópticos, clústeres de Cu, memorias magnéticas no volátil), ya que tiene una baja estabilidad térmica, baja reflectividad, alta resistividad, es metaestable. Además, se ha observado que el  $\text{Cu}_3\text{N}$  puede presentar cambios en la resistividad eléctrica y en el ancho de banda prohibida al intercalar un átomo de un metal de transición en su estructura cristalina, implicando un aumento en su parámetro de red (Dorranian, Dejam, Sari, & Hojabri, 2009; Du, Ji, Ma, Wang, & Cao, 2005). Estas propiedades han despertado el interés por dicho material en los grupos de investigación y en la industria de la optoelectrónica (Borsa & Boerma, 2004).

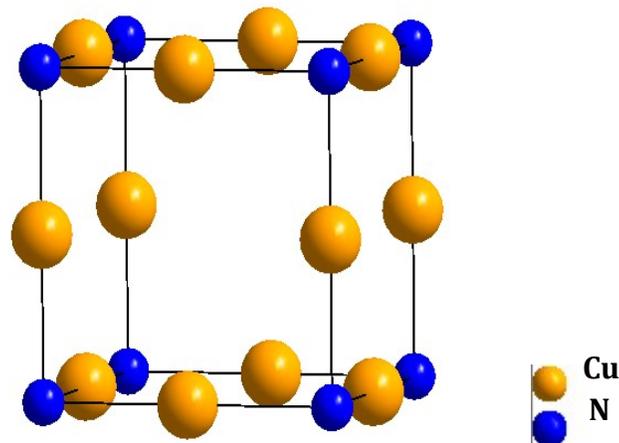


Figura 1. Estructura cúbica anti- $\text{ReO}_3$  típica del  $\text{Cu}_3\text{N}$

### 1.1.2 Compuestos intermetálicos

Los materiales intermetálicos son fases sólidas o compuestos con relaciones atómicas enteras y bien definidas con un intervalo muy limitado de composiciones posibles. Poseen una estructura cristalográfica con orden de largo alcance que en unos compuestos puede mantenerse hasta la temperatura de fusión y en otros puede desordenarse a una temperatura más baja. Schulze en 1967, definió los compuestos intermetálicos como aquellas fases sólidas que contienen dos o más elementos metálicos, con (opcionalmente) uno o más elementos no metálicos, cuya estructura cristalina se diferencia de la de los otros constituyentes.

Los primeros estudios sobre materiales intermetálicos se deben a Kurnakov et al. (1916) y se refieren a un estudio de compuestos intermetálicos del sistema Au-Cu. Realmente la actividad científica en este campo se inició a principios de la década de 1950, si bien se produjo un importante declive a finales de la década de 1960 por el problema de la gran fragilidad que presentaban estos materiales a temperatura ambiente. Aunque los estudios que se habían realizado hasta ese momento eran fundamentalmente de carácter básico, quedaba implícita la idea de sus posibles aplicaciones estructurales. Una estructura ordenada tiene que sus coeficientes de autodifusión sean menores que en una aleación desordenada, lo que les proporciona una mayor estabilidad estructural a altas temperaturas, así como una baja densidad, una elevada resistencia mecánica a altas temperaturas y buena resistencia a la oxidación.

Actualmente la investigación y el desarrollo de los materiales intermetálicos se han visto favorecidos para aplicaciones estructurales a altas temperaturas debido a la demandas de la industria aeroespacial, con el objetivo de desarrollar materiales más ligeros, más resistentes y con una temperatura de trabajo superior. Además, debido a que pueden mostrar propiedades magnéticas, superconductoras y químicas deseables, los compuestos intermetálicos también han dado lugar a otros nuevos desarrollos de materiales. Algunos ejemplos son los materiales de almacenamiento de hidrógeno en pilas de hidruro metálico de níquel (Toshiyuki Hirano 1991).  $Ni_3Al$  (es una fase dura en

la familia de superaleaciones a base de níquel) y los diversos Aluminuros de titanio también han atraído el interés para aplicaciones de álabes de turbina. Estos materiales también se utilizan en cantidades muy pequeñas para el refinamiento del grano de las aleaciones de titanio. Los compuestos intermetálicos que implican silicio se utilizan como barrera y capas de contacto en la microelectrónica.

## 1.2 Antecedentes

A continuación se presenta una breve descripción de algunos trabajos reportados en la literatura sobre películas delgadas de nitruro de cobre, que es el material de interés en el desarrollo de este trabajo de anteproyecto de tesis.

El primer trabajo sobre el nitruro de cobre en forma de película delgada, que hasta el momento se ha encontrado en la literatura, fue realizado por Terada et al. (S. Terada et al., 1989). En dicho trabajo se reporta un crecimiento epitaxial del nitruro de cobre depositado sobre un sustrato de Pt/MgO, usando la técnica de pulverización catódica. A partir de este trabajo, se han investigado sus propiedades por medio de caracterizaciones ópticas, eléctricas y estructurales entre otras.

En 1990, Asano y colaboradores reportaron el crecimiento de películas de nitruro de cobre mediante la técnica de depósito asistido por iones. Además, proponen al nitruro de cobre como medio de escritura óptica, para lo cual hicieron un patrón de bits sobre la superficie de la película por medio de un láser enfocado de  $1.5 \mu\text{m}$  con pulsos de  $50 \mu\text{s}$ . En ese trabajo confirmaron que este patrón o pista no cambia sus características ópticas a lo largo de varios meses y permanece intacto incluso a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Además, el nitruro de cobre no es tóxico y es de bajo costo (Masaaki Asano, 1990). Maruyama y Morishita, en 1996, confirmaron que el nitruro de cobre puede utilizarse como medio de grabación óptica, esto por su baja estabilidad térmica y la diferencia de reflectancia entre el  $\text{Cu}_3\text{N}$  y el Cu obtenido después de descomponer térmicamente al  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Leon Maya, 1993, propone al nitruro de cobre para la generación de líneas microscópicas de cobre, debido a su baja temperatura de descomposición.

En 1998, Liu et al. reportaron el depósito de películas delgadas de nitruro de cobre mediante la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia, bajo diferentes presiones de  $N_2$ , a temperaturas entre 100 y 300 °C. Liu y colaboradores encontraron que las películas delgadas de  $Cu_3N$  crecen con dirección preferencial [100], que son térmicamente inestables en vacío incluso a 100 °C, y que la temperatura de sustrato más alta que permite la formación de esta fase está entre 200 y 250 °C. Tres años más tarde, Nosaka y colaboradores reportan un trabajo similar, en el cual realizan experimentos sobre una película de nitruro de cobre irradiándola con un haz de electrones para formar una matriz de puntos de cobre sobre la película. Dicho experimento y el éxito del mismo ayudaron a que los autores propusieran al  $Cu_3N$  para su utilización en litografía electrónica convencional (Nosaka, Yoshitake, & Okamoto, 2001).

Una de las caracterizaciones importantes en el estudio de materiales en general es la composición química. Consiste en hacer una identificación de los elementos que componen la muestra, así como obtener la concentración de cada uno de ellos. Esta caracterización se puede realizar por diferentes técnicas de análisis químico, entre las cuales se destacan la espectroscopia de electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés de *Auger Electron Spectroscopy*) y de electrones fotoemitidos (XPS, por sus siglas en inglés de *X-ray Photoemission Spectroscopy*). Aunque el nitruro de cobre tiene muchas aplicaciones tecnológicas, existe poca literatura referente a la relación entre la composición química y sus otras propiedades. Las espectroscopias AES y XPS han sido utilizadas para caracterizar películas delgadas de nitruro de cobre (Soto et al., 2003; Gallardo-Vega & de la Cruz, 2006; Liu et al., 1998; Masaaki Asano et al., 1990; Navío et al., 2007)

La caracterización estructural de materiales cristalinos, por lo general, se realiza a través de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés de *X-Ray Diffraction*). A partir de esta técnica se puede obtener un difractograma, en el cual se muestran picos asociados a los planos cristalinos, que, además, nos permiten identificar la estructura del material, así como su parámetro de red. Los trabajos relacionados con la caracterización estructural del  $Cu_3N$  por medio de XRD muestran típicamente un crecimiento preferencial en las direcciones (100) y/o en la (111) (Gallardo-Vega & de la

Cruz, 2006; Z. Ji, Zhang, Yuan, & Wang, 2006; Liu et al., 1998; Pierson, 2002; S. Terada, H. Tanaka, 1989).

Maruyama y Morishita (1995) encontraron una relación con el parámetro de red y la resistividad del nitruro de cobre. Ellos observaron que si el parámetro de red era menor a 3.868 Å el nitruro de cobre se comporta como un aislante, pero si éste es mayor, el comportamiento será conductor. Este último comportamiento lo atribuyeron a la inserción de un átomo de cobre en el centro de la celda, el cual actúa como donador de electrones libres; de ahí que haya un aumento en el parámetro de red y su conductividad.

Fue hasta el año 2002 que se observó que el parámetro de red depende de las condiciones de depósito (Pierson, 2002). Además se encontró que las películas de nitruro de cobre son conductoras con ligeros aumentos en la conductividad a medida que aumenta el parámetro de red. Al igual que Maruyama y Morishita, Pierson propuso la posibilidad de la inserción de un átomo extra en la celda, justificando así el aumento en el parámetro de red y el comportamiento eléctrico del material.

En el marco de las propiedades ópticas y eléctricas, los materiales se pueden caracterizar a través de la brecha de energía prohibida (conocida en inglés como *energy band gap*), la cual se puede medir utilizando distintas espectroscopias ópticas, principalmente la de absorción. Odeh y colaboradores, en el 2008, reportan un trabajo donde ponen énfasis en las características ópticas, además de que determinan las constantes ópticas,  $n$  (índice de refracción) y  $k$  (coeficiente de extinción), de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  (Odeh et al., 2008). Yue y colaboradores reportan la brecha de energía prohibida del nitruro de cobre, deducida en función de su conductancia y conductividad intrínseca mediante el coeficiente Hall  $R_H$  con valores entre 1.18 eV y 2.60 eV. También encuentran una relación entre la brecha de energía prohibida y el contenido de nitrógeno (Yue et al., 2005). Con respecto a las propiedades eléctricas, se ha encontrado una relación directa de la resistividad eléctrica con el flujo o presión parcial de nitrógeno (Nosaka, 1999). También se ha encontrado que la resistividad eléctrica decrece con el aumento de la constante red (Maruyama & Morishita, 1995; Yue, 2005).

En lo referente a los trabajos teóricos sobre el nitruro de cobre, tenemos el realizado por Hahn y Weber, en el que hicieron cálculos de estructura de banda, estructura electrónica y enlace químico. En este trabajo muestran que el nitruro de cobre es un semiconductor y que, al doparlo (intercalarlo) con paladio, adquiere un carácter semimetálico (U. Hahn & Weber, 1996). También encontramos el trabajo realizado por Moreno-Armenta y colaboradores, en el cual se reporta un estudio *ab initio* de las propiedades electrónicas del nitruro de cobre. En este trabajo se muestra que el  $\text{Cu}_3\text{N}$  es un material semiconductor si su constante de red es de 3.82 Å. Sin embargo, si se disminuye el parámetro de red a 3.71 Å, el  $\text{Cu}_3\text{N}$  se vuelve material aislante y, si se incrementa a 3.91 Å, se vuelve conductor. En este trabajo también se estudió el nitruro de cobre con un átomo extra de Cu en el centro de la celda y se calculó el parámetro de red que dio un valor de 3.88 Å. También mostraron un traslape entre las bandas de conducción y las de valencia, que indica que el material es conductor. Por lo tanto, en este trabajo de Moreno-Armenta *et al.* se concluyó que el  $\text{Cu}_3\text{N}$  con un átomo de Cu extra en el centro de la celda es un material conductor (Moreno-armenta et al., 2004). Años más tarde, Moreno-Armenta y colaboradores realizaron otro trabajo de cálculos *ab initio* para investigar las características ópticas y estructurales del nitruro de cobre con la adición de un átomo de metal de transición, y predijeron que es posible cambiar las características ópticas y electrónicas del nitruro de cobre con la adición de un metal ( $\text{Cu}_3\text{MN}$  con  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{y Cd}$ ). Los cálculos *ab initio* fueron realizados para determinar el parámetro estructural del nitruro de cobre con un átomo adicional en el centro de la celda. Además, se investigaron los efectos del metal de transición adicionado, sobre las características electrónicas del  $\text{Cu}_3\text{N}$ . También se realizaron cálculos de la brecha de energía prohibida y de la densidad de estados, los cuales se muestran por medio de estructuras de banda y mapas de densidad de estados (Moreno-Armenta et al., 2007).

Por otra parte, Gallardo-Vega y De la Cruz reportaron el depósito de películas delgadas de  $\text{CuN}_x$  mediante la técnica de ablación láser. La estequiometría de las películas de  $\text{CuN}_x$  se moduló variando la presión de nitrógeno durante el crecimiento de la película.

Las películas fueron caracterizadas mediante AES y XPS, y las características eléctricas de las películas fueron estudiadas en función de la constante de red. Los resultados de la caracterización demuestran que las películas tienen dos diferentes estequiometrías: para las películas de  $\text{CuN}_x$  con  $x = 0.33$  la constante de red estaba entre  $3.81 \text{ \AA}$  y  $3.83 \text{ \AA}$  y con  $x = 0.25$ , en  $3.85 \text{ \AA}$ . Los autores concluyeron que las muestras más ricas en cobre ( $x = 0.25$ ) presentan un aumento en la constante de red y un mejor comportamiento eléctrico (Gallardo-Vega & de la Cruz, 2006). Este trabajo fue comparado con los estudios de Moreno-Armenta y colaboradores (2004), quienes predijeron que el nitruro de cobre es un mejor conductor cuando es rico en cobre y que el cobre adicional produce un aumento en la constante de red.

En el 2007, Fan y colaboradores reportaron el crecimiento de películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  y  $\text{Ti-Cu}_3\text{N}$ , estas últimas variando su contenido de Ti. Siendo el objetivo principal el estudio de la variación de la estructura, morfología, así como también de sus propiedades ópticas y eléctricas, originadas por el dopaje con Ti. El estudio estructural muestra que todas las películas fueron cristalinas, presentando la estructura anti- $\text{ReO}_3$ . Las películas sin dopar muestran un crecimiento preferencial en la dirección  $[111]$ , mientras que las películas dopadas presentan un crecimiento en la dirección  $[100]$ ; además, el crecimiento cristalino aumenta directamente con el aumento de la concentración de Ti. También se encontró un cambio sobresaliente en la morfología de la superficie de las películas, en donde los granos van de piramidal a esférico, conforme se incrementa el dopaje.

Las medidas de resistividad mostraron un considerable aumento en la resistividad de las películas a medida que se aumenta la cantidad de Ti. Esto lo atribuyen a que el Ti posiblemente se segregue en las fronteras de grano, provocando una disminución de la movilidad electrónica y de la concentración de portadores de carga. También observan un aumento en la brecha de energía prohibida con el aumento del contenido de titanio, lo cual relacionan con la concentración de portadores. En ese mismo año, el autor publicó otro trabajo, en el cual el objetivo principal fue el estudio de la estabilidad térmica inducida por el dopaje de Ti. Concluyen que el nitruro de cobre adquiere una buena estabilidad térmica debido al dopaje con Ti (X. Fan et al., 2007).

Rahmanti y colaboradores realizaron tres diferentes trabajos de Ti:Cu<sub>3</sub>N. El primero de ellos reporta el crecimiento de películas delgadas por la técnica de pulverización catódica reactiva, a partir de un blanco de una aleación Cu:Ti (13%at. Ti). En este trabajo reportan la presencia de una fase nanocrystalina con tamaños de grano alrededor de 22 y 27 nm. Además, muestran que la incorporación de titanio conduce a una sobre-estequiometría de nitrógeno, presentando una relación de Cu:Ti menor a la del blanco (A. Rahmati et al., 2010). El objetivo del segundo trabajo se centra en la importancia de la presión de nitrógeno durante el crecimiento de las películas y cómo repercute este parámetro en las propiedades de las películas; reportan que la presión de nitrógeno está directamente relacionada con la morfología de las películas y la tasa de depósito, y que la relación de Cu:Ti se encuentra casi invariable ante la influencia de la presión de nitrógeno (A. Rahmati, 2011). En el tercer trabajo reportan la influencia de la energía del bombardeo iónico durante el crecimiento de las películas en sus propiedades, haciendo énfasis en la calidad cristalina de las películas (A. Rahmati & Ahmadi, 2012). En los tres trabajos reportan un aumento en la banda de energía prohibida asociado a centros aceptores de electrones creados por nitrógeno intersticial, comportamiento cuasi-metálico, así como una mayor estabilidad térmica debida a la incorporación de Ti.

Pierson y Horwat (2008) realizaron depósitos de películas delgadas de nitruro de cobre, adicionándoles plata mediante la técnica de pulverización catódica. Se escogió la plata ya que es un elemento que no reacciona fácilmente con el nitrógeno durante el depósito de la película delgada. La estructura de estas películas fue estudiada por difracción de rayos X. Los resultados de DRX muestran que la plata no fue segregada en otra fase, sino que los átomos de plata formaron parte de la red cristalina del nitruro de cobre, aunque no exclusivamente en el centro de la celda. Además, reportan que el parámetro de red del nitruro de cobre con la plata adicional es menor que el valor calculado. También reportan que la adición de plata a las películas induce una disminución fuerte en la resistencia eléctrica. En este trabajo se demostró, por primera vez, que la plata puede ser agregada en las películas de nitruro de cobre, aunque la relación de plata en las películas es mucho mayor que la necesaria para obtener una estequiometría ideal (Cu<sub>3</sub>N:Ag) (Pierson & Horwat, 2008).

Li y colaboradores (2009) crecieron películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  y  $\text{La}_x\text{Cu}_3\text{N}$  con un porcentaje atómico de La entre 2.56 y 5.87; por la técnica de pulverización catódica reactiva con doble magnetrón (dos blancos simultáneos). En dicho trabajo se estudió la variación de la estructura y propiedades eléctricas de las películas cuando el nitruro de cobre es dopado con La. El análisis de XRD muestra que todas las películas ( $\text{Cu}_3\text{N}$  y  $\text{La}_x\text{Cu}_3\text{N}$ ) presentan un crecimiento preferencial en la dirección [111]. También se muestra que el pico de difracción disminuye considerablemente, llegando incluso a desaparecer y aparecen picos de Cu cuando la concentración de La aumenta en las películas. Esto lo atribuyen a que el alto contenido de La impide la cristalización del  $\text{Cu}_3\text{N}$ . También la morfología de la superficie se ve afectada por el contenido de La, presentando más rugosidad la película de  $\text{Cu}_3\text{N}$  sin dopar. En este trabajo se muestran medidas de resistividad por el método de cuatro puntas, las cuales revelan que la resistividad de las películas disminuye con el aumento de contenido de La (Li et al., 2009a).

Ji y colaboradores han publicado tres diferentes trabajos en los que abordan el crecimiento de películas delgadas de diferentes compuestos ternarios de nitruro de cobre  $\text{Cu}_3\text{NM}_x$  ( $M=\text{Pd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$  y  $\text{Zn}$ ). Ellos explican que las películas delgadas con exceso de Cu se convierten en conductoras, presentando una excelente conductividad eléctrica, que se debe a un mecanismo de percolación, es decir, que hay un proceso de conducción mixta, donde hay conducción a través del semiconductor y a través de los átomos metálicos. Las películas ternarias las crecieron por la técnica de co-sputtering, de las cuales reportan dopajes menores a la estequiometría ideal ( $\text{Cu} = 3$  átomos,  $\text{N} = 1$  átomo y  $M = 1$  átomo) y la presencia de oxígeno. En todos los compuestos ternarios observaron una transición de semiconductor a metálico, así como un ligero aumento en el parámetro de red, además de un aumento en la temperatura de descomposición; con lo cual, sugieren la inserción de átomos en el centro de la celda primitiva del nitruro de cobre (A. Ji et al., 2013; A. Ji et al., 2006; A. Ji et al., 2010).

Con base en lo visto en los trabajos reportados sobre el nitruro de cobre podemos notar que cuando es sintetizado con un átomo (metálico) extra dentro de su estructura cristalina cambian significativamente sus propiedades, por lo cual se vuelve un tema interesante de investigación. También, se vió que para tener mejor control de la inserción de los átomos en la celda de nitruro de cobre, se deben utilizar átomos con

poca afinidad con el nitrógeno, de tal manera que no se vea favorecida la formación del nitruro de ese nuevo elemento. En este trabajo de tesis se propuso como tema de investigación la síntesis de películas delgadas de nitruro de cobre intercalado con oro o con paladio, sintetizados a partir de erosión iónica reactiva. Estos dos elementos (Pd y Au), en general, presentan una escasa reactividad y gran conductividad eléctrica. Además, son muy poco a fines con el nitrógeno, lo que fomenta la formación de nitruro de cobre y permite que el metal quede intercalado en la estructura del nitruro de cobre.

### **1.3 Hipótesis y objetivos del trabajo de investigación**

Como resultado de la revisión bibliográfica se encontró que el nitruro de cobre posee propiedades ópticas y eléctricas deseables para la industria optoelectrónica. Con estos antecedentes, se plantea la siguiente hipótesis general de investigación:

**“La inserción de átomos de metales de transición como Au y Pd en la estructura del nitruro de cobre durante el crecimiento de las películas delgadas, modifica la resistividad eléctrica del nitruro de cobre y su brecha de energía prohibida”.**

### **1.4 Objetivo general**

Estudiar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Cu}_3\text{NAu}$  y  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  depositadas por la técnica de pulverización catódica reactiva.

### **1.5 Objetivos específicos**

- ◇ Determinar las condiciones experimentales para depositar películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  con estructura anti- $\text{ReO}_3$ .
- ◇ Fabricar blancos de cobre con incrustaciones de un metal de transición (Au, y Pd) de tal manera que se puedan realizar depósitos de nitruro de cobre intercalado con el metal de transición y se tenga control de la cantidad del metal de transición en la película de nitruro de cobre.

- ◇ Determinar las condiciones experimentales para depositar películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  intercalado con el metal de transición (Au y Pd), de tal manera que no queden agregados del metal de transición en los depósitos y el  $\text{Cu}_3\text{N}$  mantenga la estructura anti- $\text{ReO}_3$ .
- ◇ Caracterizar químicamente las películas depositadas con el fin de conocer su estequiometría y su ambiente químico utilizando XPS.
- ◇ Estudiar las propiedades estructurales de las películas por medio de XRD.
- ◇ Realizar las caracterizaciones ópticas para la determinación del ancho de la brecha de energía prohibida, por medio de mediciones de transmitancia.
- ◇ Realizar la caracterización eléctrica de las películas depositadas por medio de la técnica de Van der Pauw, con el fin de obtener los valores la resistividad, densidad de portadores de carga, movilidad y comprobar el carácter de las muestras (tipo n o tipo p).
- ◇ Correlacionar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas con sus propiedades químicas y estructurales.

## Capítulo 2. Metodología experimental

---

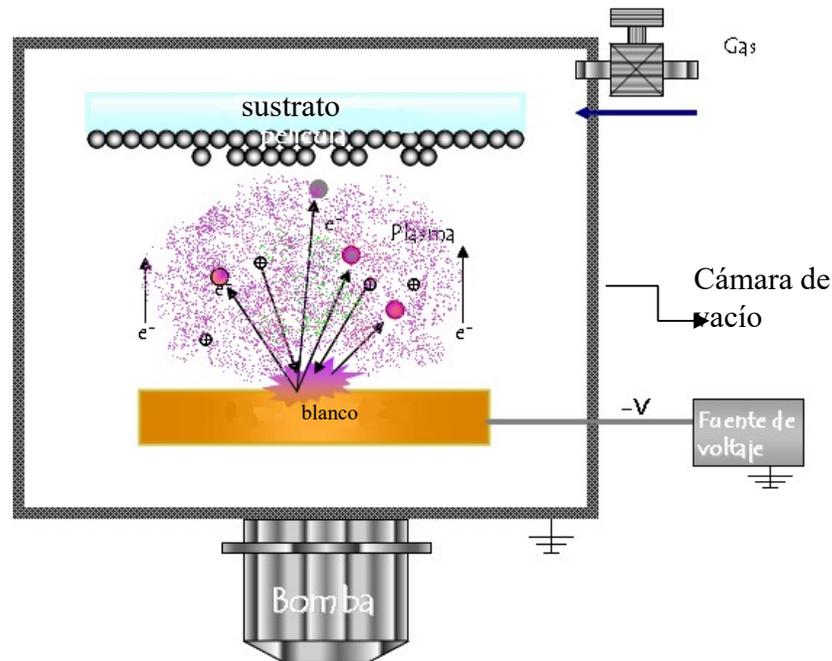
Para el desarrollo de esta tesis se utilizó el método de pulverización catódica reactiva DC con magnetrón, para realizar los depósitos de las películas de nitruro de cobre y de nitruro de cobre intercalado con el metal de transición. El análisis químico elemental de la superficie de las películas se llevó a cabo por la espectroscopía de electrones fotoemitidos. Para obtener información cristalográfica de las películas, se sometieron a un análisis, por difracción de rayos X. Las propiedades ópticas de las películas depositadas se obtuvieron por medio de la técnica espectroscópica UV-Vis, se obtuvieron valores de reflectancia y transmitancia contra longitud de onda de la radiación incidente (UV-Vis) y de la correspondiente energía del fotón y, por último, se determinó el ancho de la brecha de energía prohibida (*gap*) de las películas delgadas. Se obtuvieron las propiedades eléctricas relacionadas con la película delgada, por medio de la técnica de Van der Pauw, con el fin de obtener los valores la resistividad, densidad de portadores de carga, movilidad y comprobar el tipo de conductividad en las muestras (tipo n o tipo p).

A continuación se presentan los principios básicos de cada técnica utilizada, tanto para la síntesis como para la caracterización.

### 2.1 Pulverización Catódica

La pulverización catódica (conocida por su nombre en inglés de *sputtering*) consiste en la salida de átomos del blanco hacia el sustrato debido al impacto sobre la superficie del blanco con iones acelerados (Stuart, 1983). Este es un proceso de depósito físico que utiliza una atmósfera de plasma mantenida a baja presión (~1 mTorr) gracias a la aplicación de un campo eléctrico. Dicho campo acelera los iones del plasma chocando contra la superficie del blanco; en donde la energía transmitida a los átomos del blanco a través de la interacción mecánica del choque hace que algunos de ellos se desprendan y finalmente se depositen sobre el sustrato. Esta técnica permite depositar todo tipo de materiales, simples o compuestos. Además, todo sustrato que pueda ser puesto en vacío y calentado ligeramente (~50 °C) es compatible con este proceso.

Un sistema de pulverización catódica (figura 2) consta, básicamente, de una cámara de vacío, un sistema de bombas para crear vacío dentro de la cámara, una fuente de voltaje, un blanco que, a su vez, hace la función de cátodo, un sistema de llaves y válvulas para la entrada del flujo de gas a la cámara y, por último, el porta sustrato, que, como su nombre lo dice, es donde se colocan los sustratos que van a ser recubiertos.



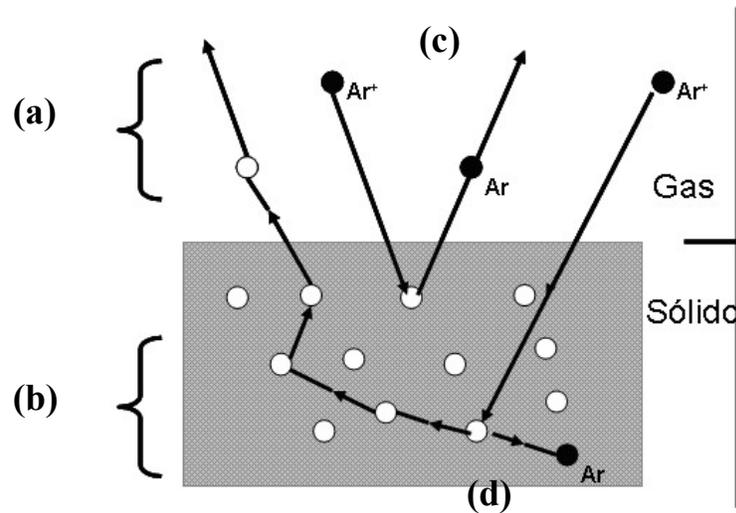
**Figura 2. Diagrama de un sistema de depósito por pulverización catódica (Ponce Cázares, 2009)**

El blanco se fija sobre un electrodo (cátodo) que se polariza a una tensión continua o de radiofrecuencia, dependiendo del tipo de pulverización que se vaya a realizar. El otro electrodo (ánodo) se sitúa en paralelo al blanco y a unos pocos centímetros; y en ocasiones el ánodo es al mismo tiempo el portasustratos. Los sistemas comerciales utilizan imanes debajo del blanco, de tal forma que es posible condensar el plasma en cierta superficie del blanco y, de esta forma, se aumenta la eficiencia de la pulverización del blanco.

### 2.1.2 Mecanismo físico de la pulverización catódica

En la pulverización catódica, la eyección de átomos es un proceso puramente mecánico. Sólo existe transferencia de energía mecánica a través de un intercambio de cantidad de movimiento entre el ión del gas y los átomos del blanco. Esto se traduce a un simple cambio de momento entre partículas, sin ocurrir reacciones químicas. En la figura 3 se muestra un diagrama general de las interacciones durante el depósito por la técnica de pulverización catódica, desde la colisión ion-átomo, la expulsión de los átomos del sólido por la transferencia de momento durante la colisión así como la neutralización de los iones después la misma, pasando de iones a átomos gaseosos, siendo algunos expulsados y otros absorbidos por el sólido. Este mecanismo confiere a la pulverización tres características diferentes respecto a otros procesos de depósitos:

- El proceso es puramente mecánico, en la práctica blanco se calienta ligeramente debido al bombardeo iónico;
- El carácter mecánico del proceso hace que el blanco compuesto por varios elementos se pulverice de igual forma que si el blanco estuviese compuesto por uno de esos elementos, lo que provoca que la aleación se deposite en la misma proporción que la del blanco; aunque en la práctica suele haber cierta pérdida de estequiometría.
- La energía de las partículas pulverizadas es mucho mayor a la de las partículas cuando son evaporadas, donde la energía media para las partículas pulverizadas es de 1 a 10 eV, lo cual correspondería a temperaturas de evaporación superiores a 1000 °C (Stuart, 1969).



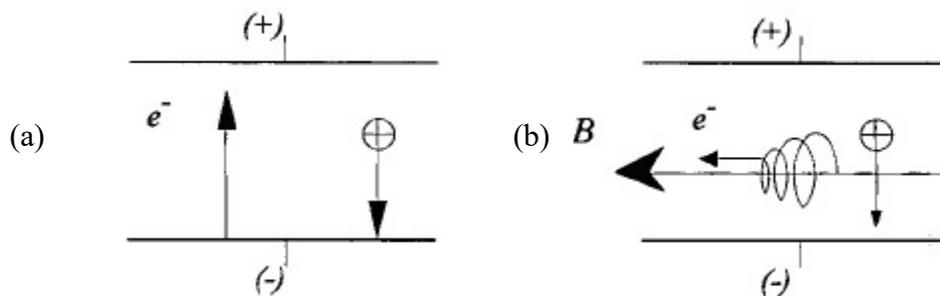
**Figura 3. Mecanismo físico de pulverización:** (a), expulsión de átomos; (b), colisión ión-átomo, transferencia de cantidad de movimiento y generación de calor; (c), neutralización de iones, expulsión de átomos gaseosos; (d), absorción de iones gaseosos.

### 2.1.3 Pulverización catódica reactiva DC con magnetrón

Si, además del gas inerte (argón), se introduce un gas reactivo, tal como el nitrógeno o el oxígeno, ocurren reacciones químicas y la consecuente formación de compuestos (Sundgren, 1986). En algunos casos, la composición química de las especies depositadas sobre el sustrato se puede controlar con la cantidad de gas reactivo introducido a la cámara, lo cual va a influir en la estequiometría del material depositado. Para los depósitos por pulverización catódica reactiva existen dos modos denominados: modo metálico y modo de compuesto. El modo metálico ocurre a baja presión parcial o bajo flujo del gas reactivo, este modo se caracteriza por tener una rápida tasa de depósito. El modo de compuesto ocurre a una presión parcial mayor del gas reactivo, con lo cual se incrementa la formación del compuesto. Sin embargo, la tasa de depósito se ve disminuida. Con una inyección gradual del gas reactivo se modifican gradualmente las propiedades o la concentración atómica del material compuesto en la película depositada. Por otro lado, también se tiene que el gas reactivo pudiera producir una disminución en la tasa de depósito debido a la formación de nuevos compuestos sobre la superficie del blanco.

El proceso de corriente directa (DC) permite depositar cualquier tipo de material conductor (metales y sus aleaciones), y algunos semiconductores (como carbono, silicio). No permite la pulverización de materiales dieléctricos, como sílice o alúmina, ya que las cargas eléctricas aportadas por los iones sobre el blanco no pueden ser conducidas por el material aislante. En cuanto al tipo de material que puede utilizarse como sustrato, no existe prácticamente limitación, aunque sí se exceptúan aquéllos que no puedan ser puestos en vacío, y los que no resistan un calentamiento ligero.

El cátodo magnetrón es un perfeccionamiento del cátodo utilizado en la pulverización clásica, que permite aumentar la velocidad de depósito. Este perfeccionamiento consiste en la aplicación de un campo magnético intenso, perpendicular al campo eléctrico en las proximidades del cátodo y, por tanto, paralelo a la superficie. De este modo, los electrones describen trayectorias helicoidales (figura 4, b) alrededor de las líneas del campo magnético, y aumentan considerablemente la posibilidad de ionizar a las moléculas del gas que se encuentre en las proximidades de la superficie del cátodo.



**Figura 4. Principio del efecto magnetrón; (a), sistema clásico, (b), cátodo magnetrón.**

El aumento de la densidad iónica se produce en una zona próxima al blanco, donde los iones tienen más posibilidades de ser atraídos por el cátodo. Como consecuencia inmediata se tiene un aumento de la velocidad de depósito y la posibilidad de disminuir las presiones parciales de trabajo. Las velocidades de depósito pueden llegar a ser 50 veces superiores a las que se obtienen en los procesos de pulverización clásica (Vossen, 1978).

## 2.2 Espectroscopia de electrones fotoemitidos

Esta es una técnica de análisis de superficies que permite hacer un estudio cualitativo y cuantitativo de los distintos elementos químicos presentes en una muestra, en una capa de aproximadamente 3 nm de profundidad respecto a la superficie. Permite también identificar el estado químico en que se encuentran dichos elementos, ya que los enlaces atómicos provocan pequeños desplazamientos en la energía de los niveles electrónicos y dichos desplazamientos pueden ser detectados por esta técnica.

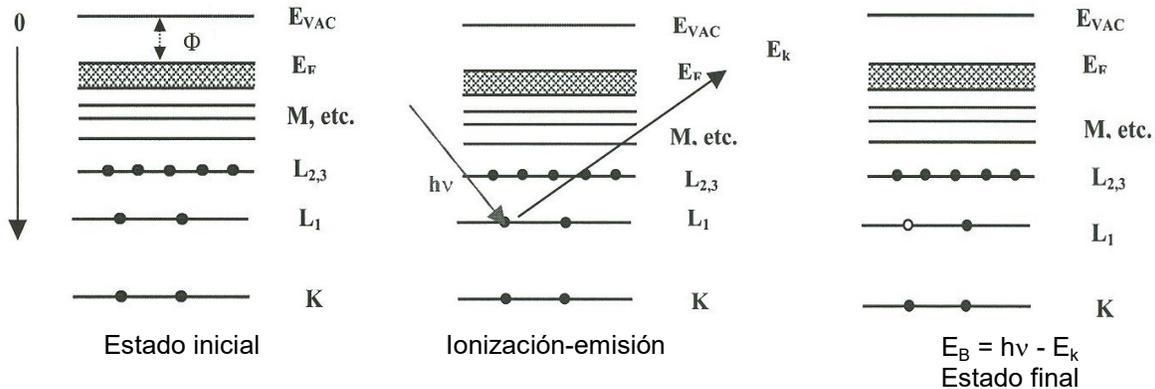
El principio básico de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico. La superficie de la muestra es irradiada por fotones de rayos X en condiciones de ultra alto vacío. La fotoionización tiene lugar cuando el fotón interacciona con un electrón de un orbital atómico, con una transferencia total de energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo. Este proceso lo podemos observar de manera gráfica en la figura 5. Los electrones (fotoelectrones) con una energía cinética  $E_k$  serán los recolectados. Las energías involucradas en este proceso están relacionadas mediante la expresión de Einstein:

$$E_B = h\nu - E_k - \phi \quad (2)$$

donde  $E_B$  es la energía de enlace,  $h\nu$  es la energía de los fotones de la fuente de rayos X,  $E_k$  es la energía cinética del electrón emitido y detectado por el analizador de electrones y  $\phi$  es la función trabajo del instrumento, la cual debe ser tomada en cuenta ya que  $E_B$  se mide con respecto al nivel de Fermi; este parámetro es corregido para cada instrumento. La energía de los electrones detectados está en función directa de la energía de enlace característica de los átomos presentes en dicha superficie.

Puesto que los niveles de energía de un átomo están cuantizados, la distribución en energía cinética de los electrones durante una medición consiste en una serie de

bandas discretas que, esencialmente, refleja la estructura electrónica de los átomos de la muestra. Esta distribución de energía determina el espectro XPS de un compuesto químico. Con estos espectros es posible hacer una cuantificación utilizando el área de los picos, junto al factor de sensibilidad correspondiente al material analizado (De la Cruz Hernández, 2001).



**Figura 5. Esquema del proceso de emisión de un fotoelectrón.**

La espectroscopía de electrones fotoemitidos se llevó a cabo de manera *in-situ*. Esta espectroscopía se utilizó como herramienta para encontrar las concentraciones atómicas de las películas delgadas, y el ambiente químico de los átomos presentes en los depósitos realizados en este trabajo. Para realizar los estudios de XPS se utilizó una fuente de rayos X de ánodo de Al con una energía de 1486.6 eV y un ancho de línea de 0.85 eV, así como un analizador cilíndrico de doble paso marca PHI, modelo 255GAR. Para los análisis generales (o de baja resolución) se utilizó una energía de paso de 100 eV y para los análisis de alta resolución se utilizó una energía de paso de 50 eV.

### 2.3 Difracción de rayos X

La estructura de los materiales cristalinos se estudia, generalmente, por difracción ya sea de fotones, neutrones o electrones. La difracción depende directamente de la estructura del material y de la longitud de onda de la radiación incidente. Esta longitud de onda puede ser comparable o incluso menor a la magnitud del parámetro de red del cristal.

El uso de la difracción de rayos X como técnica para analizar la estructura de los cristales data del descubrimiento de los efectos de difracción de rayos X en muestras monocristalinas, efectuado por Von Laue en 1912 (McKelvey, 1994). Esta técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal o sustancia sujeto a estudio, el haz se hace incidir en varias direcciones debido a la simetría de agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

El proceso de difracción consiste en la dispersión de rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos, y la analogía con la reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad atómica en un cristal (Sands, 1993). Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos interferirán entre sí, y habrá interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de longitud de camino entre rayos procedentes de los planos sucesivos es igual a un número entero de longitudes de onda; esto es conocido como la ley de Bragg. El rayo incidente dispersado sobre el segundo plano recorre una distancia más larga que el rayo incidente dispersado por el primer plano; esto se puede observar en la figura 6. Estos dos rayos estarán en fase solamente si

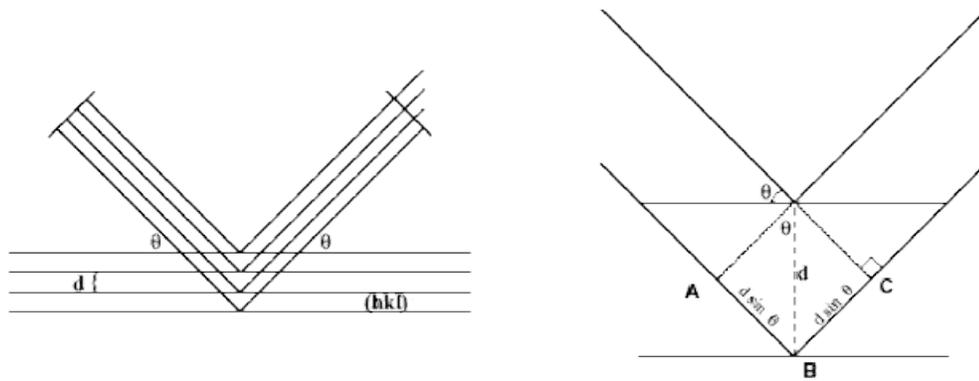
$$\overline{AB} + \overline{BC} = n\lambda \quad (3)$$

donde  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente. Se deduce por geometría que

$$\overline{AB} = \overline{BC} = d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (4)$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar entre los planos  $h, k, l$ . Reemplazando (4) en (3) tenemos:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (5)$$



**Figura 6. Esquema del proceso de difracción de rayos X. Se ilustra como un haz incidente es difractado por dos planos sucesivos con espaciado interplanar  $d$ . La diferencia de camino recorrido por los dos haces de planos sucesivos viene dada por la ecuación  $\overline{AB} = \overline{BC} = d_{hkl}\text{sen}\theta$ .**

La ecuación (5) nos indica que es posible obtener los ángulos de difracción para los planos de un cristal y esta información es presentada en forma de difractograma de rayos X. Los espectros de difracción de rayos X de un material cristalino también nos permiten determinar el tamaño promedio de grano ( $D$ ) a partir de la fórmula de Scherrer (Castellan, 1974):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\text{Cos}\theta} \quad (6)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados,  $k$  es el factor de forma del cristal y su valor es similar a la unidad,  $\beta$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra y  $\theta$  el ángulo del mismo.

En este trabajo se obtuvieron los difractogramas de rayos X mediante un difractómetro marca Philips X' Pert, que emite radiación  $K_{\alpha}$  de Cu. Se hicieron barridos en  $2\theta$  de  $20^{\circ}$  a  $80^{\circ}$ , utilizando la configuración de Bragg-Brentano. Esta configuración consiste en mantener el ángulo de incidencia igual al ángulo difractado. Con este método se obtienen difractogramas en función del ángulo  $2\theta$ , donde la intensidad y ancho de los picos se relaciona con la cristalinidad del material depositado, dirección cristalográfica de crecimiento preferencial de las películas delgadas. Además de estos datos es posible obtener información como los valores de parámetro de red y de tamaño de grano.

## **2.4 Perfilometría**

Esta técnica hace posible medir espesores de películas delgadas o, bien, rugosidades de superficies, ya que tiene una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la muestra a analizar). El equipo utilizado para las mediciones de espesores de los depósitos de este trabajo es un perfilómetro Dektak 3, cuya punta tiene un diámetro de  $25\ \mu\text{m}$  y está conectada a un sistema de medición a través de un piezoeléctrico que, a su vez, está unida a un transductor que convierte los desplazamientos verticales en señales eléctricas analógicas que, posteriormente, son transformadas a valores de altura. Para todas las mediciones realizadas en este trabajo se aplicó una fuerza en la punta de  $10\ \text{mg}$  y se utilizó un tamaño de barrido de  $1000\ \mu\text{m}$ .

## **2.5 Transmitancia y estimación de ancho de banda *prohibida***

La determinación del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) o brecha constituye una de las metas de este trabajo ya que es una característica muy importante a considerar para una futura aplicación en el diseño de dispositivos. El ancho de banda prohibida de un material puede ser determinado a través de espectros de transmitancia. En nuestro caso, los espectros de transmitancia se hicieron con barridos en longitud de onda de

400 a 2500 nm con un espectrofotómetro UV/VIS Perkin-Elmer, 330 Spectrophotometer. Para el ancho de banda de energía prohibida se hizo una aproximación, en donde se obviaron las múltiples reflexiones que ocurren en la película cuando incide el haz de luz. Es conocido que la fracción de luz absorbida está relacionada con el espesor del material, o de la película en nuestro caso. La intensidad del haz de luz después de pasar a través del material viene dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (7)$$

La ecuación (7) es conocida como ley de Bouger-Lamber-Beer (C. Leonard, y R. Bikers, 1989), donde  $I_0$  es la intensidad del rayo incidente,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal del material y  $t$  es el espesor de la película. De esta ecuación se despeja  $\alpha$ , obteniéndose:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (8)$$

Se sabe que  $\left( \frac{I}{I_0} \right)$  es la fracción de luz transmitida por el material, de modo que si se multiplica por 100% se obtiene la transmitancia total:

$$T = \left( \frac{I}{I_0} \right) 100 \quad (9)$$

Entonces el coeficiente de absorción queda expresado en función de la transmitancia:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{100}{T} \right) \quad (10)$$

Si conocemos el espesor y la transmitancia de las películas para diferentes longitudes de onda, podemos hacer un estimado del coeficiente de absorción del material en función de la longitud de onda. El ancho de banda prohibida de películas semiconductoras de brecha indirecta se puede calcular considerando la siguiente expresión (Ashour, 2003):

$$\alpha = (h\nu - E_g)^2 / h\nu \quad (11)$$

donde,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $E_g$  es el ancho de la banda prohibida. Se hace un despeje de modo que el coeficiente de absorción esté relacionado con la energía del fotón, quedando la siguiente expresión:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = (h\nu - E_g) \quad (12)$$

De modo que se puede, ahora, graficar  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $E$ , siendo  $E = (h\nu - E_g)$ . Si extrapolamos para encontrar el punto en que  $(\alpha h\nu) \cong 0$ , entonces se puede decir que en ese punto la energía es la energía del ancho de banda prohibida. Así, el gráfico nos proporciona el valor del ancho de la banda de energía prohibida, en la intercepción de la linealización del inicio de la curva con el eje X.

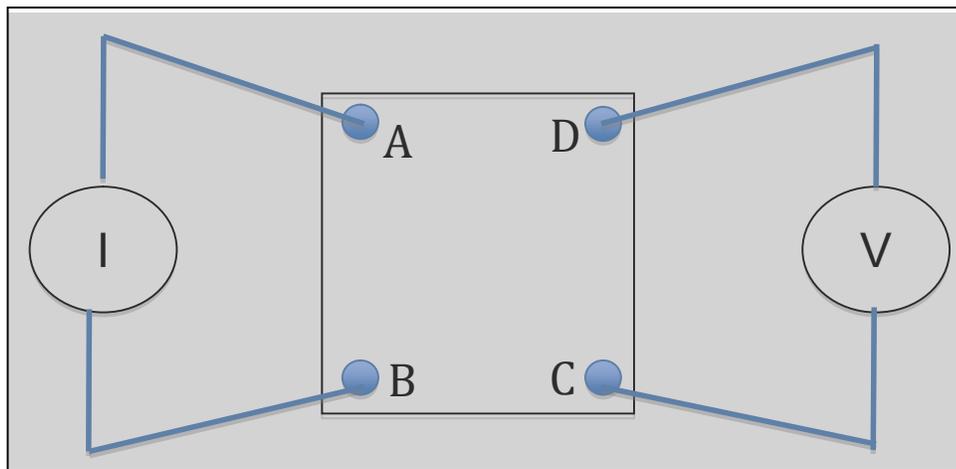
## 2.6 Método de Van der Pauw

Conocer las propiedades eléctricas de los materiales usados en la fabricación de dispositivos electrónicos es importante, ya que el control y perfeccionamiento de estas propiedades ha permitido que se desarrollen materiales con propiedades conductoras a la medida de las necesidades de los dispositivos. La resistividad en los semiconductores depende de los electrones libres y huecos, la densidad de los portadores, así como de la movilidad de estos. Para determinar la resistividad de un

material se hace pasar una corriente a través de él y se mide el voltaje producido debido a la resistencia del paso de la corriente.

Existen dos métodos para medir la resistividad: de dos puntas (no es preciso) y el de cuatro puntas (más preciso pero complejo). El método de cuatro puntas es más preciso ya que elimina la resistencia causada por los contactos. Para eliminar dichas resistencias la técnica utiliza un dispositivo generador de corriente. Se hace pasar la corriente por dos de los contactos y se mide la caída de tensión sobre los otros dos, con el fin de obtener los valores la resistividad.

Otro método comúnmente utilizado para medir la resistividad es la técnica de Van der Pauw. En este método la muestra puede ser de forma arbitraria (pero homogénea en composición y espesor) y los contactos deben estar en los límites de la muestra. La única restricción de esta técnica es que la muestra debe ser delgada, es decir el espesor de la muestra debe ser mucho menor que el largo y ancho de la misma. La figura 7 muestra un esquema del montaje correspondiente.



**Figura 7. Esquema de montaje de muestra para el método de Van der Pauw.**

Primeramente se mide la tensión entre los contactos C y D, ( $V_{CD}=V_D-V_C$ ) haciendo pasar la corriente entre A y B, calculando R1:

$$R_1 = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (13)$$

Y, después, se mide la tensión entre A y D, ( $V_{DA}=V_A-V_D$ ), haciendo pasar la corriente entre B y C. Calculando en este caso R2:

$$R_2 = \frac{V_{AD}}{I_{BC}} \quad (14)$$

De acuerdo con el método, la resistividad  $\rho$  vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\rho \approx \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_1 + R_2}{2} \quad (15)$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra.

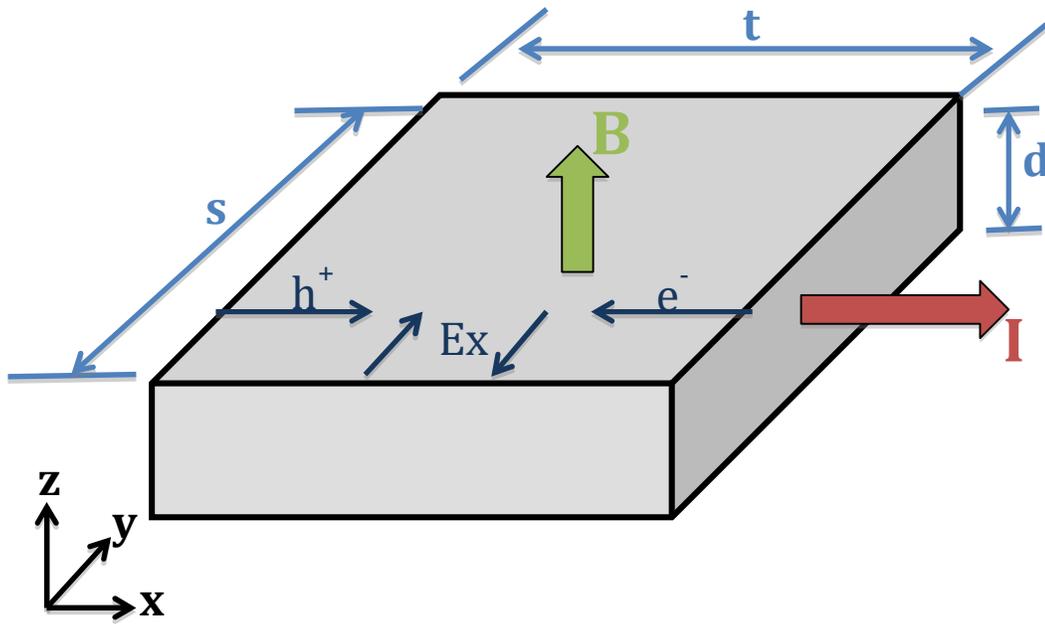


Figura 8. Esquema de la geometría del experimento Hall.

El método de Van der Pauw también es utilizado para medir el coeficiente Hall, y a partir de estas mediciones se pueden determinar propiedades del material como: Tipo de portadores, concentración de portadores (número de portadores mayoritarios por unidad de área) y la movilidad de portadores. Para tomar estas mediciones se hace pasar un campo magnético en la dirección "z" de la muestra y una corriente perpendicular al campo magnético (ver figura 8). En esta situación los electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) experimentan una fuerza descrita por la ecuación de Lorentz:

$$F = q(v * B) = 0 \quad (16)$$

Esta fuerza desvía a los portadores hacia la dirección "y" provocando que los electrones se acumulen en el lado positivo y los huecos en el lado negativo, produciendo un campo eléctrico conocido como campo Hall. Este campo es producido en la dirección "y", haciendo que se equilibre la fuerza de Lorentz y manteniendo la corriente a lo largo de la dirección "x", obteniendo una diferencia de voltaje conocido como voltaje Hall ( $V_H = sE_A$ ) a través del ancho de la muestra (s). El voltaje Hall dependerá de los

portadores de carga predominantes, por lo que mediante esta medición se puede determinar qué tipo de semiconductor es, si es tipo  $n$  o  $p$ . Las dimensiones de la muestra y la corriente total están relacionadas con la densidad de portadores y su velocidad  $v_x$  de la siguiente forma:

$$I = (-env_x)(ds)(\wedge) \quad (17)$$

Es decir, como un producto de la densidad de corriente ( $env_x$ ) y el área de la sección transversal.

## 2.7 Crecimiento de las películas de $\text{Cu}_3\text{N}$ y $\text{Cu}_3\text{N:M}$ ( $\text{M}=\text{Pd}$ o $\text{Au}$ ).

Las películas de nitruro de cobre y nitruro de cobre intercalado fueron crecidas por el método de pulverización catódica reactiva DC a magnetrón sobre sustratos de vidrio. Se utilizó un cátodo de pulverización con magnetrón obtenido comercialmente de la compañía Kurt J. Lesker. Este cátodo es para blancos de 2 pulgadas de diámetro, es decir, que todos los blancos utilizados en este trabajo tuvieron un diámetro de dos pulgadas. Para el caso de los depósitos de las películas delgadas de nitruro de cobre se adquirió un blanco de cobre de 99.99% de pureza y para el caso de las películas de nitruro de cobre intercalado, fue necesario fabricar blancos especiales.

La elaboración de estos blancos consistió en incorporarles incrustaciones de paladio u oro según el caso (con 99.99% de pureza en una presentación de cilindros con un tamaño de 1/4 de pulgada de diámetro por 1/4 de pulgada de largo) en el blanco de cobre. Para realizar estas incrustaciones se tuvo que hacer perforaciones en el blanco de cobre, en el área donde se lleva a cabo la pulverización (esta área queda marcada en la superficie del blanco cuando se utiliza para hacer depósitos). Las perforaciones en el blanco de cobre se hicieron justo del tamaño de cilindros de metal ( $\text{Au}$  o  $\text{Pd}$ ). Una vez teniendo las perforaciones, se metieron los cilindros de metal a presión, de tal forma que estos quedan como parte del blanco. Con este procedimiento se fabricaron dos blancos, uno con incrustaciones de paladio y otro con incrustaciones de oro. Para todos los depósitos se utilizó una mezcla de gases, argón como gas inerte con una pureza de 99.999% y nitrógeno como gas reactivo con una pureza de 99.999%.

En este trabajo, el crecimiento de las películas delgadas se realizó a diferentes flujos de nitrógeno en un intervalo de 2 a 8 sccm; y tiempos de depósito de 5, 20 y 80 min, esto con la intención de tener diferentes espesores requeridos para las diferentes caracterizaciones. Por otro lado, la potencia se mantuvo fija para todos los depósitos realizados, a un valor de 30 Watts. La presión base en la cámara de crecimiento antes de iniciar el depósito fue de  $6 \times 10^{-6}$  Torr, logrado a través de una bomba turbomolecular. Antes de cada depósito los blancos fueron limpiados utilizando la misma técnica de depósito. La presión durante el depósito fue mantenida constante a 5 mTorr, independiente del flujo de  $N_2$  aplicado para hacer el depósito.

## Capítulo 3. Resultados y discusiones

---

A manera de recordatorio, el objetivo de este trabajo fue estudiar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ ; y correlacionar dichas propiedades con sus propiedades químicas y estructurales. De esta manera podremos saber cuánto se modifica la resistividad eléctrica y la brecha de energía prohibida del nitruro de cobre al ser intercalado con: Pd y Au.

### 3.1. Películas delgadas en ausencia de nitrógeno

Para el crecimiento de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Cu}_3\text{NAu}$  y  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  por el método de pulverización catódica reactiva, fueron empleados tres diferentes blancos. Para las películas de nitruro de cobre intercalado con metal de transición se fabricaron los blancos, los cuales son de cobre con inserciones del metal. La conformación de los blancos se efectuó considerando una relación de áreas de 75 % cobre y 25 % el metal de transición, tomando en cuenta sólo el área del blanco que es erosionada. Lo anterior fue con el fin de mantener una relación de 3Cu:1M (M= Pd y Au) en los depósitos. Con el propósito de conocer la relación de los elementos presentes y las fases cristalinas de las películas obtenidas por estos blancos, se le realizaron los análisis químico y estructural.

El estudio efectuado por XPS indica que la composición química de las películas depositadas con los blancos, y libres de gas reactivo, consiste únicamente de cobre para el depósito realizado con el blanco de cobre, de cobre y el metal correspondiente (Pd y Au) para los depósitos hechos con los blancos fabricados de cobre y sus incrustaciones del metal concerniente.

En la figura 9 se puede observar los espectros generales de XPS de los depósitos de los blancos. Es fácil apreciar que en todos espectros aparecen los picos correspondientes a las transiciones del cobre (2s, 2p, 3s y 3p) y sus picos Auger (LMM). La figura 9a únicamente muestra los picos pertenecientes al Cu, ya que fue el espectro tomado a la película delgada que fue sintetizada utilizando el blanco de cobre. En la

figura 9b se muestra un espectro general de XPS del depósito del blancos de cobre con incrustaciones de paladio sin gas reactivo. Es fácil apreciar que aparecen los picos correspondientes a las transiciones del cobre y el pico principal del paladio que corresponde a las transiciones 3d de dicho elemento.

En el espectro de la película depositada con el blanco de cobre con incrustaciones de oro también se pueden observar los picos característicos de las transiciones el cobre y, además, los picos correspondientes a las transiciones 4d y 4f del oro (ver figura 9c). En estos espectros también se nota que no hay ningún otro pico perteneciente a otro elemento que pudiera estar en el depósito como contaminante.

En cuanto a los picos de alta resolución de las películas de  $\text{CuPd}_x$ , encontramos que la posición de la transición  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  presenta un  $\Delta\text{Cu} = -0.2 \text{ eV}$  y las transiciones  $\text{Pd } 3d$  muestran un  $\Delta\text{Pd} = +0.6 \text{ eV}$ , con respecto a las energías de enlace de los metales puros. Para los picos de alta resolución de las películas de  $\text{CuAu}_x$ , encontramos que presentan un  $\Delta\text{Cu} = -0.2 \text{ eV}$  para el pico  $\text{Cu}2p_{3/2}$  y un  $\Delta\text{Cu} = +0.5 \text{ eV}$  para los picos 4f del Au respecto al metal puro respectivamente. Para ambos blancos con incrustaciones de otro metal se puede decir que los depósitos obtenidos a partir de ellos muestran un cambio químico provocado por la interacción entre ambos debida a una transferencia de carga del Pd o Au hacia el Cu.

También, de los espectros de alta resolución se calcularon las concentraciones atómicas porcentuales de los depósitos. La tabla I presenta las concentraciones atómicas porcentuales de los depósitos de los blancos crecidos sin presencia de gas reactivo. En la tabla I se puede observar que existe una relación porcentual de  $\text{Cu} \approx 75\%$  y  $\text{Pd} \approx 25\%$  para la película  $\text{CuPd}_x$ . Esta relación atómica es necesaria para poderlo asociar al nitruro de cobre intercalado con paladio con una estequiometría de  $\text{Cu}_3\text{NPd}$ , es decir que tenemos un átomo de paladio por cada tres átomos de cobre. Por otro lado, se puede observar que existe una relación porcentual de  $\text{Cu } 75\%$  y  $\text{Au } 25\%$  para la película  $\text{CuAu}_x$ . Nótese que es la relación atómica necesaria para obtener el nitruro de cobre intercalado con oro ( $\text{Cu}_3\text{NAu}$ ).

**Tabla 1. Etiquetas de blancos, porcentajes de concentración atómica y parámetros de red.**

Depósito	XPS		Parámetro de red (Å)
	Cu%	Metal de transición %	
Cu	100	--	3.60
CuPd <sub>x</sub>	73	27	3.66
CuAu <sub>x</sub>	75	25	3.70

Para el estudio de las características de la estructura cristalina de los depósitos de los blancos de Cu, CuAu<sub>x</sub> y CuPd<sub>x</sub> se tomó un difractograma de rayos X, con la finalidad de observar su patrón de difracción e identificar la fase o fases cristalinas por comparación con la base de datos de estructura de cristales inorgánicos (Joint Committee for Powder Diffraction Sources, JCPDS; de la Internacional Center for Diffraction Data, ICDD).

La figura 10 muestra los diferentes difractogramas de los depósitos obtenidos a partir de los blancos sin gas reactivos. En la figura 10a podemos observar dos picos, el primero y más intenso en la posición 43.3° de 2θ y el segundo en 50.5° de 2θ, los cuales corresponden a los planos (111) y (200) del cobre, esto de acuerdo a la tarjeta 04-0836 de la JCPDS de ICDD.

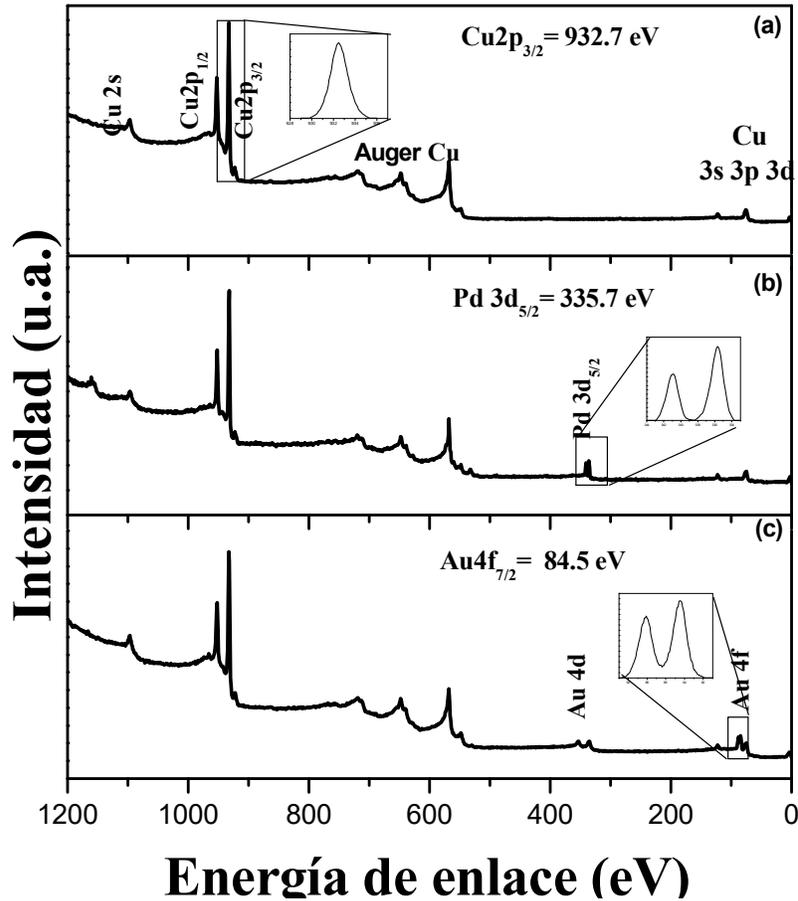


Figura 9. Espectro general de XPS de los depósitos de los blancos: (a)  $\text{Cu}_3\text{N}$ , (b)  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y (c)  $\text{Cu}_3\text{NAu}$

Los resultados del difractograma del blanco de cobre con incrustaciones de paladio nos muestran un solo pico a  $42.7$  de  $2\theta$ , el cual puede ser identificado con la tarjeta PDF-71-7852 que representa a la estructura cristalina de la aleación  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (ver figura 10b). En este caso se observa un crecimiento preferencial en el plano (111). Los resultados del difractograma tomado para la película del blanco de cobre con oro (figura 10c) se identificó con la ficha experimental de número PDF-88-1731 que caracteriza al compuesto intermetálico con fórmula química  $\text{Cu}_3\text{Au}$  que presenta una estructura cúbica con la simetría del grupo espacial  $Pm3m$  (No. 221).

También a partir de los difractogramas de los depósitos se estimaron las constantes de red ver tabla 1. El aumento en el parámetro de red con respecto al metal puro (Erlbach, 1971); en conjunto con los resultados de corrimientos de energía de enlace obtenidos por XPS nos indican que los depósitos son materiales intermetálicos (aleaciones).

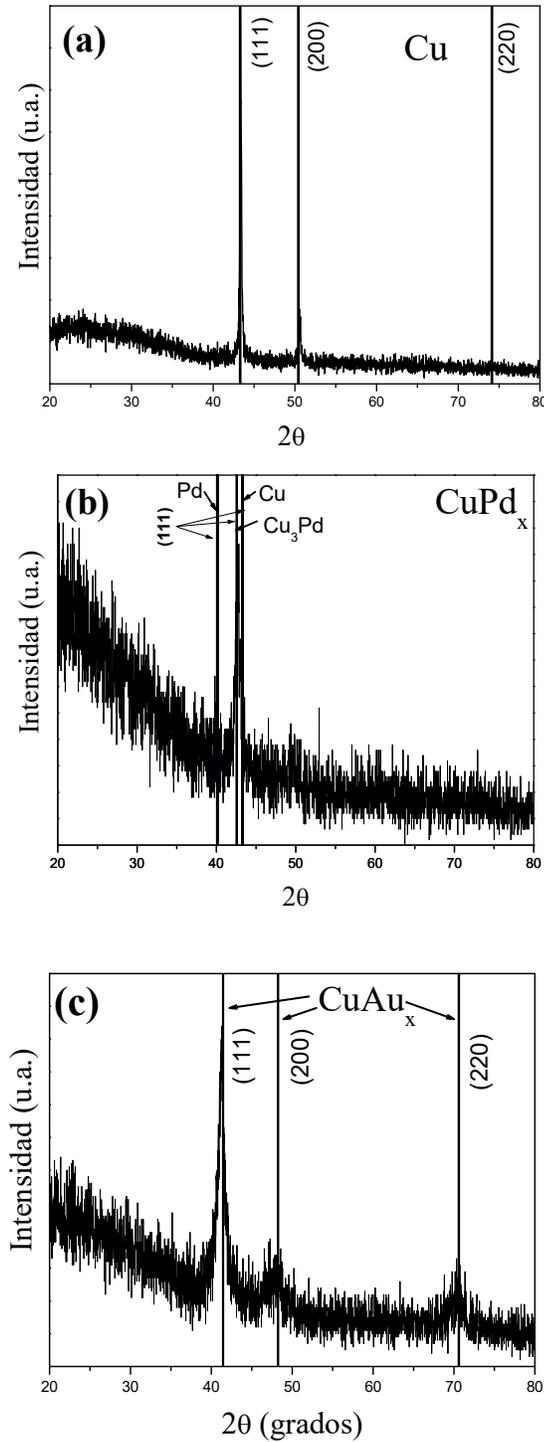


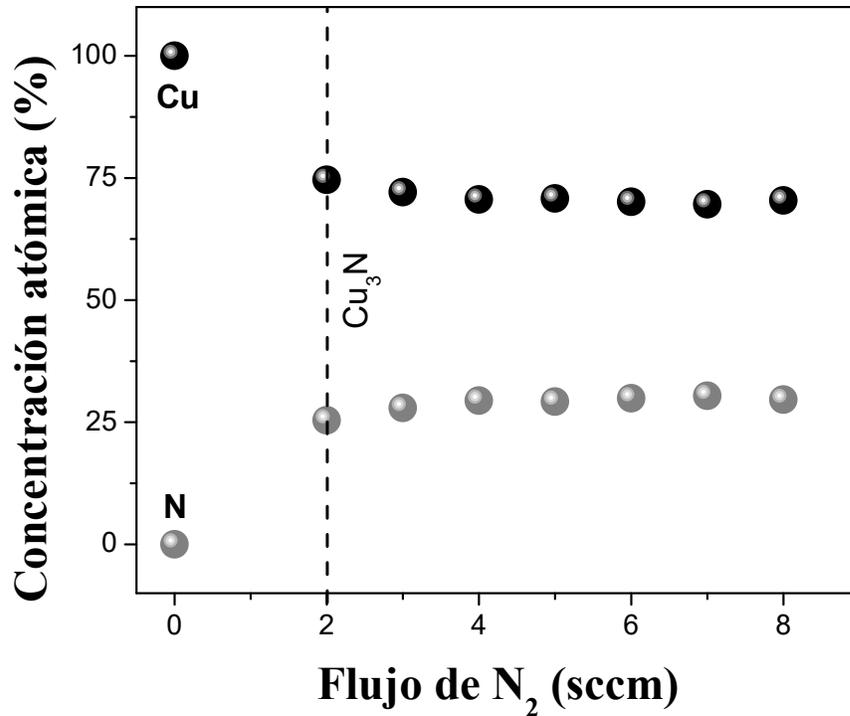
Figura 10. Difractogramas de rayos X de las diferentes películas depositadas con los blancos: (a) Cu, (b)  $\text{CuAu}_x$  y (c)  $\text{CuPd}_x$  en ausencia de  $\text{N}_2$ .

### 3.2 Películas delgadas de nitruro de cobre

El estudio efectuado por XPS indica que la composición química de las películas depositadas con el blanco de cobre en un ambiente de nitrógeno, consiste únicamente de cobre y nitrógeno. En la figura 11 se muestra las concentraciones relativas de cobre y nitrógeno obtenidas a partir de los espectros XPS de películas delgadas de  $\text{CuN}_x$  sintetizadas por pulverización catódica a diferentes flujos de nitrógeno. El flujo de nitrógeno se varió de 0 a 8 sccm para los diferentes depósitos.

En la figura 11 se observa que el contenido de nitrógeno en las películas aumenta a medida que se aumenta el flujo de  $\text{N}_2$ , hasta llegar a un punto de saturación alrededor del 29 % at. de nitrógeno, para flujos de  $\text{N}_2$  mayores a 4 sccm. Este comportamiento ya había sido reportado anteriormente por Gallardo-Vega & De la Cruz, 2006, donde crecen películas delgadas de nitruro de cobre sobre sustratos de vidrio y silicio mediante ablación laser bajo diferentes presiones de nitrógeno. En dicho trabajo se muestra que, para presiones de nitrógeno de 90 mTorr y a mayores a esta, la concentración de nitrógeno en la película delgada permanece constante, es decir, no se puede incorporar más nitrógeno en las películas de nitruro de cobre.

Los resultados de la figura 11 muestran que la película que se creció con un flujo de nitrógeno de 2 sccm presenta la estequiometría ideal de nitruro de cobre ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ), con 75% de cobre y 25% de nitrógeno. Esto corresponde a una concentración relativa de nitrógeno a cobre máxima de  $x = 0.33$  ( $x = [\text{N}]/[\text{Cu}]$ ).



**Figura 11.** Concentración atómica determinada por la técnica de XPS en función del flujo de nitrógeno.

La estructura cristalina fue determinada por el análisis de patrones de difracción de rayos X. En la figura 12 se pueden observar los patrones de difracción para las películas delgadas de  $\text{CuN}_x$  sintetizadas a diferentes flujos de nitrógeno de 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 sccm. Estos patrones muestran que las películas están compuestas de cristales de  $\text{Cu}_3\text{N}$  con estructura anti- $\text{ReO}_3$ . Además es posible apreciar un sólo pico, el cual le corresponde al plano (111), según la tarjeta cristalográfica 47-1088, JCPDS-International Centre for Diffraction Data. Como se puede ver en la figura 12, las películas mostraron un crecimiento preferencial en los planos (111), independientemente del flujo de nitrógeno utilizado para hacer el depósito.

El pico de difracción correspondiente al plano (111) muestra pequeños corrimientos a un ángulo menor de  $40.8^\circ$  en  $2\theta$  para los diferentes flujos de nitrógeno, indicándonos posibles cambios en la constante de red del nitruro de cobre, que tal vez sea debido a estrés del material y/o inserción de átomos en la estructura del material. Por otro lado, se ha reportado que cuando las películas de nitruro de cobre son crecidas con un considerable contenido de nitrógeno, los átomos de nitrógeno poseen una energía cinética adecuada como para reaccionar con átomos de cobre, produciendo una alta

densidad de enlaces Cu-N, lo que propicia el crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [111] (Yuan, Li, Wei, & Zhang, 2012).

Hay reportes en la literatura que muestran cómo la cristalinidad del nitruro de cobre se ve afectada por el contenido de nitrógeno durante la pulverización. Por ejemplo, los depósitos a bajas presiones parciales de nitrógeno prefieren la orientación [111], mientras que a altas presiones parciales se ve favorecida la orientación [100] (Hojabri, Haghghian, Yasserian, & Ghoranneviss, 2010; Liu et al., 1998). El tamaño de grano de las películas también se aumentó con el incremento de la presión de nitrógeno y la constante de red de las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  aumenta rápidamente con la disminución de la presión parcial de nitrógeno (Kim, et al, 2001; Pierson, 2002; Yuan, et al., 2012; Yue, et al., 2005).

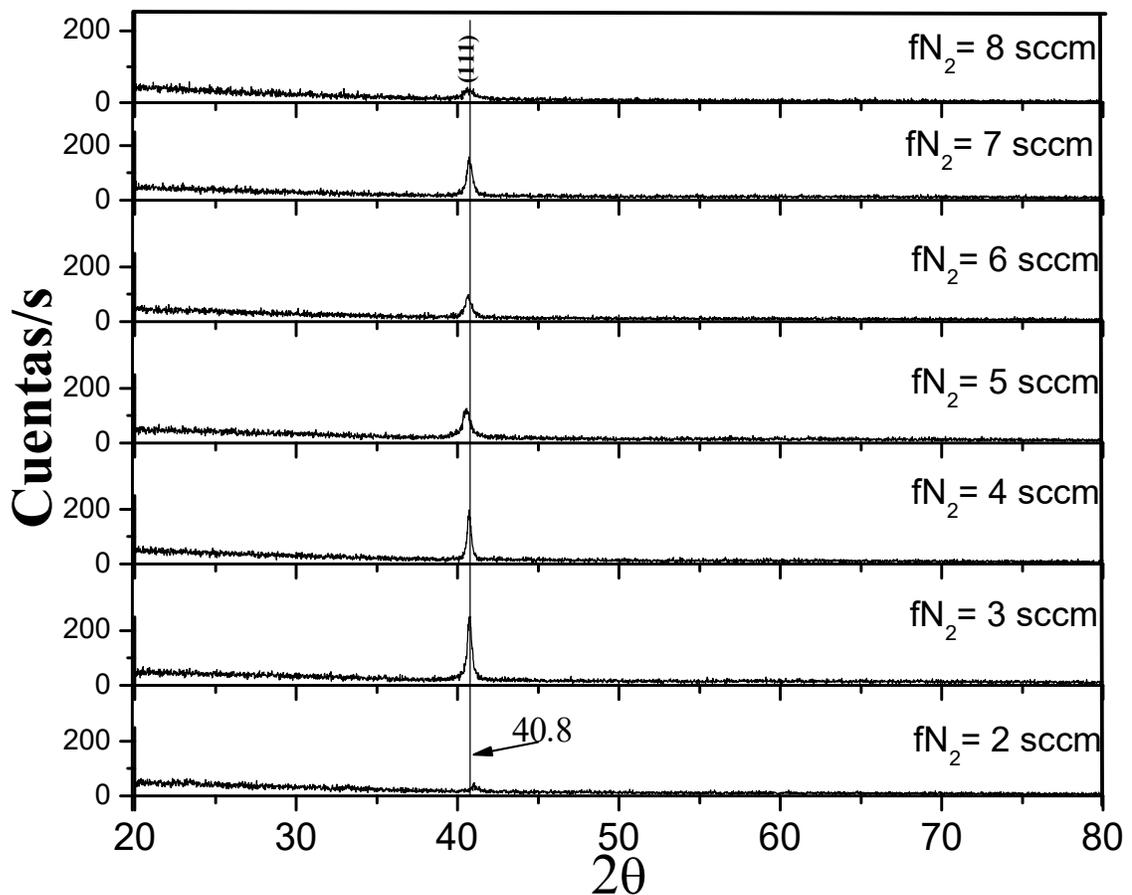


Figura 12. Espectros de XRD de las películas de  $\text{CuN}_x$  depositadas a flujos de nitrógeno de: 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 sccm.

Como parte de la caracterización eléctrica de las películas de nitruro de cobre se realizaron medidas de resistividad, medidas de densidad de portadores y movilidad Hall mediante la técnica de Van der Pauw. La tabla 2 muestra las mediciones a temperatura ambiente en función del tamaño de grano de las diferentes propiedades eléctricas de las películas delgadas de nitruro de cobre. En dicha tabla podemos apreciar que la resistividad disminuye de  $515.2 \Omega\text{cm}$  a  $8.4 \Omega\text{cm}$  a medida que aumenta el tamaño de grano, presentando cambios significativos en la resistividad cuando el tamaño de grano cambia de 17 a 20 nm. Por otra parte, la densidad de portadores de las películas presentó un incremento de  $1.2 \cdot 10^{15}$  a  $1.6 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  con el incremento del tamaño de grano. Además es evidente que toda la serie de películas de nitruro de cobre presentó portadores tipo p (la concentración de portadores dieron signos positivos).

La relación entre la movilidad Hall de las películas  $\text{CuN}_x$  con el tamaño de grano se muestra en la tabla 2. La movilidad Hall aumentó a medida que aumentaba el tamaño de grano. Dicho incremento fue de  $0.101$  a  $3.50 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Estos resultados muestran una transición de un material semiconductor resistivo hacia un material semiconductor más conductor. Esta disminución de la resistividad podría ser atribuida a que hay menos portadores atrapados en las fronteras de grano y, por tanto, hay un aumento en la movilidad de dichas películas delgadas.

Un grupo de investigadores que estudiaron las propiedades eléctricas en función del flujo de nitrógeno (Yue et al., 2005) obtienen resistividades que van de  $0.005$  a  $1.2 \Omega\text{cm}$ , concentración de portadores en un orden del orden de  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  y movilidades de hasta  $20 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-2}$ , con un crecimiento de las películas fuertemente orientado en la dirección [100]. Además, en dicho trabajo, variaciones en el parámetro de red  $3.811 \text{Å}$  a  $3.885 \text{Å}$ . Cabe señalar que esta diferencia en las propiedades eléctricas puede ser debida, principalmente, a que ellos probablemente obtuvieron películas de nitruro de cobre ricas en Cu.

Este comportamiento coincide con el reportado por Hayashi, Ishikawa, & Shimokawa, 2002. Este grupo de investigadores crecieron películas de nitruro de cobre a las que

después de depositadas les implantaron iones de hidrógeno. Ellos observaron valores de: resistividad eléctrica del orden de  $10^{-2}$ , movilidad del orden de  $10^{-2}$  y concentración de portadores de  $10^{19}$  a  $10^{23}$ . Encontraron que, a medida que la concentración de hidrogeno incrementa, el recubrimiento tiende a ser menos resistivo, esto se relaciona con el aumento en la concentración de portadores.

**Tabla 2. Tamaño de grano, resistividad, concentración de portadores y movilidad de las películas de nitruro de cobre depositadas en este trabajo.**

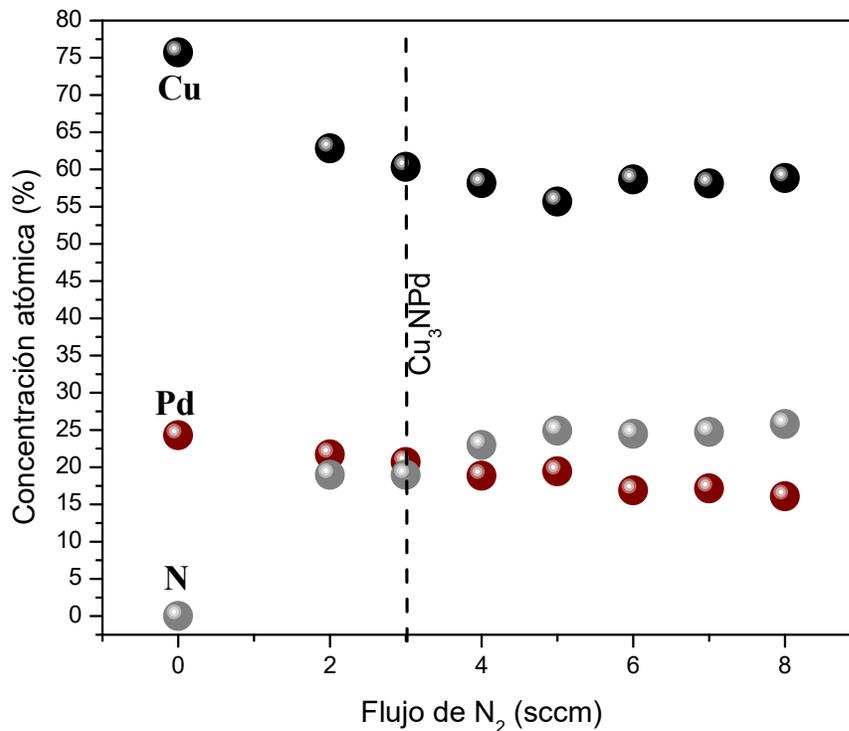
Tamaño de grano (nm)	Parámetro de red (Å)	Resistividad ( $\Omega\text{cm}$ )	Concentración de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ )	Movilidad ( $\text{cmV}^{-1}\text{S}^{-2}$ )
17.4	3.83	515.2	1.19E+15	0.1
19.8	3.84	172.1	3.85E+17	0.2
23.0	3.84	137.7	1.88E+17	0.2
25.0	3.83	126.2	2.88E+17	0.8
27.1	3.80	189.5	5.13E+16	0.6
31.3	3.83	8.4	1.65E+18	2.0
34.3	3.83	19.2	1.65E+18	3.5

### 3.3 Películas de nitruro de cobre intercaladas con paladio

Se empleó el análisis de XPS para obtener la composición en porcentaje atómico de la serie de películas crecidas con el blanco de cobre con inserciones de paladio a diferentes flujos de nitrógeno. En la figura 13 se puede observar la relación entre las concentraciones atómicas de cobre, nitrógeno y paladio. En dicha figura se puede ver cómo la concentración de nitrógeno en las películas aumenta con el aumento del flujo de  $\text{N}_2$  en la cámara de crecimiento, por tanto, hay una disminución en el contenido de paladio y cobre en las películas. Este comportamiento es similar al mostrado por las películas de nitruro de cobre, cuando se incrementó el flujo de  $\text{N}_2$  en la cámara de crecimiento.

Los valores esperados para las concentraciones atómicas del nitruro de cobre intercalado con paladio son: 60 % de cobre, 20 % de paladio y nitrógeno de 20 %

atómico. El valor más cercano a dicha estequiometría fue de 60.3% de cobre, 20.6% de paladio y 19.1 de nitrógeno, que corresponde de la muestra preparada a un flujo de 3 sccm, como se muestra en la figura 13. Para la muestra preparada a un flujo de nitrógeno de 8 sccm, el contenido de nitrógeno fue mucho más alto que lo esperado. Sin embargo, se aprecia que la relación del metal/N es de 3:1, donde contemplamos a cobre y paladio como todo el metal; relación propia del nitruro de cobre. Estas estequiometrias encontradas para las películas delgadas de nitruro de cobre con Pd no han podido ser encontradas en la literatura, es decir, que nuestra metodología nos permitió obtener un contenido de Pd en el nitruro de cobre que no ha sido reportado. A.L. Ji *et al.*, en 2006, crecieron películas de nitruro de cobre intercalado con paladio, sin embargo no lograron incorporar cantidad considerable de paladio en las películas de nitruro de cobre. Siete años más tarde estos mismos autores cambiaron su metodología, pudiendo obtener estequiometría de  $\text{Cu}_3\text{NPd}_{0.238}$ , que fue la más alta concentración de Pd que pudieron obtener. El problema de sus películas fue que no presentaron buena adherencia al sustrato.



**Figura 13. Concentración atómica determinada por la técnica de XPS en función del flujo de nitrógeno.**

La figura 14 muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas del ternario nitruro de cobre:paladio depositados para los diferentes flujos de nitrógeno. Los patrones de difracción de rayos X de las películas presentan un pequeño corrimiento gradual del pico principal hacia menores valores de  $2\theta$  con relación al aumento del flujo de nitrógeno. Se puede observar que todos los depósitos presentan una estructura típica anti- $\text{ReO}_3$ , mostrando un crecimiento preferencial en la dirección [111].

Por otro lado, no fue posible identificar fases secundarias de Pd, es decir, que no hay un material extra formado a partir de Pd. Se puede ver de la figura 14 que la película crecida a un flujo de nitrógeno de 2 sccm presenta una posición de  $2\theta$  en 41.5 grados. Esta posición es muy cercana al pico de la película libre de flujo de nitrógeno. En nuestro caso, la aleación Cu:Pd, cuyo pico se encuentra en 41.97, lo que nos sugiere que esta película es la menos nitrurada; por otro lado, las películas depositadas con un flujo igual o superior de nitrógeno de 4 sccm, presentan la misma posición del pico en  $2\theta$ . Estos resultados, en conjunto con los resultados obtenidos por XPS, muestran cómo el material llega a un punto de saturación donde el material ya no presenta cambios frente al aumento de flujo de nitrógeno. Sin embargo, es fácil apreciar que al aumentar el flujo de nitrógeno, el pico principal aumenta su intensidad, por lo que podemos decir que efectivamente el nitrógeno de la mezcla de gas de pulverización, durante el depósito, afecta significativamente el crecimiento cristalino de las películas.

En la literatura se encuentra que cuando la concentración de Pd está por encima 2.6 % at. produce un crecimiento preferencial de plano (111), donde la incorporación de átomos de Pd en la red de  $\text{Cu}_3\text{N}$  tiene como resultado el cambio de la orientación de crecimiento de las películas. Además, los picos de difracción se desplazan hacia posiciones de ángulo más bajo con la incorporación de Pd, lo que nos indica que la constante de red de los depósitos de  $\text{Cu}_3\text{NPd}_x$  aumenta con respecto al del  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Estos resultados son consistentes con los informes de A. L. Ji et al., 2013. Por lo tanto, podemos especular que el aumento de la constante de red de los depósitos es debido a la inserción de los átomos de Pd en los centros de las celdas del cubo.

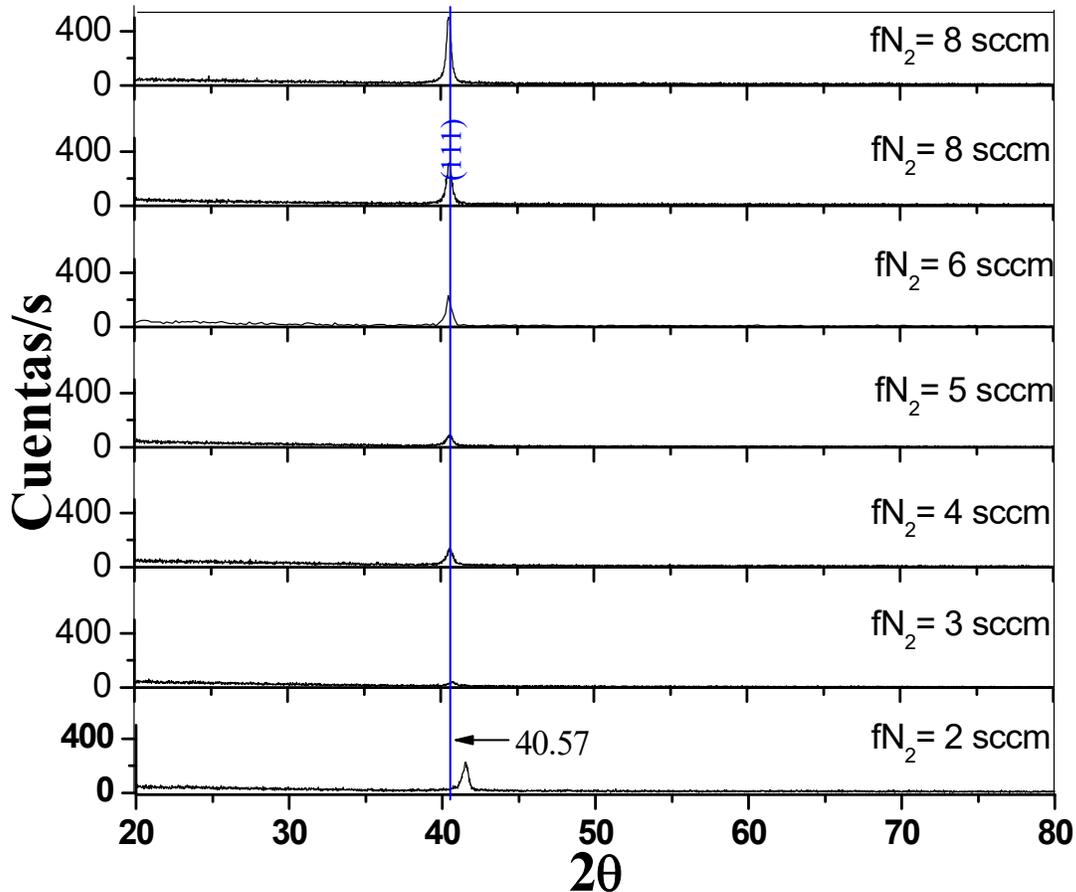


Figura 14. Espectros de XRD para las películas de  $\text{Cu}_x\text{NPd}_y$ .

La resistividad eléctrica, densidad de portadores y movilidad Hall de la serie de películas  $\text{Cu}_x\text{NPd}_y$  elaboradas a los distintos flujos de nitrógeno se midieron a temperatura ambiente. La dependencia del tamaño de grano con la resistividad de las películas se muestra en la tabla 3. La resistividad eléctrica no tuvo un cambio significativo en esas películas con el cambio en el tamaño de grano, permaneciendo en el orden de  $10^{-2} \Omega\text{cm}$ , indicando, con esto, que nuestro material tiene un comportamiento metálico.

La relación de la movilidad Hall y la densidad de portadores de las películas  $\text{Cu}_x\text{NPd}_y$  en función del tamaño de grano se muestra en la tabla 3. De la tabla 3 se puede apreciar que la serie de  $\text{Cu}_x\text{NPd}_y$  presenta portadores mayoritarios tipo n, es decir, que la inserción de átomos de Pd en las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  produce un cambio en el tipo de portadores, de tipo p a tipo n. La naturaleza conductora de películas  $\text{Cu}_x\text{NPd}_y$  y el

cambio de tipo de portadores se puede entender como la inserción de los átomos de Pd en la red del nitruro de cobre y que estos estén actuando como donadores de electrones. A. L. Ji et al., 2013 reportan las propiedades eléctricas de películas delgadas de nitruro de cobre intercalado con paladio con una concentración de paladio muy pequeña. Sin embargo, los resultados de estas propiedades eléctricas son similares a las nuestras, presentando valores de resistividad y movilidades de un orden mayor al de las nuestras y una concentración de portadores menor en tres órdenes a la obtenida por nosotros. Por lo que en efecto podemos decir que el paladio actúa como donador de electrones.

**Tabla 3. Tamaño de grano, resistividad, concentración de portadores y movilidad de las películas de nitruro de cobre intercalada con Pd depositadas en este trabajo.**

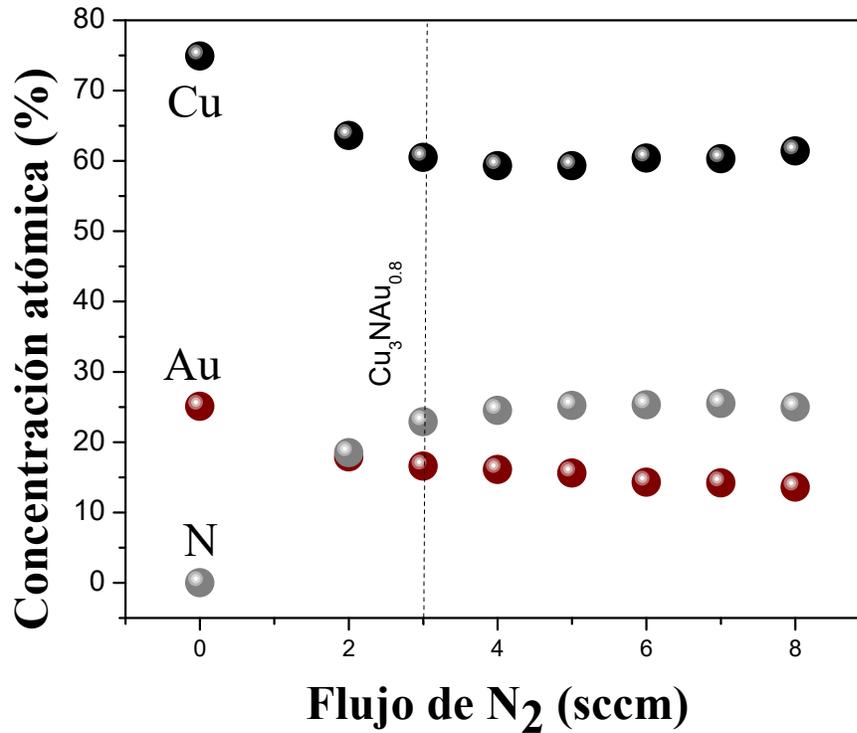
Tamaño de grano (nm)	Parámetro de red (Å)	Resistividad $\times 10^{-2}$ ( $\Omega\text{cm}$ )	Concentración de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ )	Movilidad $\times 10^{-2}$ ( $\text{cmV}^{-1}\text{s}^{-2}$ )
19.6	3.83	1.3	-2.73E+22	2.3
21.8	3.85	1.1	-3.28E+22	1.9
24.2	3.85	1.2	-1.78E+22	2.8
24.8	3.83	1.1	-1.95E+22	2.8
25.0	3.85	1.8	-1.60E+22	2.7
25.91	3.85	2.1	-1.44E+22	2.8
29.4	3.85	2.0	-2.96E+22	8.4

### 3.4 Películas de nitruro de cobre intercaladas con oro

Se empleó XPS para obtener la composición de la serie de películas delgadas de nitruro de cobre intercalado con oro. Los resultados cuantitativos de este análisis de

concentración porcentual de cobre, nitrógeno y oro de los diferentes depósitos se muestran en la figura 15. La estequiometría ideal del nitruro de cobre intercalado con oro es de 60 % para el cobre, 20 % para el nitrógeno y 20 % para oro, es decir que esperamos tener un átomo de oro por cada átomo nitrógeno y por cada tres átomos de cobre.

De la figura 15 podemos observar que el depósito a un flujo de nitrógeno de 3 sccm tiene una concentración atómica de 60.5 % de cobre, 22.9 % de nitrógeno y 16.6 % de oro, lo cual corresponde a una estequiometría de  $\text{Cu}_3\text{NAu}_{0.8}$ . Es de notar que esta película tiene una estequiometría muy cercana a la ideal. No está de más comentar que a pesar de haber estimado la relación inicial de áreas en la superficie de este blanco (con incrustaciones de Au) de 3 a 1 (3 veces el área del cobre con respecto al área del oro), para mantener una relación entre las concentraciones de Cu y Au en las películas depositadas de 3 a 1 (ver tabla 1), dicha proporción no se mantuvo al momento de depositar las películas con nitrógeno. Sin embargo, no es fácil entender por qué el flujo de nitrógeno modificó la proporción de Cu a Au en las muestras depositadas en presencia de nitrógeno.



**Figura 15.** Concentración atómica determinada por la técnica de XPS en función del flujo de nitrógeno.

La figura 15 también muestra que a pesar de que intencionalmente se incrementó el flujo de nitrógeno de 3 sccm hasta 8 sccm para las diferentes muestras, la concentración de nitrógeno en la película resultó ser similar en todas estas muestras. Este comportamiento ya se había observado en otros trabajos al intentar intercalar metales como Ag y Ti (Pierson & Horwat, 2008; a. Rahmati, 2011). Para tener una mejor comprensión de este comportamiento dentro del compuesto se tiene un análisis más detallado de la interacción química en la sección 3.6.

En la figura 16 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para la serie de depósitos de nitruro de cobre intercalado con oro. Los difractogramas han sido separados verticalmente para poder apreciar los cambios que se den en la misma serie de depósitos. En la figura 16 también se observa que los depósitos tienen un crecimiento orientado en el plano (111). Además, se puede observar un cambio de intensidad favorecido con el aumento del flujo de nitrógeno.

Estos cambios de intensidad pueden ser debidos a un incremento en la cristalinidad de las películas, ya que a un mayor tamaño de grano o una mayor cantidad de granos, se tendrá una mayor intensidad en el pico difractado. Estos cambios de intensidades ya han sido reportados en la literatura por Liu *et al.*, (1998), Yuan *et al.*, (2012), Gallardo-Vega *et al.*, (2006) y Li *et al.*, (2009). En los trabajos de estos grupos de investigadores es observado que el contenido de N<sub>2</sub> afecta en gran medida la intensidad de la orientación preferencial de las películas cristalinas, siendo la orientación preferencial la [111]. Estos autores comentan que la intensidad de la orientación preferente del nitruro de cobre está en función de la estequiometría, la tasa de crecimiento y, principalmente, por la energía cinética de las especies. La movilidad de los átomos de Cu y N que participan en el crecimiento de la película se ve alterada con el flujo de gas de bombardeo en condiciones de temperatura fija. Por lo que se ha reportado que la densidad de nitrógeno en la mezcla de gas de bombardeo afecta de manera significativa el comportamiento de crecimiento. En los trabajos anteriores, las películas crecen en el plano rico en Cu, es decir, en el plano (111), el cual tiene una tasa de crecimiento relativamente alta. Por tanto, un mayor contenido de nitrógeno, aumenta la densidad de átomos que pueden poseer la energía cinética adecuada para reaccionar con átomos de Cu, lo que conduce a la alta densidad de enlaces Cu-N para el crecimiento preferencial.

Por otro lado, se puede ver en la figura 16 que las películas presentan la misma posición del plano (111) en  $2\theta$ . Es decir, que no tenemos cambios de la constante de red en las muestras depositadas en función del nitrógeno durante el depósito, como fue el caso de las muestras de nitruro de cobre intercalado con Pd. Estos resultados de XRD, en conjunto con los resultados obtenidos por XPS, muestran cómo el material, cuando es depositado a flujos mayores de 3 sccm, llega a un punto de saturación, donde el único cambio que manifiesta en función del flujo de nitrógeno es un aumento en la cristalinidad del material.

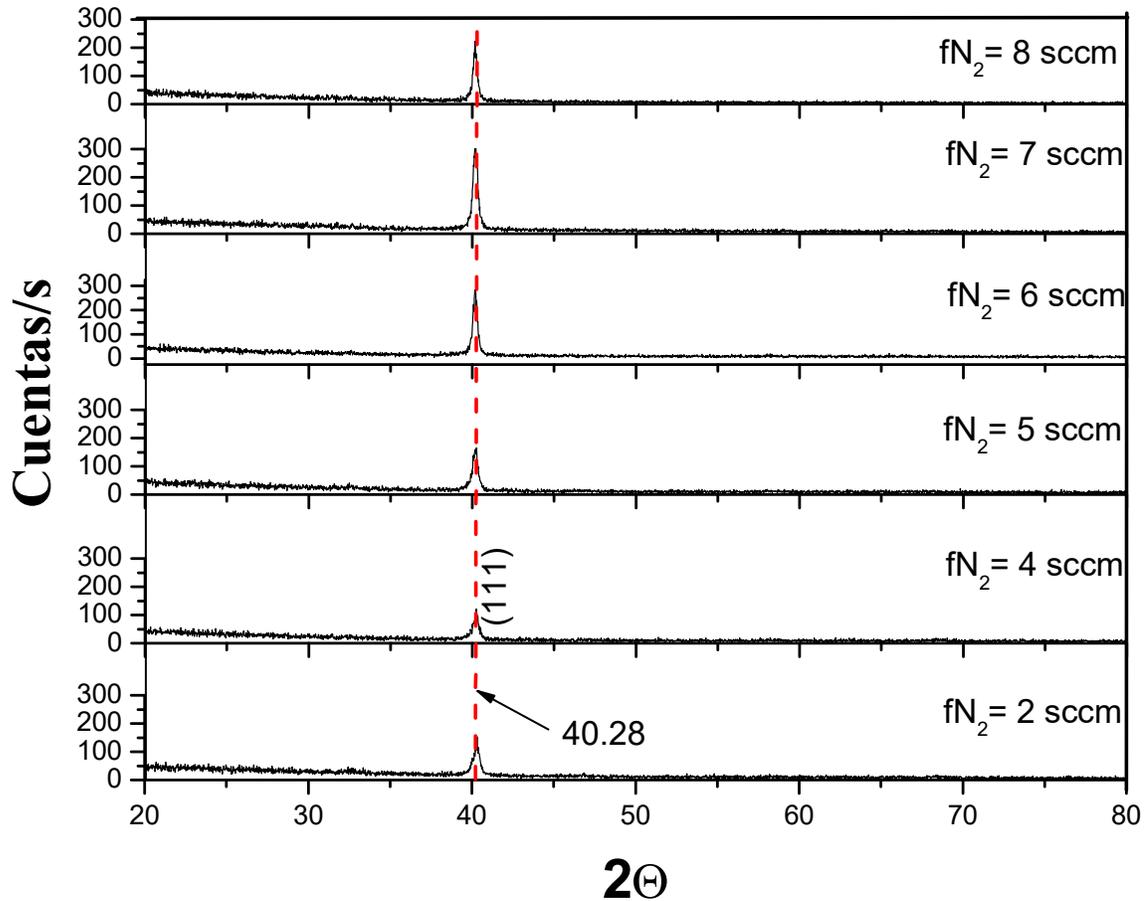


Figura 16. Espectros de XRD para la serie de películas de  $Cu_xNAu_y$ .

La movilidad Hall, la resistencia eléctrica y la densidad de portadores, para la serie de películas de nitruro de cobre intercalado con oro, se muestran en la tabla 4. El tamaño de grano se determinó por el ensanchamiento de los picos de difracción del plano (111) mediante la fórmula de Debye-Scherrer. Es evidente que la resistividad eléctrica no tuvo cambios importantes con respecto a los cambios de tamaño de grano, permaneciendo en el orden de  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ , las cuales son resistividades características de un material semi-metálico. Es evidente que la movilidad de electrones y la densidad de portadores no cambiaron significativamente a medida que el tamaño de grano aumenta. Ese comportamiento de propiedades eléctricas fue similar al reportado por Ji et al. (2010). Este grupo de investigadores reporta el crecimiento de películas de nitruro de cobre con paladio y muestran que sus películas tienen parámetros de red que van de 3.83 a 3.85 (Å). Este aumento de parámetro de red va de acuerdo con el aumento de contenido de paladio. En cuanto a las propiedades eléctricas sus resistividades están en el orden de

$10^{-2} \Omega\text{cm}$ , la concentración de portadores llega hasta  $10^{22}\text{cm}^{-3}$  y sus movilidades son de hasta  $12 \text{ cm V}^{-1}\text{S}^{-1}$ , al llegar a su máxima concentración de paladio.

**Tabla 4. Tamaño de grano, resistividad, concentración de portadores y movilidad de las películas de nitruro de cobre intercalada con Au depositadas en este trabajo.**

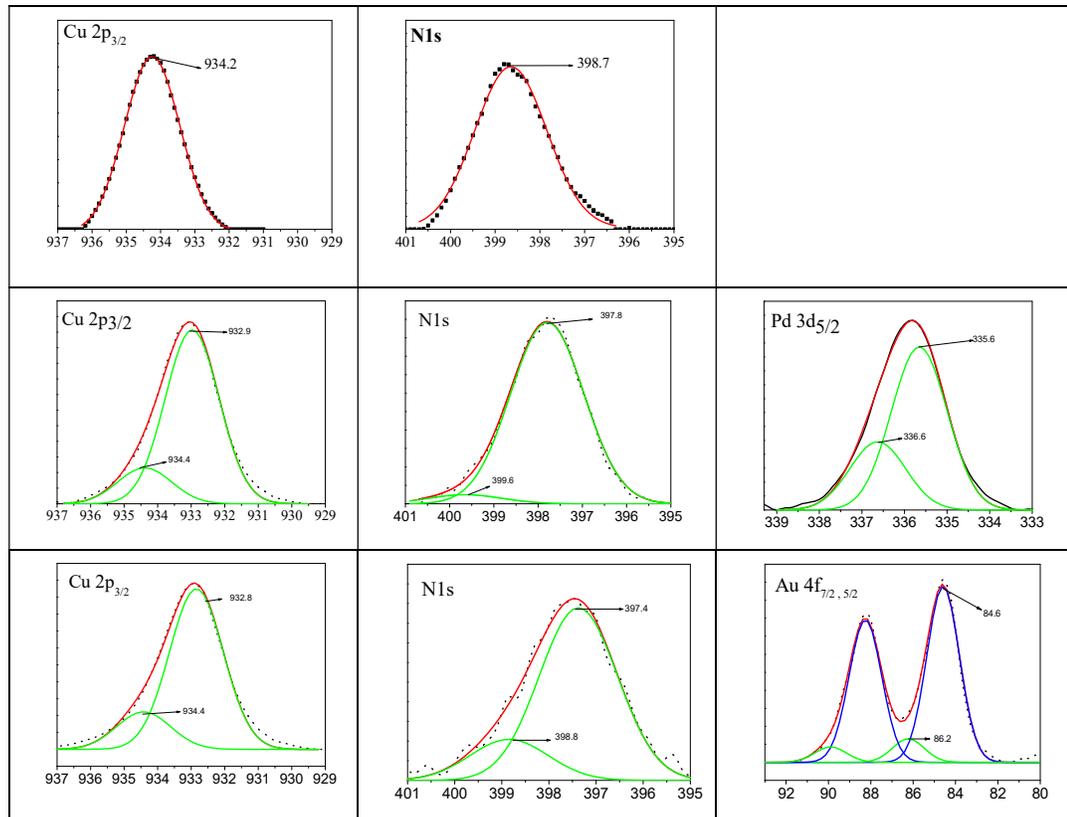
Tamaño de grano (nm)	Parámetro de red (Å)	Resistividad $\times 10^{-3}$ ( $\Omega\text{cm}$ )	Concentración de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ )	Movilidad $\times 10^{-3}$ ( $\text{cmV}^{-1}\text{S}^{-2}$ )
20.9	3.84	1.0	-4.80E+22	1.22
22.3	3.87	1.3	-3.95E+22	1.22
25.4	3.88	1.3	-1.83E+22	2.65
26.8	3.88	1.3	-1.52E+22	3.10
32.4	3.88	1.1	-1.59E+22	3.40
33.5	3.88	0.9	-1.99E+22	3.31
34.8	3.88	1.2	-9.61E+22	5.28

### 3.5 Películas estequiométricas de $\text{Cu}_3\text{N}$ , $\text{Cu}_3\text{NPd}$ y $\text{Cu}_3\text{NAu}$ .

Para tener más información de lo que sucede con las propiedades ópticas y eléctricas del nitruro de cobre cuando es intercalado con metales de transición, se dedica esta sección a la comparación de las películas que dieron estequiometrías muy cercanas a las esperadas, es decir, 60 % de cobre, 20 % de nitrógeno y 20 % del metal de transición. Se utilizaron los resultados de XPS de alta resolución para determinar la interacción química existente entre los átomos de metal (Pd y Au) y el nitruro de cobre. Esto se hizo mediante el ajuste de curvas gaussianas a los picos principales de XPS, como se ve en la figura 17.

La figura 17 muestra los espectros de XPS y las deconvoluciones de las transiciones de Cu  $2p_{3/2}$ , N 1s, Pd  $3d_{5/2}$  y Au 4f para las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ . Para las películas de  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{NAu}$  se obtuvieron dos distintas componentes; cada una de estas componentes se ajustaron usando el ancho de los picos Cu  $2p_{3/2}$  y N 1s de la película de  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

En los paneles superiores de la figura 17 se presentan los picos Cu  $2p_{3/2}$  y N 1s de la película de  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Estos picos se centraron en 934.2 eV y 398.7 eV de Cu  $2p_{3/2}$  y N 1s, respectivamente, y se atribuyeron a los enlaces Cu-N en el  $\text{Cu}_3\text{N}$  (Gallardo-Vega & de la Cruz, 2006; Soto, Cruz, & Far, 2004; Wang et al., 2008). La presencia de metal (Pd y Au) en el nitruro de cobre y la influencia de éste en los estados químicos de cobre y nitrógeno se evidenciaron por la aparición de una nueva componente en los picos de fotoemisión (ver figura 17c, 17d, 17f y 17g). Para el pico de fotoemisión Cu  $2p_{3/2}$ , la nueva componente es visible a 932.9 eV para el  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y a 932.8 eV para el  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ . Para el pico de fotoemisión N1s, las nuevas componentes se ubicaron en 387.8 eV para el  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y en 397.4 eV para el  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ .



**Figura 17. Espectros de alta resolución de XPS para los picos  $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ,  $\text{N } 1s$  y el otro metal, de las películas estequiométricas.**

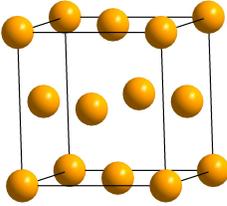
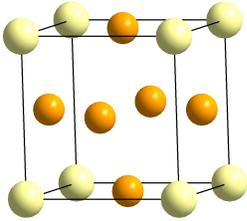
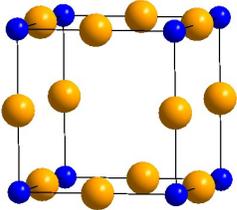
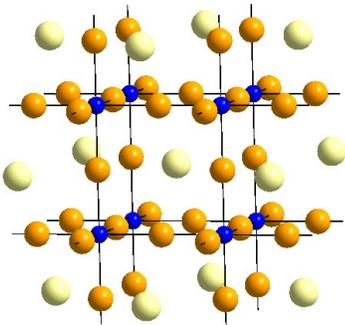
El pico  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  a 934.4 eV obtenido en las películas de  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y en el  $\text{Cu}_3\text{NAu}$  se puede relacionar con el cobre enlazado al nitrógeno en el  $\text{Cu}_3\text{N}$ , ya que este material presenta el pico de  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  en 934.2 eV. Por tanto, las nuevas componentes del  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  obtenidas para las películas de  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y el  $\text{Cu}_3\text{NAu}$  se pueden relacionar con la interacción química del cobre con el metal de transición, por lo que las componentes menores de esta transición ( $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ) al relacionarse con  $\text{Cu}_3\text{N}$  sugieren que es posible que una parte de  $\text{Cu}_3\text{N}$  en las películas se encuentre sin tener interacción química (enlace) con el metal (Pd y Au).

Sólo las componentes principales son las más interesantes para estudiar los estados químicos del nitruro de cobre intercalado con el metal, ya que son los picos más intensos y, por ende se tendrá menor error en los resultados obtenidos. Para lograr una visión más completa de lo que sucede con el nitruro de cobre cuando es intercalado con el metal de transición, comparamos las energías de enlaces de las componentes principales de paladio, oro y cobre de las películas depositadas en este trabajo con las

energías en estado metálico intrínseco, las cuales son: 335.1 eV para Pd  $3d_{5/2}$ , 84.0 eV para Au  $4f_{7/2}$  y 932.7 eV de Cu  $2p_{3/2}$  (X. Y. Fan et al., 2007; Gao, Ji, Zhang, & Cao, 2011; A. L. Ji et al., 2013).

Recordemos que cuando se tiene un desplazamiento a energías de enlaces más altas dentro de un nivel básico significa una pérdida de carga en la banda de valencia, y un desplazamiento a energías de enlaces más bajas indica un aumento de la carga en la banda de valencia. Los átomos de cobre en el  $\text{Cu}_3\text{N}$  tienen la posición del pico principal del Cu  $2p_{3/2}$  en 934.2 eV, indicando que perdieron una cantidad de carga eléctrica en la banda de valencia, ya que tuvo un corrimiento en la posición del pico de +1.5 eV ( $\Delta\text{Cu} = +1.5$  eV) con respecto al cobre metálico. Lo anterior se puede traducir como una transferencia de electrones del cobre hacia el nitrógeno al momento de formar enlace con éste. Sin embargo, el cobre en los blancos con incrustaciones de metal de transición (aleaciones)  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  y  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ganan electrones del metal presentando un  $\Delta\text{Cu} = -0.2$  eV para ambos casos. Sin embargo, los átomos de cobre ya en los nitruros perdieron sólo una pequeña cantidad de carga eléctrica de +0.2 eV para  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y +0.1 eV para  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ .

Tabla 5. Reducción del subgrupo simetría de la estructura cristalina, parámetros celulares y las posiciones de Wyckoff.

Composición	Representación de estructura	Posiciones Wyckoff en el grupo espacial $Pm3m$ (221)
Cu		(221) Cu en 3c ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) Cu en 1a (0 0 0) Teórico $a = 3.61 \text{ \AA}$
Cu <sub>3</sub> Au		(221) Cu en 3c ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) Au en 1a (0 0 0) Teórico $a = 3.70 \text{ \AA}$ Experimental $a = 3.79 \text{ \AA}$
Cu <sub>3</sub> N		(221) Cu en 3c ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) N en 1b ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) Teórico $a = 3.807 \text{ \AA}$ Experimental $a = 3.82 \text{ \AA}$
Cu <sub>3</sub> AuN		(225) Cu en 24d ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$ ) Au en 4b ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) N en 8c ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ) Teórico $a = 3.96 \text{ \AA}$ Experimental $a = 3.87 \text{ \AA}$

Por otro lado, los átomos de paladio en la aleación perdieron una pequeña carga eléctrica debida a la transferencia de electrones hacia el cobre ( $\Delta Cu = +0.6 \text{ eV}$ ), pero la pérdida de carga en el nitruro fue mucho mayor ( $\Delta Cu = +1.1 \text{ eV}$ ) (A. L. Ji et al., 2013; A. Ji et al., 2010). Este mismo comportamiento se presentó para los átomos de oro en la

aleación  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (cediendo electrones al cobre y presentando un  $\Delta\text{Au}$  de +0.5 eV) y en el nitruro  $\text{Cu}_3\text{NAu}$  (con un  $\Delta\text{Au}$  de +0.6eV). Nótese que la pérdida de electrones fue más alta para el nitruro. Lo anterior en conjunto con las posiciones de las componentes principales del cobre para  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ , nos sugiere que el cobre sigue unido al Pd y Au respectivamente, formando enlaces entre ellos en una red intermetálica.

La energía de N1s a 397.8 ( $\text{Cu}_3\text{NPd}$ ) y 397,4 eV( $\text{Cu}_3\text{NAu}$ ) mostró que el nitrógeno fue incorporado en la red intermetálica como anión  $\text{N}^{3-}$  (Pinnel & Bennett, 1979) con un carácter iónico más alto que en el  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Eso significa que  $(\text{CuAu})^+$  actuó como un catión más electropositivo que el catión  $\text{Cu}^+$  en  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Además, la componente minoritaria de paladio en 336.6 eV y de oro en 86.2 eV sugiere que estas especies están en un alto estado iónico, es decir, los átomos de paladio y oro podrían estar en los sitios de los átomos de cobre en el nitruro correspondiente.

La figura 18 muestra los difractogramas de las películas estequiométricas  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ . En estos patrones se puede observar que no se presentan picos pertenecientes al Cu, al Pd o al Au en su estado metálico. De la misma manera que la película de  $\text{Cu}_3\text{N}$ , los nitruro intercalados muestran un pico preferencial en el plano (111). Cuando se comparan los difractogramas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  con  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{NAu}$  se puede ver que hay un corrimiento hacia ángulos menores del pico principal de las películas  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ , con respecto a la película de  $\text{Cu}_3\text{N}$ . El sistema cristalino en los nitruros intercalados fueron similar a la estructura  $\text{Cu}_3\text{N}$  pero con celdas expandidas.

Para tener una comprensión más detallada de este corrimiento, se compararon los difractogramas experimentales con difractogramas teóricos. Para el nitruro de cobre intercalado con paladio se utilizó un patrón teórico construido a partir de los datos de Rodríguez M., Moreno-Armenta, & Takeuchi, 2013. Para el nitruro de cobre intercalado con oro, el difractograma teórico se hizo a partir de los estudios de estabildades de los sistemas  $\text{Cu}_3\text{Au}_{0.5}\text{N}_x$  y  $\text{Cu}_3\text{AuN}_x$ . Estos cálculos se realizaron para una supercelda  $2 \times 2 \times 2$  formado por  $\text{Cu}_{24}\text{N}_{x=0.8}\text{Au}_4$  y  $\text{Cu}_{24}\text{N}_{x=0.8}\text{Au}_8$ , la cual fue ocho veces la celda original. El grupo espacial utilizado fue P-43m (215), que es un subgrupo reducido con simetría Pm3m (tabla 5).

De la figura 18b, podemos observar como el difractograma de la película de nitruro de cobre intercalado con paladio concuerda con las posiciones del difractograma teórico, además las posiciones coinciden con las posiciones de la tarjeta 801885 de la Internacional Center for Diffraction Data (ICDD). En cuanto al nitruro de cobre intercalado con oro se obtuvo el mejor ajuste con el patrón de la estructura  $\text{Cu}_{24}\text{N}_8\text{Au}_4$ , la cual corresponde a la estequiometría  $\text{Cu}_3\text{NAu}_{0.5}$  (figura 18c). Las concentraciones atómicas obtenidas para esta estructura fueron 66.6, 11.1 y 22.2 % at. de Cu, Au y N, respectivamente. Comparando este resultado con la composición atómica obtenida por XPS para la muestra de  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ , se observa que el cobre se subestimó en un 6.5%, la concentración de oro sobreestimado en un 4.1% y la concentración de nitrógeno sobreestimado en un 2.4%. El grado de incertidumbre resultante en la composición es tolerable dada la limitación de XPS para las muestras en bulto. Sin embargo, algunos átomos pueden estar fuera de lugar en la estructura, por ejemplo, átomos de oro en los sitios de cobre lo que disminuye la concentración atómica del cobre.

A partir de estas comparaciones, se puede concluir que el sistema de nitruro de cobre intercalado presentó una estructura cúbica con un grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Las películas de nitruro de cobre intercalado con paladio presentaron una estequiometría  $\text{Cu}_3\text{NPd}$ , mientras que las películas de nitruro de cobre intercalado con oro presentó una estequiometría  $\text{Cu}_3\text{NAu}_{0.8}$ , con la mitad de los sitios Wyckoff (1a) aleatoriamente llenos con el Au (ver tabla 5).

Los sitios no ocupados en las muestras de nitruro de cobre intercalado con oro pueden ser considerados como vacíos dentro de la submatriz metálica Cu-Au. Estas vacantes pueden estar al azar distribuidas a lo largo de la estructura (matriz metálica), por lo que se puede decir que al incorporarse el nitrógeno el orden de la aleación  $\text{Cu}_3\text{Au}$  se perdió. Esta transformación es conocida como fenómeno orden-desorden y en este caso se activa por la incorporación de nitrógeno en el enrejado metálico (de Novion & Landesman, 1985; W.L. Bragg and E.J. Williams, 1934).

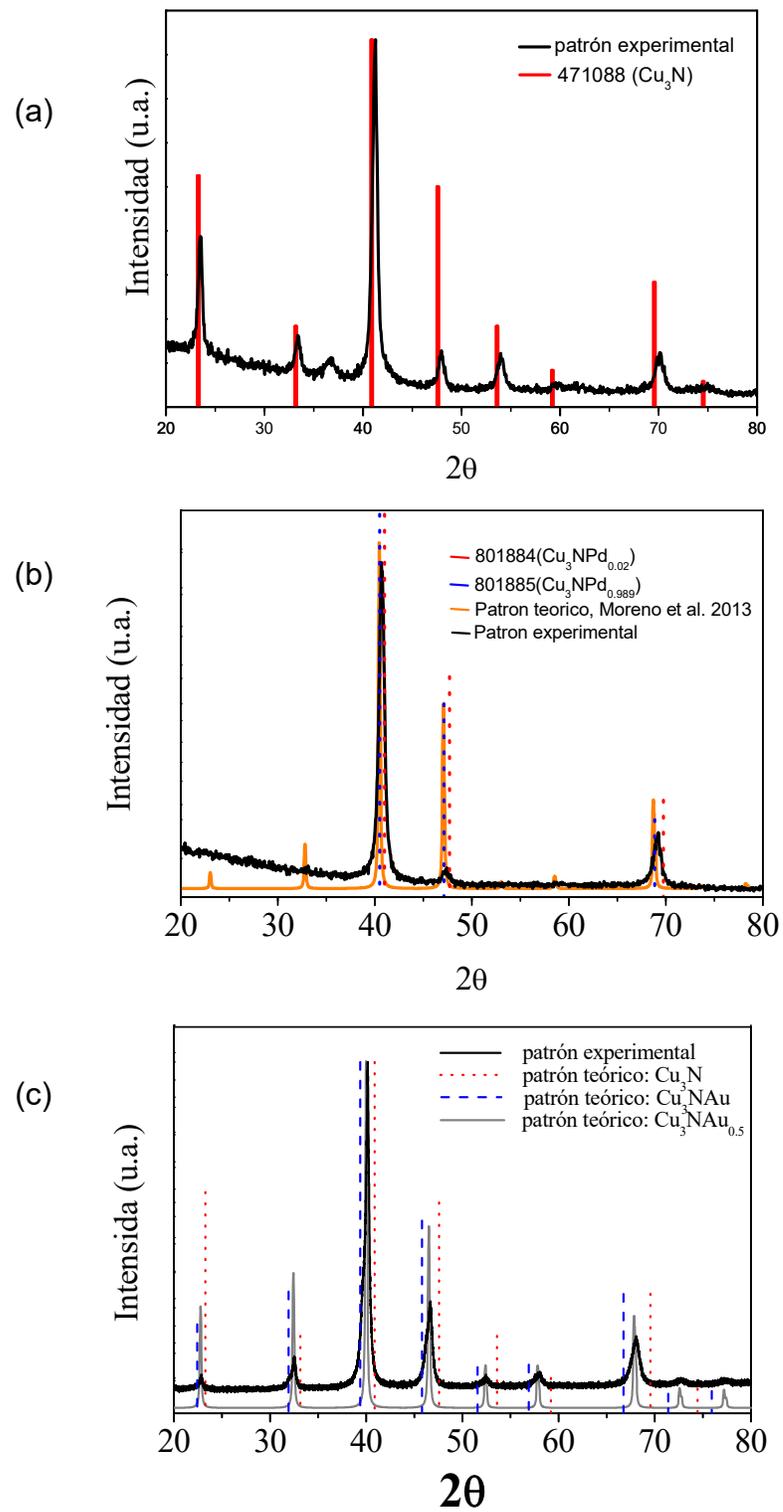
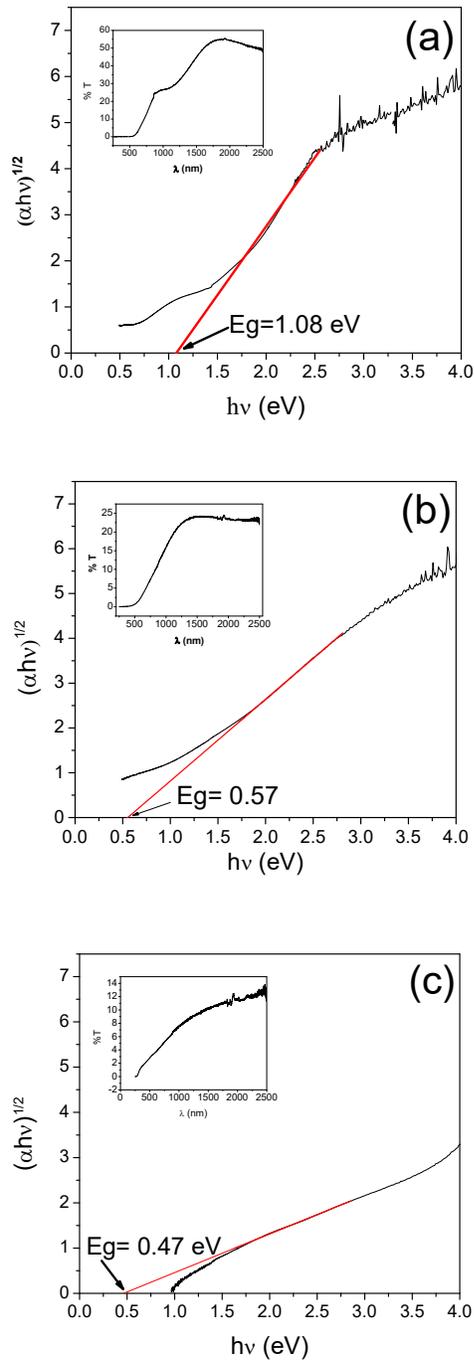


Figura 18. Difractogramas de rayos X de las diferentes películas de: (a) nitruro de cobre, (b) nitruro de cobre intercalado con Pd y (c) nitruro de cobre intercalado con Au.



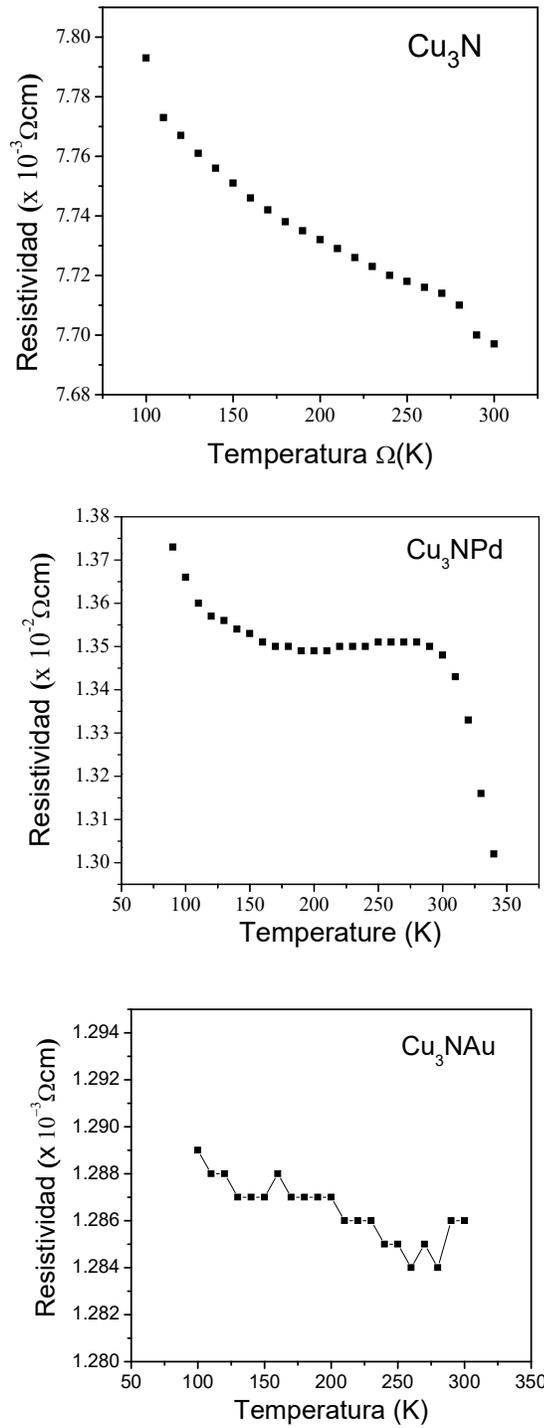
**Figura 19.** Espectros de transmitancia de las películas estequiométricas y gráficos de coeficiente de absorción en función de la energía para el estimar el ancho de brecha prohibida.

A simple vista el color de la película delgada  $\text{Cu}_3\text{N}$  es café oscuro, mientras que las películas de nitruro de cobre intercaladas con el metal de transición son de color gris oscuro. La brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) se determina con base en mediciones de transmisión en la región UV-visible, considerando el nitruro de cobre como un

semiconductor indirecto mediante la curva  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  frente  $h\nu$  y se extrapola una línea recta a la abscisa, donde  $\alpha$  denota el coeficiente de absorción y  $h\nu$  la energía del fotón (técnica de gráficos estándar de Tauc, 1979).

La figura 19 muestra los gráficos típicos de Tauc para las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{Au}_{0.8}\text{N}$ . Las inserciones en la parte superior de cada gráfico de la figura 19 muestran los espectros de transmisión óptica (T) medido en la gama espectral de 250 a 2,500 nm. Las películas de nitruro de cobre tuvo alta transmisión óptica en la región del infrarrojo cercano ( $T > 30\%$ ), mientras que las películas intercaladas tuvo transmisión óptica inferior ( $T < 15\%$ ).

La brecha de energía prohibida de  $\text{Cu}_3\text{N}$  se estimó en 1.08 eV. La película  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  presentó un ancho de energía prohibida menor en 0.51 eV con respecto al  $\text{Cu}_3\text{N}$ , mientras que la muestra de  $\text{Cu}_3\text{NAu}_{0.8}$  presentó un ancho de energía prohibida menor en 0.61 eV en relación al  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Para las películas intercaladas el borde de absorción se desplazó a energías más bajas, es decir, se reduce el ancho de la banda prohibida. Estos resultados fueron consistentes con las predicciones de Hahn et al. y L. Moreno et al. (U. Hahn & Weber, 1996; Moreno-Armenta et al., 2007).



**Figura 20.** Dependencia de la resistividad con la temperatura para todas las películas estequiométricas.

Para investigar más a fondo el mecanismo de conducción eléctrica de las películas estequiométricas depositadas en este trabajo, se midió la dependencia de la resistividad con la temperatura. Las mediciones se realizaron desde 85 K hasta temperatura ambiente (300 K), como se muestra en la figura 20. Nótese que las resistividades mostradas en la figura 20 (en función de la temperatura) no tienen un cambio en magnitud importante, ya que siempre permanecen en el mismo orden en que inician. Para la película  $\text{Cu}_3\text{N}$  la resistividad eléctrica muestra un decaimiento con el aumento de la temperatura, que es el comportamiento típico de un semiconductor (Pierson, 2002; Nosaka, 1999; Maruyama y Morishita, 1995). La incorporación de Pd en la estructura de  $\text{Cu}_3\text{N}$  cambia el punto de inflexión de la curva aproximadamente a 200 K, ver figura 20b. Esto implica que la incorporación de átomos de metal genera una disminución de la energía de activación al introducir nuevos estados cerca del nivel de Fermi, así como una disminución del valor en la brecha de energía prohibida, dichas disminuciones implican una disminución en la resistividad de las películas intercalada. Este comportamiento ya ha sido reportado en la literatura para muestras de nitruro de cobre dopado con Pd, Zn y Ti (X. Y. Fan et al., 2007; Gao et al., 2011; A. L. Ji et al., 2013; A. Ji et al., 2010). Según la figura 20 el nitruro de cobre intercalado con el metal de transición se comporta como un semiconductor fuertemente dopado. Esta disminución en la resistividad que presentó en nitruro de cobre intercalado con el metal de transición, ha sido reportado en la literatura por los trabajos experimentales realizados por Zachwieja y Jacobs, (1991) y por Gallardo-Vega *et al.*, (2006). En dichos trabajos se muestra que el nitruro de cobre dopado presenta un comportamiento más conductor con respecto con el nitruro de cobre intrínseco. En la literatura también encontramos los trabajos realizados por Pierson y Horwat, (2008), quienes adicionaron plata al nitruro de cobre obteniendo baja resistividades. Referente a los trabajos teóricos se encuentran los realizados por Hahn y Weber, (1996) y por Moreno-Armenta et al., (2004), quienes mostraron que el nitruro de cobre intercalado con un metal presenta mejor conductividad que el nitruro de cobre sólo. Todos estos resultados concuerdan con los obtenidos en este trabajo. En resumen podemos decir que los depósitos de nitruro de cobre intercalado con el metal de transición tuvo conductividad eléctrica característica de un material conductor.

## Capítulo 4. Conclusiones

---

Durante el desarrollo de este trabajo se corroboró que la técnica de pulverización catódica reactiva DC con magnetrón es una técnica de depósito que permite obtener películas delgadas de nitruro de cobre en forma cristalina a temperatura ambiente sobre sustratos de vidrios, lo cual es avalado por los resultados obtenidos a través de XRD.

De acuerdo a los resultados de XPS se encontró que los depósitos crecidos en el sistema *in-situ*, están libres de contaminación superficial tales como oxígeno y carbono. Los XPS también muestran que la composición química de las películas depositadas en este trabajo contienen: cobre y nitrógeno para los depósitos de nitruro de cobre ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ); cobre, nitrógeno y paladio para los depósitos de nitruro de cobre intercalado con paladio y finalmente los depósitos de nitruro de cobre intercalado con oro están compuestos únicamente de cobre, nitrógeno y oro. Además, los resultados obtenidos por XPS mostraron que fue posible sintetizar películas delgadas con las siguientes estequiometrías:  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{NAu}_{0.8}$ . En estas películas estequiométricas fue evidente notar un cambio en el valor de la energía de enlace de los picos principales de XPS de los elementos presentes en las muestras, lo que nos indicó un cambio en el ambiente químico del nitruro de cobre al ser intercalado con el metal de transición.

En el estudio estructural, los difractogramas de rayos X exhibieron un crecimiento preferencial en el plano (111) para todos los depósitos ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Cu}_3\text{NPd}$  y  $\text{Cu}_3\text{NAu}$ ). De acuerdo a los resultados de XRD el metal de transición (Pd y Au) no formó agregados, obteniéndose la estructura anti- $\text{ReO}_3$  con grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  para todas las películas depositadas en este trabajo. Los resultados de XRD para los depósitos de nitruro de cobre intercalado con paladio, muestra que el paladio probablemente esté dentro de la estructura de nitruro de cobre. Para el caso del nitruro de cobre intercalado con oro, se encontró que el oro ocupa al azar la mitad de los sitios de 1a Wyckoff. Los sitios no ocupados por el oro pueden ser considerados como huecos en la sub-red metálica de Cu-Au. Estos resultados fueron sustentados por los corrimientos observados para las

energías de enlaces de los picos principales de XPS de los elementos presentes en las películas depositadas.

Los valores de la banda de energía prohibida estimados para los depósitos de nitruro de cobre intercalado, presentaron un cambio de hasta 0.61 eV con respecto a las películas de nitruro de cobre ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ). Lo anterior nos indicó que al intercalar el metal en el nitruro de cobre se modifican considerablemente sus propiedades ópticas. Esta disminución del ancho de la energía prohibida nos indicó que nuestro material intercalado tendió a ser más conductor en comparación al nitruro de cobre intrínseco.

La caracterización eléctrica mostró que es posible cambiar el tipo de portadores de  $n$  a  $p$  cuando el nitruro de cobre es intercalado con el metal de transición. El nitruro de cobre intercalado con el metal de transición mostró un aumento considerable en la concentración de portadores de hasta 7 órdenes de magnitud en comparación con el nitruro de cobre intrínseco (de  $10^{+15}$  a  $10^{+22}$ ), lo cual le abre la puerta al nitruro de cobre a una amplia gama de aplicaciones en la industria optoelectrónica. El nitruro de cobre es un material al que se le puede modificar su resistividad eléctrica, ya sea cambiando el flujo de nitrógeno durante la síntesis y/o intercalando oro o paladio en su estructura. Los cambios en la conductividad eléctrica logrados en este trabajo varían desde un material conductor a un material poco conductor. La resistencia eléctrica del nitruro de cobre fue del orden de  $10^{+2} \Omega\text{cm}$ , mientras que el nitruro intercalado tuvo una resistencia eléctrica del orden de  $10^{-3} \Omega\text{cm}$ , es decir, que se observó una variación en la resistencia eléctrica de has cinco ordenes de magnitud en el nitruro de cobre si es intercalado con el metal de transición.

Para el caso del nitruro de cobre intrínseco fue posible modificar su conductividad eléctrica en función del flujo de nitrógeno utilizado durante el depósito. Estos cambios de la resistividad eléctrica se pudieron relacionar con los tamaños de grano de las películas (obtenidos a partir las mediciones de XRD), mostrando que a medida que se aumenta el tamaño de grano 17.4 nm a 34.3 nm se disminuye la resistividad de la película delgada de 515.2  $\Omega\text{cm}$  a 19.2  $\Omega\text{cm}$ . Para el caso del nitruro de cobre intercalado con el metal de transición, no fue posible encontrar una relación entre el

tamaño de grano y la resistencia eléctrica, ya que a pesar de que se pudo incrementar el tamaño de grano con la variación del flujo de nitrógeno, no hubo cambio en las resistividades eléctricas de estas películas.

La conducción eléctrica a bajas temperaturas mostró que el nitruro de cobre intercalado es un tipo de material semimetálico, ya que la curva de resistividad en función de la temperatura fue característica de este tipo de material. Además, las mediciones de nitruro de cobre intercalado presentaron un punto inflexión que origina una sección mayoritaria con débil dependencia con la temperatura, indicándonos que tenemos un material con comportamiento típico de aleaciones.

## Lista de referencias bibliográficas

---

- Ashour, A., 2003, Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films, *Turk J. Phys*, 27:551-558.
- Borsa, D. M., & Boerma, D. O. (2004). Growth, structural and optical properties of Cu<sub>3</sub>N films. *Surface Science*, 548(1-3), 95–105. doi:10.1016/j.susc.2003.10.053
- Castellan, W., 1974, Fisicoquímica, Segunda edición, Addison Welsley, Página 640.
- de Novion, C. H., & Landesman, J. P. (1985). Order and disorder in transition metal carbides and nitrides: experimental and theoretical aspects. *Pure and Applied Chemistry*, 57(10), 1391–1402. doi:10.1351/pac198557101391
- Dorranian, D., Dejam, L., Sari, A. H., & Hojabri, A. (2009). Effect of nitrogen content on optical constants of copper nitride thin films prepared by DC magnetron reactive sputtering, 41, 37–41.
- Du, Y., Ji, a. L., Ma, L. B., Wang, Y. Q., & Cao, Z. X. (2005). Electrical conductivity and photoreflectance of nanocrystalline copper nitride thin films deposited at low temperature. *Journal of Crystal Growth*, 280(3-4), 490–494. doi:10.1016/j.jcrysgr.2005.03.077
- Erlbach, e., & beaglehole, d. (1971). Electronic structure of au and its changes on alloying. Paper from electronic density of states, dec. 1971, nbs sp no 323, 545-550.
- Fan, X., Wu, Z., Li, H., Geng, B., Li, C., & Yan, P. (2007). Morphology and thermal stability of Ti-doped copper nitride films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(11), 3430–3435. doi:10.1088/0022-3727/40/11/025
- Fan, X. Y., Wu, Z. G., Zhang, G. a., Li, C., Geng, B. S., Li, H. J., & Yan, P. X. (2007). Ti-doped copper nitride films deposited by cylindrical magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 440(1-2), 254–258. doi:10.1016/j.jallcom.2006.09.006
- G. Soto, J.A. Diaz, W. de la C. (2003). Copper nitride films produced by reactive pulsed laser deposition. *Materials Letters*, 57, 4130–4133. doi:10.1016/S0167-577X(03)00277-5
- Gallardo-Vega, C., & de la Cruz, W. (2006). Study of the structure and electrical properties of the copper nitride thin films deposited by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 252(22), 8001–8004. doi:10.1016/j.apsusc.2005.10.007
- Gao, L., Ji, a. L., Zhang, W. B., & Cao, Z. X. (2011). Insertion of Zn atoms into Cu<sub>3</sub>N lattice: Structural distortion and modification of electronic properties. *Journal of Crystal Growth*, 321(1), 157–161. doi:10.1016/j.jcrysgr.2011.02.030
- Hahn, H. (1940). Über die Nifride der Mefalle der ersfen Neben- gruppen des periodischen Systems '1, 244.

- Hahn, U., & Weber, W. (1996). Electronic structure and chemical-bonding mechanism of Cu<sub>3</sub>N, Cu<sub>3</sub>NPd, and related Cu(I) compounds. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 53(19), 12684–12693. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9982940>
- Hayashi, Y., Ishikawa, T., & Shimokawa, D. (2002). Modification of electrical and optical properties of metal nitride thin films by hydrogen inclusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332, 348–351. doi:10.1016/S0925-8388(01)01495-5
- Hojabri, a, Haghghian, N., Yasserian, K., & Ghoranneviss, M. (2010). The effect of nitrogen plasma on copper thin film deposited by DC magnetron sputtering. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 12, 012004. doi:10.1088/1757-899X/12/1/012004
- Ji, A. L., Lu, N. P., Gao, L., Zhang, W. B., Liao, L. G., & Cao, Z. X. (2013). Electrical properties and thermal stability of Pd-doped copper nitride films. *Journal of Applied Physics*, 113(4), 043705. doi:10.1063/1.4788905
- Ji, A., Li, C., & Cao, Z. (2006). Ternary Cu<sub>3</sub>NPd<sub>x</sub> exhibiting invariant electrical resistivity over 200 K. *Applied Physics Letters*, 89(25), 252120. doi:10.1063/1.2422882
- Ji, A., Yun, D., Gao, L., & Cao, Z. (2010). Crystalline thin films of stoichiometric Cu<sub>3</sub>N and intercalated Cu<sub>3</sub>NM<sub>x</sub> (M = metals): Growth and physical properties. *Physica Status Solidi (a)*, 207(12), 2769–2780. doi:10.1002/pssa.201026449
- Ji, Z., Zhang, Y., Yuan, Y., & Wang, C. (2006). Reactive DC magnetron deposition of copper nitride films for write-once optical recording, 60, 3758–3760. doi:10.1016/j.matlet.2006.03.107
- Kim, K. J., Kim, J. H., & Kang, J. H. (2001). Structural and optical characterization of Cu<sub>3</sub>N films prepared by reactive RF magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 222, 767–772.
- Leonar C. y R. Bickers, 1989, Photosensitivity diseases: principles of diagnosis and treadmen, segunda edicion, Mosby Incorporate, Toronto, USA. 442pp.
- Li, X., Yang, J., Zuo, A., Yuan, Z., Liu, Z., & Yao, K. (2009a). La-doped Copper Nitride Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *J Mater Sci. Technol.*, 25(2), 233–236.
- Li, X., Yang, J., Zuo, A., Yuan, Z., Liu, Z., & Yao, K. (2009b). La-doped Copper Nitride Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *J. Mater. Sci. Techno.*, 25(2), 233–236.
- Liu, Z. Q., Wang, W. J., Wang, T. M., Chao, S., & Zheng, S. K. (1998). Thermal stability of copper nitride films prepared by rf magnetron sputtering, 325(January), 55–59.
- Maruyama, T., & Morishita, T. (1995). Copper nitride thin films prepared by radio-frequency reactive sputtering. *Journal of Applied Physics*, 78(6), 4104–4107.

- Masaaki Asano, K. U. and A. T. (1990). Cu<sub>3</sub>N Thin Films for a New Light Recording Media. *Japanese Journal of Applied Physics*, 29, 1985–1986.
- Maya, L. (1993). Deposition of crystalline binary nitride films of tin, copper, and nickel by reactive sputtering. *J. Vac. Sci. Technol*, 11, 604–608.
- Molder, J. F., Stickle, W. F., & Sobol., P. E. (n.d.). Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy.
- Moreno-armenta, M. G., Martínez-ruiz, A., & Takeuchi, N. (2004). Ab initio total energy calculations of copper nitride : the effect of lattice parameters and Cu content in the electronic properties. *Solid State Sciences*, 6, 9–14.  
doi:10.1016/j.solidstatesciences.2003.10.014
- Moreno-Armenta, M. G., Pérez, W. L., & Takeuchi, N. (2007). First-principles calculations of the structural and electronic properties of Cu<sub>3</sub>MN compounds with M=Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, and Cd. *Solid State Sciences*, 9(2), 166–172.  
doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.12.002
- Navío, C., Capitán, M. J., Álvarez, J., Yndurain, F., & Miranda, R. (2007). Intrinsic surface band bending in Cu<sub>3</sub>N<sub>x</sub> 100 ... ultrathin films, 1–8.  
doi:10.1103/PhysRevB.76.085105
- Nosaka, T., Yoshitake, M., & Okamoto, A. (2001). Thermal decomposition of copper nitride thin @ lms and dots formation by electron beam writing, 170, 358–361.
- Nosaka, T., Yoshitake, M., Okamoto, A., & Ogawa, S. (1999). Copper nitride thin @ lms prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering, 348, 8–13.
- Odeh, I. M. (2008). Fabrication and optical constants of amorphous copper nitride thin films prepared by ion beam assisted dc magnetron reactive sputtering, 454, 102–105. doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.020
- Pierson, J. F. (2002). Structure and properties of copper nitride films formed by reactive magnetron sputtering. *Vacuun*, 66, 59–64.
- Pierson, J. F., & Horwat, D. (2008). Addition of silver in copper nitride films deposited by reactive magnetron sputtering. *Scripta Materialia*, 58, 568–570.  
doi:10.1016/j.scriptamat.2007.11.016
- Pinnel, M. R., & Bennett, J. E. (1979). On the Formation of the Ordered Phases CuAu and Cu<sub>3</sub>Au at a Copper / Gold Planar Interface, 10(June), 741–747.
- Rahmati, a. (2011). Reactive DC magnetron sputter deposited Ti–Cu–N nano-composite thin films at nitrogen ambient. *Vacuum*, 85(9), 853–860.  
doi:10.1016/j.vacuum.2010.12.010
- Rahmati, a., Bidadi, H., Ahmadi, K., & Hadian, F. (2010). Ti substituted nano-crystalline Cu<sub>3</sub>N thin films. *Journal of Coatings Technology and Research*, 8(2), 289–297.  
doi:10.1007/s11998-010-9279-9

- Rahmati, A., & Ahmadi, K. (2012). Effect of sputtering power on structural, morphological, chemical, optical and electrical properties of Ti:Cu<sub>3</sub>N nanocrystalline thin films. *The European Physical Journal Applied Physics*, 60(3), 30302. doi:10.1051/epjap/2012120247
- Rodríguez M., J. A., Moreno-Armenta, M. G., & Takeuchi, N. (2013). Adsorption, diffusion, and incorporation of Pd in cubic (001) Cu<sub>3</sub>N: A DFT study. *Journal of Alloys and Compounds*, 576, 285–290. doi:10.1016/j.jallcom.2013.04.123
- S. Terada, H. Tanaka, K. Kubota. (1989). Copyright. *Journal of Crystal Growth*, 94(2), 567–568. doi:10.1007/SpringerReference\_168524
- Soto, G., Cruz, W. De, & Far, M. H. (2004). XPS, AES, and EELS characterization of nitrogen-containing thin films. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 135, 27–39. doi:10.1016/j.elspec.2003.12.004
- W.L. Bragg and E.J. Williams. (1934). The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. *Proceedings of the Royal Society of London*, 145(855), 699–730.
- Wang, T., Pan, X. J., Wang, X. M., Duan, H. G., Li, R. S., Li, H., & Xie, E. Q. (2008). Field emission property of copper nitride thin film deposited by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 254(21), 3–5. doi:10.1016/j.apsusc.2008.04.071
- Yuan, X., Li, H., Wei, Y., & Zhang, Q. (2012). Copper nitride films prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering, 377, 1515–1518. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.374-377.1515
- Yue, G. H., Yan, P. X., Liu, J. Z., Wang, M. X., Li, M., & Yuan, X. M. (2005). Copper nitride thin film prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 2–8. doi:10.1063/1.2132507
- Yue, G., Liu, J., Li, M., & Yuan, X. (2005). Hall effect of copper nitride thin films. *Physica Status Solidi ...*, 202(10), 1987–1993. doi:10.1002/pssa.200420062