

TESIS DEFENDIDA POR
María Isabel Ponce Cázares
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Wencel José De la Cruz Hernández
Director del Comité

Dra. María Guadalupe Moreno Armenta
Miembro del Comité

Dr. David Salazar Miranda
Miembro del Comité

Dra. Laura Viana Castrillón
*Coordinador del programa de
posgrado en Física de Materiales*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales
Director de Estudios de Posgrado

23 de noviembre de 2009.

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO
DE COBRE INTERCALADO CON PLATA**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

MARÍA ISABEL PONCE CÁZARES

Ensenada, Baja California, México, noviembre del 2009.

RESUMEN de la tesis de **María Isabel Ponce Cázares**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en Física de Materiales. Ensenada, Baja California. Noviembre **2009**.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE COBRE INTERCALDO CON PLATA

Resumen aprobado por:

Dr. Wencil José De la Cruz Hernández

El propósito de este trabajo fue el crecimiento de películas de nitruro de cobre y nitruro de cobre intercalado con plata, mediante la técnica pulverización catódica reactiva DC asistida por magnetrón, utilizando vidrio como substratos y un blanco de cobre en un ambiente de argón y nitrógeno. El crecimiento de las películas se realizó a diferentes flujos de N_2 en un intervalo de 2 a 5 sccm. Para intercalar la plata en el nitruro de cobre se realizaron incrustaciones de plata sobre el blanco de cobre antes de realizar los depósitos. En este trabajo, presentamos resultados de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. La composición elemental de los depósitos fue estudiada de manera *in situ* por las espectroscopías de electrones Auger y de fotoemisión de electrones. Los resultados de estas espectroscopías muestran que es posible obtener películas estequiométricas de nitruro de cobre (Cu_3N) y nitruro de cobre intercalado con plata ($Cu_3N:Ag$). Los análisis de difracción de rayos X muestran que las películas presentan una orientación preferencial en la dirección [111]. Los parámetros de red se obtuvieron a partir de los difractogramas de rayos X, los cuales están entre 3.81 y 3.84 Å para nitruro de cobre y de 3.83 a 3.86 Å para los depósitos de nitruro de cobre intercalado con plata. La determinación de las propiedades ópticas se obtuvieron a partir de espectros de transmitancia, mostrando energías de ancho de banda prohibida de 1.84 a 1.99 eV. Las propiedades eléctricas de las películas se estudiaron en función del parámetro de red; estos resultados muestran un aumento en la resistividad conforme el parámetro de red disminuye. Se concluye que la resistividad del nitruro de cobre intercalado con plata es más pequeña (orden $\sim 10^{-5}$ Ohms cm) que las muestras de nitruro de cobre.

ABSTRACT of the thesis presented by **María Isabel Ponce Cázares** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in Física de Materiales. Ensenada, Baja California, México November 2009.

Synthesis and characterization of silver-intercalated copper nitride thin films

The goal of this work is the growing of intrinsic copper nitride and intercalated copper nitride with silver in the form of thin films. The films were produced by means of reactive DC magnetron sputtering, using glass substrate and copper target in an environment of argon and nitrogen gasses. The N₂ flow is varied between 2 and 5 sccm for the growth of the thin films. Silver pellets are embedded in the copper target for the deposition of silver-intercalated copper nitride films. The results of structural, optical and electrical properties are presented. To obtain the chemical compositions of films, *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy are used. These spectroscopies show that is in fact possible to obtain intrinsic copper nitride (Cu₃N) and silver-intercalated copper nitride (Cu₃N:Ag) films. X-ray diffraction analyses show that the films have a preferential orientation in the crystallographic direction [111]. The lattice constant for copper nitride is between 3.81 and 3.84 Å, and for copper nitride with silver is between 3.83 and 3.86 Å. The optical properties of the films are obtained from transmittance spectra. All films have an optical energy gap between 1.84 and 1.99 eV. The electrical properties of the film are studied as a function of the lattice constant; these results show that the electrical resistance increases when the lattice parameter decreases. It is concluded that the electrical resistance of silver-intercalated copper is smaller (order 10⁻⁵ ohms cm) than the samples of copper nitride.

Dedicatorias

A mis padres Humberto y Rosa María que sentaron las bases de mi educación y me brindaron las primeras herramientas para salir adelante en la vida, por apoyarme y por que simplemente sin ellos no podría llegar hasta donde hoy me encuentro.

A mi hermano Alex que fue un gran ejemplo, que siempre me apoyo mientras tuvo vida y por que sé que desde el cielo me sigue dando ánimo.

A mis tres hermanitas, Michelle, Marcela y Fabiola a quienes debo parte de lo que soy ahora, por ellas doy lo mejor de mi por que merecen un buen ejemplo de mi parte, y sé que siempre corresponderán a él, por su gran apoyo y sobre todo por creer en mí.

Agradecimientos

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

A mis padres que siempre han estado conmigo.

Al Dr. Víctor Soto por su amistad y apoyo total antes y durante la realización de mi maestría.

A Jesús Gonzáles (Chuy baba) por su apoyo incondicional y su amistad.

Al Dr. Wencel 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 y al Dr. David Salazar, por su apoyo y asesoría para la realización de mi tesis.

Al Dr. Oscar Edel y al Dr. Roberto Machorro, por sus valiosos aportes para la caracterización de este trabajo.

A mis profesores Dra. Paz, Dra. Nina, Dra. Amelia, Dr. Mireles, Dr. Mufei, Dr. Vitalii, Dr. Leonel, Dr. Leonardo por su contribución en mi formación académica.

A Eloísa Aparicio por la adquisición de los difractogramas de rayos X.

A Fabián Alonso por el apoyo técnico en la toma de perfiles.

A Juan Peralta, Margot Sainz, Alejandro Tiznado, Enrique Medina, David Domínguez Jorge Palomares, Carlos González por su amistad y apoyo técnico durante la realización de mi maestría.

A M. en C. Dolores Sarracino, Citlali Romero, Norma Fuentes, Ivonne Best y Ana María Hiraes 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 maestría.

Al proyecto DGAPA No. IN106709-2 por apoyar económicamente la realización de este proyecto y por brindarme la beca para poder concluir mis estudios de maestría.

CONTENIDO

	Página
Resumen español	i
Resumen inglés	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Contenido	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tablas	viii
Capítulo I. Introducción	1
Capítulo II. Técnicas y procedimientos experimentales	11
II.1 Pulverización catódica	12
II.1.2 Mecanismo físico de la pulverización catódica	13
II.1.3 Pulverización catódica reactiva DC con magnetrón	15
II.2 Análisis químico elemental	16
II.2.1 Espectroscopía de electrones Auger	16
II.2.2 Espectroscopía de electrones fotoemitidos	19
II.3 Difracción de rayos X	21
II.4 Perfilometría	23
II.5 Transmitancia y estimado de ancho de banda prohibida (gap)	24
II.6 Método de cuatro puntas	25
II.7 Crecimiento de las películas de Cu ₃ N y Cu ₃ N:Ag	29
II.7.2 Características del equipo	30
Capítulo III. Resultados y discusiones	33
III.1 Identificación y cuantificación elemental de los depósitos	33
III.2 Estructura cristalina	46
III.3 Propiedades ópticas	54
III.4 Resistencia de hoja (R _{SH})	57
Capítulo V. Conclusiones	61
Bibliografía	63

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>		Página
1	Estructura cúbica anti-ReO ₃ , típica del Cu ₃ N.	5
2	Diagrama de un sistema de depósito por pulverización catódica.	13
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.	14
4	Principio del efecto magnetrón; (a), sistema clásico, (b), cátodo magnetrón.	16
5	Esquema del proceso de generación de electrones Auger. (a) átomo ionizado en el nivel K; (b) emisión de un electrón (conocido como electrón Auger) después de que otro electrón de un nivel superior baje a llenar el hueco del nivel k.	17
6	Esquema del proceso de la emisión de un fotoelectrón.	20
7	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 $AB+BC = 2d \text{ sen}\theta$.	22
8	Método de las cuatro puntas para determinar la resistencia de hoja de una película de espesor t.	26
9	Esquema de fabricación de blancos de cobre con plata.	30
10	Sistema utilizado para el depósito y la caracterización, in-situ de las películas depositadas en este trabajo. (a) cámara de introducción, (b) cámara de crecimiento que utiliza la técnica de pulverización catódica reactiva y (c) cámara de análisis que cuenta con las técnicas XPS, AES y REELS.	32
11	Espectro Auger típico del depósito del blanco de cobre.	34
12	Espectro Auger típico del depósito del blanco de cobre con plata.	34

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		Página
13	Espectro general de XPS del depósito del blanco de cobre con espectro de alta resolución del pico Cu 2p _{3/2} .	35
14	Espectro general de XPS del depósito del blanco de cobre con plata, así como los espectros de alta resolución de los picos Cu 2p _{3/2} y Ag 3d.	36
15	Espectro Auger típico de las películas de nitruro de cobre.	38
16	Espectro Auger típico de las películas de nitruro de cobre intercalado con plata.	39
17	Espectro general de XPS de las películas depositadas en este trabajo: (a) de nitruro de cobre y (b) de nitruro de cobre intercalado con plata.	40
18	Espectros de alta resolución de XPS para los picos Cu 2p _{3/2} y N 1s de las películas de nitruro de cobre.	41
19	Espectros de alta resolución de XPS para los picos Cu 2p _{3/2} , N 1s y Ag 3d _{5/2} , de las películas de nitruro de cobre intercalado con plata.	42
20	Difractograma de rayos X Bragg-Brentano, para el depósito del blanco Cu ₃ N.	47
21	Difractogramas de rayos X de las diferentes muestras de nitruro de cobre depositadas al variar el flujo de N ₂ .	47
22	Difractogramas de rayos X de las diferentes películas de nitruro de cobre intercalado con plata, depositadas variando el flujo de N ₂ .	48
23	Difractogramas de rayos X de las películas CuN _x N ₁₀ y CuN _x Ag _y N ₁₀ .	50
24	Estructuras simuladas para la obtención de difractogramas calculados: (a) nitruro de cobre, (b) nitruro de cobre intercalado con plata y (c) nitruro de cobre intercalado con plata sustituyendo un cobre y este último en el centro de la celda.	51
25	Espectros de transmitancia de las películas Cu ₃ N y Cu ₃ N:Ag.	54
26	Gráfica para el cálculo de ancho de banda prohibida (gap), para la muestra de nitruro de cobre.	55

LISTA DE FIGURAS (continuación)

27	Gráfica para el cálculo de ancho de banda prohibida (gap), para la película de nitruro de cobre intercalado con plata.	56
28	Curva IV típica de los depósitos sintetizados para este trabajo.	58

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Técnicas de depósito en función de la fase.	3
II	Valores de la función de ajuste para películas delgadas y oblea en forma rectangular y circular.	28
III	Etiquetas de blancos, porcentajes de concentración atómica y la relación de cobre y plata de los depósitos realizados sin gas reactivo.	37
IV	Etiquetas de las películas de nitruro de cobre depositadas en este trabajo y porcentajes de concentración atómica de cobre y nitrógeno para dichas películas.	43
V	Etiquetas de las películas de nitruro de cobre intercalado con plata depositadas en este trabajo y porcentajes de concentración atómica de cobre, nitrógeno y plata.	44
VI	Etiquetas de las películas de Cu_3N depositadas en este trabajo y las posiciones de los picos del análisis de alta resolución de cobre y nitrógeno.	44
VII	Etiquetas de las películas de $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$ de este trabajo y las posiciones de los picos del análisis de alta resolución de cobre, nitrógeno y plata.	45
VIII	Flujos de N_2 , tamaño de grano y grosor de los depósitos.	49
IX	Cocientes de las intensidades de las simulaciones de rayos X para el Cu_3N y el $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$.	52
X	Parámetros de red en relación con el flujo de nitrógeno para los depósitos de nitruro de cobre y nitruro de cobre intercalado con plata.	53
XI	Flujo de nitrógeno, tamaño de grano, parámetro de red y resistencia de hoja de la serie de depósitos realizados en este trabajo.	58

Capítulo I

Introducción

Hoy en día el desarrollo de nuevos materiales en forma de película delgada o recubrimiento, es cada vez más importante en la ciencia e ingeniería de materiales, no sólo por el conocimiento que se adquiere al estudiarlas sino por sus aplicaciones, las cuales van en aumento y se extienden prácticamente a todas las áreas del conocimiento científico incluyendo, electrónica, óptica, catálisis, bio-materiales, etc.

Hasta hace unas décadas, la mayoría de los recubrimientos se utilizaron para mejorar el comportamiento de los materiales (mecánico, óptico, tribológico, químico, etc.) y, dichos recubrimientos estaban formados por una sola fase, es decir, el recubrimiento tenía composición química y estructura homogéneas. Los niveles de esfuerzos (de tensión o compresión) en este tipo de recubrimientos delgados son generalmente muy superiores a los típicamente encontrados en el mismo material en forma de bulto. Una de las causas que con mayor frecuencia conducen a la falla mecánica de los recubrimientos, sobre todo en aquellos de una sola fase, es la presencia de grandes esfuerzos intrínsecos desarrollados durante el depósito sobre un determinado sustrato.

La competitividad de las industrias ha inducido desarrollos que permiten mejorar las propiedades de los materiales. Actualmente no sólo se busca mejorar las propiedades en general, sino que se buscan recubrimientos específicos que se especialicen en la mejora de alguna propiedad específica para cierta aplicación. Un recubrimiento, como factor aislado, no puede garantizar la obtención de los resultados óptimos deseados, sino que es necesario tomar en cuenta otros

factores como: las propiedades del sustrato, el tratamiento térmico, el estado y preparación de la superficie a recubrir entre otras.

Las aplicaciones de las películas delgadas son tantas que son muchos los laboratorios, repartidos en todo el mundo, que dedican una atención muy especial a su estudio. Además, actualmente existen técnicas nuevas que permiten profundizar en el estudio de tales películas, permitiendo conocer su estructura, el mecanismo de su crecimiento, sus propiedades eléctricas, magnéticas, elásticas, mecánicas, etc. (Anderson, 1964).

Como se ha dicho, las películas delgadas juegan un papel esencial en la ciencia y en la tecnología moderna, ya que tienen un sin fin de aplicaciones y permiten la fabricación de dispositivos electrónicos pseudobidimensionales, que no serán posibles utilizando material tridimensional (material volumétrico). También el avance en el desarrollo de técnicas de depósito de películas delgadas, ha permitido significativos progresos en la ciencia de materiales y por consiguiente en muchos de los grandes desarrollos tecnológicos de la segunda mitad del siglo pasado.

Hay diversas razones que avalan la importancia de las películas delgadas:

- utilizan mucho menos material que el necesario para fabricar cristales, lo cual es importante desde el punto de vista de los costos.
- hay materiales que sólo se pueden fabricar en forma de película delgada.
- permiten diseñar y fabricar multiestructuras complejas con propiedades imposibles de conseguir con material volumétrico, y a partir de dichas estructuras es posible lograr interesantes combinaciones de propiedades, siempre que se efectúe una elección adecuada de los materiales base y de los recubrimientos.

Una aplicación importante de las películas delgadas es su utilización en la fabricación de dispositivos opto-electrónicos. La industria microelectrónica y

optoelectrónica no se habría desarrollado de la forma en que lo ha hecho, sin la aportación de las técnicas de depósito de películas delgadas. La miniaturización y el desarrollo de dispositivos complejos (diodos electroluminiscentes, diodos láser, circuitos integrados, etc.) sólo se puede entender por este contexto. Por otra parte, el desarrollo de estas técnicas son el origen de la nanotecnología, que constituye un desafío tecnológico de primera magnitud para el presente siglo (J. A. de Saja Sáez *et al.*, 2005).

Existe una amplia variedad de métodos para la preparación de películas delgadas, que habitualmente se clasifican en función de la fase (sólida, líquida o gaseosa) en la que se encuentra el material de partida. En la tabla I se presentan las principales técnicas de depósitos ordenadas según este criterio (L. Theodore, *et al.*, 2004).

Tabla I. Técnicas de depósito en función de la fase.

Fase		Técnica
Sólida		Por depósito de polvo
		Impresión de dispersión en pasta (screen printing)
Líquida		Recubrimiento de sustrato giratorio (spin coating)
		Impresión de chorro
		Recubrimiento por inmersión (dip coating)
		Autoensamblaje
		Epitaxia en fase líquida (LPE)
Gaseosa	Química (CVD)	Epitaxia en fase gaseosa (VPE)
		Epitaxia de capas atómicas (ALE)
		CVD promovido por plasma (PECVD)
		CVD asistido por láser (LCVD)
	Física (PVD)	Evaporación
		Pulverización catódica (sputtering)
		Epitaxia de haces moleculares (MBE)

La fabricación de las películas o recubrimientos a nivel industrial se realiza por medio de técnicas de depósito de vapores, como lo son: depósito físico en fase vapor (PVD), depósito químico en fase vapor (CVD) y depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD). Los parámetros utilizados para su preparación permiten una amplia variación de las propiedades de estos recubrimientos con aplicaciones electrónicas, ópticas, almacenamiento de datos y decorativas (Espinoza Beltrán y Gonzáles Hernández, 2002)

Uno de los materiales más estudiados en forma de películas delgadas son los nitruros, ya que constituyen una clase de materiales con muchas aplicaciones tecnológicas. Su excepcional combinación de propiedades de dureza, inercia química, conductividad eléctrica, y además, sus propiedades ópticas deseables en la industria opto-electrónica, les ha permitido ser utilizadas para aplicaciones como en herramientas de corte, barreras de difusión, dispositivos eléctricos, etc. Por ejemplo, el nitruro de cobre puede utilizarse como precursor para dispositivos eléctricos microscópicos, ya que tiene una baja estabilidad térmica, además, de que presenta propiedades ópticas y eléctricas deseables para tal fin. Estas propiedades han despertado el interés por dicho material en los grupos de investigación y en la industria de la electrónica (Gallardo-Vega y De la Cruz, 2006).

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 para el desarrollo de este trabajo de tesis.

El nitruro de cobre (Cu_3N) ha atraído la atención como material semiconductor, debido a sus características optoelectrónicas determinadas por su estructura cúbica tipo anti- ReO_3 (figura 1). En esta estructura los átomos de nitrógeno se colocan en las esquinas de la celda y los átomos del cobre se encuentran en el centro de las aristas, así, esta estructura cristalina exhibe un sitio vacante en el centro de la celda. Además, el Cu_3N es estable a temperatura

ambiente, pues tiene una temperatura de descomposición en el intervalo de 350 a 450 °C. Las características mencionadas anteriormente permiten utilizar al nitruro de cobre como medio de grabado en escritura óptica, como por ejemplo en discos compactos o memorias de computadoras. También puede utilizarse en la elaboración de contactos conductores de cobre en el área de la microelectrónica (Maya, 1993).

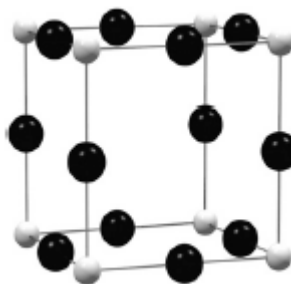


Figura 1: Estructura cúbica anti-ReO₃ típica del Cu₃N.

El primer trabajo sobre el nitruro de cobre en forma de película delgada fue realizado por Terada *et al.*, en 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, han sido investigadas sus propiedades por medio de caracterizaciones ópticas, eléctricas y estructurales entre otras.

En 1998, Liu y colaboradores reportaron el depósito de películas delgadas de nitruro de cobre mediante la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia, bajo diferentes fracciones de N₂ a temperaturas entre 100 y 300 °C. Liu *et al.* encontraron que las películas delgadas de Cu₃N crecen con dirección preferencial [100], que es térmicamente inestable en vacío a 100 °C, y que la temperatura de sustrato más alta para formar esta fase está entre 200 y 250 °C.

Una de las caracterizaciones importantes en el estudio de materiales, es la composición química, la cual 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 medio de las espectroscopías 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*). Estas espectroscopías han sido utilizadas para caracterizar películas delgadas de nitruro de cobre (Liu *et al.*, 1998; Soto *et al.*, 2003; Gallardo-Vega y De la Cruz 2006). 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. Los trabajos relacionados con la caracterización estructural del Cu_3N por medio de XRD muestran típicamente un crecimiento preferencial en las direcciones (100) o en la (111) (Terada *et al.*, 1989; Liu *et al.*, 1998; Pierson, 2002; Gallardo-Vega *et al.*, 2006; Yuan, 2006).

Pierson (2002) observó que el parámetro de red depende de las condiciones de depósito, además encuentra que sus películas son conductoras con ligeros aumentos en la conductividad a medida que aumenta el parámetro de red, debido a esto propone 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 lo referente a los trabajos teóricos sobre el nitruro de cobre se encuentra el realizado por Hahn y Weber (1995), el cual contiene 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 con un metal de transición adquiere un carácter semimetálico. También encontramos el trabajo realizado por Moreno-Armenta y colaboradores (2004) en el cual se reporta un estudio *ab initio* de las propiedades electrónicas del nitruro de cobre. En este trabajo muestran que el Cu_3N 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 Cu_3N 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, siendo de 3.88 Å, también muestran un traslape entre las bandas de conducción y las de valencia, este traslape indica que el material es conductor. Por lo tanto, en este trabajo de Moreno-Armenta *et al.* se concluyó que el Cu₃N con un átomo de Cu extra en el centro de la celda es un material conductor. Años más tarde Moreno-Armenta y colaboradores (2007), 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 predicen que es posible cambiar las características ópticas y electrónicas del nitruro de cobre con la adición del metal (Cu₃MN con M = Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, 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, los cuales son reportados en este mismo trabajo. Además, se investigaron los efectos del metal de transición adicionado sobre las características electrónicas del Cu₃N, también se realizaron cálculos de la banda de energía prohibida y de la densidad de estados, los cuales son exhibidos por medio de estructuras de banda y mapas de estados de densidad.

Por otra parte, Gallardo-Vega y De la Cruz (2006) reportan el depósito de películas delgadas de CuN_x mediante la técnica de ablación láser, la estequiometría fue modulada variando la presión de nitrógeno durante el crecimiento, el estado químico de las películas se pudo variar entre Cu₃N y Cu₄N. 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, y para las películas con x= 0.33 la constante de red estaba entre 3.81 Å y 3.83 Å y cuando x=0.25 el parámetro de red fue de 3.85Å. En este trabajo de Gallardo-Vega y De la Cruz concluyen que las muestras más ricas en cobre (x=0.25) presentan un aumento en la constante de red y un mejor comportamiento eléctrico. 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 marco de las propiedades ópticas y eléctricas, los materiales pueden ser caracterizados a través de medidas de la banda de energía prohibida (conocida en inglés como *energy band gap*), la cual puede ser medida utilizando distintas espectroscopias ópticas, principalmente la de absorción. Odeh en el 2007, divulga un trabajo donde pone énfasis particular en las características ópticas, además, de que determina las constantes ópticas n (índice de refracción) y k (coeficiente de extinción) de las películas delgadas de Cu_3N , ya que éstas son de gran importancia desde los puntos de vista teórico y prácticos. Yue y colaboradores (2005), reportan energía de ancho de banda prohibida deducidas en función de conductancia y conductividad intrínseca mediante el coeficiente Hall R_H con valores entre 1.18 eV y 2.60 eV; también vinculan el cambio de estas energías con el contenido de nitrógeno. 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 y colaboradores, 1999), también se ha vinculado que la resistividad eléctrica decrece con el aumento de la constante red (Maruyama y Morishita, 1995; Yue, 2005).

Por último, se presenta el trabajo de Pierson (2008) en el cual el realizó depósitos de películas delgadas de nitruro de cobre adicionándoles plata, estos depósitos los realizó mediante la técnica de pulverización catódica. En este trabajo de Pierson se escogió la plata ya que es un elemento que no reacciona fácil con el nitrógeno durante el depósito de la película delgada. La estructura de estas películas fue estudiada por difracción de rayos X, donde los resultado demuestran que la plata no fue segregada en otra fase, colocándose los átomos de plata en la red del nitruro de cobre, aunque los átomos no pueden colocarse exclusivamente en el centro de la celda. Además, reportan que el parámetro de red del nitruro de cobre con la plata adicional queda debajo del valor calculado. Se realizó análisis químico por EDS (Energy dispersive spectrometer). 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 ($\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$).

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 adición de átomos de plata durante los depósitos de nitruro de cobre, modificará las propiedades ópticas y eléctricas de dicho material”**.

Estrategia de la investigación:

1. Aprovechar las ventajas que ofrece la técnica de pulverización catódica reactiva DC con magnetrón, para producir películas delgadas de Cu_3N y $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$.
2. Asegurar que las películas tengan la estequiometría requerida y que estén libres de contaminantes.
3. Asociar el comportamiento óptico y eléctrico con las características físico-químicas de las películas.
4. Aprovechar la infraestructura del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CNyN) para realizar la caracterización de las películas.

Quedando definida la estrategia de investigación, los objetivos de la misma son:

Objetivo general.

Estudiar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de nitruro de cobre intercalado con plata depositadas por la técnica de pulverización catódica.

Objetivos específicos.

- ◇ Encontrar las condiciones experimentales a las cuales se puede depositar películas delgadas de Cu_3N con estructura anti- ReO_3 .

- ◇ Fabricar blancos de cobre con incrustaciones de plata tal que se puedan realizar depósitos de nitruro de cobre intercalado con plata y se tenga control de la cantidad de plata que entra a la película de nitruro de cobre.
- ◇ Encontrar las condiciones experimentales a la cual se puede depositar películas de nitruro de cobre intercalado con plata ($\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$) tal que no queden agregados de plata en los depósitos.
- ◇ Caracterizar químicamente y estructuralmente los depósitos.
- ◇ Realizar las caracterizaciones ópticas y eléctricas de las películas depositadas.
- ◇ Correlacionar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas con sus propiedades químicas y estructurales.

Capítulo II

Técnicas y procedimientos experimentales

El material de interés en este trabajo de tesis fue sintetizado en forma de película delgada, ya que constituye una alternativa interesante para la elaboración de dispositivos optoelectrónicos. No obstante, dependiendo del modo de síntesis, las características físicas y químicas de los materiales en forma de película delgada pueden diferir notablemente de los estándares conocidos, lo que en la práctica puede significar que tanto las propiedades físicas como sus posibles aplicaciones sean completamente nuevas. Por lo anterior, se hace necesario determinar la naturaleza del material y sus propiedades si dicho material es sintetizado en forma de película delgada.

Para el desarrollo de esta tesis se utilizó el método de pulverización catódica reactiva DC con magnetrón, para realizar los depósitos de nitruro de cobre y de nitruro de cobre intercalado con plata en forma de películas delgadas; las espectroscopías de electrones Auger y de electrones fotoemitidos para el análisis químico elemental; la difracción de rayos X para el análisis estructural; la espectroscopia UV-vis para el análisis óptico y el método de Vander Paw para el análisis eléctrico de los depósitos. A continuación se presentan los principios básicos de cada técnica utilizada tanto para la síntesis como para la caracterización.

II.1 Pulverización Catódica

La pulverización catódica o 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), en la cual por la aplicación de un campo eléctrico los iones del plasma energicamente acelerados chocan contra el 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 donde se hacen los depósitos.

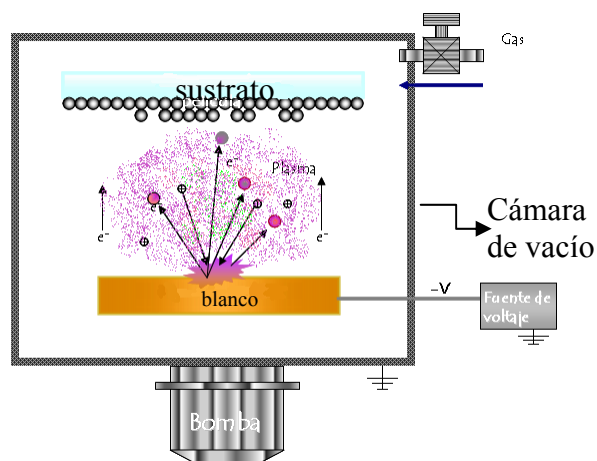


Figura 2: Diagrama de un sistema de depósito por pulverización catódica.

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 porta sustratos. Los sistemas comerciales utilizan imanes debajo del blanco de tal forma que es posible condensar el plasma en la superficie del blanco y de esta forma se aumenta la eficiencia de la pulverización del blanco.

II.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 el 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).

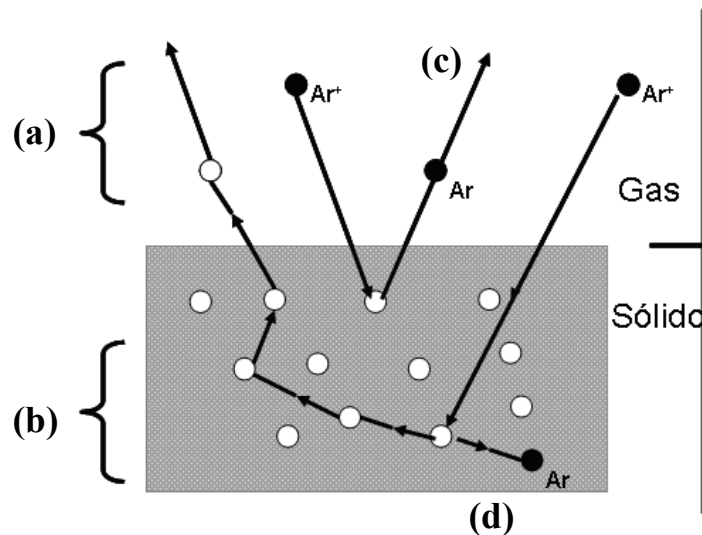


Figura 3: Mecanismo físico de pulverización: (a), expulsión de átomos; (b), colisión ión-átomo, transferencia de cantidad de movimiento y generación de calor; (c), neutralización de iones, expulsión de átomos gaseosos; (d), absorción de iones gaseosos.

II.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, etc., 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 pueden 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 DC (corriente directa) permite depositar cualquier tipo de material conductor (metales y sus aleaciones), y algunos semiconductores (como carbono, silicio, etc.). No permite la pulverización de materiales dieléctricos como sílice, alúmina, etc., 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.

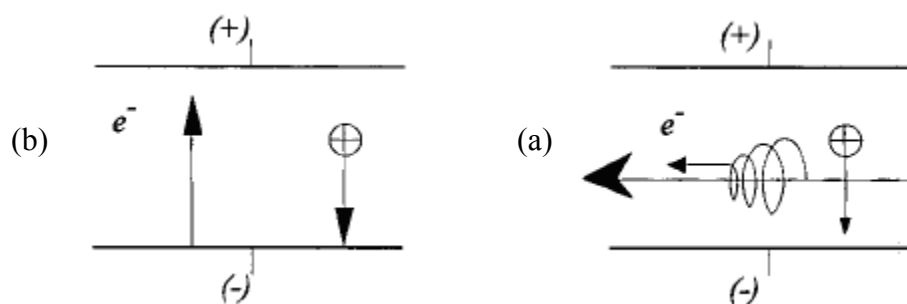


Figura 4: Principio del efecto magnetrón; (a), sistema clásico, (b), cátodo magnetrón.

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).

II.2 Análisis químico elemental

II.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER

Esta es una técnica de análisis elemental que permite obtener información química de superficies de materiales sólidos, basada en el efecto Auger. El proceso Auger se puede llevar a cabo cuando los electrones que provienen de la fuente o cañón de electrones, inciden sobre la superficie a analizar, en la interacción del átomo con los electrones que se hacen incidir, se produce un ión

que rebaja su energía al llenar el hueco por un electrón de un nivel más alto emitiendo un extra de energía. Esta energía puede emitirse en forma de fotón o suministrarse como energía cinética a otro electrón menos ligado (o de un nivel superior), dándole la suficiente energía para salir expulsado del átomo, a este electrón, con una energía cinética característica, se le llama “electrón Auger”. El esquema de niveles de energía de la figura 5 representa el proceso de emisión de electrones Auger.

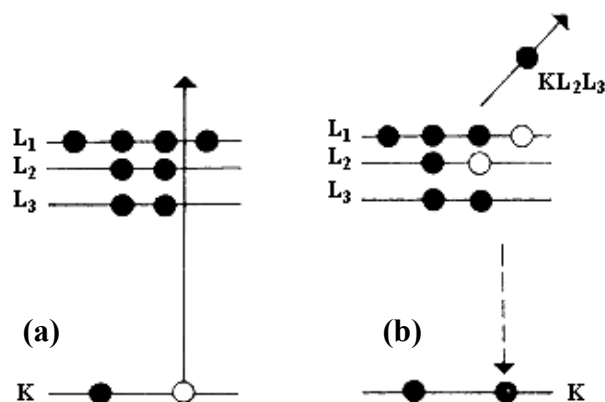


Figura 5: Esquema del proceso de generación de electrones Auger. (a) átomo ionizado en el nivel K; (b) emisión de un electrón (conocido como electrón Auger) después de que otro electrón de un nivel superior baje a llenar el hueco del nivel k.

Las transferencias de energía se hacen entre niveles electrónicos bien definidos, por lo que los electrones Auger llevan información de los niveles energéticos. Tomando en cuenta que estos niveles energéticos electrónicos son una huella digital de los elementos es posible la identificación de los elementos químicos, debido a que los electrones Auger presentan una energía cinética característica de los niveles de energía atómicos involucrados durante la emisión del electrón Auger. Tomando en cuenta lo anterior, es posible hacer una identificación química elemental de cualquier elemento que cuente al menos con dos niveles de energía y tres electrones. Debido a esto, la técnica no permite detectar al hidrógeno ni al helio.

La alta sensibilidad a la superficie de la espectroscopía de electrones Auger, está determinada por el camino libre medio inelástico de los electrones dentro del material. El camino libre medio inelástico es la distancia promedio que puede viajar un electrón con energía cinética E_k sin sufrir pérdidas de energía.

El análisis cuantitativo en esta espectroscopía es posible, pero no es la mejor, ya que se realiza en función de la sensibilidad de las transiciones Auger de los elementos puros, que a su vez depende del camino libre medio inelástico y éste depende de la densidad del material, la cual puede cambiar si el elemento se encuentra puro o en un compuesto (De la Cruz Hernández, 2001). Para obtener las concentraciones atómicas, por medio de esta espectroscopía se mide la intensidad de la transición Auger, ya sea con la altura pico-pico en el modo derivado $\frac{d[E * N(E)]}{dE}$, o con el área del pico cuando el espectro es adquirido en el modo directo $N(E)$. Estas intensidades son medidas, para cada uno de los elementos presentes en la muestra analizada y la concentración atómica para un elemento X se obtiene a partir de la siguiente relación (Davis, 1976):

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_j \frac{I_j}{S_j}} * 100\% \quad (1)$$

donde I_x es la intensidad de la transición Auger y S_x es el factor de sensibilidad del elemento X. La suma se hace sobre todos los elementos presentes y la concentración C_x se expresa en porcentaje atómico.

La espectroscopía Auger se llevó a cabo de manera *in-situ*, en un equipo PHI, modelo 548 que será descrito al final del capítulo. Esta espectroscopía se utilizó como herramienta para encontrar las condiciones ideales de depósito de las

películas. Los espectros fueron tomados con una energía primaria de 3 keV y un paso de adquisición de 1 eV en un intervalo de energía de 20 a 1000 eV.

II.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES FOTOEMITIDOS

Esta es una técnica de análisis de superficies que permite hacer estudios cualitativo y cuantitativo de los distintos elementos de una muestra, en una capa de unos 2 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 6. 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 ϕ es la función trabajo del instrumento, el cual debe ser tomado en cuenta por 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 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), estos valores se sustituyen en la relación (1) para encontrar la concentración presente en la muestra analizada.

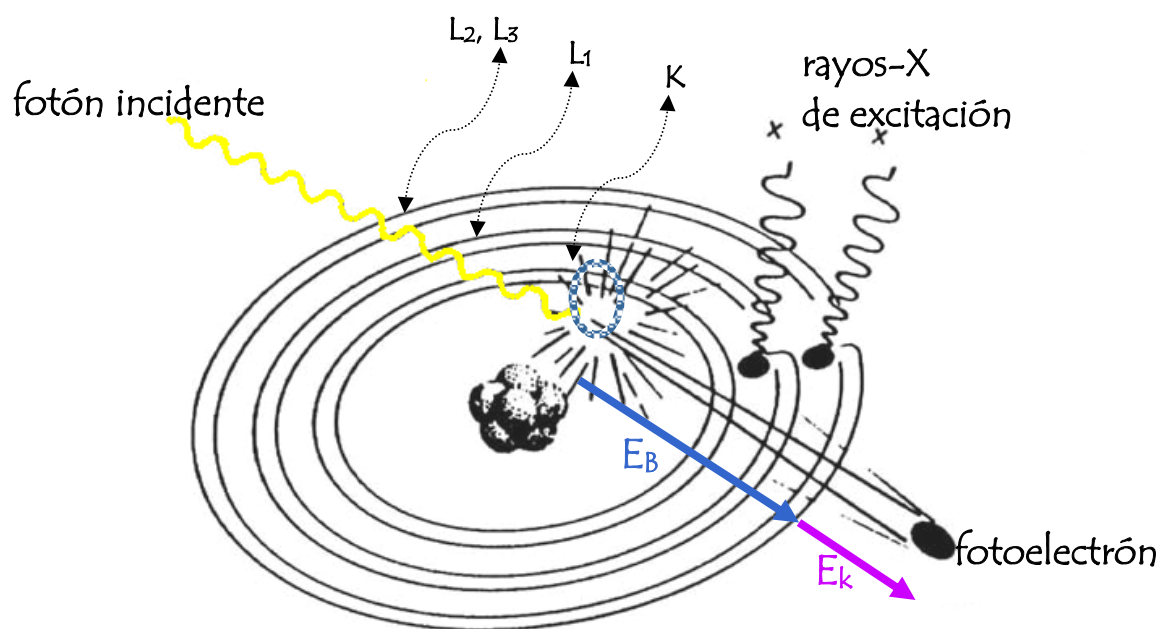


Figura 6: Esquema del proceso de emisión de un fotoelectrón.

La espectroscopía de electrones fotoemitidos al igual que la espectroscopía Auger se llevó a cabo de manera *in-situ*, en el mismo equipo, el cual será descrito al final del capítulo. 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 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.

II.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 de un monocristal, 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 incide 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 7. Estos dos rayos estarán en fase solamente si

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

En donde n es un número entero y λ es la longitud de onda de la radiación incidente. Se deduce por geometría que

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

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

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

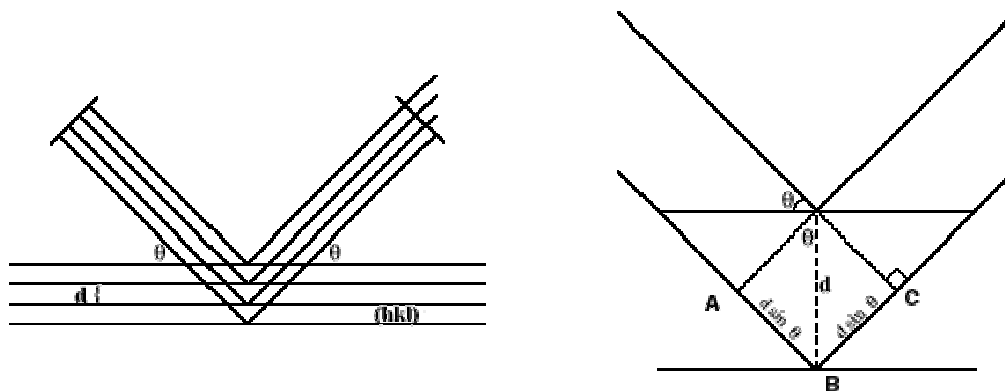


Figura7: Esquema del proceso de difracción de rayos X. Se ilustra como un haz incidente es difractado por dos planos sucesivos con espaciado interplanar d . La diferencia de camino recorrido por los dos haces de planos sucesivos viene dada por la ecuación $\overline{AB} = \overline{BC} = d_{hkl} \sin \theta$.

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):

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

donde, λ 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, β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra y θ 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_{α} de Cu, para esto se hicieron barridos en 2θ de 20° a 80° , utilizando la configuración de Bragg-Brentano. Esta configuración consiste en mantener el ángulo de incidencia igual al ángulo difractado. Con este del difractograma se relaciona con la cristalinidad del material depositado método se obtienen difractogramas en función del ángulo 2θ , donde la intensidad de los picos.

II.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 de en la punta de 10mg y se utilizó un tamaño de barrido de 1000 μ m.

II.5 Transmitancia y estimación de ancho de banda prohibida

La determinación del ancho de banda prohibida (conocido como E_g) 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 de 400 a 2500 nm y estos fueron tomados 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 sobre ésta. 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 Bouguer-Lamber-Beer (C. Leonard, y R. David, 1981), donde I_0 es la intensidad del rayo incidente, α es el coeficiente de absorción lineal del material y t es el espesor de la película. De esta ecuación se despeja α 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 las películas 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 , el ancho de banda prohibida. Se hace un despeje de modo que el coeficiente de absorción esté relacionado con la energía del fotón quedando la siguiente expresión:

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (12)$$

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 de la curva con el eje X.

II.6 Método de las cuatro puntas

Conocer la resistividad de los materiales usados en la fabricación de dispositivos es importante para el análisis de las propiedades eléctricas. La resistividad depende de los electrones libre y la densidad de huecos, así como de la movilidad de estos de acuerdo a su interacción. La resistividad puede ser calculada a partir de la densidad de portadores y la movilidad, aunque

generalmente son desconocidas, por lo que consecuentemente se tiene que recurrir a técnicas de medición alternativas. Los niveles de estas técnicas son: sin contacto, contacto temporal y contacto permanente. Aquí veremos el método de cuatro puntas el cual es un método de contacto permanente utilizado durante este trabajo.

El método de cuatro puntas es el más usado para la medición de resistividad. Una ventaja de dicho método consiste en que para efectuar la medición no es necesario en ocasiones hacer contactos óhmicos sobre la muestra. Para la utilización de este método se necesita que la muestra tenga forma plana. El método de cuatro puntas fue propuesto originalmente por Wernner en 1916 para la medición de la resistividad de la tierra. Este método fue adoptado para la medición de resistividad de películas de semiconductores por Valdés en 1954. Las puntas generalmente son colineales, esto es, colocadas en línea recta, cuya superficie de contacto es muy pequeña, y en donde la separación entre punta y punta es la misma, (ver figura 8). A través de las puntas exteriores se hace fluir una corriente I , mientras que en las puntas interiores se mide la diferencia de potencial V . Para evitar cualquier problema de resistencia de las puntas, se recomienda utilizar un voltímetro de alta impedancia, de tal forma que la corriente que circule por el voltímetro sea la mas pequeña posible. Las resistencias parasitas son insignificantes debido a la pequeña corriente que fluye a través de las puntas (Dieter, 1998).

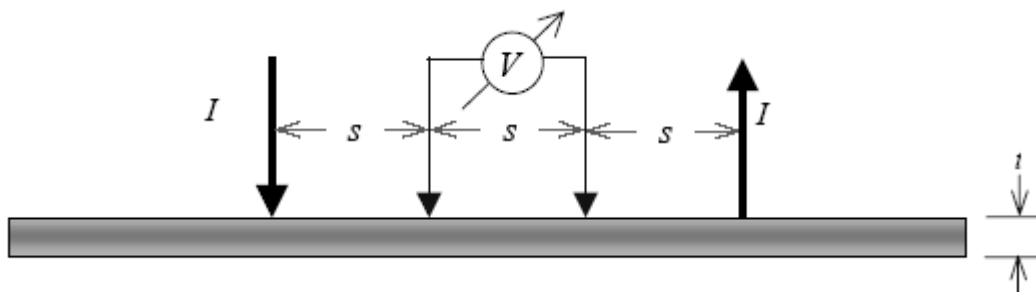


Figura 8: Método de las cuatro puntas para determinar la resistencia de hoja de una película de espesor t .

El método de cuatro puntas se puede utilizar para determinar la resistencia superficial (o de hoja) de películas delgadas con dimensiones finitas y rectangulares, utilizando la siguiente relación:

$$\rho_s = f\left(\frac{a}{b}, \frac{t}{s}\right) \frac{\Delta V}{I} \quad (13)$$

donde $f\left(\frac{a}{b}, \frac{t}{s}\right)$ es una función de peso para películas delgadas (cuyos valores se encuentran tabulados en la tabla II), a es el ancho de la muestra, b es el largo de la muestra, s es la separación de las puntas y t es el espesor de la película.

Para la obtención de la resistencia de hoja de las películas delgadas de este trabajo, se construyó un sistema similar al de la figura 8. Se procedió a realizar las mediciones de voltaje y corriente en cada una de las dos direcciones ortogonales de la película. Los valores de voltaje y corriente se utilizaron para graficar I vs. V (curvas IV), donde la pendiente de la línea es cociente entre la diferencia de potencial y la corriente. El valor de la pendiente se sustituye en la ecuación (13) junto con el valor de la función de peso para obtener la resistencia superficial de las películas.

Tabla II. Valores de la función de ajuste para películas delgadas y obleas con forma rectangular y circular.

d/s	f(d/s)	f(a/b , t/s)			
		a/b=1	a/b=2	a/b=3	a/b≥4
1.0				0.9988	0.9994
1.25				1.1467	1.2248
1.5				1.4788	1.4893
1.75				1.7196	1.7238
2.0				1.9454	1.9475
2.5				2.3532	2.3541
3.0	2.226	2.457	2.7000	2.7005	2.7005
4.0	2.929	3.114	3.2246	3.2248	3.2248
5.0	3.362	3.51	3.5749	3.575	3.575
7.5	3.927	4.00095	4.0361	4.0362	4.0362
10.0	4.172	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357
15.0	4.365	4.3882	4.2947	4.3947	4.3947
20.0	4.436	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553
40.0	4.508	4.512	4.5129	4.5129	4.5129
∞	4.532	4.532	4.5324	4.5325	4.5324

II.7 Crecimiento de las películas de Cu_3N y $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$

Las películas de nitruro de cobre y nitruro de cobre intercalado con plata 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 lesker, este cátodo es para blancos de 1 pulgada de diámetro, es decir que todos los blancos utilizados en este trabajo tuvieron un diámetro de una pulgada. 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 con plata, fue necesario fabricar blancos especiales. Estos blancos consistieron en incrustación de plata (con 99.99% de pureza en una presentación de cilindros con un tamaño de 1/8 de pulgada de diámetro por 1/8 de pulgada de largo), en el blanco de cobre; para lo cual se tuvo que hacer perforaciones en el blanco de cobre en el área donde se lleva a cabo la pulverización (esta área se seleccionó tomando en cuenta la zona de pulverización del blanco de cobre que ya se había utilizado y enseguida se realizaron las mediciones pertinentes para conocer esta área selecta), las perforaciones, se hicieron justo del tamaño de cilindros de plata, una vez tendiendo las perforaciones se metieron los cilindros de plata a presión de tal forma que estos quedan como parte del blanco (ver figura 9) con este procedimiento se fabricaron dos blancos, uno con un barrilito de plata y otro con dos barrilitos de plata (ver figura 9). Para todos los depósitos se utilizó una mezcla de gases, argón como gas inerte con una pureza de 99.99% y nitrógeno como gas reactivo con una pureza de 99.99%.

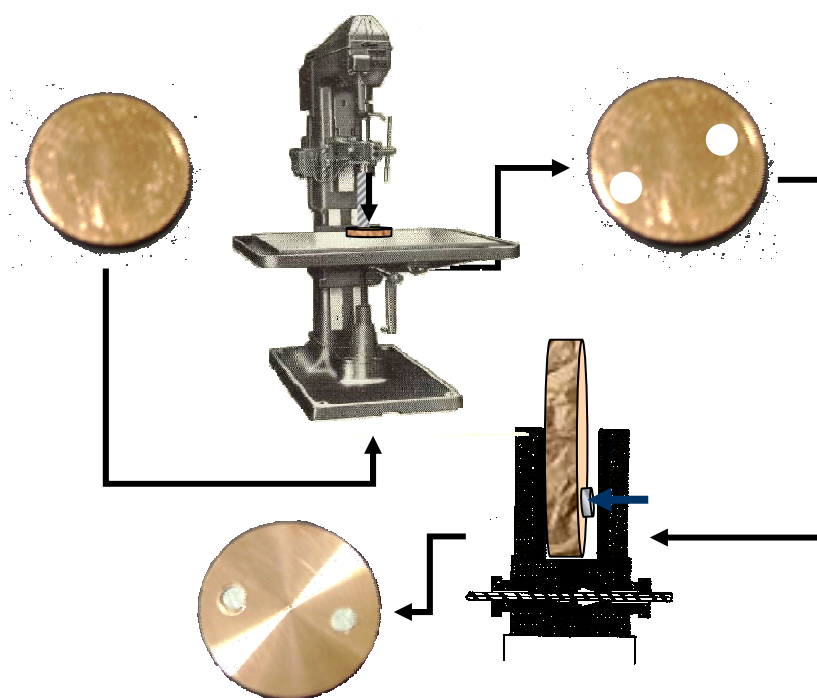


Figura 9: Esquema de fabricación de blancos de cobre con plata.

En este trabajo, el crecimiento de las películas delgadas se realizó a diferentes flujos de nitrógeno en un intervalo de 2 a 5 sccm; también se realizaron los depósitos a tiempos 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. Antes de cada depósito la presión en la cámara fue de 6×10^{-6} Torr, logrado a través de una bomba turbomolecular. Antes de cada depósito, los blancos fueron limpiados utilizando la misma técnica de depósito.

II.7.2 CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO

Para llevar a cabo el depósito de las películas delgadas por medio de la técnica de pulverización catódica reactiva y hacer el análisis de manera *in situ* por medio de XPS y AES, se utilizó un sistema que fue diseñado y construido en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (figura10). El sistema

cuenta con tres cámaras de vacío: introducción, crecimiento y análisis, éstas están interconectadas entre sí y a la vez aisladas por medio de válvulas de compuerta. Cada una de las cámaras que componen al equipo puede considerarse un sistema independiente. A continuación se hará una breve descripción de las cámaras.

Cámara de introducción: como su nombre lo indica es por medio de esta cámara por la cual se introducen y se desalojan las muestras, ya sea para depósitos o análisis. Por lo tanto es la única cámara que está en contacto con el exterior durante la operación del equipo. La cámara tiene un puerto de entrada que permite la introducción de las muestras y un puerto que permite hacer vacío. El vacío se logra por medio de una bomba turbomolecular que permite alcanzar una presión de 2×10^{-6} Torr. En esta cámara se tiene una barra magnética que es utilizada para transportar las muestras de la cámara de introducción a la cámara de crecimiento y posteriormente a la cámara de análisis.

Cámara de crecimiento: en esta cámara se llevan a cabo los depósitos por medio de la técnica de pulverización catódica reactiva DC. La presión de la cámara es de 10^{-6} Torr. Los gases para los depósitos son introducidos a través de unos flujómetro digitales que son controlados desde una computadora. El cátodo para realizar los depósitos es un TOURUS de 1 pulgada de la compañía Kurt Lesker. Esta cámara cuenta con una ventana por donde se puede hacer espectroscopias ópticas del plasma producido durante los depósitos.

Cámara de análisis: en esta cámara se realizan los análisis de las muestras. Los análisis consisten en estudios mediante AES, XPS y espectroscopía de pérdida de energía electrónica por reflexión (REELS). La cámara está equipada con un espectrómetro de gases residuales, un cañón de iones de Argón de bombeo diferencial. El vacío de la cámara se realiza a través de una bomba iónica, la cual mantiene a la cámara con una presión base del orden de 10^{-10} Torr. Para realizar la espectroscopía AES y REELS, la cámara cuenta con un cañón de electrones en el intervalo de energías de 500 a 5000 eV. Para realizar los estudios de XPS se cuenta con una fuente de rayos X de doble ánodo, uno de aluminio y otro de

magnesio, cuyas energías son provenientes de las transiciones $K\alpha$. Del ánodo de Al se obtienen fotones con una energía de 1486.6 eV y un ancho de línea de 0.85 eV y para el ánodo de Mg se obtienen fotones con una energía de 1253.6 eV y un ancho de línea de 0.7 eV. Otro componente de la misma cámara es un analizador cilíndrico de doble paso marca PHI, modelo 255GAR.

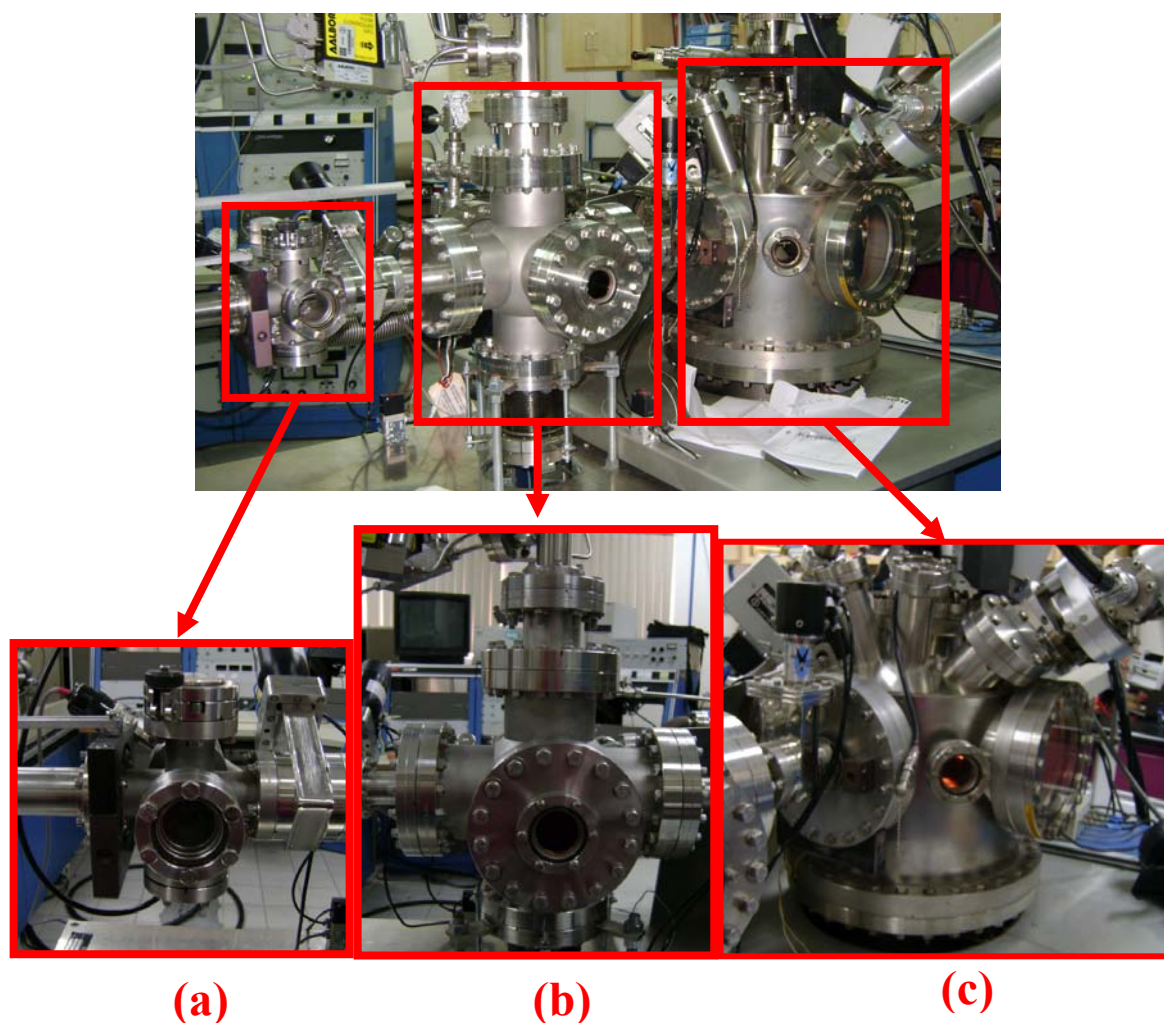


Figura 10: Sistema utilizado para el depósito y la caracterización, *in-situ* de las películas depositadas en este trabajo. (a) cámara de introducción, (b) cámara de crecimiento que utiliza la técnica de pulverización catódica reactiva y (c) cámara de análisis que cuenta con las técnicas XPS, AES y REELS.

Capítulo III

Resultados y discusiones

III.1 Identificación y cuantificación elemental de los depósitos.

El estudio efectuado por AES y 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 plata para los depósitos hechos con los blancos de cobre con plata. Los resultados obtenidos por AES de los depósitos de los blancos sin presencia de gas reactivo se presentan en las figuras 11 y 12. En la figura 11 se puede observar el espectro Auger típico para el depósito realizado con el blanco de cobre sin presencia de gas reactivo, en el cual aparecen los picos de las transiciones (KLL y LMM) del cobre, así como pequeñas trazas de oxígeno. La figura 12 muestra un espectro típico de los depósitos sintetizados con los blancos de cobre con plata y sin presencia de gas reactivo, en este espectro se pueden observar los picos correspondientes a las transiciones KLL y LMM del Cu y el pico característico de la plata para la transición MNN.

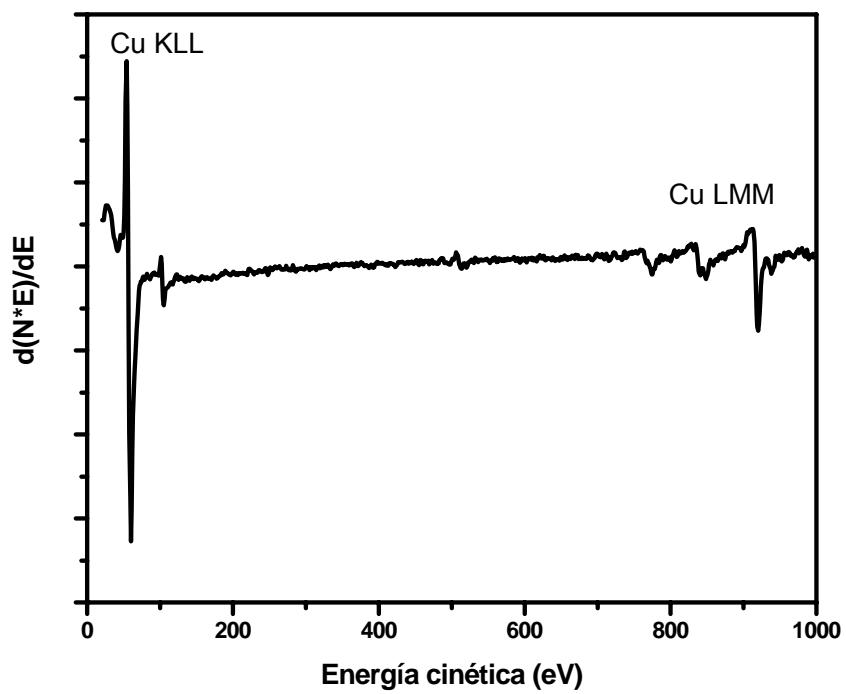


Figura 11: Espectro Auger típico del depósito del blanco de cobre.

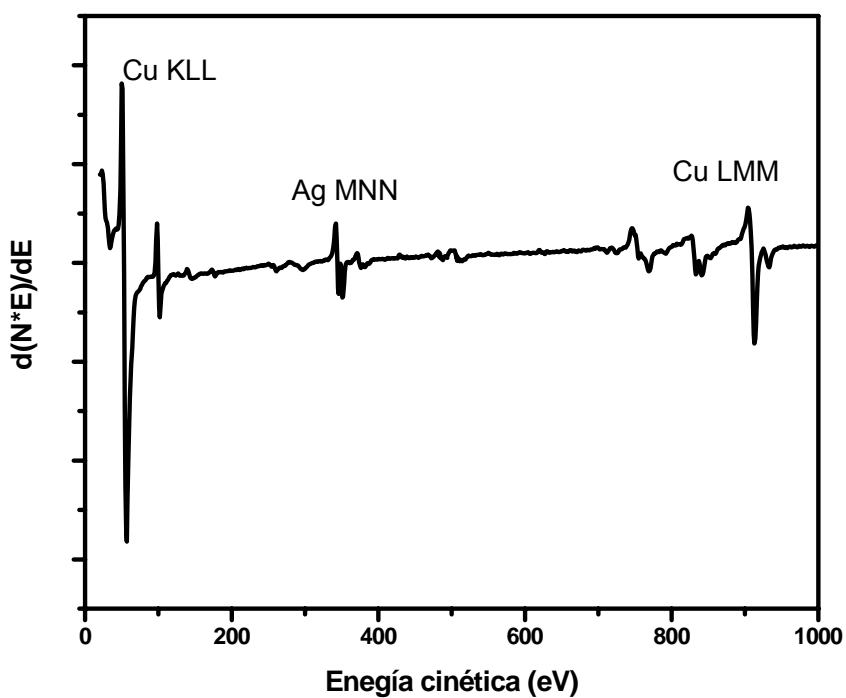


Figura 12: Espectro Auger típico del depósito del blanco cobre con plata.

De igual manera, en los espectros obtenidos por XPS aparecen los picos correspondientes del cobre para el depósito del blanco de cobre, de cobre y plata para los depósitos de los blancos de cobre con plata. En la figura 13 se puede observar el espectro general de XPS del depósito del blanco de cobre, en el que es fácil apreciar que únicamente aparecen los picos correspondientes a las transiciones del cobre (2s a 1096 eV, $2p_{1/2}$ a 952 eV, $2p_{3/2}$ a 932 eV, 3s a 121 eV y 3p a 75 eV) y sus picos Auger, así como también se puede observar el espectro de alta resolución del pico Cu $2p_{3/2}$.

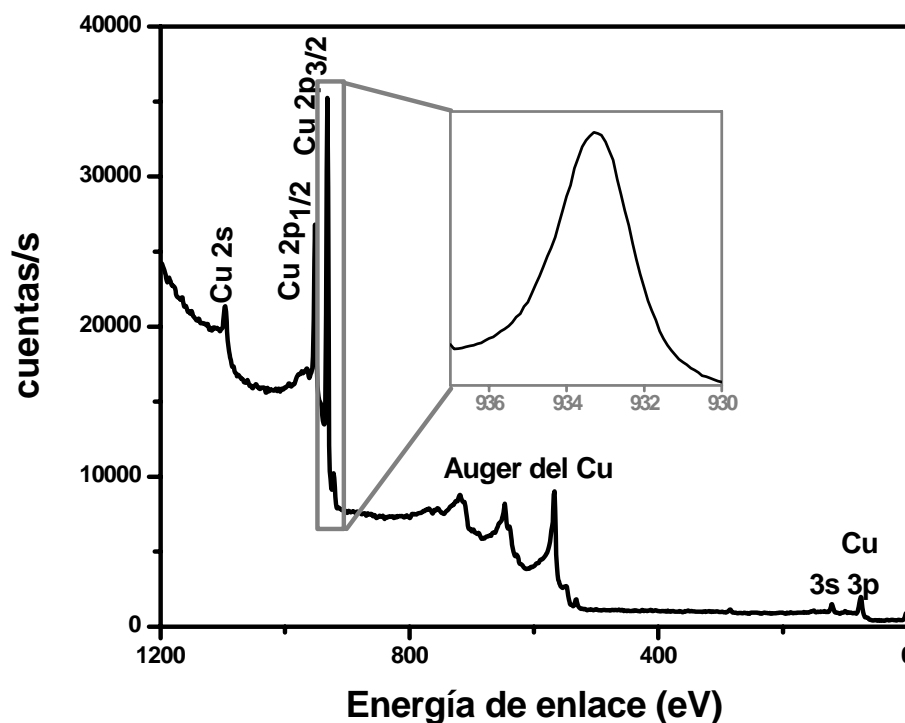


Figura 13: Espectro general de XPS del depósito del blanco de cobre con espectro de alta resolución del pico Cu $2p_{3/2}$.

En la figura 14 se muestra un espectro general de XPS representativo de los depósitos de los blancos de cobre con plata sin gas reactivo, en el que es fácil apreciar que aparecen los picos correspondientes a las transiciones del cobre y de

la plata, así como también se puede apreciar los espectros de alta resolución, tanto para el pico Cu 2p_{3/2}, como para el pico Ag 3d (F. Moulder *et al.*, 1992). En este espectro también se puede apreciar que no hay ningún otro pico perteneciente a otro elemento que pudiera estar en el depósito como un contaminante. Estos espectros de alta resolución fueron utilizados para calcular las concentraciones atómicas porcentuales de estos depósitos.

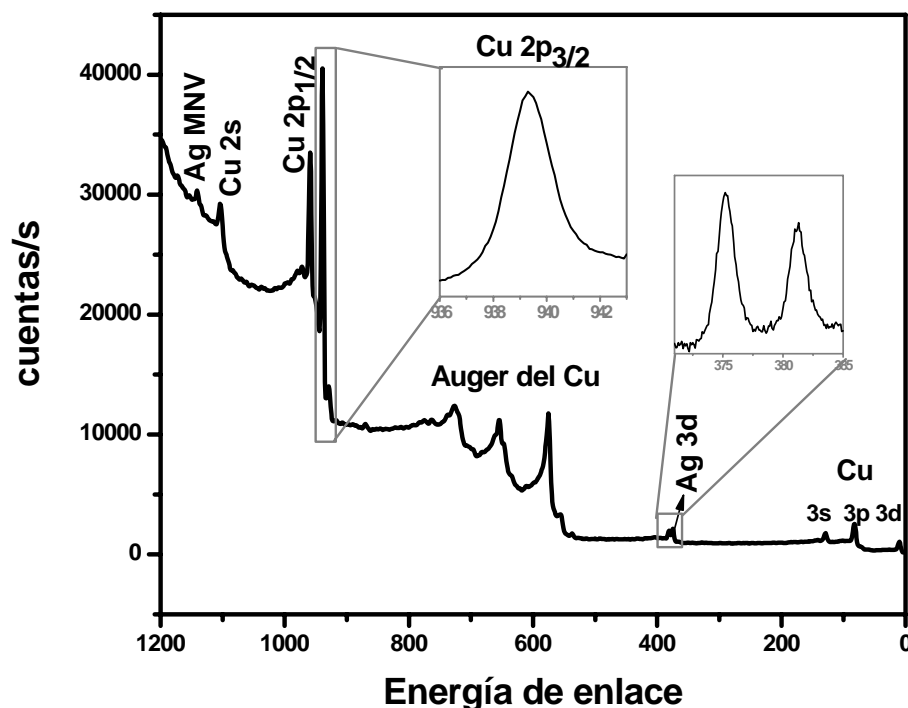


Figura 14: Espectro general de XPS del depósito del blanco de cobre con plata, así como los espectros de alta resolución de los picos Cu 2p_{3/2} y Ag 3d.

La tabla III presenta las concentraciones porcentuales de los depósitos de los blancos crecidos sin presencia de gas reactivo y su relación Cu:Ag, la cual se tomó para etiquetar los blancos (Cu, para el blanco de cobre; Cu₆Ag, para el blanco con un barrilito de plata y Cu₃Ag, para el blanco de dos barrilitos de plata) .

Tabla III. Etiquetas de blancos, porcentajes de concentración atómica y la relación de cobre y plata de los depósitos realizados sin gas reactivo.

Blanco	%Cu	%Ag	Cu:Ag
Cobre	100	————	————
Cobre con plata (c/ 1 barrilito de plata)	85.6	14.4	6:1
Cobre con plata (c/ 2 barrilitos de plata)	75.3	24.7	3:1

La figura 15 muestra un espectro Auger característico de las películas de nitruro de cobre (de ahora en adelante, todos los espectros que se mostraran son de los depósitos con gas reactivo), en este espectro aparecen los picos representativos de las transiciones KLL y LMM del Cu en 60 eV y 920 eV respectivamente, también se puede observa el pico característico del nitrógeno para la transición KLL en 377 eV (E. Davis, 1976). En el mismo espectro es fácil apreciar que los depósitos sólo están constituidos de cobre y nitrógeno, aunque se pueden apreciar en el espectro pequeños trazos pertenecientes al oxígeno.

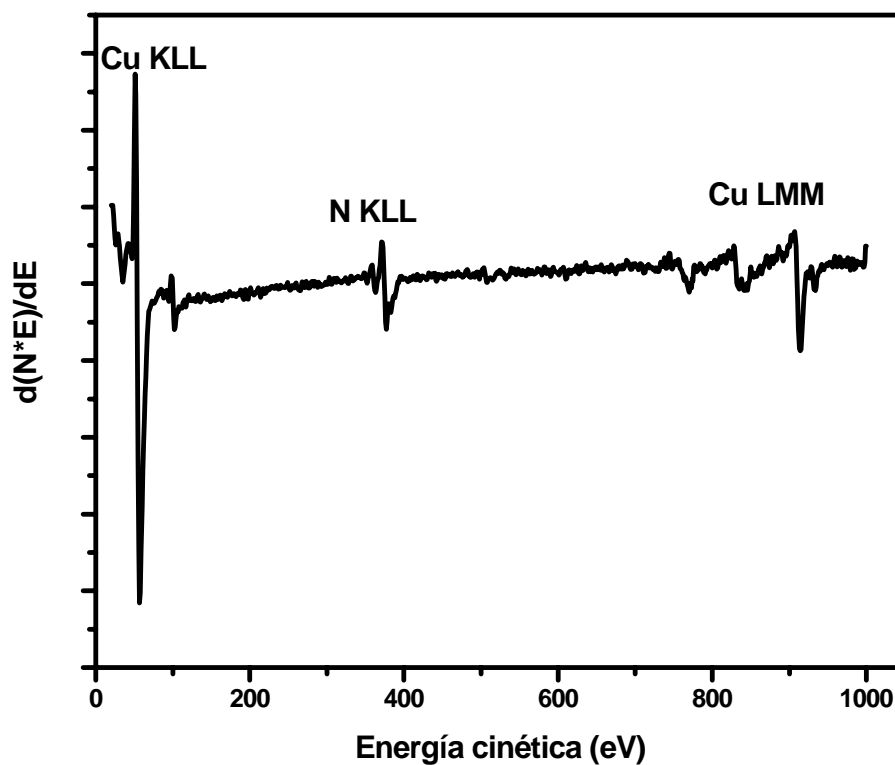


Figura 15: Espectro Auger típico de las películas de nitruro de cobre.

La figura 16 muestra un espectro típico de las películas de nitruro de cobre intercalado con plata, donde aparecen los picos representativos de las transiciones KLL y LMM del Cu en 60 eV y 920 eV, respectivamente, además también se puede observar el pico del nitrógeno para la transición KLL en 379 eV, también se puede apreciar el pico característico de la plata para la transición MNN en 355 eV (E. Davis, 1976) y una pequeña traza de oxígeno.

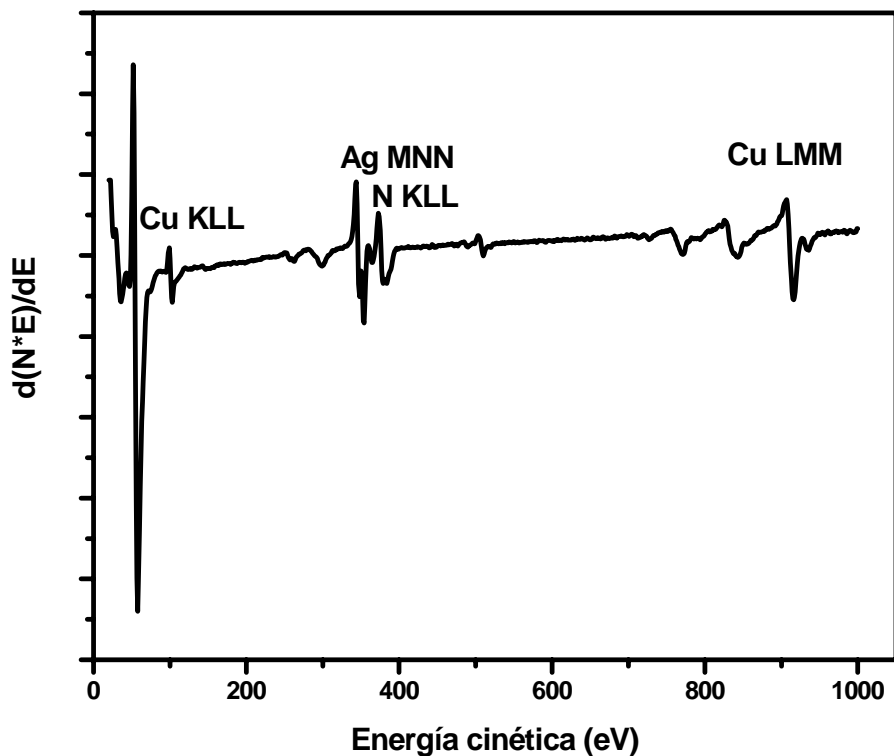


Figura 16: Espectro Auger típico de las películas de nitruro de cobre intercalado con plata.

En la figura 17 se muestran espectros típicos de XPS de las películas de Cu_3N y $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$ obtenidas durante este trabajo. En estos espectros aparecen los picos correspondientes a las transiciones de cobre y nitrógeno. Cabe resaltar que la diferencia entre los espectros es la presencia de la señal 3d de la plata a una energía de enlace de 398 eV (F.Moulder, 1992).

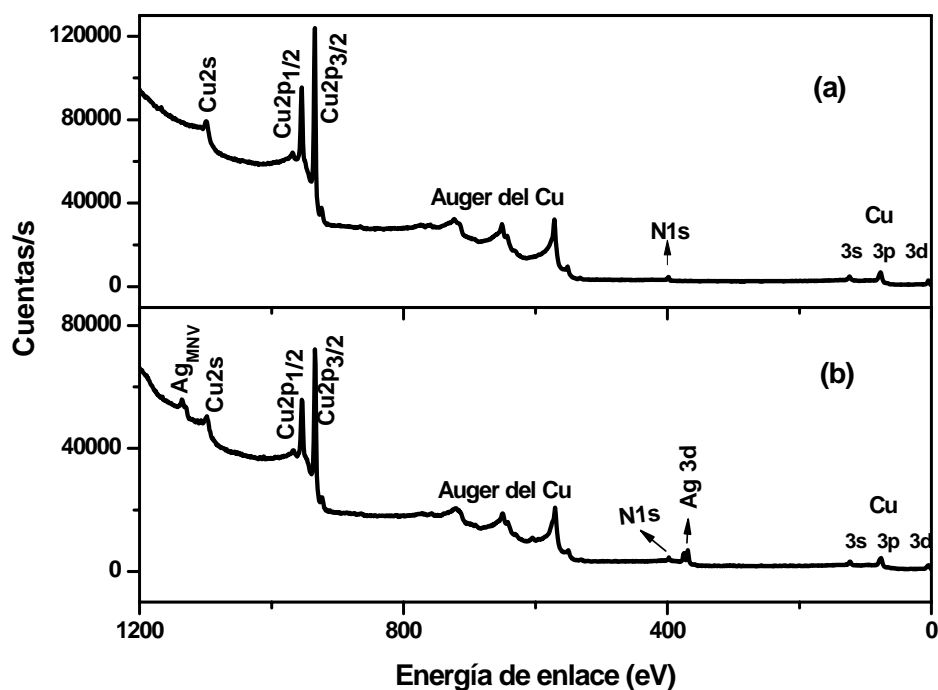


Figura 17: Espectro general de XPS de las películas depositadas en este trabajo: (a) de nitruro de cobre y (b) de nitruro de cobre intercalado con plata.

Los espectros de alta resolución de XPS tomados a los picos representativos de cobre, nitrógeno y plata; según sea el caso de la película a caracterizar (figuras 18 y 19), fueron utilizadas para obtener la concentración atómica porcentual de las películas depositadas, así como para observar cambios en el ambiente químico de cada depósito, ya que cualquier cambio químico en el ambiente de un elemento se manifiesta como un corrimiento en las energías de enlace de dicho elemento.

La figura 18 muestra los espectros de alta resolución correspondientes a los depósitos de nitruro de cobre, donde se pueden apreciar los corrimientos en energía de cada una de las curvas pertenecientes a los diferentes depósitos. Las curvas de los espectros de alta resolución corresponden a los diferentes flujos utilizados en este trabajo: 2 sccm (CuN_xN_2), 4 sccm (CuN_xN_4) y 10 sccm ($\text{CuN}_x\text{N}_{10}$). La nomenclatura dentro de los paréntesis será utilizada para etiquetar las distintas muestras de nitruro de cobre.

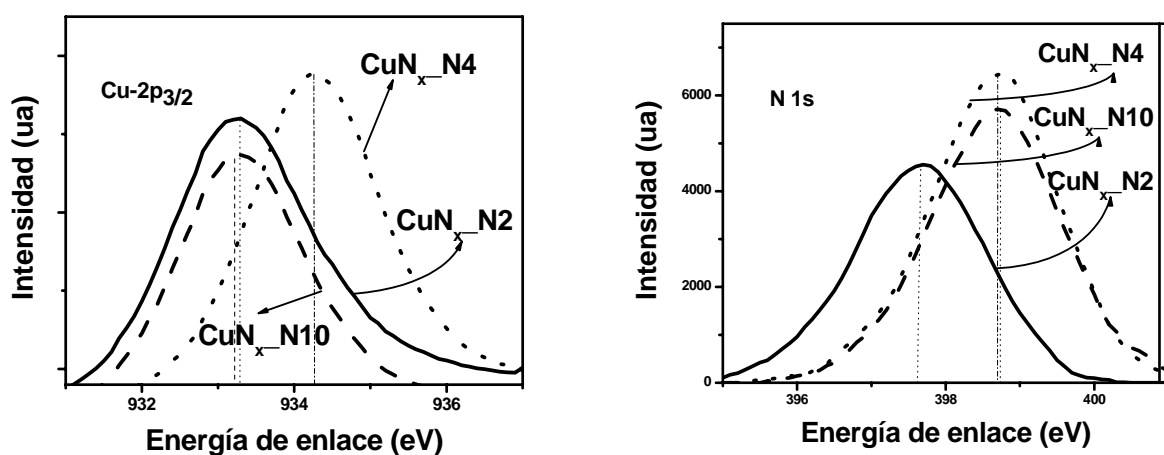


Figura 18: Espectros de alta resolución de XPS para los picos $\text{Cu } 2p_{3/2}$ y $\text{N } 1s$ de las películas de nitruro de cobre.

En la figura 19 se muestran los espectros de alta resolución de los diferentes depósitos de nitruro de cobre intercalado con plata, realizados a los flujos de N_2 de: 2 sccm ($\text{CuN}_x\text{Ag}_y\text{N}_2$), 4 sccm ($\text{CuN}_x\text{Ag}_y\text{N}_4$) y 10 sccm ($\text{CuN}_x\text{Ag}_y\text{N}_{10}$). La expresión dentro del paréntesis será utilizada como etiqueta para las diferentes muestras de nitruro de cobre intercalado con plata. En la figura 19 se puede observar que cada una de las tres curvas pertenecientes a Cu, N, y Ag presentan corrimientos en energía de enlace, lo cual es interpretado como cambios en el ambiente químico para los diferentes elementos de la figura 19. Las

diferentes áreas bajo la curva, que son notorias a simple vista, nos indican que las muestras tienen diferentes estequiometrías, lo cual se puede precisar en los resultados cuantitativos que se presentarán más adelante.

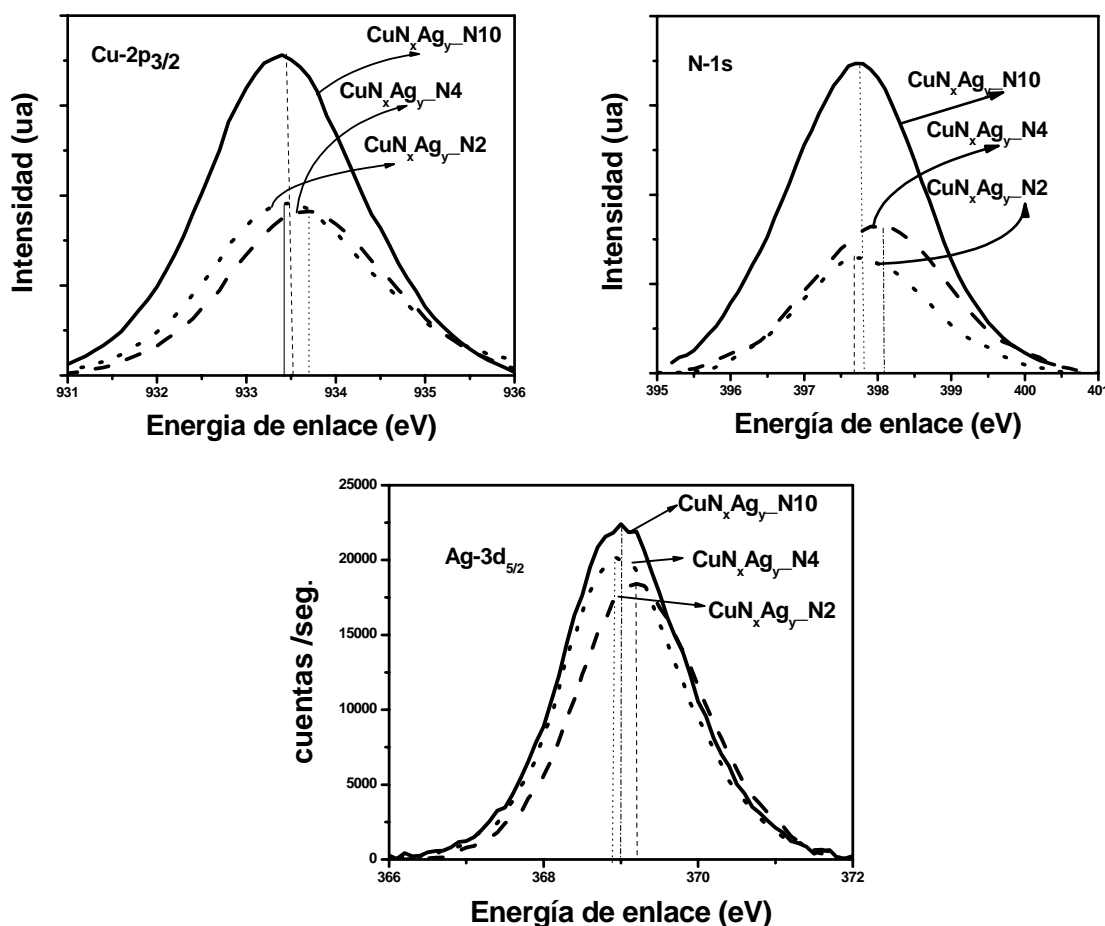


Figura 19: Espectros de alta resolución de XPS para los picos Cu 2p_{3/2}, N 1s y Ag 3d_{5/2}, de las películas de nitruro de cobre intercalado con plata.

Los resultados cuantitativos de la concentración porcentual de cobre, plata y nitrógeno, de los diferentes depósitos de nitruro de cobre y de nitruro de cobre intercalado con plata obtenidos de los espectros de XPS (figura 18 y 19) se muestran en las tablas IV y V. La estequiometría ideal del nitruro de cobre Cu₃N es de 75% para el cobre y 25% para el nitrógeno, y para crecer las películas con esta estequiometría se necesitan los siguientes flujos: N₂=4 sccm y Ar= 5sccm

(ver tabla IV). En la tabla IV también se puede observar que a medida que se aumenta el flujo de nitrógeno, se aumenta la concentración de nitrógeno en los depósitos. En la tabla V se observa que existe una relación porcentual de Cu $\approx 60\%$, N $\approx 20\%$, Ag $\approx 20\%$; para la película $\text{CuN}_x\text{Ag}_y\text{N}_{10}$ lo que vamos a asociar al nitruro de cobre intercalado con plata con estequiometría $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$, es decir que tenemos un átomo de plata por cada átomo nitrógeno y por cada tres átomos de cobre.

Tabla IV. Etiquetas de las películas de nitruro de cobre depositadas en este trabajo y porcentajes de concentración atómica de cobre y nitrógeno para dichas películas.

Depósito	Concentración atómica porcentual	
	% Cu	% N
CuN_xN_2	76.80 \pm 1	23.20 \pm 1
CuN_xN_4	74.80 \pm 2	25.20 \pm 2
$\text{CuN}_x\text{N}_{10}$	72.50 \pm 1	27.50 \pm 1

Tabla V. Etiquetas de las películas de nitruro de cobre intercalado con plata depositadas en este trabajo y porcentajes de concentración atómica de cobre, nitrógeno y plata.

Depósito	XPS		
	% Cu	% N	%Ag
CuN_xAg_y_N2	59.10 ± 1	17.30 ± 3	23.60 ± 1
CuN_xAg_y_N4	54.80 ± 6	23.40 ± 3	21.80 ± 3
CuN_xAg_y_N10	59.70 ± 4	21.50 ± 2	18.80 ± 2

Los espectros de alta resolución de XPS de los depósitos de nitruro de cobre, indican que existe un corrimiento de 1.32 eV de la transición $2p_{3/2}$ del cobre hacia mayor energía de enlace cuando se realizan depósitos con estequiometría Cu_3N , con respecto a los depósitos de cobre puro. También se puede apreciar un corrimiento de 0.63 eV hacia una mayor energía de enlace en el pico 1s del nitrógeno, cuando el flujo de nitrógeno cambia de 2 sccm a 10 sccm, es decir, cuando aumenta en la concentración de nitrógeno en los depósitos (tabla VI).

Tabla VI. Etiquetas de las películas de Cu_3N depositadas en este trabajo y las posiciones de los picos del análisis de alta resolución de cobre y nitrógeno.

Posición de picos		
Depósito	Cu	N
CuN_x_N2	933.39	397.60
CuN_x_N4	934.32	398.63
CuN_x_N10	933.28	398.65
Cobre	933	----

Por otro lado, el estudio de XPS en alta resolución de los depósitos de nitruro de cobre intercalado con plata (tabla VII), mostró que para los diferentes flujos de N_2 (2, 4 y 10 scm) siempre hubo un aumento en la energía de enlace de la señal de Cu $2p_{3/2}$ en comparación a estos mismos flujos cuando se depositó nitruro de cobre sin plata (tabla VI). De la tabla VII no es posible mostrar una tendencia de las posiciones de los picos de Cu, N y Ag cuando se aumenta la concentración de nitrógeno en las muestras, sin embargo se puede mostrar que cualquier aumento (o disminución) en la posición de un pico implica un aumento (o disminución) en las posiciones de los otros picos. Cabe resaltar que dichos cambios no son de igual magnitud, es decir, que no es un simple desplazamiento simultáneo de todos los picos en cualquier dirección (efecto de carga). En comparación a los elementos puros, la señal del Cu $2p_{3/2}$ mostró un corrimiento máximo de 0.64 eV, mientras que la señal de Ag $3d_{5/2}$ mostró un corrimiento máximo de 1.24 eV.

Tabla VII. Etiquetas de las depósitos de $Cu_3N:Ag$ de este trabajo y las posiciones de los picos del análisis de alta resolución de cobre, nitrógeno y plata.

Posición de picos			
Depósito	Cu	N	Ag
CuN_xAg_y-N2	933.47	397.73	369.05
CuN_xAg_y-N4	933.64	398.10	369.24
CuN_xAg_y-N10	933.40	397.72	369.07
Cobre	933	----	----
Plata	----	----	368

Cabe señalar que los resultados de las posiciones de los picos de Cu $2p_{3/2}$ y N 1s para los depósitos de nitruro de cobre son similares a los obtenidos por Liu *et al.*, (1998), Soto *et al.*, (2003) y Gallardo-Vega *et al.*, (2006). Por otro lado, no fue posible encontrar en la literatura un reporte del comportamiento químico de las posiciones de los picos de Cu, N y Ag en películas de nitruro de cobre intercalado con plata.

Los resultados de XPS muestran que fue posible obtener películas delgadas de nitruro de cobre con estequiometría Cu_3N y películas de nitruro de cobre intercalado con plata con la estequiometría $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$. Los resultados en los corrimientos en la energía de enlace muestran que la plata al ser introducida en los depósitos de nitruro de cobre, modifica el ambiente químico del Cu y del N en comparación a cuando no hay plata en los depósitos.

III.2 Estructura cristalina.

Al depósito del blanco Cu_3Ag que fue sintetizado en ausencia de gas reactivo se le tomó un difractograma de rayos X, esto con la finalidad de observar su patrón de difracción y compararlo con el de cobre y el de la plata. La figura 20 muestra el difractograma del depósito del blanco cobre con plata (Cu_3Ag) que fue sintetizado en ausencia de gas reactivo, en el que podemos observar un pico en la posición 43.03° en 2θ , el cual no pertenece al cobre ($2\theta = 43.33$) ni a la plata ($2\theta = 44.10$) esto de acuerdo al Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS) de la Internacional Center for Diffraction Data (ICDD); lo que nos permite suponer que es un pico que pertenece a alguna aleación de cobre-plata con una fase cristalográfica muy parecida a la del cobre. Debido a la cercanía que presenta el pico del depósito al plano (111) de cobre también se podría sugerir que la plata se introduce en la estructura de cobre aumentando su constante de red (ya que hay una disminución en el valor 2θ del pico)

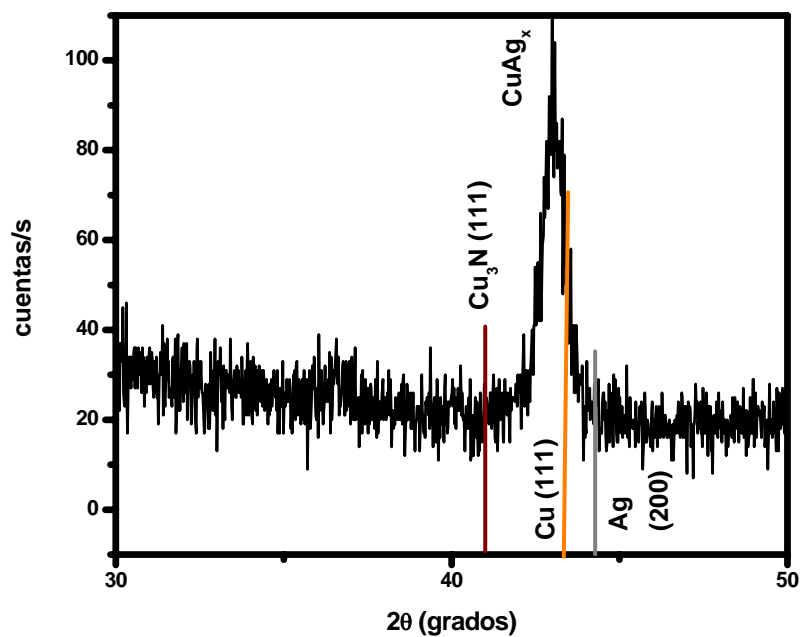


Figura 20: Difractograma de rayos X Bragg-Brentano, para el depósito del blanco Cu_3N .

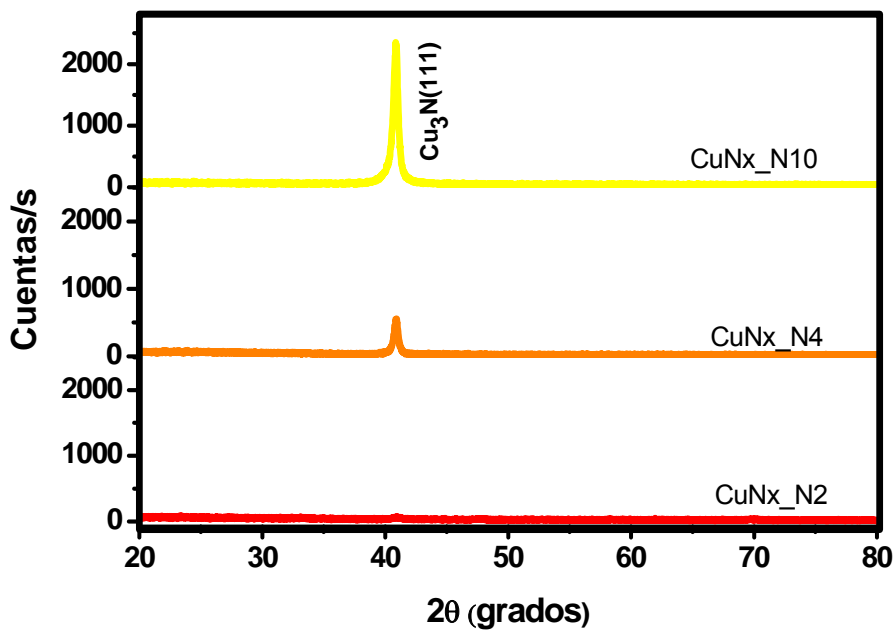


Figura 21: Difractogramas de rayos X de las diferentes muestras de nitruro de cobre depositadas al variar el flujo de N_2 .

Los difractogramas de las figuras 21 y 22 han sido separados verticalmente para poder apreciar los cambios que se den en la misma serie de depósitos (nitruro de cobre y nitruro de cobre intercalado con plata). En la figura 21 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los depósitos de nitruro de cobre, en los cuales se observa que los depósitos tienen un crecimiento orientado en el plano (111), y el pico correspondiente a esta difracción aparece en el ángulo 40.93 en 2θ . Los resultados de XRD obtenidos de la serie de depósitos de nitruro de cobre con plata se muestran en la figura 22. En todos los difractogramas aparece únicamente el pico correspondiente al plano (111) de Cu_3N .

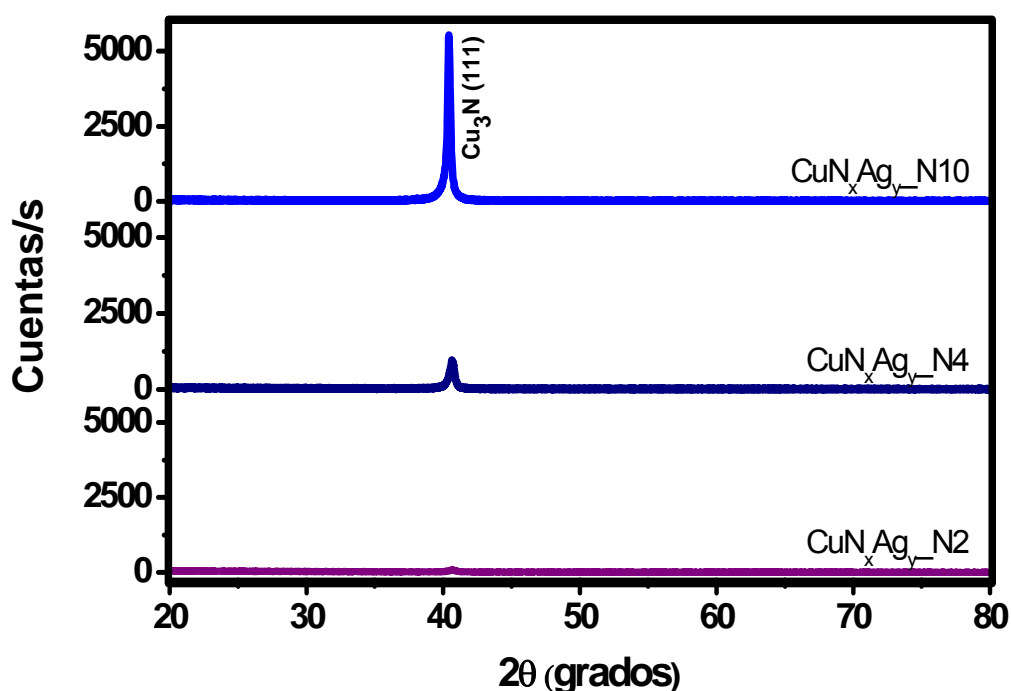


Figura 22: Difractogramas de rayos X de las diferentes películas de nitruro de cobre intercalado con plata, depositadas variando el flujo de N_2 .

En los difractogramas de las figuras 21 y 22 se puede observar un cambio de intensidad favorecido con el aumento del flujo de nitrógeno. Estos cambios de intensidad pueden deberse principalmente a cambios en el grosor de las películas,

ya que a mayor grosor se tendrá mayor intensidad de los picos difractados. Hay que tener presente que los depósitos con un flujo de 10 sccm ($\text{CuN}_x\text{Ag}_y\text{N}_{10}$) tuvieron un grosor de 9.4 veces mayor que los depósitos realizados a un flujo de 2 sccm ($\text{CuN}_x\text{Ag}_y\text{N}_2$).

Los grosores de las muestras fueron obtenidos de mediciones de un perfilómetro y se encuentran tabulados en la tabla VIII. Estos cambios de intensidad también pueden ser debidos a cambios en el tamaño de grano de las películas, ya que a un mayor tamaño de grano, se tendrá una mayor intensidad en el pico difractado. Los depósitos $\text{CuN}_x\text{Ag}_y\text{N}_{10}$ tuvieron un tamaño de grano 2.5 veces mayor que los $\text{CuN}_x\text{Ag}_y\text{N}_2$. En resumen, podemos decir que el aumento en las intensidades de los planos (111) de las películas se deben principalmente a la combinación de los siguientes efectos: aumento en los grosores de los depósitos y aumento en el tamaño de grano de los depósitos. Estos cambios de intensidades ya han sido reportados en la literatura por Liu *et al.*, (1998), Yuan *et al.*, (2006) y Gallardo-Vega *et al.*, (2006).

Tabla VIII. Flujos de N_2 , tamaño de grano y grosor de los depósitos.

Flujo de N_2 (sccm)	Cu		Cu_3Ag	
	Tamaño de grano (nm)	Grosores (nm)	Tamaño de grano (nm)	Grosores (nm)
2	14 ± 0.5	22.5	15 ± 0.5	20.1
4	23 ± 0.5	59	21 ± 0.5	52
10	20.9 ± 0.5	290	38 ± 0.5	300

Al comparar los difractogramas de las películas $\text{CuN}_x\text{Ag}_y\text{N}_{10}$ y $\text{CuN}_x\text{N}_{10}$, y en general para las dos diferentes series de depósitos (nitruro de cobre y nitruro de cobre intercalado con plata) encontramos que existe una diferencia en intensidades a favor de las películas de nitruro de cobre intercalado con plata, esto se puede apreciar en la figura 23. En esta figura se muestran los difractogramas de los depósitos realizados a un flujo de nitrógeno de 10 sccm, a un mismo tiempo de depósito. En la tabla VIII se puede observar que estas muestras tienen grosores aproximadamente iguales, lo que nos da pie a pensar que este cambio de intensidad en la figura 24, se debe principalmente a la inserción de plata en la estructura del Cu_3N . Estas modificaciones de la estructura de Cu_3N podría ser a través de la introducción de un átomo en el centro de la celda, ya sea de plata o de cobre. Para corroborar esta conjetura se compararon los difractogramas experimentales con difractogramas calculados para estas diferentes situaciones.

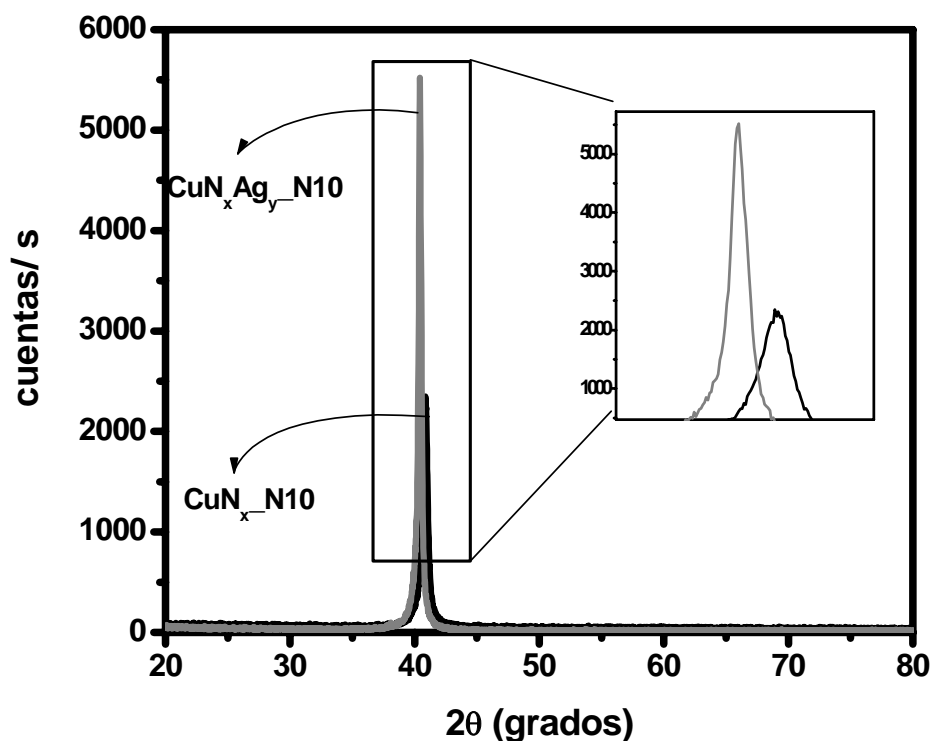


Figura 23: Difractogramas de rayos X de las películas $\text{CuN}_x\text{N}_{10}$ y $\text{CuN}_x\text{Ag}_y\text{N}_{10}$.

Para realizar la comparación entre difractogramas experimentales y difractogramas calculados, se calcularon las intensidades en el plano (111) para las siguientes situaciones: 1) nitruro de cobre, 2) nitruro de cobre con un átomo de plata en el centro de la celda, 3) nitruro de cobre donde sustituye un átomo de plata a un átomo de cobre y desplazando este último al centro de la celda (ver figura 24). Para estos dos últimos casos se conservó la relación de 3 átomos de cobre por uno de nitrógeno y uno de plata.

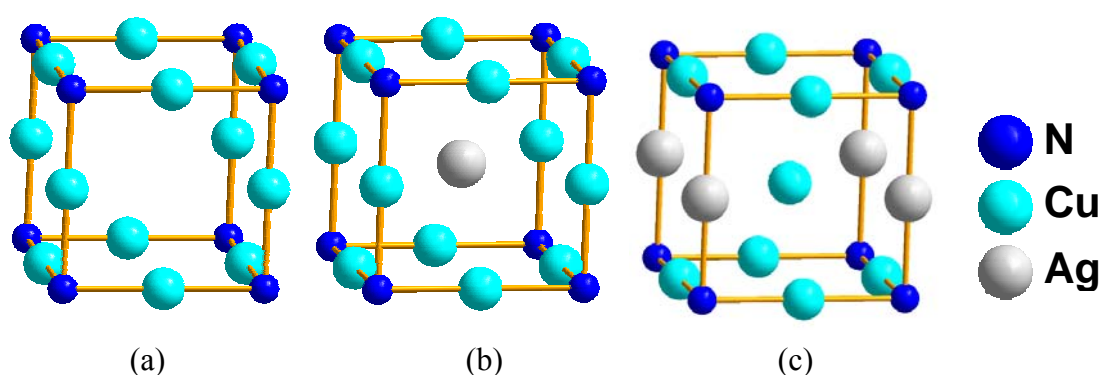


Figura 24: Estructuras simuladas para la obtención de difractogramas calculados: (a) nitruro de cobre, (b) nitruro de cobre intercalado con plata y (c) nitruro de cobre intercalado con plata sustituyendo un cobre y este último en el centro de la celda.

Una vez obtenidos los resultados de estas intensidades, se calculó un cociente entre las intensidades del plano (111) del nitruro de cobre y del nitruro de cobre intercalado con plata de los difractogramas obtenidos experimentalmente el cual fue de 2.35; de la misma forma se procedió con las intensidades simuladas del nitruro de cobre intercalado con plata (para las diferentes posiciones de la plata, ver figura 24b y 24c), estos resultados son mostrados en la tabla IX. Para las dos posibilidades propuestas, el $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$ con un átomo en el centro de la celda (sea plata o cobre) se asemejan al resultado experimental.

Tabla IX. Cocientes de las intensidades de las simulaciones de los difractogramas de rayos X para Cu_3N y el $\text{Cu}_3\text{N:Ag}$

	Intensidad		Cociente ($\text{Cu}_3\text{N:Ag} / \text{Cu}_3\text{N}$)	
	Simulación	Experimental	Simulación	Experimental
Cu_3N	459871.74	2348	----	----
$\text{Cu}_3\text{N:Ag}$	----	5221	----	2.35
$\text{Cu}_3\text{N:Ag}$ átomo de plata en el centro de la celda	1119409.58	----	2.43	----
$\text{Cu}_3\text{N:Ag}$ átomo de cobre en el centro de la celda	1119409.58	----	2.43	----

Estos resultados no son muy contundentes ya que nuestro material sólo nos muestra un pico de difracción debido a su crecimiento preferencial, lo que hace difícil comparar los resultados de los difractogramas experimentales con los difractogramas obtenidos de la simulación de rayos X de las estructuras Cu_3N y $\text{Cu}_3\text{N:Ag}$. Debido a lo anterior se intentó hacer mediciones especiales de tal forma que se obtengan intensidades relativas de ambos difractogramas (experimentales y simulados), pero esto no se logró por falta de equipo de XRD.

Por otro lado, con los difractogramas de rayos X fue posible obtener los parámetros de red de las diferentes muestras. En la tabla X se presentan los resultados de los parámetros de red del nitruro de cobre y del nitruro de cobre intercalado con plata elaborados a distintos flujos de nitrógeno. Estos resultados muestran una relación directa entre el flujo de nitrógeno y el parámetro de red.

Tabla X. Parámetro de red en relación con el flujo de nitrógeno para los depósitos de nitruro de cobre y nitruro de cobre intercalado con plata.

Flujo de N ₂ (sccm)	Parámetros de red	
	CuN _x (Å)	CuN _x Ag _y (Å)
2	3.8184 ± 0.02	3.8389 ± 0.008
4	3.8156 ± 0.006	3.8414 ± 0.004
10	3.8229 ± 0.0005	3.8614 ± 0.002

Los valores de parámetro de red para el nitruro de cobre medidos en este trabajo estuvieron en un intervalo de 3.81 a 3.82 Å, los cuales coinciden con los valores reportados tanto en trabajos experimentales (Maruyama y Morishita, 1995; Gallardo-Vega *et al.*, 2006) como en trabajos teóricos (Hahn y Weber, 1995; Moreno-Armenta *et al.*, 2004).

Los valores máximos de parámetro de red se obtuvieron para el nitruro de cobre intercalado con plata, suponemos que la posible inserción del átomo de plata provoca el aumento del parámetro de red. La inserción del átomo de plata en la estructura del Cu₃N ha sido estudiada a través de cálculos de primeros principios realizados por Moreno-Armenta *et al.* (2007), quienes muestran que si se introduce un átomo de un metal transición en el centro de la celda del Cu₃N, se incrementa el parámetro de red de 3.82 Å a 3.88 Å, lo cual es muy similar a los resultados obtenidos en este trabajo.

Estos resultados de XRD muestran que es posible obtener películas delgadas de nitruro de cobre (Cu₃N) y nitruro de cobre intercalado con plata (Cu₃N:Ag) con un crecimiento preferencial en el plano (111), también se puede decir que el átomo de plata quedó dentro de la estructura del nitruro de cobre

aunque los resultados no son tan definitivos como para precisar la posición de la plata dentro de la red del nitruro de cobre.

III.3 Propiedades ópticas.

La figura 25 muestra el espectro de transmitancia típico de las película de nitruro de cobre y de nitruro de cobre intercalado con plata depositadas en este trabajo. Las películas transmitieron en la región del infrarrojo cercano al visible. Las películas de nitruro de cobre presentaron un color café muy oscuro y las películas de nitruro de cobre intercalado con plata son color gris oscuro. Estos espectros de transmitancia fueron utilizados para obtener el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda acorde al procedimiento descrito en la sección II.5.

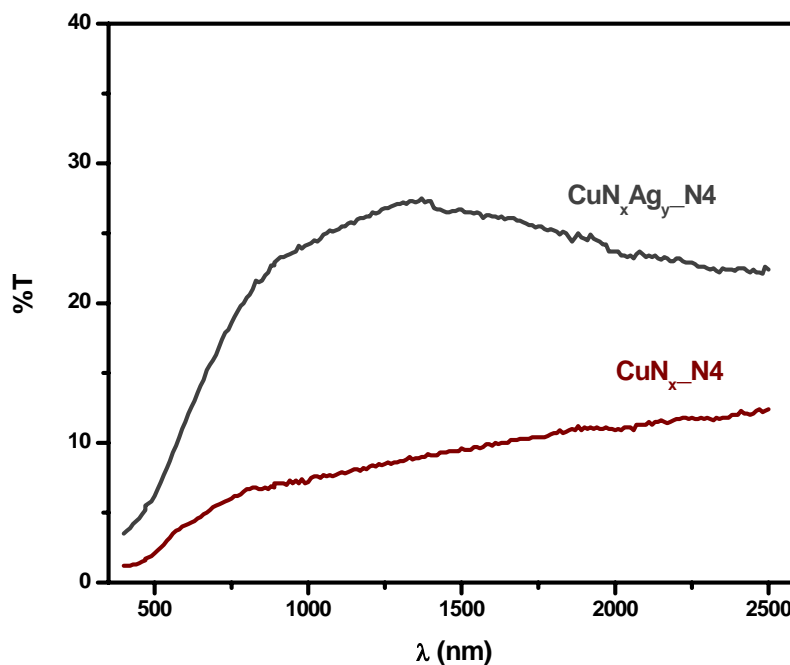


Figura 25: Espectros de transmitancia de las películas Cu_3N y $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$.

La figura 26 muestra la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs. *energía* para la muestra de Cu_3N . En dicha gráfica se muestra la línea que se ajusta a la parte en donde la absorción empieza a crecer linealmente. El intercepto de esta línea con el eje X nos dio un valor de 1.9 eV, el cual sería el valor del ancho de energía prohibida de la muestra de Cu_3N . Este mismo procedimiento se realizó con la serie de muestras de CuN_x , y los valores obtenidos de los anchos de energía prohibida estuvieron entre 1.84 y 1.90 eV.

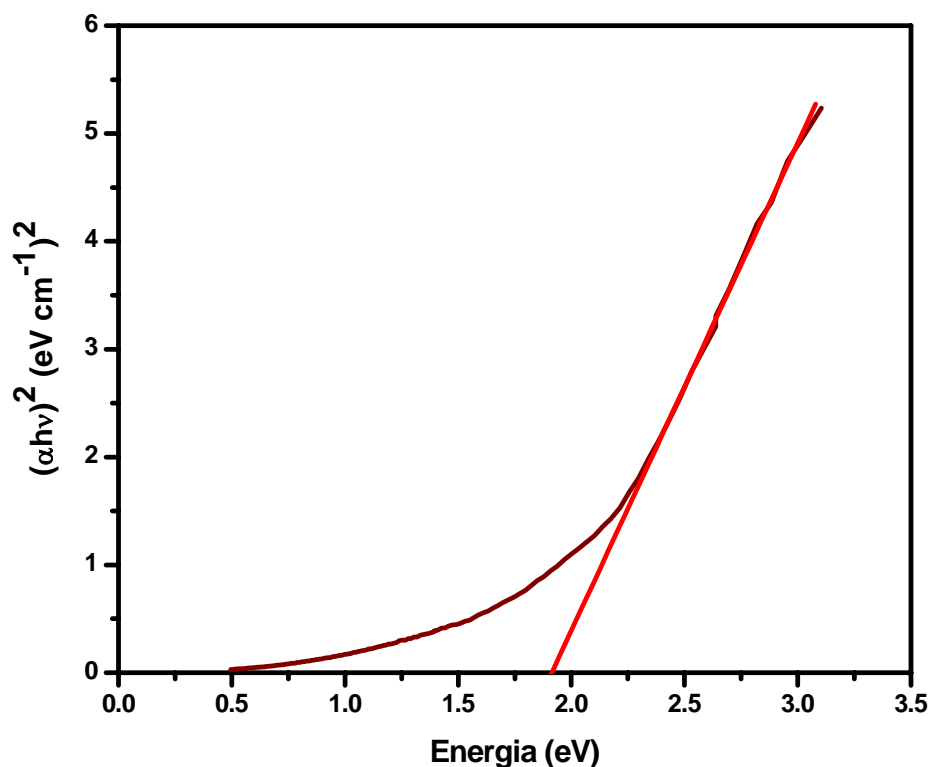


Figura 26: Gráfica para el cálculo de ancho de banda prohibida (gap), para la muestra de nitruro de cobre.

La figura 27 nos presenta la absorción en función de la energía para la película de $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$, así como el ajuste de la línea recta. El valor de energía prohibida está alrededor de 1.99 eV. Las demás muestras de nitruro de cobre

intercalado con plata sintetizadas para este trabajo presentaron valores de gap entre 1.92 y 1.99 eV. Los resultados aunque diferentes, muestran la similitud entre las propiedades ópticas de las series de nitruro de cobre y la de nitruro de cobre intercalado con plata.

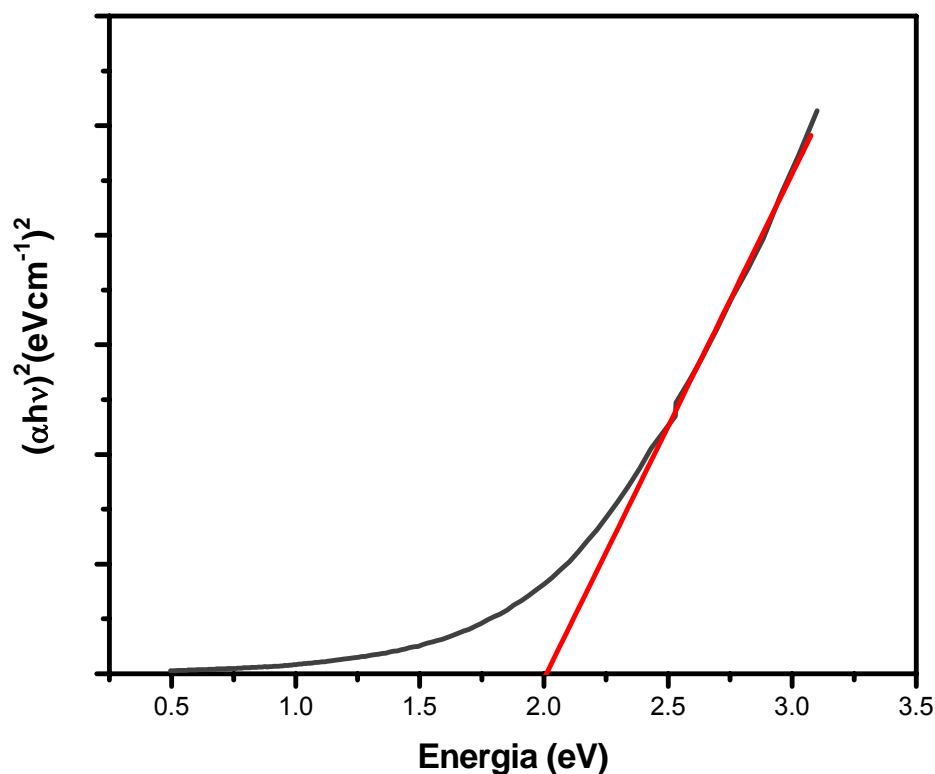


Figura 27: Gráfica para el cálculo de ancho de banda prohibida (gap), para la película de nitruro de cobre intercalado con plata.

Estos valores de ancho de banda prohibida para el nitruro de cobre que se obtuvieron en este trabajo son comparables con los valores experimentales reportados en la literatura, los cuales están en el rango de 1.2 a 1.9 eV (Maruyama y Morishita, 1995; Nosaka, *et al.*, 1999; Fan *et al.*, 2007; etc). Aunque hay trabajos que reportan valores mayores a este rango, como es el caso del trabajo reportado por Odeh, (2008), y de Yue *et al.* (2005) donde reportan valores de 2 y 2.6 eV, respectivamente. Estas diferencias pueden ser atribuidas a que se utilizaron diferentes técnicas de depósito.

Los valores de la estimación del ancho de banda prohibida para el nitruro de cobre sintetizados en este trabajo no tiene una alteración importante en relación al nitruro de cobre cuando es sintetizado con plata. Estos resultados no concuerdan con los cálculos teóricos que predecían que el ancho de banda prohibida para el nitruro de cobre intercalado con plata debiera ser mucho menor al de el nitruro de cobre (Moreno-Armenta *et al.*, 2007 y por Hahn y Weber, 1995).

III.4 Resistencia de hoja (R_{SH}).

La figura 28 muestra una curva IV típica de las mediciones de cuatro puntas a los depósitos de este trabajo. En dicha figura podemos apreciar un comportamiento lineal de los datos, así como un excelente ajuste lineal, lo cual nos indica que hubo contacto óhmico entre nuestros depósitos y las puntas de medición. Con estas mediciones y el procedimiento descrito en la sección II.6, se obtuvieron los volores de resistencia de hoja de los depósitos, dichos valores se encuentran tabulados en la tabla IX. Cabe resaltar que algunas muestras de nitruro de cobre no presentaron contacto óhmico por lo que hubo la necesidad de depositarles cuatro puntos de plata sobre la muestra de tal forma que las puntas se colocaran sobre esos puntos, y así poder realizar una curva IV con forma lineal.

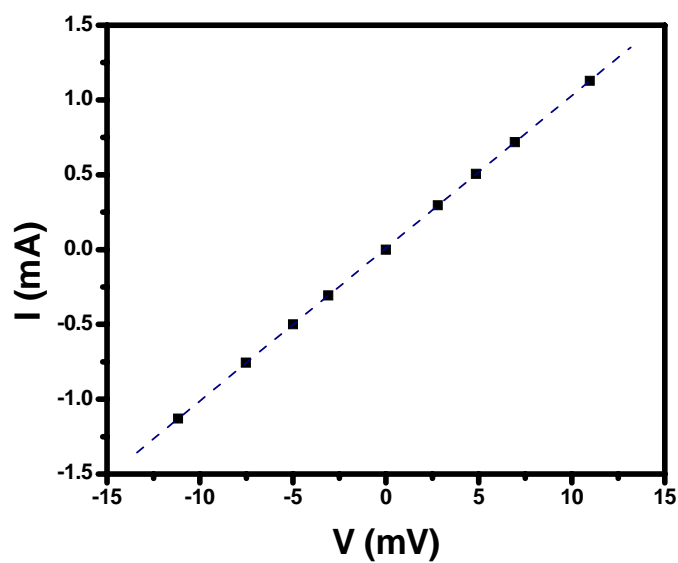


Figura 28: Curva IV típica de los depósitos sintetizados para este trabajo.

Tabla XI. Flujo de nitrógeno, tamaño de grano, parámetro de red y resistencia de hoja de la serie de depósitos realizados en este trabajo.

Flujo de N ₂ (sccm)	CuN _x			CuN _x Ag _y		
	Tamaño de grano (nm)	Parámetro de red (Å)	Resistividad ρ (Ωcm)	Tamaño de grano (nm)	Parámetro de red (Å)	Resistividad ρ (Ωcm)
2	14 ±0.5	3.8184 ± 0.02	~1873983.43	15 ±0.5	3.8389 ± 0.008	272.010 ± 0.002
4	23 ±0.5	3.8156 ±0.006	~18001026.32	21 ±0.5	3.8414 ± 0.004	218.8500 ± 0.0007
10	20.9±0.5	3.8229 ± 0.0005	~9058969.72	38 ±0.5	3.8614 ± 0.0025	39.3300 ± 0.0002

Los valores de resistencia de hoja de los depósitos CuN_x mostrados en la tabla IX son característicos del nitruro de cobre estequiométrico (Cu₃N), el cual se distingue como material no conductor (Pierson, 2002; Nosaka, 1999; Maruyama y

Morishita, 1995). Estas resistividades no presentan relación con el tamaño de grano o al parámetro de red. Las medidas de resistencia de hoja de los depósitos de nitruro de cobre son propias de materiales no conductores, estos resultados concuerdan con el trabajo realizado por Moreno-Armenta et al., (2004), en cuanto a que ellos reportan que el nitruro de cobre (Cu_3N) es un material no conductor. Por otro lado, no fue posible hacer una comparación del comportamiento eléctrico del Cu_3N de este trabajo, con el trabajo teórico de Moreno-Armenta et al., (2004), ya que ellos reportan una tendencia a favor de la conductividad a medida que se modifica considerablemente el parámetro de red (0.06 Å). Estos cambios considerables no fueron obtenidos en nuestro trabajo ya que no se pudieron lograr cambios del parámetro de red sin modificar la estequiometría de los depósitos.

En relación a las medidas de resistencia de hoja obtenidas para la serie de películas de nitruro de cobre intercalado con plata, se puede observar en la tabla IX que existe una relación directa de la resistencia de hoja con el flujo de nitrógeno y el parámetro de red, es decir, que a medida que se incrementa el flujo (o el parámetro de red) hay un aumento en la conductividad. La menor medida de resistencia de hoja que obtuvimos fue para la película que presentó mayor parámetro de red (3.8614 Å), perteneciente a la película cuya estequiometría fue $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$, esto de acuerdo a los resultados obtenidos por XPS. Este comportamiento se esperaba de acuerdo a los trabajos experimentales realizados por Zachwieja y Jacobs, (1991) y por Gallardo-Vega *et al.*, (2006) quienes mostraron que la resistividad del nitruro de cobre dopado con algún metal de transición presenta un comportamiento conductor y un mayor parámetro de red. También se encuentra el trabajo realizado por Pierson y Horwat, (2008) quienes adicionaron plata al nitruro de cobre, de igual forma ellos obtienen mejores conductividades a mayores parámetros de red. 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 material con mayor parámetro de red es un material conductor, Todos estos resultados concuerdan con los obtenidos en este trabajo.

En resumen, podemos decir que los depósitos de nitruro de cobre intercalado con plata (con una estequiometría $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$) tuvieron el mayor parámetro de red y una conductividad eléctrica característica de un material conductor. Con respecto a los depósitos de nitruro de cobre (Cu_3N), éstos presentaron los parámetros de red menores y una resistencia de hoja alta característica de materiales no conductores.

Capítulo IV

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, lo cual es avalado por los resultados obtenidos a través de las espectroscopias AES, XPS y XRD.

De acuerdo a los resultados de AES y XPS se encontró que los depósitos crecidos en el sistema *in-situ*, están libres de contaminación (con oxígeno, carbono, etc.), y que presentan una composición química que comprende cobre y nitrógeno para los depósitos de nitruro de cobre (Cu_3N) y cobre, nitrógeno y plata para los depósitos de nitruro de cobre intercalado con plata. Los resultados obtenidos por XPS muestran un cambio de ambiente químico.

En el estudio estructural, los difractogramas de rayos X exhibieron un crecimiento preferencial en el plano (111) para las dos series de depósitos (Cu_3N y $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$). De acuerdo a los resultados, la plata no formó agregados así que se supone que formó parte de la estructura anti- ReO_3 y, probablemente la plata esté dentro de la estructura, no siendo estos resultados tan contundentes como para precisar la posición de la plata dentro de la estructura. Los parámetros de red determinados para las dos series de depósitos muestran una relación con el flujo de nitrógeno, ya que a flujos muy altos de nitrógeno se tienen mayores parámetros

de red. Para el caso del nitruro de cobre, el parámetro de red se pudo variar de 3.8184 a 3.8229 Å, mientras que para el nitruro de cobre intercalado con plata el parámetro de red varía de 3.8389 a 3.8614 Å

Los valores de ancho de banda prohibida estimados para los depósitos de nitruro de cobre intercalado con plata ($\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$) no presentan cambio relevante en relación con los valores de ancho de banda prohibida de los depósitos de nitruro de cobre (Cu_3N), lo cual indica que al introducir plata en el nitruro de cobre no se modifican considerablemente sus propiedades ópticas.

Las medidas de resistencia de hoja de las películas de Cu_3N muestran resistencias de hoja en el orden de $10^6 \Omega\text{cm}$, las cuales son representativas de un material no conductor. En contraste las películas de $\text{Cu}_3\text{N}:\text{Ag}$ presentaron medidas de resistencia del orden de $10 \Omega\text{cm}$ las cuales son representativas de un material conductor. Esta mejoría de 5 ordenes de magnitud en la resistencia de hoja permite proponer al nitruro de cobre intercalado con plata para nuevas aplicaciones como en fotodetectores para la medición de luz (fotometría), o en fotodetectores integrados para recepción o lectura de datos o señal en comunicación IR.

BIBLIOGRAFÍA

Ashour, A., 2003, Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films, Turk J. Phys, 27:551-558.

Anderson, P. W., 1964, Lectures on the theory of solids, Nueva York. 113pp.

Castellan, W., 1974, Fisicoquímica, Segunda edición, Addison Wesley, Página 640.

Espinoza Beltrán, F. J. y J. González Hernández, 2002, Nuevos materiales superduros. Consejo Editorial de Avance y Perspectiva, CINVESTAV, Unidad Querétaro. 21:347-354.

Gallardo-Vega, C. y W. de la Cruz, 2006, Study of the structure and electrical properties of the copper nitride thin films deposited by pulsed laser deposition, Applied Surface Science 252:8001–8004.

Davis, L. E., N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach y R. E. Weber, 1976, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Segunda edición, Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation. 1012pp.

De la Cruz Hernández, W. J. 2001. Producción y caracterización de partículas epitaxiales de hierro sobre zafiro depositadas por ablación láser; Tesis doctoral. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada B.C. México. 221 pp.

Dieter K., 1998, Semiconductor material and device characterization, Second Edition, John Wiley & Sons. Inc. 790pp.

Francombe, H., 1989, Contemporary preparative techniques, Academic Physics of thin films; vol 14, Boston.

Hahn, U. y W. Weber, 1995, Electronic structure and Chemicals-bonding mechanism of Cu_3N , Cu_3NPd , and related Cu(I) compounds, Physical Review, 53:12684-12693.

Liu, Z. Q., W. J. Wang, T. M. Wang, S. Chao y S. K. Zheng; 1998, Thermal stability of copper nitride films prepared by Magnetron sputtering, Thin Solid Films, 325:55-59.

Leonar C. y R. Bickers, 1989, Photosensitivity diseases: principles of diagnosis and treatment, segunda edición, Mosby Incorporated, Toronto, USA. 442pp.

Maya, L. 1993. Deposition of crystalline binary nitride films of tin, copper, and nickel by reactive sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 11:604-608 p.

Maruyama, T. y T. Morishita, 1995, Copper nitride thin films prepared by radio-frequency reactive sputtering, *Journal Applied Physics*, 78:4104-4107.

McKelvey, J.P., 1994, Física del estado Sólido y de semiconductores, Editorial Limusa, Grupo Noriega Editores, Séptima reimpresión, Mexico, DF. 548pp.

Moulder F., F. Stickle, E. Sobol, D. Bomben, 1992, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division. 261pp.

Moreno-Armenta, M. G., A. Martínez-Ruiz y N. Takeuchi, 2004, Ab initio energy calculations of copper nitride: the effect of lattice parameters and Cu content in the electronic properties, *Solid State Sci.* 6:9-14.

Moreno-Armenta, M. G., W. Lopez Perez y N. Takeuchi, 2007, First-principles calculations of the structural and electronic properties of Cu_3MN compounds with $\text{M} = \text{Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, and Cd}$, *Solid State Sci.* 9:166-172.

Nosaka, T., M. Yoshitake, A. Okamoto y S. Ogawa, 1999, Copper nitride thin films prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 348:8-13.

Odeh, I. M., 2008, Fabrication and optical constants of amorphous copper nitride thin films prepared by ion beam assisted D.C. magnetron reactive sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, 454:102-105.

Pierson, J. F., 2002, Structure and properties of copper nitride films formed by reactive magnetron sputtering, *Vacuum* 66: 59-64.

Pierson, J. F. y D. Howat, 2008, Addition of silver in copper nitride films deposited by reactive magnetron sputtering, *Scripta Materialia* 57: 568-570.

Saja Sáez J. A., M. Rodríguez-Méndez, M. A. Rodríguez-Pérez; 2005, *Materiales. Estructura, propiedades y aplicaciones*; Thomson-Paraninfo. 400pp.

Sands, D. E. 1993, *Introduction to crystallography*. W.A. Benjamin, Inc., New York.

Soto, G., J. A. Diaz y W. De la Cruz, 2003, Copper nitride Films produced by reactive pulsed laser deposition, *Materials Letters*, 57:4130-4133.

Stuart, R. V. y G. K. Wehner, 1969, Energy distribution of atoms Sputtering from polycrystalline metals, *Appl. Phys.*, 40:2-11.

Stuart, R. V., 1983, *Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering an introduction*, Academic Press, Inc. Primer edition. Orlando, Florida. 148 pp.

Sundgren, J. E. y H. T. G. Hentzell, 1986, A review of the present state of art in hard coatings grow from the vapor phase, *Journal of vacuum science and technology A* 4 (5).

Theodore L., H. Escalona, B. García, E. Bursten y J, R. Burdge, 2004, *Química: La ciencia central* - Página 474.

Terada, S., H. Tanaka, and K. Kubota, 1989, Heteroepitaxial growth of Cu_3N thin films, *J. Cryst. Growth* 94: 567-568.

Vossen, J. L. y W. Kern, 1978, *Thin Films Processes*, Academic Press. 845pp.

Yuan, X. M., P. X. Yan y J. Z. Liu, 2006, Preparation and Characterization of copper nitride films at various nitrogen contents by reactive radio-frequency magnetron sputtering, *Materials Letters*, 60:1809-1812.

Yue, G. H., P. X. Yan, J. Z. Liu y M. X. Wang, 2005, Copper nitride thin films prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics* 98: 1035061-1035067.