



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE FÍSICA

**DISEÑO, CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS
TRANSPARENTES TIPO-P DE ÓXIDO DE COBRE
CRISTALINO CON FIGURAS DE MÉRITO
ADECUADAS PARA SU INCORPORACIÓN COMO
DISPOSITIVOS TRANSLÚCIDOS**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

MCIM. MARÍA DEL PILAR AGUILAR DEL VALLE

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ

Entidad del tutor principal: Instituto de Física

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN

Entidad del Miembro de comité tutor: Instituto de

Investigaciones en Materiales

DR. JOSÉ REYES GASGA

Entidad del Miembro de comité tutor: Instituto de Física



CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2, 2023.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

A MI QUERIDA FAMILIA

Y

AMIGOS

Agradecimientos

Agradezco a personas muy amadas que son mis mamás - Guadalupe y Jovita - pilares fundamentales en mi vida, les dedico todo mi esfuerzo, en reconocimiento a todo el sacrificio hecho para que yo pudiera estudiar; merecen esto y mucho más, por apoyarme en todo momento, ofrecerme su amor incondicional y ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

Al doctor Arturo Rodríguez Gómez, mi tutor académico principal de tesis, por su paciente orientación, por la confianza que depositó en mí, la discusión crítica que sostuvimos y el constante apoyo que me brindó para el desarrollo de este trabajo.

Al doctor José Reyes Gasga, por ser parte de mi comité tutorial y darme la oportunidad de exponer mis avances de tesis en el seminario del Laboratorio de Materia Condensada, en el edificio Marcos Moshinsky.

Quisiera agradecer al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, por su asesoría para llevar a buen término este proyecto y ser parte de mi Comité Tutorial.

Me gustaría agradecerle también al Físico Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso por todo el tiempo que dedicó a enseñarme a utilizar el sistema de pulverización catódica y su gran apoyo en la búsqueda de los parámetros de depósito óptimos.

Agradezco todo el apoyo técnico brindado por los Doctores Samuel Tehuacanero Cuapa, Enrique Camarillo García y al Maestro Manuel Aguilar Franco durante la caracterización nanoestructural y óptica del proyecto.

Al Arq. Diego Quiterio por la ayuda en la preparación de muestras HRTEM.

A todos mis amigos por los bellos momentos de felicidad que hemos compartido y los valiosos consejos que me han dado.

A los investigadores que forman parte de mi jurado:

- Dr. Arturo Barba Pingarrón – Facultad de Ingeniería – **Presidente.**
- Dr. Arturo Rodríguez Gómez – IFUNAM – **Primer Vocal y Director de Tesis.**
- Dr. Antonio Enrique Salas Reyes – Facultad de Química – **Segundo Vocal.**
- Dra. Ana Laura Pérez Martínez – Facultad de Ingeniería – **Tercer Vocal.**
- Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa – IFUNAM – **Secretario.**

Por su tiempo y dedicación para la revisión de esta tesis.

Al IFUNAM y al posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales por la educación que he obtenido en sus extraordinarias instalaciones.

Finalmente, quiero agradecer el financiamiento otorgado para la realización de esta tesis a los proyectos: (a) PAPIIT-UNAM, proyecto número: IN111723, (b) PAPIIT-UNAM, proyecto número: IN109020 y (c) CONACYT - Apoyos para Adquisición y Mantenimiento de Infraestructura en Instituciones y Laboratorios de Investigación Especializada 2,019, proyecto número: 299881, los cuales están bajo la dirección técnica del Dr. Arturo Rodríguez Gómez.

Resumen

El óxido cúprico (CuO) y el óxido cuproso (Cu₂O) son candidatos atractivos para fabricar Óxidos Conductores Transparentes (TCO) tipo-p debido a sus propiedades optoelectrónicas. Sin embargo, no es fácil adaptar la absorción óptica del óxido de cobre y la resistencia de capa utilizando métodos de síntesis simples y reproducibles.

Este trabajo presenta una metodología sencilla y altamente reproducible basada en la pulverización catódica con arreglo de magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa, más tratamientos térmicos, para fabricar TCO de tipo-p de óxido de cobre con figuras de mérito óptimas. Se llevó a cabo una meticulosa caracterización nanoestructural y superficial mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica.

Se demostró que un recocido largo, a baja temperatura, es capaz de cambiar la conductividad y la transmitancia promedio de un TCO de óxido de cobre determinado. Los depósitos de cobre puro se oxidan naturalmente para formar un TCO de óxido cuproso puro cuando se exponen las muestras a recocido prolongado a baja temperatura. Sin embargo, el tratamiento térmico corto, a 150 °C, forma un TCO con una mezcla bifásica de óxido de cobre (I y II). El tratamiento térmico largo produce una disminución en la transmitancia promedio de TCO de 82 % a 67 %, y genera un incremento en la conductividad de tres órdenes de magnitud, desde $2.5 \times 10^{-5} \frac{S}{cm}$ hasta $4.8 \times 10^{-2} \frac{S}{cm}$.

Se estima que estos TCO de tipo-p podrían usarse para construir diversos dispositivos experimentales translúcidos donde se requiera una heterounión p-n; por ejemplo, en la fabricación de celdas solares.

Palabras clave: Óxido de Cobre; Películas Delgadas Transparentes tipo-P; Conductividad; Pulverización Catódica por corriente directa (DC).

Abstract

Cupric oxide (CuO) and cuprous oxide (Cu₂O) are attractive candidates to manufacture p-type Transparent Conductive Oxides (TCO) due to their optoelectronics properties. However, tailoring the copper oxide optical absorption and sheet resistance using scalable and simple synthesis methods is not easy.

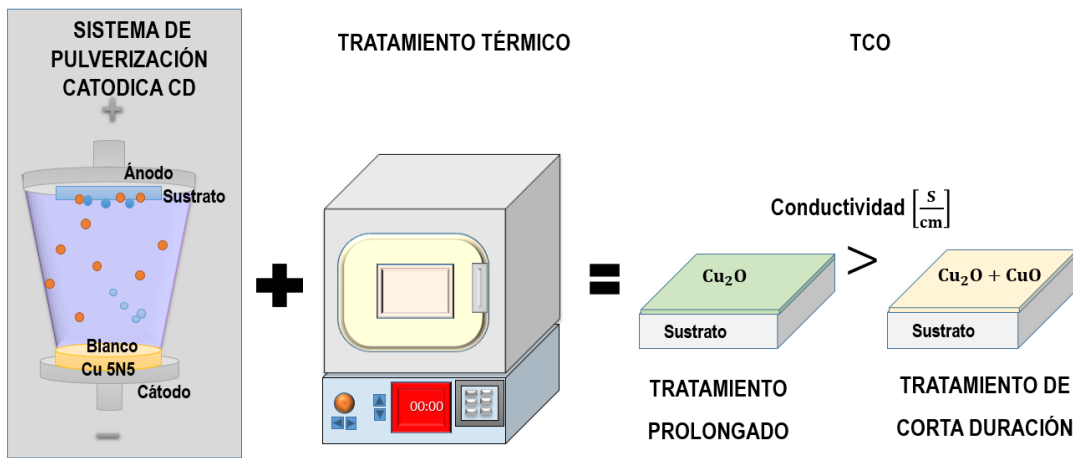
This work presents a straightforward and highly reproducible methodology based on DC sputtering plus thermal treatments to manufacture copper oxide p-type TCO with optimal figures of merit. A detailed characterization using transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy was performed to investigate the nanostructure and surface.

We demonstrated that a low-temperature long-annealing is capable of changing the conductivity and average transmittance of a determined copper oxide TCO. We can assure that our pure copper depositions are naturally oxidized to form a pure cuprous oxide TCO when exposing the samples to low-temperature long-annealing. However, the short thermal treatment at 150 °C forms a TCO with a two-phase mixture of copper oxide (I and II). Our proposed long thermal treatment produces a decrease in the TCO average transmittance from 82% to 67%, and it generates an increment in conductivity of three orders of magnitude, from $2.5 \times 10^{-5} \frac{S}{cm}$ up to $4.8 \times 10^{-2} \frac{S}{cm}$.

We estimate these p-type TCO could be used to build diverse translucent experimental devices where a p-n hetero junction is required, for example, in the fabrication of thin film solar cells.

Keywords: Copper Oxide; P-type Transparent Thin Films; Conductivity; DC Sputtering.

Graphical abstract



PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS TIPO-P TRANSLÚCIDAS COMPUESTAS POR:

- ÓXIDO CUPROSO CON UN TONO VERDOSO.
- MEZCLA BIFÁSICA DE ÓXIDO DE COBRE I Y II CON TONALIDAD ANARANJADA.

Índice

<i>Resumen</i>	<i>vi</i>
<i>Abstract</i>	<i>vii</i>
<i>Graphical abstract</i>	<i>viii</i>
I. INTRODUCCIÓN.	1
II. OBJETIVOS	5
II.1. Objetivo general.....	5
II.2. Objetivos específicos	5
III. MARCO TEÓRICO	6
III.1. Materiales semiconductores	6
III.2. Contactos conductores transparentes.....	7
III.3. Cobre	7
III.4. Sistema de pulverización catódica.....	12
III.5. Caracterización nanoestructural	14
III.5.1. Microscopía de transmisión.....	15
III.5.2. Microscopía electrónica de barrido	16
III.5.3. Microscopía de fuerza atómica.....	17
III.5.4. Perfilometría	18
III.6. Caracterización óptica	19
III.6.1. Espectroscopía UV-VIS-NIR	19
III.7. Caracterización eléctrica.....	21
III.7.1. Efecto Hall y Método de Van der Pauw	21
III.8. Modelo Zanatta.....	21

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL 24

IV.1. Preparación de los sustratos	24
IV.2. Proceso de pulverización catódica	25
IV.3. Tratamientos térmicos	27
IV.4. Caracterización óptica	29
IV.4.1. Mediciones de transmitancia	29
IV.5. Caracterización eléctrica	30
IV.5.1. Mediciones de efecto Hall	30
IV.6. Caracterización superficial y nanoestructural	30

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS 32

V.1. Mediciones de espesor	32
V.2. Caracterización óptica	33
V.3. Mediciones de efecto Hall y determinación de FOM	35
V.4. Caracterización nanoestructural	40
V.4.1. Caracterización SEM y AFM	41
V.4.2. Caracterización TEM	46

VI. CONCLUSIONES..... 55**VII. BIBLIOGRAFÍA 57****VIII. PUBLICACIONES ORIGINADAS DE LA TESIS..... 70**

VIII.1. Artículos publicados en revistas indizadas de circulación internacional	70
---	----

I. INTRODUCCIÓN.

Desde principios del siglo XX, los materiales a base de cobre han sido de gran interés para la comunidad científica debido a sus múltiples propiedades y aplicaciones [1], [2], entre las que se destaca su uso como catalizadores [3], agentes antimicrobianos [4], superconductores [5], [6], sensores de gas [7] y como materiales semiconductores [8], [9].

En cuanto a su utilización como material semiconductor, el interés en el óxido de cobre se ha reavivado por su bajo costo y sus aplicaciones en microelectrónica, en la fabricación de celdas solares [10], [11], diodos orgánicos emisores de luz (OLED) [10] - [13] o como elemento auxiliar en dispositivos semiconductores [14] - [16]. Sin embargo, sigue en desarrollo el uso de materiales a base de cobre como películas conductoras transparentes (TCF).

Las TCF de alto rendimiento deben satisfacer una elevada transparencia en el rango visible por encima del 80 % de la transmitancia media y una conductividad eléctrica del orden de $10^2 \frac{S}{cm}$ [17] - [19]. En este sentido, vale la pena recordar que el óxido de indio y estaño (ITO), estannato de cadmio (Cd_2SnO_4), óxido de galio (Ga_2O_3), óxido de zinc dopado con galio (ZnO: Ga) y el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) son algunas de las TCF de alto rendimiento más utilizadas [20]-[22]. No obstante, todos los materiales mencionados anteriormente pertenecen a películas semiconductoras transparentes de tipo-n [23], [24].

El desafío más importante se encuentra en la reproducibilidad y el desarrollo de Óxidos Conductoras Transparentes (TCO) de tipo-p de alto rendimiento.

En la actualidad hay grandes esfuerzos para aumentar la conductividad de los materiales existentes, identificar alternativas adecuadas e intentar ganar niveles de ingeniería en la producción de semiconductores basándose en la densidad de portadores, que son fundamentales para la incorporación de TCO en una nueva generación de dispositivos electrónicos transparentes multifuncionales; si bien los TCO ya tienen un uso generalizado en aplicaciones de dispositivos que requieren un contacto transparente [22]-[24].

Los TCO de tipo-p son elementos clave para numerosas aplicaciones tecnológicas.

Las aplicaciones optoelectrónicas, como las celdas solares orgánicas de películas delgadas transparentes en la electrónica, representan el comienzo de una era de dispositivos transparentes que incidirán en nuestra vida diaria, si los TCO de tipo-p pueden exhibir un rendimiento comparable con los TCO de tipo-n [25], [26].

La principal dificultad reside en el hecho de que la banda de valencia de los semiconductores de óxido está formada por orbitales de oxígeno 2p altamente localizados. Dichas bandas de valencia conducen mayor masa efectiva de huecos, menor movilidad de huecos y menor concentración de huecos [25] - [27]. De modo que, es poco común encontrar un semiconductor transparente tipo-p con una figura de mérito (FOM) aceptable, que pueda compararse con cualquier FOM típica de TCO de tipo-n [28] - [30].

Por otra parte, Hiroshi Kawazoe y colaboradores identificaron una modulación química de la banda de valencia de los óxidos de cobre. La modulación ocurre a través de la hibridación entre los orbitales 2p del oxígeno y los orbitales $3d^{10}$ de la capa de cobre. A su vez, esta modulación química disminuye el problema de los niveles de aceptores en la banda de valencia observados en otros semiconductores del óxido transparente [31]. En consecuencia, el óxido cúprico (CuO), óxido cuproso (Cu_2O) y los compuestos ternarios de ion cuproso (Cu^+), como la delafosita CuMO_2 ($M = \text{Al, In, Ga, Sc, Mn, Cr, Y}$), han resurgido como candidatos atractivos para el desarrollo de semiconductores transparentes de alto rendimiento con FOM aceptables [31] - [33].

En este aspecto, vale la pena mencionar que los compuestos de cobre tipo delafosita (DCC) exhiben grandes conductividades tipo-p (decenas de $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$) [32], [34], [35]. Desafortunadamente, su máxima transmitancia media apenas supera el 65 % con métodos simples [24], [36]. Aunque al reemplazar el elemento metálico M se puede lograr cierta modulación de su banda prohibida óptica [23], [24].

En cambio, los TCO de óxido cúprico y óxido cuproso muestran transmitancias medias en torno al 80 % pero con el inconveniente de presentar conductividades casi despreciables del orden de $10^{-5} \frac{S}{cm}$ [23], [37], [38].

Por tanto, la comunidad científica está interesada en aumentar la conductividad de Cu_2O y CuO manteniendo la transmitancia promedio por encima del 60 % mediante el uso de métodos simples y reproducibles [39], [40].

Sobre este tema, Figueiredo obtuvo TCO de tipo-p de Cu_2O recociendo cobre ultrapuro a 200 °C. Su mejor película exhibió una transmitancia promedio de 65.6 % y una conductividad de $9 \times 10^{-3} \frac{S}{cm}$ [41]. Dos años después, el equipo de Fortunato colaboró con Park y Hwang, consiguieron obtener TCO de tipo-p de óxido cuproso con transmitancias en torno al 80 %, pero bajas conductividades entre 10^{-4} y $10^{-3} \frac{S}{cm}$ [42].

En 2019, Guillén y Herrero demostraron que, mediante la aplicación de recocidos controlados, es posible conseguir TCO tipo-p de Cu_2O con FOM aceptables, con una ligera reducción de la transmitancia a cambio de un aumento considerable de la conductividad. Reportaron TCO con conductividades de hasta $1.7 \times 10^{-2} \frac{S}{cm}$ y transmitancias promedio alrededor del 70 % [42], [43].

En este trabajo se sigue una estrategia similar a la reportada por Fortunato [30], [39], [41], [44] y Guillén [42], [43]. Se utilizó un sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa de diseño propio del IFUNAM. Se prestó especial atención a tres parámetros de depósito:

1. Tiempo de Depósito.
2. Posición del Sustrato respecto al magnetrón.
3. Potencia en la fuente de alimentación de corriente directa.

Asimismo, se encontró un conjunto de Parámetros de Depósito (PD) tales que, a través del uso del sistema de pulverización catódica con arreglo de magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa (Sputtering DC), se depositaron películas delgadas de cobre ultrapuro (99.9995 %, conocido como 5N5) en la superficie de sustratos de sílice fundida y vidrio.

Posteriormente, se realizaron dos tratamientos térmicos para oxidar las películas delgadas de cobre de manera controlada.

Los recocidos se realizaron en aire y, de manera que, la presión de oxígeno podría considerarse constante (presión atmosférica). Ahora bien, la transformación de fase obtenida en este proyecto sigue los diagramas de fase térmicos típicos [45], [46]. Además, de manera similar a la oxidación de los metales comunes, el mecanismo de oxidación del cobre debe ocurrir por transferencia de electrones desde la superficie para encontrar las moléculas de oxígeno presentes en el aire circundante.

A través de una caracterización superficial y microestructural minuciosa, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM); se identificó que un recocido de larga duración permite controlar la cantidad de Cu_2O y CuO presente en la película delgada oxidada altamente reproducible.

El tratamiento largo resultó en TCO de óxido cuproso con transmitancias promedio de 67 % y conductividades de $4.8 \times 10^{-2} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$.

En tanto, el tratamiento corto logró contactos conductores transparentes tipo-p de una combinación de fases de óxido cuproso y óxido cúprico con transmitancias promedio del 82 % y conductividades de $2.57 \times 10^{-5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$.

Se estima, por tanto, que los TCO de óxido de cobre tipo-p podrían usarse en dispositivos experimentales translúcidos funcionales [37], [47] - [49].

II. OBJETIVOS

II.1. Objetivo general

1. Depositar películas delgadas de cobre ultrapuro sobre vidrio, sílice fundida y nitrato de celulosa; mediante un sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado, a través de fuente de corriente directa de diseño propio, para evaluar la reproducibilidad de los depósitos y la influencia del sustrato, con el fin de explorar sus posibles aplicaciones en dispositivos experimentales.

II.2. Objetivos específicos

1. Determinar los parámetros óptimos de depósito (PD) y hacer el crecimiento de películas delgadas de cobre ultrapuro en la superficie de sustratos de sílice fundida y vidrio para oxidarlas de manera controlada con un tratamiento térmico.
2. Efectuar de manera controlada dos tratamientos térmicos postdepósito, con el fin de oxidar las películas delgadas de cobre ultrapuro y realizar posteriormente su caracterización nanoestructural, óptica y eléctrica.
3. Llevar a cabo la caracterización superficial y microestructural de los TCO por medio de: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), con el fin de evaluar la reproducibilidad nanoestructural del sistema.
4. Comparar las propiedades ópticas y eléctricas de diferentes contactos conductores transparentes de óxido cuproso y óxido cúprico; usando para ello los parámetros de depósito obtenidos con el sistema de pulverización catódica y, a través de su evaluación por medición de Efecto Hall, con el propósito de valuar la capacidad de reproducibilidad que el sistema posee.

III. MARCO TEÓRICO

III.1. Materiales semiconductores

Los materiales pueden ser clasificados de acuerdo con su valor de banda de energía prohibida en: conductores, semiconductores y aislantes. La estructura de bandas de energía de un semiconductor es parecida a la de un aislante; a bajas temperaturas la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción completamente vacía. No obstante, al aumentar la temperatura, los electrones del borde superior de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción [50].

A su vez, los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Un material semiconductor compuesto únicamente de un tipo de átomos es denominado semiconductor intrínseco.

Para aumentar la conductividad de los semiconductores extrínsecos, ya sean tipo-p o tipo-n [50], se aplica un proceso de impurificación, llamado dopaje, que consiste en introducir átomos de otros elementos a su red cristalina.

En un semiconductor tipo-p se emplean elementos trivalentes como dopante, por lo que no aportan los electrones necesarios para establecer los cuatro enlaces covalentes y se producen huecos en la red cristalina.

En un semiconductor tipo-n se emplean elementos pentavalentes como dopante, por lo que el átomo donante aporta electrones en exceso a la red cristalina, lo que ocasiona que éstos sean promovidos a la banda de conducción y se muevan fácilmente por la red cristalina, aumentando la conductividad del material [51].

Los semiconductores tipo-p y tipo-n se pueden utilizar como contactos conductores transparentes (TCO).

III.2. Contactos conductores transparentes

Los contactos conductores transparentes (TCO) son materiales eléctricamente conductivos con absorción y reflexión de luz relativamente pequeñas. Los TCO ofrecen un balance entre transparencia y conductividad debido a que su brecha prohibida es grande comparada con la de un material conductor, lo que evita que la absorción de la luz visible promueva electrones a través de la brecha prohibida.

Un contacto conductor transparente debe tener una transmitancia óptica alrededor del 80 %, en el rango de la longitud de onda de luz en el espectro visible, y baja resistividad, en torno a $10^{-3} \Omega \text{cm}$. La conductividad eléctrica y la transparencia óptica en la región visible dependen de la temperatura y el proceso de oxidación que ocurre durante o después del depósito [18], [19].

En este proyecto se usó cobre (Cu) ultrapuro para formar películas delgadas transparentes tipo-p.

III.3. Cobre (Cu)

El cobre es un metal de transición, cuya configuración electrónica está dada por:



Presenta estados de oxidación bajos, siendo el más común el Cu^{+2} , aunque también existen los estados de oxidación Cu^{+1} , Cu^{+3} y Cu^{+4} .

El cobre se oxida de forma natural a óxido de cobre (I) (Cu_2O) cuando se expone al aire. El proceso de oxidación se puede acelerar si se aumenta la temperatura o se eleva la presión de oxígeno del sistema. El óxido de cobre (I) (Cu_2O) formará óxido de cobre (II) (CuO), con tratamientos térmicos [52] - [54].

El óxido cúprico (CuO) y el óxido cuproso (Cu_2O) son semiconductores tipo-p. Las vacantes del cobre son la causa de que ambos óxidos de cobre se comporten como semiconductores tipo-p [52], [53].

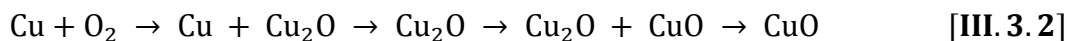
Los óxidos de cobre tienen colores, estructuras cristalinas y propiedades físicas distintas. El CuO tiene un color oscuro como el hierro, con una estructura cristalina de tenorita monoclinica [53], [55]. Por otro lado, Cu_2O es un material rojizo con una estructura cúbica [56].

En el caso del óxido cúprico (CuO), cada cobre (Cu) está coordinado con cuatro oxígenos (O) coplanares en las esquinas de un paralelogramo casi rectangular. A su vez, cada oxígeno está coordinado con cuatro átomos de cobre que ocupan las esquinas de un tetraedro distorsionado. De manera que los seis oxígenos más cercanos a cada cobre completan un octaedro fuertemente distorsionado [57].

En el óxido cuproso (Cu_2O), los átomos de oxígeno (O) ocupan posiciones intersticiales tetraédricas en relación con la subred de cobre (Cu), de manera que el oxígeno está coordinado tetraédricamente por cobre, entretanto el cobre está coordinado linealmente por dos oxígenos adyacentes [58].

El Cu_2O es típicamente más resistivo (en el rango de $10^3 - 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$), por el contrario, el CuO tiende a ser más conductor eléctrico ($0.01 - 1 \Omega \cdot \text{cm}$) [59].

En general, la formación de la fase de óxido a partir de cobre ultrapuro por oxidación térmica sigue la siguiente secuencia:



La formación de $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$ empieza a temperatura ambiente, el Cu_2O puro ocurre alrededor de los 200°C , mientras que el CuO comienza de 300°C hasta los $1,000^\circ\text{C}$ [60], [61].

De cualquier manera, no es posible determinar la temperatura exacta de transición de las fases [60], [62], [63], ya que la cinética del mecanismo de oxidación depende de muchos factores, como la temperatura, la presión parcial de oxígeno, el tiempo de recocido, el espesor de la película delgada, etc. y no puede describirse únicamente mediante las técnicas utilizadas aquí.

En la presente investigación, el recocido se realizó en aire y, por ende, la presión de oxígeno podría considerarse constante (presión atmosférica). Sin embargo, la transformación de fase obtenida sigue los diagramas de fase térmicos típicos [45], [46].

Además, de manera similar a la oxidación de los metales comunes, el mecanismo de oxidación del cobre debe ocurrir por transferencia de electrones desde la superficie para encontrar las moléculas de oxígeno presentes en el aire circundante.

Debe considerarse que la oxidación comienza inmediatamente después del depósito por pulverización catódica por corriente directa, como un proceso lento y natural, debido a la exposición del cobre al aire.

Como en la mayoría de los metales, los átomos de oxígeno circundantes se adsorben químicamente para formar una capa de óxido invisible en la superficie del cobre [64]. Adicionalmente, aparece nucleación de óxido en la superficie que comienza a expandirse lateralmente la reacción. Los sitios de nucleación podrían originarse a partir de defectos estructurales como límites de grano, dislocaciones, impurezas o partículas. Estas islas crecen rápidamente para formar una película de óxido cuproso que protege la superficie de Cu del oxígeno. El recocido acelera el crecimiento de esta película protectora. La reacción de oxidación se controla térmicamente con la ecuación **[III. 3. 3]**.

Los iones de Cu tienen más movilidad en el óxido que los iones de oxígeno, por lo que se difunden hacia afuera y ionizan los átomos de oxígeno de la interfase, con lo que estos se incorporan a la red de óxido. Por consiguiente, al formarse nuevas capas de óxido en la interfase óxido/oxígeno aumentará el espesor de Cu_2O y la distancia a la que los iones deben difundirse. Así que se espera que la tasa de oxidación disminuya.

Los recocidos prolongados a bajas temperaturas promueven que los átomos de cobre se unan con átomos de oxígeno para formar Cu_2O como primera fase de óxido. Esta oxidación está mediada por la ecuación [63]:



Después, comienza a transformarse Cu_2O en CuO . Esta transición de fase se rige por la siguiente ecuación [69]:



Los óxidos cuproso y cúprico se emplean ampliamente en la fabricación de celdas solares [37], [47], [48], transistores de película delgada [41], [65], electrodos para baterías de iones de litio [65], [66], fotocatalisis [57], [67], sensores de glucosa [68], [69] y sensores de gas [70], [71].

Se han utilizado varias técnicas para producir películas delgadas de CuO y Cu_2O , dentro de las que se encuentran: síntesis hidrotermal [72]–[74], sol-gel [75], precipitación [76], oxidación térmica de una película de Cu [41], [44], oxidación de Cu bajo irradiación de microondas [62], PLD [77], depósito electroquímico [28] y depósito por pulverización catódica por corriente directa [78], [79].

La elección de la técnica de síntesis depende básicamente de los siguientes factores:

- a. El tipo de sustrato en el que se quiere depositar.
- b. El espesor que se desea para la película delgada.
- c. El tipo de estructura atómica que se espera obtener en la película.
- d. El tipo de aplicación que se dará a la película.

Las técnicas de depósito se pueden clasificar en métodos físicos y químicos como se muestra en la **Figura III.1**.

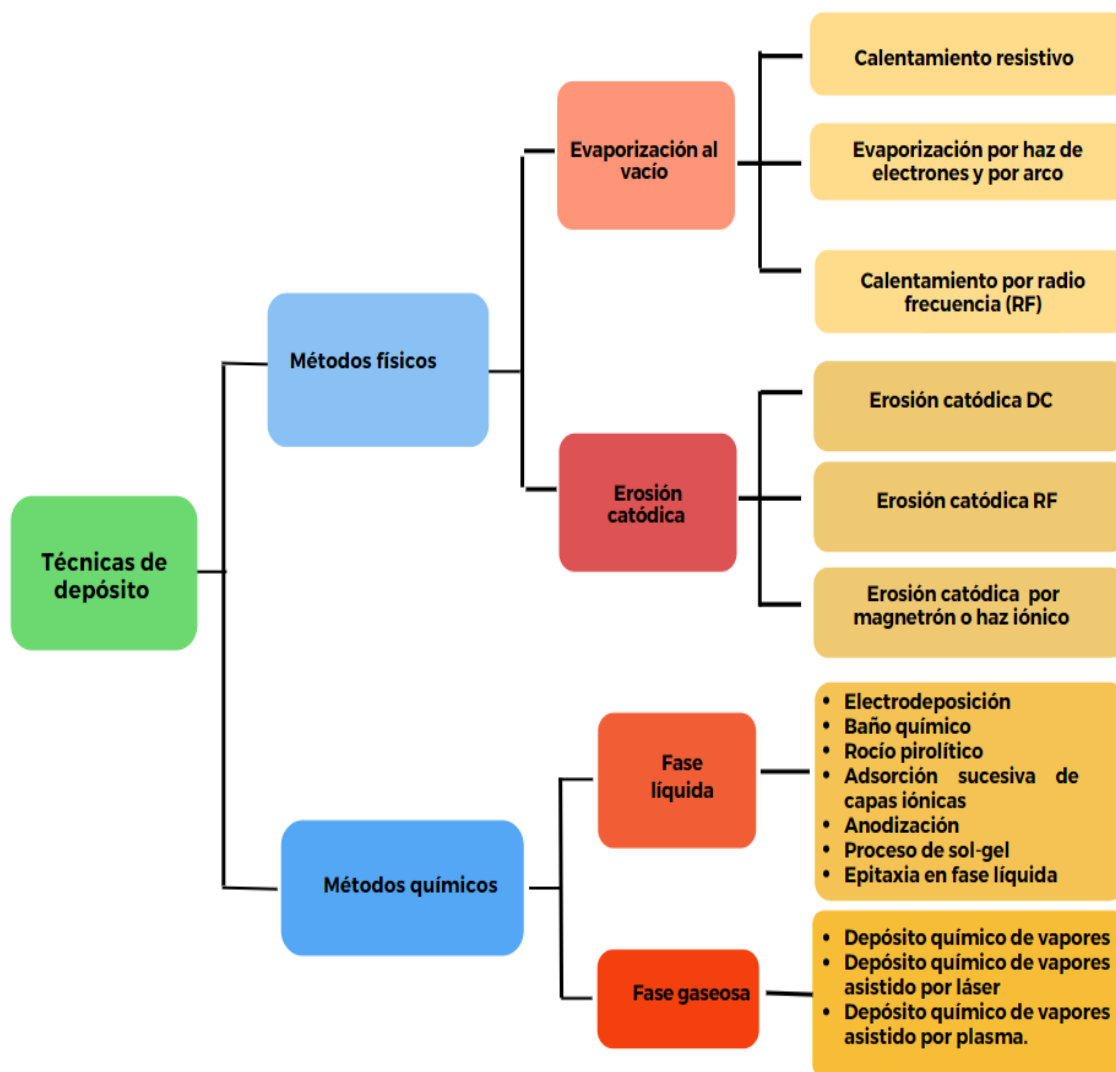


Figura III.1. Diagrama de las técnicas de síntesis de películas delgadas agrupadas en métodos físicos y químicos.

Esta investigación se centra en el estudio de la técnica de pulverización catódica por corriente directa (DC), por lo que, la siguiente sección se dedica a explicar esta técnica de depósito.

III.4. Sistema de pulverización catódica

El proceso de pulverización catódica consiste en la erosión de un blanco por impactos de iones. El material erosionado en forma de vapor se acumula sobre la superficie del sustrato, formando capas por el mecanismo de adsorción [80]. La pulverización catódica es un proceso físico causado principalmente por el intercambio de momento lineal entre los iones y los átomos del material al colisionar.

El gas noble más utilizado es argón (Ar); sin embargo, se puede usar helio (He), neón (Ne), kriptón (Kr) y xenón (Xe). Cuando la masa atómica del gas inerte es similar a la del blanco, se observa una mejora en la eficiencia del proceso de pulverización catódica [81].

Los electrones se aceleran en presencia del campo eléctrico (\vec{E}) y se mantienen las colisiones entre ion-electrón. No obstante, en ausencia de \vec{E} ocurre el proceso de recombinación, en el que, al cabo de un tiempo, todos los iones se recombinarán entre sí o con las paredes de la cámara de reacción y se neutralizarán. La probabilidad de colisión en la fase gaseosa depende del camino libre medio en un plasma de descarga luminosa. Este parámetro es fundamental, ya que los átomos eyectados del sólido recorrerán un medio gaseoso de alta densidad de partículas antes de interactuar con el sustrato [82]. La forma más sencilla de generar un plasma es con una descarga de diodo de DC como se muestra en el esquema de la **Figura III.2**.

Se necesitan dos electrodos colocados en una cámara de reacción de alto vacío y una fuente de alimentación de voltaje, para la descarga gaseosa por corriente directa.

El material blanco es el cátodo de un circuito eléctrico al que se le aplica un voltaje negativo y el sustrato es colocado en un ánodo aterrizado eléctricamente.

Asimismo, siempre está presente un campo eléctrico en la cámara de reacción para acelerar los electrones del cátodo al ánodo, en donde, si las condiciones de densidad de gas inerte son apropiadas, el electrón tendrá suficiente energía para ionizar los átomos del gas en la cámara de vacío, generando colisiones que producen un ion y un electrón secundario [79].

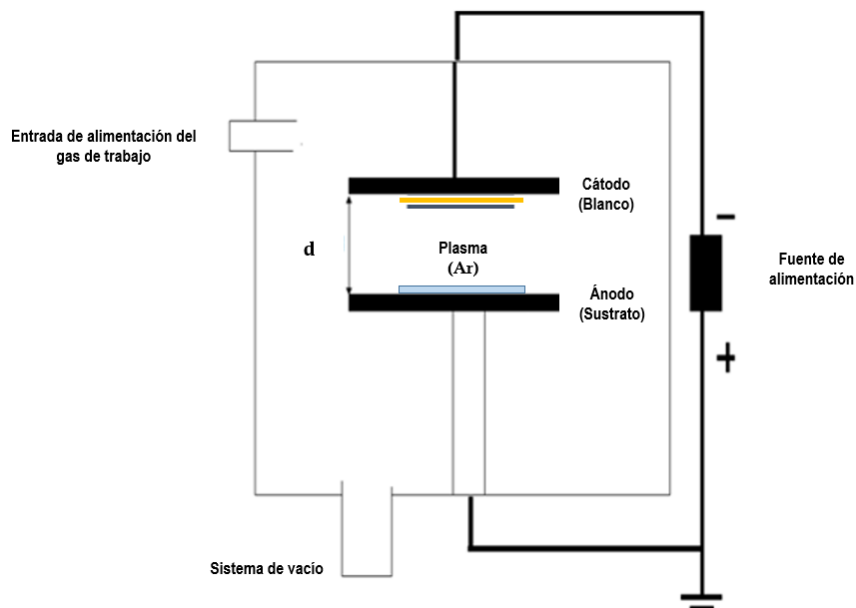
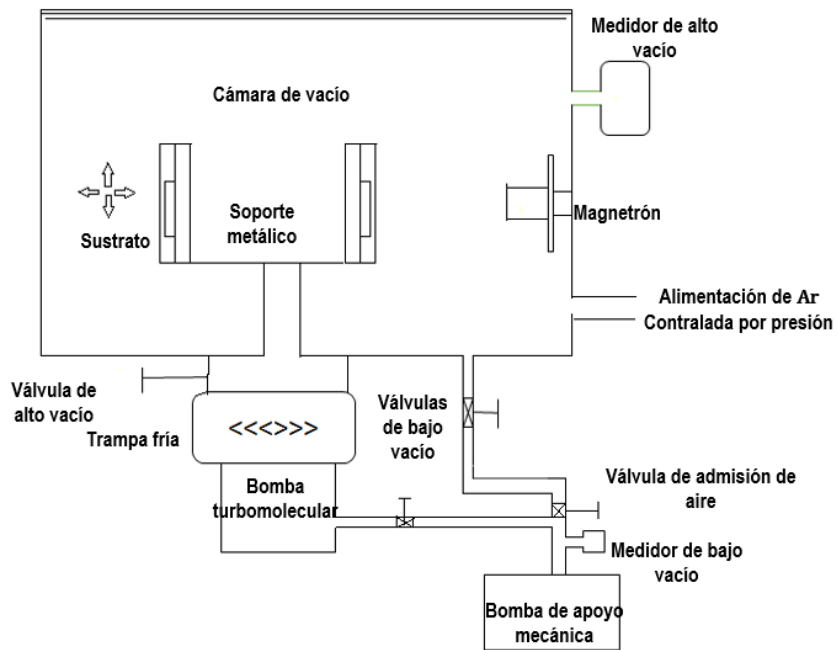


Figura III.2. Diagrama del arreglo simple de un sistema de pulverización catódica DC para producir crecimientos de películas delgadas. El proceso de pulverización ocurre en una cámara de reacción de vacío.

La emisión de electrones secundarios es la responsable de mantener la descarga luminiscente. Cuando el número de electrones creados es suficiente para producir un número de iones de igual cantidad, el plasma alcanza cierto equilibrio y se genera una iluminación en el gas. Los átomos que son arrancados del blanco viajan en distintas direcciones y algunos de ellos se depositan en el sustrato, formando la película delgada.

Es preciso mencionar las ventajas que presenta el crecimiento de películas delgadas utilizando este método. Una de ellas es la buena adherencia entre el sustrato y la película debido a la alta energía cinética con la que llegan los átomos a la superficie del sustrato [80]. Además, se obtiene una buena uniformidad de las películas, posibilidad de erosionar materiales con alto punto de fusión y un excelente control de la composición química bajo las condiciones correctas. De manera general, las películas delgadas depositadas tienen la misma composición que el blanco con una alta reproducibilidad, puesto que el método permite fácilmente controlar y repetir con precisión el crecimiento de estas.

En cuanto a las limitaciones de la técnica de Sputtering, para ciertas aplicaciones el proceso de crecimiento es demasiado lento. También existen materiales que son incompatibles con procesos que requieran vacío, ya sea por sus propiedades inherentes o por los productos que generan en los procesos de bombardeo de alto y bajo vacío; entre ellos están los sólidos orgánicos, los cuales se degradan completamente. Asimismo, la presencia de bombas de vacío presenta problemas con blancos que tienen componentes volátiles, dando como resultado películas deficientes [80] - [82].

III.5. Caracterización nanoestructural

En esta sección se presentan los fundamentos básicos de los Microscopios Electrónicos de Transmisión, Barrido y Fuerza Atómica. Además, se hace una pequeña descripción de la técnica de Perfilometría.

III.5.1. Microscopía de transmisión

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) consiste fundamentalmente de una lente electrostática llamada cañón de electrones y lentes electromagnéticas (lentes condensadores, lentes objetivas, lentes intermedias y lente proyectora) [83]. Las muestras que pueden ser observadas en TEM deben ser lo suficientemente delgadas en la dirección del movimiento del haz electrónico para ser transparentes a los electrones con un espesor del orden de 50 a 100 nm [84].

Los electrones transmitidos son aquéllos que atraviesan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente. Los electrones difractados son aquéllos que pasan la muestra y son desviados de su dirección de incidencia.

Los electrones transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en TEM, portando información sobre las características estructurales de la muestra.

El TEM cuenta con tres aperturas que realizan diferentes funciones. La condensadora permite obtener un haz electrónico más homogéneo, reduciendo en gran medida la aberración cromática. La apertura colocada después de la lente objetiva se utiliza para permitir el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados, y el haz transmitido.

Si la imagen se produce dejando pasar sólo el haz transmitido, se observa una imagen de campo claro, en donde su contraste es producido por la diferencia de intensidades, ya que se han excluido los haces difractados: las regiones en las cuales se producen los haces difractados se observarán oscuras en una imagen de campo claro.

En cambio, si la imagen se forma por el paso de uno de los haces difractados, se producirá una imagen de campo oscuro. En estas imágenes únicamente la región de donde proviene el haz difractado seleccionado se mostrará brillante y el resto de la imagen será oscura.

Por último, se pueden obtener imágenes de alta resolución, en donde la apertura objetiva debe permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido, es decir, la imagen es formada por la interferencia de un número grande de haces difractados [83] - [85].

III.5.2. Microscopía electrónica de barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) es un instrumento diseñado para analizar, en alta resolución, la superficie de los sólidos y estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra. La resolución de este equipo dependerá directamente del tamaño del haz de electrones que se emplee para barrer, el tipo de filamento del microscopio y el voltaje de aceleración [83].

El SEM está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía, generando una imagen punto a punto de la muestra. Este proceso consiste en colocar una superficie que será bombardeada con electrones. Los electrones emitidos en un punto se recolectan por medio de detectores y son utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos. De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre cantidad de electrones detectados y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo.

Si se repite varias veces la operación y se comienza a barrer la muestra, la imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de muestra. Al usar una cámara CCD, se produce una imagen en la pantalla, la cual es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan varios tipos de señales; sin embargo, las señales recibidas en el detector colocado por encima de la superficie que golpea el haz electrónico no son confinadas a la superficie de la muestra, sino a un volumen dentro de ésta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material, antes de perder completamente su energía. Los electrones retrodispersados, provienen de una región que se encuentra en promedio a 500 nm por debajo de la superficie. Por otro lado, los electrones secundarios sólo logran penetrar de 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra, permitiéndonos crear imágenes con buena resolución para el estudio de la superficie [83].

Los electrones retrodispersados y secundarios dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo obtener una imagen topográfica. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra; lo que permite su análisis químico.

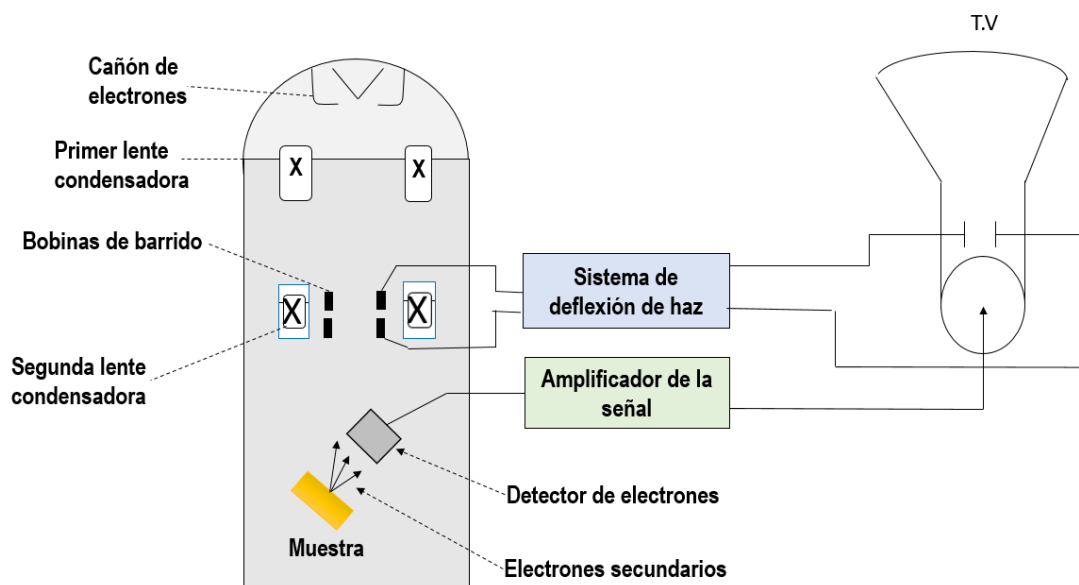


Figura III.3. Modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido.

III.5.3. Microscopía de fuerza atómica

Esta técnica es ampliamente utilizada en el análisis de nanomateriales, ya que, a diferencia de un microscopio electrónico, no requiere trabajar en condiciones de vacío, la muestra no exige una preparación sofisticada y tampoco es necesario que sea conductora.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permite estudiar la morfología y la textura de diversas superficies. Una de sus grandes ventajas es que debido a que no existe el uso de lentes, los efectos de difracción e interferencia no influyen en la resolución del aparato [86].

El principio está basado en la interacción local entre una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible y la superficie de una muestra, manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción. El movimiento de barrido lo realiza un escáner piezo-eléctrico y la interacción punta-muestra se monitoriza reflejando un láser en la parte trasera de la palanca, que se recoge en un detector fotodiodo, proporcionando imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real (Figura III.4).

El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación:

- El AFM de contacto nos permite medir la topografía en donde la punta barre la superficie de la muestra, aplicando una fuerza constante y sin levantar la punta de la superficie [84].
- El AFM de modo no-contacto mide las fuerzas atractivas que existen entre la fina punta que se encuentra en el cantiléver y la muestra; el aparato escanea y arrastra la punta sobre una superficie determinada de la muestra, lo que provoca que la punta en el cantiléver se flexione. Con ayuda de un sistema láser se miden las flexiones mediante las cuales se genera una imagen topográfica de la superficie [84].

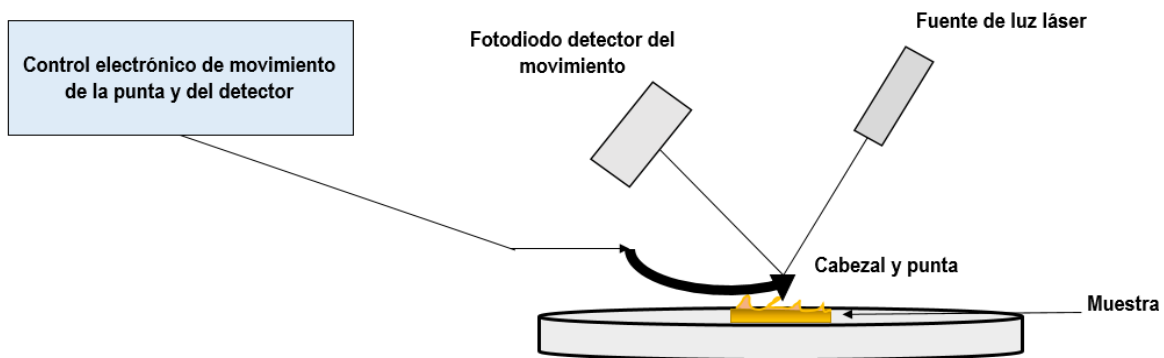


Figura III.4. Esquema de operación del AFM.

III.5.4. Perfilometría

La perfilometría es una técnica de caracterización que se utiliza para medir el espesor en películas delgadas; el rango de espesores medibles varía desde 1 nm hasta el orden de los micrómetros [87].

El perfilómetro trabaja con una punta móvil que se pone en contacto con la superficie de la muestra, aplicando una fuerza constante, la cual genera el menor daño posible a la muestra de estudio. La punta tiene movimientos verticales de detección y de barrido paralelo a la muestra. Esta punta está conectada a un sistema electrónico que mide los desplazamientos verticales a lo largo de la trayectoria de barrido, logrando determinar la rugosidad de la superficie y los cambios de espesor de la muestra. Para medir el espesor de una película delgada con ayuda del perfilómetro es necesario que la muestra tenga una zona del sustrato que no contenga el depósito para que la punta pueda medir el cambio cuando se haga el barrido y así se pueda conocer el espesor del depósito, como se puede observar en la **Figura III.5**.

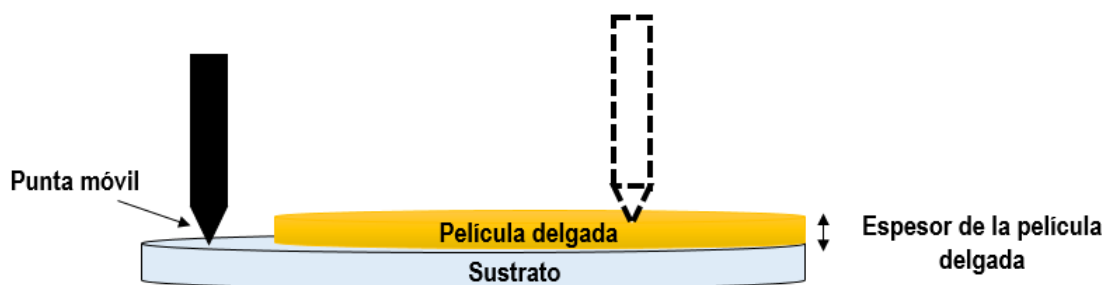


Figura III.5. Modo de operación de un perfilómetro para conocer el espesor de la película delgada.

III.6. Caracterización óptica

Las técnicas de caracterización óptica generalmente no son destructivas y requieren muy poca preparación en las muestras. En esta investigación se utiliza la espectroscopía UV-VIS-NIR, por lo cual la siguiente sección se dedica a explicar esta técnica.

III.6.1. Espectroscopía UV-VIS-NIR

Uno de los métodos más elementales para estudiar las propiedades de los materiales a través de su interacción con la luz, es medir cuánta luz se refleja, transmite y/o absorbe.

Un material absorbe la luz cuando fotones incidentes crean movimientos atómicos o de carga. Si se mide esa absorción como una función de la energía de los fotones, se puede obtener una idea de su estructura electrónica y atómica [88]. No obstante, la absorbancia cambia si se modifica la morfología del material que se quiere analizar.

Para medir la transmitancia se usa un espectrofotómetro, el cual, es un espectrómetro equipado con rejillas de salida y transductores fotoeléctricos que facilitan la determinación de la relación entre la potencia radiante de dos haces en función de la longitud de onda. Un espectrómetro es un instrumento que proporciona información relacionada con la intensidad de radiación en función de la longitud de onda, comúnmente se les llama policromadores [69], [89].

En la **Figura III.6** se observa un esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro de doble haz. La fuente de radiación es la encargada de hacer incidir luz sobre la muestra; generalmente consiste en lámparas de tungsteno, xenón y deuterio. Asimismo, el monocromador nos permite seleccionar cualquier longitud de onda de la luz incidente y el sistema de fotodetección se encarga de recoger y detectar la señal luminosa que atraviesa a la muestra, el cual envía las señales a una computadora [12].

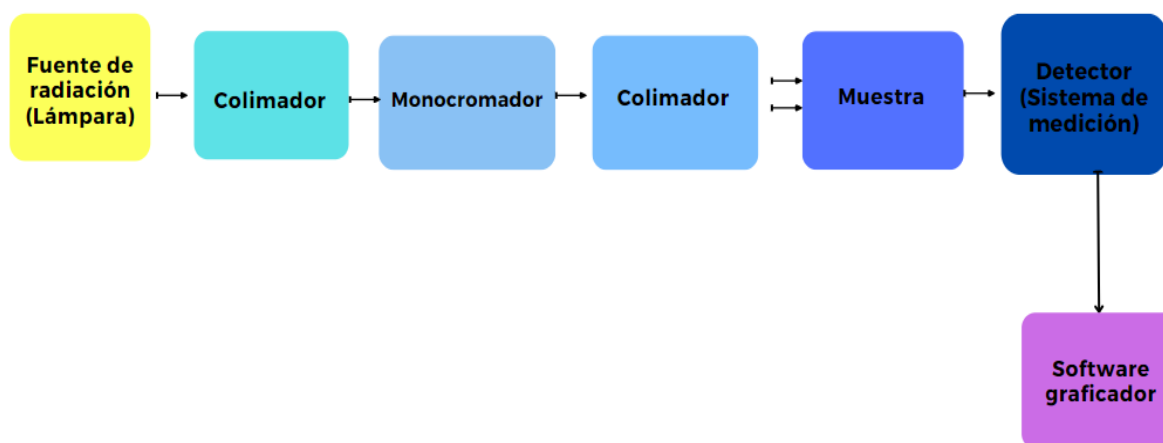


Figura III.6. Esquema de operación de un espectrofotómetro de doble haz.

III.7. Caracterización eléctrica

En esta sección se da una breve descripción de la técnica de efecto Hall y el método de Van der Pauw que se utiliza en este trabajo, con el fin de evaluar la capacidad de reproducibilidad que los contactos conductores transparentes poseen.

III.7.1. Efecto Hall y Método de Van der Pauw

El efecto Hall es la técnica más empleada para medir las propiedades de transporte y evaluar la calidad de películas epitaxiales. Para materiales semiconductores, proporciona la concentración de portadores de carga, su tipo y movilidad. Más específicamente, provee información de las impurezas, imperfecciones y uniformidad.

Es necesario satisfacer las condiciones siguientes ^[89] para llevar a cabo el método de medición del coeficiente Hall:

- La muestra debe tener espesor uniforme.
- La muestra no debe tener huecos.
- Los contactos deben ser suficientemente pequeños.
- Los contactos deben encontrarse en la periferia de la muestra.

El efecto Hall está basado en la perturbación del movimiento de portadores de carga en una muestra en la que las cargas eléctricas deben someterse a la acción simultánea de un campo magnético externo y un campo eléctrico, de tal manera que experimenten una fuerza de Lorentz ^[89].

III.8. Modelo Zanatta

Este modelo permite la determinación de la energía de inicio de la absorción ajustando el coeficiente de absorción (α) a una función sigmoidea de Boltzmann. En su trabajo ^[90], Zanatta realizó una profunda discusión sobre las bases teóricas de su modelo y la confiabilidad de sus resultados.

Zanatta demostró que su propuesta es válida para determinar el inicio de absorción de cualquier semiconductor del que se conoce su coeficiente de absorción (α) en función de la energía del fotón ($h\nu$), independientemente de la naturaleza de la banda de transición directa o indirecta.

La banda prohibida se denomina directa si el momento cristalino de los electrones y los huecos es el mismo tanto en la banda de conducción como en la de valencia. Además, un electrón puede emitir directamente un fotón. Sin embargo, en un espacio indirecto, no se puede emitir un fotón porque el electrón debe pasar por un estado intermedio y transferir el momento a la red cristalina.

La determinación del inicio de la absorción mediante el modelo de Zanatta se puede resumir en un procedimiento de tres pasos:

1. Obtener un diagrama de dispersión del coeficiente de absorción del semiconductor (α) frente a la energía del fotón ($h\nu$).
2. Realizar un ajuste de la curva del coeficiente de absorción según la función sigmoide-Boltzmann expresada en la ecuación **III.8.1**.

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)} \quad \text{[III. 8. 1]}$$

3. Identificar los valores x_0 y dx de los resultados del ajuste de Boltzmann, en la ecuación **III.8.2**.

$$E_{\text{Inicio}}^{\text{Absorción}} = x_0 - (4.3 \times dx) \quad \text{[III. 8. 2]}$$

Donde:

- A_1 y A_2 son, respectivamente, los valores mínimos y máximos del coeficiente de absorción del semiconductor estudiado.

- x_0 es el valor numérico de la coordenada x (energía del fotón) correspondiente al punto en el que el coeficiente de absorción está a medio camino entre α mínimo (A_1) y α máximo (A_2).
- dx es la pendiente de la región central de la curva sigmoidea [90].

Los cuatro valores se pueden obtener directamente de los resultados de ajuste proporcionados por un software de análisis de datos como OriginPro [91]o Mathematica [92].

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.1. Preparación de los sustratos

Se utilizó sílice fundida y vidrio con dimensiones de 10 mm de largo y 10 mm de ancho. Se emplearon sustratos de sílice fundida para la espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR) y para las mediciones del efecto Hall. Adicionalmente, se usaron sustratos de vidrio para la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica. Se colocó una rejilla de níquel de 3 mm de diámetro recubierta con nitrocelulosa sobre algunos sustratos de sílice para la caracterización nanoestructural por TEM ^[93].

El proceso de limpieza de los sustratos de sílice fundida y vidrio consistió en baños ultrasónicos, cada uno de 5 minutos a temperatura ambiente, en el siguiente orden: (i) tricloroetileno (C_2HCl_3) para remover la grasa del sustrato; (ii) metanol (CH_4O) para eliminar residuos de tricloroetileno; (iii) acetona (C_3H_6O) para erradicar partículas orgánicas, y (iv) CH_4O nuevamente, para eliminar los residuos de acetona. Por último, se secan los sustratos mediante chorros de alta presión de gas de nitrógeno (N_2).

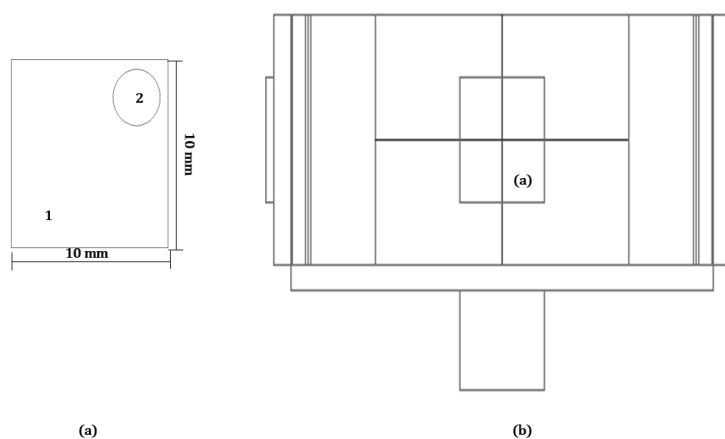


Figura IV.1. Configuración completa del sustrato de sílice fundida. En (a) se observa el sustrato de sílice fundida (1) con una rejilla de níquel (2) anexada con adhesivo de polipropileno, colocada en el extremo superior derecho del sustrato (1). En (b) se observa el montaje de (a) sobre el portasustratos metálico.

Más tarde, a los arreglos de la configuración completa de los sustratos sobre el portasustratos (Figura IV.1) se fijaron, cada uno por separado, a una cámara de reacción de vacío para comenzar el proceso de pulverización catódica.

IV.2. Proceso de pulverización catódica

Se utilizó un sistema de pulverización catódica con arreglo magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa diseñado y ensamblado en el IFUNAM [94].

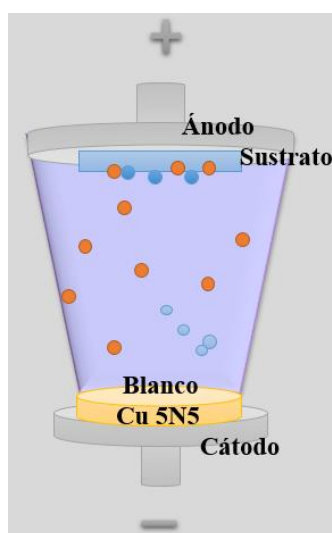


Figura IV.2. Sistema de pulverización catódica por corriente directa.

Primero se limpió la cámara de vacío y la línea de evacuación para el funcionamiento del sistema. Enseguida, se colocó el soporte metálico que llevaba adherida la configuración completa del sustrato (Figura IV.1) a una distancia del magnetrón de 5 pulgadas y se cerró la cámara de vacío. Se empleó un objetivo de Cu con una pureza del 99.9995 % y gas argón de alta pureza como gas de trabajo [95].

Se comenzó la evacuación utilizando la bomba mecánica hasta alcanzar una presión del orden de 10^{-3} Torr. Al llegar a 10^{-3} Torr, se puso en funcionamiento la bomba de alto vacío turbomolecular hasta alcanzar una presión del orden de 10^{-6} Torr. La presión de la cámara de reacción se midió con sensores tipo termopar para el intervalo de presión atmosférica a 10^{-3} Torr y para el intervalo de alto vacío se usó un sensor de cátodo frío tipo Pening; los dos sensores se encuentran instalados en la cámara de reacción.

Posteriormente, se introdujo gas argón hasta llegar a una presión de 1 a 3×10^{-3} Torr. Después, se aplicó una potencia en la fuente de poder de corriente directa, dando inicio con la ionización del argón, generando una descarga gaseosa autosostenida en el momento en que se alcanzó la potencia seleccionada, en donde, el plasma confinado a la región cercana al blanco dio origen a la erosión del cobre. Cuando se empezó el proceso de Sputtering, se tomó un tiempo de 3 a 5 minutos para retirar la capa de oxidación superficial del objetivo. Posteriormente, se abrió el obturador y se tomó el tiempo de depósito.

Terminando el proceso de depósito, se apagó la fuente de poder de corriente directa y se cerró la válvula del gas de trabajo. La **Tabla 1** indica los parámetros de depósito para las películas delgadas de cobre crecidas sobre sustratos de vidrio, sílice fundida y la rejilla de 3 mm.

Es importante mencionar que las películas delgadas con los PD de la **Tabla 1**, se repitieron más de 100 veces para evaluar su reproducibilidad.

Tabla 1. Parámetros de depósito para el proceso de pulverización catódica de películas delgadas de cobre ultrapuro. La posición del sustrato respecto al magnetrón está reportada en otra sección [95].

Parámetros de depósito	Valores utilizados
Tiempo	1,2,3,4,5 y 6 s
Presión base	7×10^{-6} Torr
Presión de reacción	1.8×10^{-3} Torr
Potencial	60 W

Las películas delgadas de cobre ultrapuro se retiraron de la cámara de reacción y se trataron térmicamente en una atmósfera de aire.

IV.3. Tratamientos térmicos

Se usaron tratamientos térmicos como métodos de oxidación para cambiar la transmitancia y la resistencia de capa de las películas delgadas de cobre ultrapuro [30], [41], [43], [98], [108].

La **Figura IV.3.a** muestra la curva de tratamiento térmico a corto plazo. Las líneas punteadas verticales indican el inicio y el final del recocido realizado a una temperatura estable de 150 °C (indicado por la línea punteada horizontal). Mientras tanto, la línea verde de la **Figura IV.3b** ilustra el gráfico de recocido a largo plazo.

Para el tratamiento de larga duración, se comenzó a calentar la película delgada de cobre ultrapuro por 6 horas hasta llegar a 32 °C; posteriormente, la temperatura se mantuvo relativamente constante durante un intervalo de 154 horas; luego descendió a 26 °C en un lapso de tres horas y se mantuvo en este valor por 194 horas más; finalmente, la temperatura descendió a 20 °C después de un total de 360 horas. Las muestras tratadas se colocaron en el horno a temperatura ambiente y permanecieron allí durante la subida y bajada de temperatura. Los tratamientos se llevaron a cabo en una atmósfera de aire, utilizando un horno de resistencia.

En la **Figura IV.3b**, es posible identificar una región roja que va de 30 a 50 °C. Asimismo, se identifica una región cian, que va desde temperatura ambiente ± 5 °C hasta 30 °C. Para la región cian, se ha definido 20 °C como temperatura ambiente. La suma de 5 °C a la temperatura ambiente tiene como objetivo evitar posibles fluctuaciones de temperatura debidas a cambios ambientales. Adicionalmente, en la **Figura IV.3b** se observan dos líneas de puntos verticales a las 150 y 200 horas. Las divisiones descritas anteriormente de la **Figura IV.3b** están relacionadas con aquéllos tratamientos térmicos que producen TCO de óxido cuproso puro.

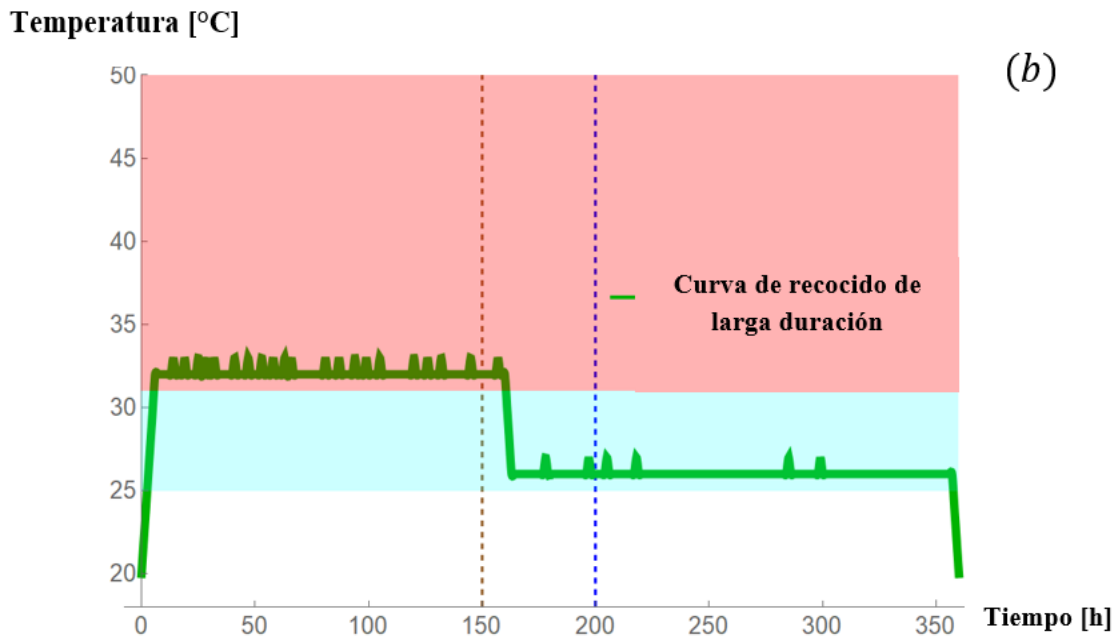
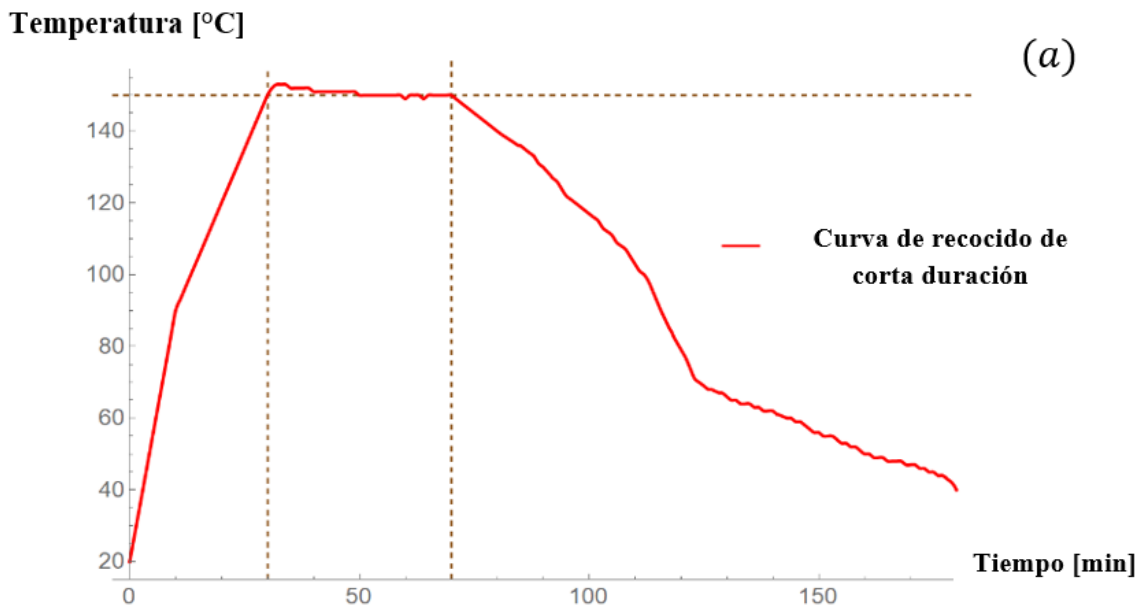


Figura IV.3. Curva de tratamiento térmico aplicado a las películas de cobre ultrapuro crecidas por el método de pulverización catódica por corriente directa. (a) El recocido de corta duración se lleva a cabo desde el minuto 30 hasta el minuto 70 a una temperatura estable de 150 °C. (b) El recocido de larga duración consta de dos pasos, uno a 32 °C durante 154 horas y el segundo a 26 °C durante 194 horas.

Empíricamente, a través de varios depósitos (más de 100 repeticiones), se ha identificado que cualquier tratamiento térmico que siga el patrón de la curva verde en la figura 3b da lugar a TCO de óxido cuproso puro. Por ejemplo, un recocido que inicialmente va a 45 °C y permanece a esa temperatura durante 180 horas y luego baja su temperatura a 29 °C y permanece allí durante 170 horas más, dará como resultado un TCO de óxido cuproso puro. No obstante, el TCO producido por dicho recocido tendrá características eléctricas y ópticas ligeramente diferentes a las conseguidas por el recocido de curva verde, que es el que se eligió presentar en esta investigación.

IV.4. Caracterización óptica

IV.4.1. Mediciones de transmitancia

Las mediciones de transmitancia se realizaron con incidencia normal en un espectrofotómetro Agilent Cary 5,000 UV-Vis-NIR ^[99], equipado con una lámpara de arco de deuterio dedicada a la sección UV. Todos los espectros informados tienen una resolución de 1 nm, y el rango espectral estudiado va de 175 nm a 1,200 nm. Se ocupó una velocidad de barrido UV-Vis de $150 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$. El instrumento hace un cambio de lámpara y un cambio de detector a 350 nm y 800 nm, respectivamente.

Se utilizó el software Varían Cary WinUV para ejecutar los datos registrados de transmitancia contra longitud de onda. Los datos electrónicos se recuperaron mediante el uso de una unidad flash USB.

Se promediaron las transmitancias obtenidas del espectro UV-Vis con longitudes de onda de 400 a 780 nm para obtener la transmitancia media en el rango visible del espectro electromagnético de las películas delgadas.

IV.5. Caracterización eléctrica

IV.5.1. Mediciones de efecto Hall

Se empleó un sistema de medición de efecto Hall Ecopia (HMS-3,000 Ver 3.51.5) con el método Van der Pauw en el laboratorio de crecimiento de películas delgadas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM para determinar la conductividad, el tipo de portadores de carga y la concentración de huecos. El sistema está equipado con un campo magnético permanente de 0.54 T.

Para hacer las mediciones, es necesario colocar la muestra dentro del equipo, posicionando sus cuatro contactos sobre la periferia de la superficie del depósito de Cu oxidado sobre el sustrato de sílice fundida. Una vez colocado, se introduce al software el espesor de la película delgada previamente obtenido (**Tabla 2**, la cual se encuentra en la siguiente sección), se inicia la medición con una corriente y un campo magnético de 0.54 T.

Enseguida, el software pide que se introduzca el campo magnético generado por el imán “N→S” para proseguir la medición, seguido por el imán “S→N” para luego de ello retirar los imanes para obtener la resistividad a través del método de Van der Pauw.

IV.6. Caracterización superficial y nanoestructural

La caracterización superficial y nanoestructural se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

El análisis SEM se hizo en todos los sustratos y la rejilla de níquel, utilizando un SEM de alta resolución de emisión de campo Schottky JEOL-JSM-7,800F equipado con detector EDS de instrumentos Oxford y software AZtec 2.1. Los voltajes de operación oscilaron entre 1 y 15 kV, y las micrografías SEM fueron procesadas usando el software ImageJ ^[99].

Mientras tanto, las imágenes topográficas fueron obtenidas por AFM empleando un microscopio JEOL JSPM-4,210 en modo contacto con una punta de silicio MikroMasch NSC15 de alta resolución (radio < 10 nm); las imágenes AFM se revisaron en el software WSxM 5.0.

Por último, la caracterización HRTEM se llevó a cabo en las películas crecidas sobre las rejillas de níquel con un microscopio JEOL JEM-2,010F FasTEM operado a 200 kV. Las imágenes HRTEM se registraron con una cámara CCD y se procesaron con el sistema de micrografía digital GATAN versión 3.7.0.

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS

V.1. Mediciones de espesor

Para este proyecto, ha sido crucial conocer con precisión el espesor de película de los depósitos; por consiguiente, se utilizaron dos técnicas combinadas (**Tabla 2**). Primero, se midió la altura de paso de la rejilla de níquel en el sustrato de sílice fundida y se usó un perfilómetro de resolución de 10 nm. Posteriormente, se refinó la medición del espesor empleando imágenes topográficas AFM.

Tabla 2. Espesores de las películas delgadas sobre el sustrato de sílice fundida.

Tiempo de depósito de las muestras [s]	Espesor del AFM [nm]	Espesor promedio del perfilómetro [nm]
1	24± 3	30 ± 5
2	40± 2	39 ± 6
3	42± 2	40 ± 7
4	80± 3	79 ± 7
6	108± 6	105 ± 9

De la tabla anterior, es conveniente identificar que el espesor reportado de la muestra 2 es de 39 nm. Puede parecer anómalo observar un espesor de 39 nm proveniente de un perfilómetro de resolución de 10 nm. Lo anterior se debe a que el espesor reportado es el promedio de diez mediciones. Este mismo procedimiento se sigue para las cuatro muestras restantes.

V.2. Caracterización óptica

La baja resolución espacial del espectrofotómetro permite la detección de un fenómeno colectivo; es decir, el haz del equipo excita millones de cristalitos de óxido de cobre a la vez. Por lo que, midiendo tres puntos diferentes en cada muestra es posible determinar la transmitancia total de las películas delgadas. La reproducibilidad en los espectros demuestra que existe homogeneidad a nivel milimétrico.

La radiación absorbida por cualquier material es proporcional a su espesor para incidencia normal. Cada material tiene un coeficiente de absorción particular (α). En consecuencia, α es una propiedad intrínseca de los materiales. Así que los materiales con mayor coeficiente absorben la radiación electromagnética más fácilmente.

La ley de Beer-Lambert-Bouguer describe matemáticamente el comportamiento anterior ($T = e^{-\alpha t}$). Donde T se refiere a la fracción de luz transmitida; es decir, la luz que logra salir del material por el lado opuesto al que ingresó, α es el coeficiente de absorción del material, y t es el espesor de la película delgada.

El coeficiente de absorción no es constante, sino que su valor cambia en función de la energía de la radiación electromagnética incidente. Además, lo que ocurre en el interior del material una vez absorbida la luz de una determinada longitud de onda depende de las características del propio material [100], [101].

En un espectro de transmitancia de luz típica, se espera que los valores de transmitancia no alcancen los límites; es decir, cero o cien por ciento, tal como se ve en la **Figura V.4**.

La **Figura V.4** muestra los espectros de transmitancia de los depósitos en 2, 3, 4 y 6 segundos oxidados utilizando un recocido de tiempo corto y un recocido de tiempo prolongado. Así, es posible identificar que los depósitos recocidos a corto plazo exhiben mayores transmitancias en la región visible del espectro electromagnético que los depósitos tratados térmicamente a largo plazo.

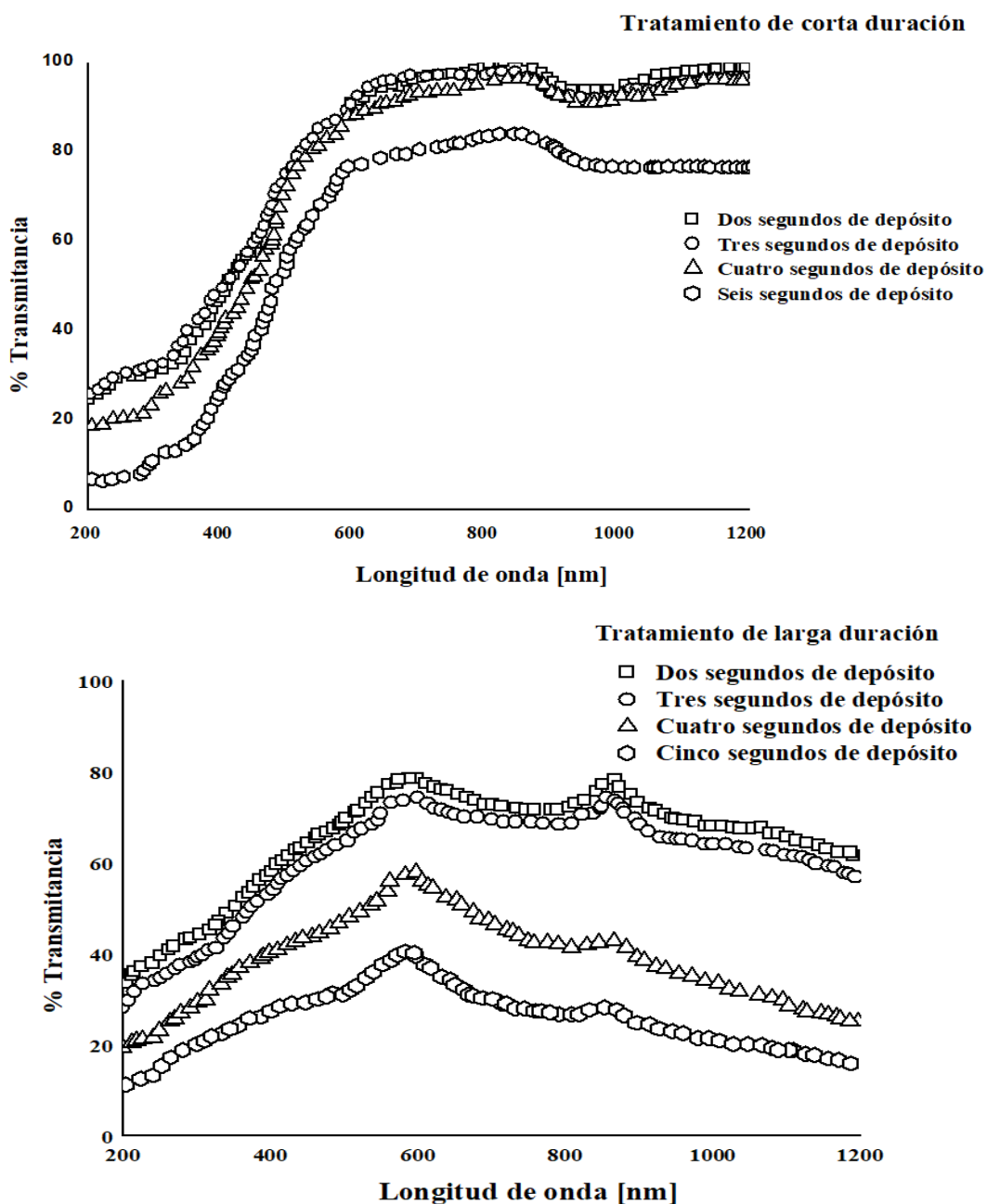


Figura V.4. Espectros de transmitancia de las películas delgadas depositadas sobre sílice fundida usando los parámetros de depósito de la Tabla 1 oxidadas con un recocido de corta duración y de larga duración.

Los depósitos recocidos a largo plazo podrían contener una proporción mínima de cristales de cobre metálico debido a la temperatura baja que se empleó [46], [60], [62]-[69]. Es preciso señalar, que las muestras de 2 y 3 segundos con recocido prolongado logran transmitancias superiores al 70 y 65 % respectivamente. Entretanto, las muestras de tiempo breve evidencian una transmitancia significativamente superior al 80 % desde 600 nm hasta la región del infrarrojo cercano [97], [98].

V.3. Mediciones de efecto Hall y determinación de FOM

Las películas delgadas de cobre ultrapuro se oxidaron al exponer los depósitos a los tratamientos térmicos propuestos; se obtuvieron así TCO de óxido de cobre.

Se utilizó la figura de mérito de alta resolución de Haacke (Φ_{H-HR}) definida por la **expresión [V. 3. 1]** donde T_{avg} y R_s son la transmitancia promedio y la resistencia de capa, respectivamente [29] para identificar la influencia que tiene cada recocido en calidad de TCO.

$$\Phi_{H-HR} = \frac{T_{avg}}{\sqrt[n]{R_s}} \quad [V. 3. 1]$$

Una figura de mérito (FOM) es una herramienta que permite comparar el desempeño o efectividad de procedimientos, sistemas o dispositivos, TCO en éste caso.

El propósito de la ecuación [V. 3. 1] es dar respuestas confiables a las preguntas, ¿cuál contacto conductor transparente es mejor y en qué proporción? Al respecto, el trabajo de Guillén y Herrero observó que 4 es un valor apropiado de la potencia n para hacer comparaciones justas entre TCO de óxidos de cobre.

Se obtuvo T_{avg} directamente de los resultados de la caracterización óptica; específicamente, se tomó el promedio dentro del intervalo de 400 a 700 nm.

Al mismo tiempo, la resistencia de capa (R_s) se puede evaluar mediante la ecuación [V. 3. 2], donde R expresa la resistividad obtenida en las mediciones de efecto Hall, y t es el espesor de la película delgada determinado por perfilometría.

$$R_s = \frac{R}{t} \quad [\text{V. 3. 2}]$$

La **Tabla 3** concentra los resultados de las ecuaciones discutidas previamente para las muestras de tratamiento térmico rápido. Cabe señalar que los TCO de recocido rápido exhibieron altas resistividades. Sin embargo, todos estos TCO resultaron ser semiconductores tipo-p. Como se demuestra en la sección **V.4.2** de la caracterización nanoestructural, los TCO de recocido rápido están compuestos por $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$. La transformación de fase obtenida sigue los diagramas de fase térmicos típicos [46], [61]-[69].

Tabla 3. Mediciones de efecto Hall de muestras de recocido de breve.

Tiempo de depósito	Espesor	Transmitancia promedio	Corriente aplicada en efecto Hall	Resistividad	Resistencia de capa	$\Phi_{\text{H-HR}}$	Conductividad	Tipo de semiconductor
[s]	[nm]	[%]	[nA]	[Ωcm]	$\left[\frac{\Omega}{\square}\right]$	$\left[\frac{\Omega}{\square}\right]^{\frac{1}{4}}$	$\left[\frac{\text{S}}{\text{cm}}\right]$	
2	39	82	1	3.771×10^4	9.60×10^9	0.262	2.625×10^{-5}	P
3	40	82	1	3.881×10^4	9.70×10^9	0.261	2.577×10^{-5}	P
4	79	79	1	8.407×10^4	1.06×10^{10}	0.247	1.189×10^{-5}	P
6	105	65	1	3.739×10^4	3.60×10^9	0.264	2.674×10^{-5}	P

Análogamente, el condensado de los resultados de TCO del recocido de largo duración se reporta en la **Tabla 4**. A partir de esta tabla, es posible identificar que el recocido largo a baja temperatura genera un incremento de tres órdenes de magnitud en las conductividades con disminuciones de transmitancia. Podría existir una proporción mínima de cristales de cobre metálico, la cual, sería responsable de la disminución de la transmitancia en la región de 600 a 1,200 nm de acuerdo con la formación de fases del óxido [46], [61]-[69].

También es importante mencionar que el depósito de 3 segundos presenta un mejor balance entre resistencia de capa y transmitancia, logrando así la mejor figura de mérito de todos los TCO crecidos en este trabajo. Por tanto, la muestra 3 de recocido prolongado se designa como el TCO de óxido de cobre estrella. Finalmente, es esencial resaltar que las muestras de recocido a largo plazo son semiconductores tipo-p.

Tabla 4. Mediciones de efecto Hall de recocido a largo plazo. El depósito de 6 s no se incluye porque su transmitancia es menor al 40 %, descartándolo como un TCO prometedor.

Tiempo de depósito	Espesor	Transmitancia promedio	Corriente Aplicada en efecto Hall	Resistividad	Resistencia de capa	Φ_{H-HR}	Conductividad	Tipo de Semiconductor
[s]	[nm]	[%]	[nA]	[Ωcm]	[$\frac{\Omega}{\square}$]	[$\frac{\Omega}{\square}$] ^{-1/4}	[$\frac{S}{\text{cm}}$]	
2	39	71	1	55.02	1.41x10 ⁷	1.155	1.81x10 ⁻²	P
3	40	67	1	20.56	5.14x10 ⁶	1.402	4.86x10 ⁻²	P
4	79	47	1	37.20	4.71x10 ⁶	1.014	2.68x10 ⁻²	P

Los semiconductores transparentes tienen espacios de banda suficientemente amplios para permitir que la luz visible atraviese el material [26]. Al respecto, el método más extendido para determinar experimentalmente la banda prohibida de absorción óptica (E_{Bg}) es el modelo de Tauc, el cual se expresa en la ecuación **[V.3.3]** [102], donde D es una constante, $E_{fot} = h\nu$, α es el coeficiente de absorción y $n = 4$ para transiciones directas [17], [103].

$$(\alpha E_{fot}) = D(E_{fot} - E_{Bg})^{\frac{n}{2}} \quad \text{[V. 3. 3]}$$

La **Figura V.5** muestra el diagrama de dispersión de Tauc, $(\alpha h\nu)^2$, contra la energía del fotón ($h\nu$) para los depósitos de cobre ultrapuro de 3 segundos sujetos al recocido de tiempo corto (círculos) y recocido de tiempo prolongado (cuadrados). Es posible identificar que el tratamiento a largo plazo produce un TCO cuya energía de banda es de 2.95 eV, 0.2 eV mayor que el producido por el tratamiento a corto plazo de tan solo 2.75 eV.

Se observa que el contacto conductor transparente de tratamiento corto es translúcido con un tono anaranjado, mientras que el TCO de tratamiento largo también es translúcido, pero con un tono verdoso. Del mismo modo, en la **Figura V.5**, es perceptible a simple vista lo reportado en los espectros de transmitancia; es decir, el TCO de tratamiento corto tiene mayor transparencia promedio que el TCO de tratamiento largo.

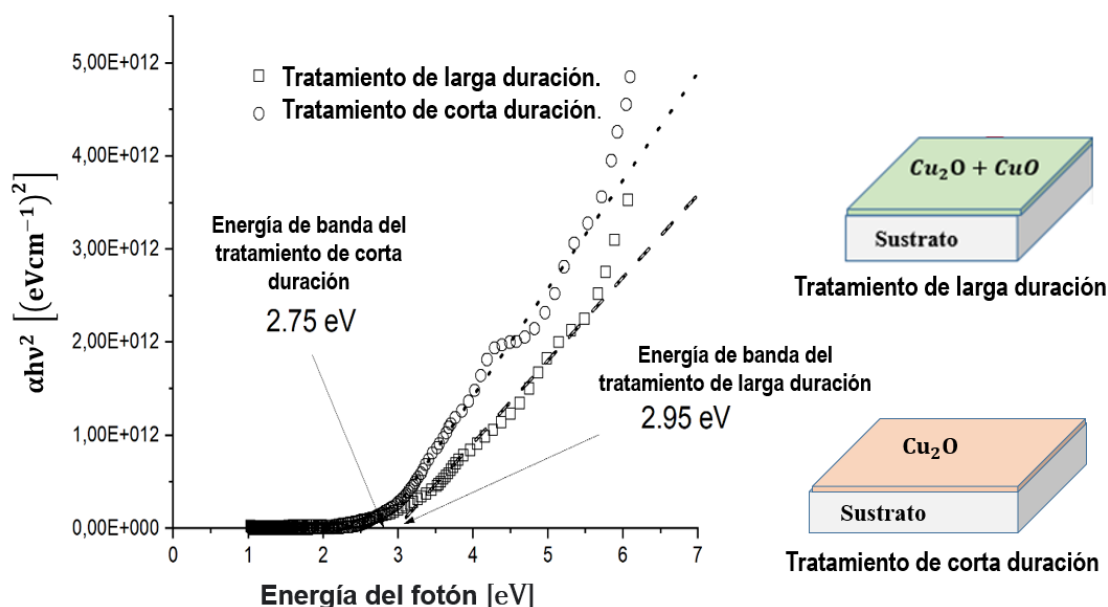


Figura V.5. Diagrama de dispersión de Tauc de transiciones directas para la muestra de 3 segundos sujeta a recocido corto (círculos) y sujeta a recocido largo (cuadrados). El ajuste lineal para la extrapolación se realizó en el intervalo de 2.5 a 5.9 eV para ambas muestras. Los TCO de 40 nm de espesores producidos por recocido corto y recocido largo son translúcidos y muestran una excelente homogeneidad a nivel macroscópico.

La **Figura V.5** parece ser inconsistente porque no parece lógico que, para dos TCO con composiciones similares y espesores prácticamente idénticos, el que tiene la transmitancia promedio más baja resulte ser el que tiene la banda prohibida más alta. Ahora bien, si se calcula el inicio de absorción para las dos muestras de la **Figura V.5**, la aparente inconsistencia desaparece (**Figura V.6**). Para hacer el cálculo mencionado anteriormente, se utilizó el modelo de Zanatta propuesto en 2,019 [90].

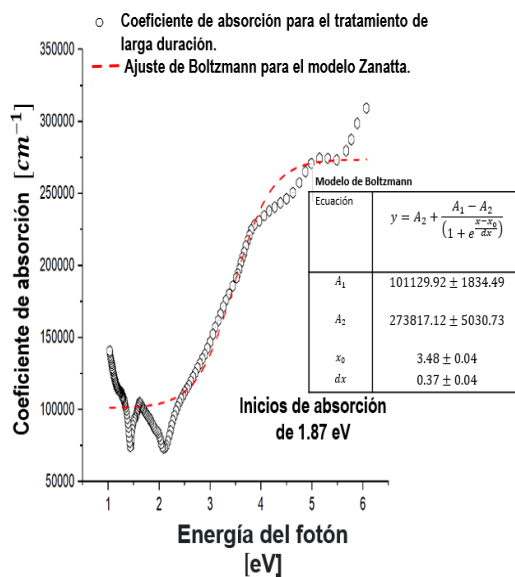
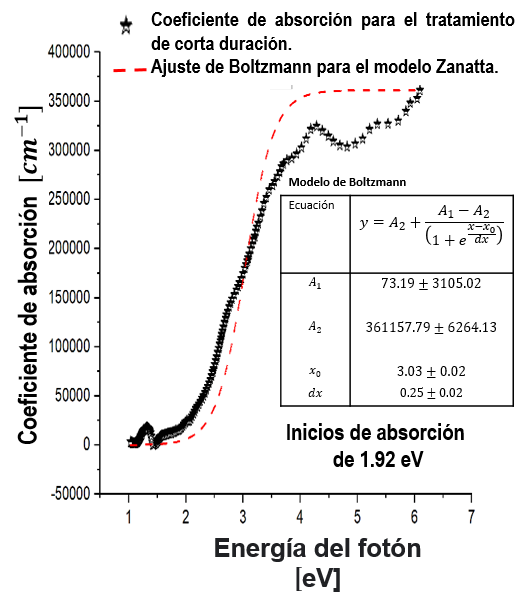


Figura V.6. Diagramas de dispersión del coeficiente de absorción contra la energía del fotón para el depósito de 3 segundos sujeto a un tratamiento de corta duración y un tratamiento de larga duración. Se presenta un ajuste sigmoide-Boltzmann para el coeficiente de absorción de cada muestra mediante una línea discontinua roja. Se determinaron inicios de absorción de 1.92 eV y 1.87 eV para las muestras de recocido corto y recocido largo.

En los diagramas de la **Figura V.6** es posible identificar un coeficiente de determinación ajustado superior a 0.93 para ambas muestras, es decir, un ajuste aceptable. Asimismo, se observa que los valores de x_0 y dx para la muestra de tiempo corto son 3.00 y 0.25, respectivamente; en consecuencia, la energía de inicio de la absorción es de 1.92 eV. Más aún, la muestra de tiempo largo exhibe $x_0= 3.48$ y $dx= 0.37$, con lo cual, se obtiene una absorción de inicio de 1.87 eV.

Con la información anterior de la **Figura V.6**, se afirma que la muestra de tiempo largo tiene una banda prohibida 0.2 eV mayor que la muestra de tratamiento corto. En cambio, la muestra de tiempo prolongado permite transiciones entre bandas de 50 meV antes que la muestra de tratamiento breve.

Incluso si los valores de energía para los inicios de absorción de ambas muestras no fueran del todo precisos, se puede afirmar que el rango de energías permitidas para las transiciones de banda de la muestra de tiempo largo es mayor que el de la muestra de tiempo breve. Siendo este último uno de los posibles motivos de las diferencias observadas en las transmitancias promedio de ambas muestras.

V.4. Caracterización nanoestructural

Como se identificó en las secciones anteriores, la temperatura y el tiempo de recocido tienen una influencia considerable en la conductividad, transmitancia y banda prohibida de los contactos conductores transparentes. Por consiguiente, esta sección intentará aclarar los cambios nanoestructurales promovidos por los recocidos propuestos.

Esta sección se divide en:

- (V.4.1) Caracterización SEM y AFM para identificar las características superficiales de los TCO.
- (V.4.2) Caracterización TEM para determinar las fases cristalinas de óxido de cobre generadas por los tratamientos térmicos.

Es conveniente destacar que las muestras de 6 segundos mostraron valores de transmitancia muy bajos; por esta razón, la caracterización nanoestructural se realizó solo en las muestras de 2, 3 y 4 segundos.

V.4.1. Caracterización SEM y AFM

Las características morfológicas a nivel micro y nanoestructural se estudiaron mediante incrementos periódicos de aumentos en pasos de 5,000x sobre un área específica de cada TCO hasta alcanzar un aumento de 150,000x. En ningún paso intermedio se observaron cambios considerables en la morfología o uniformidad de los crecimientos. Lo anterior se puede corroborar en las **Figuras V.7a, b y c**, que presentan micrografías a 150,000x de las muestras de 2, 3 y 4 segundos sometidas a recocido largo. Así como en las **Figuras V.7a', b' y c'** correspondientes a los depósitos sometidos a recocido corto.

La **Figura V.7** muestra un cambio en la configuración nanoestructural producido por los tratamientos de recocido. El patrón y la forma de las películas delgadas recocidas se modifican debido al aumento de temperatura, como se ve en la comparación entre las dos columnas. Además del cambio en la morfología de los granos, éstos se vuelven más extensos y menos homogéneos. También se observan vacíos o microfisuras, probablemente como resultado de la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre las películas y el sustrato [104].

El aumento de la nucleación y el crecimiento de los granos se pueden atribuir a la difusión atómica. Las películas con ambos tratamientos tienen diferentes cantidades de oxígeno provocadas por el recocido; las muestras con recocido de tiempo corto presentan mayor aglomeración de granos debido a una mayor tasa de oxígeno.

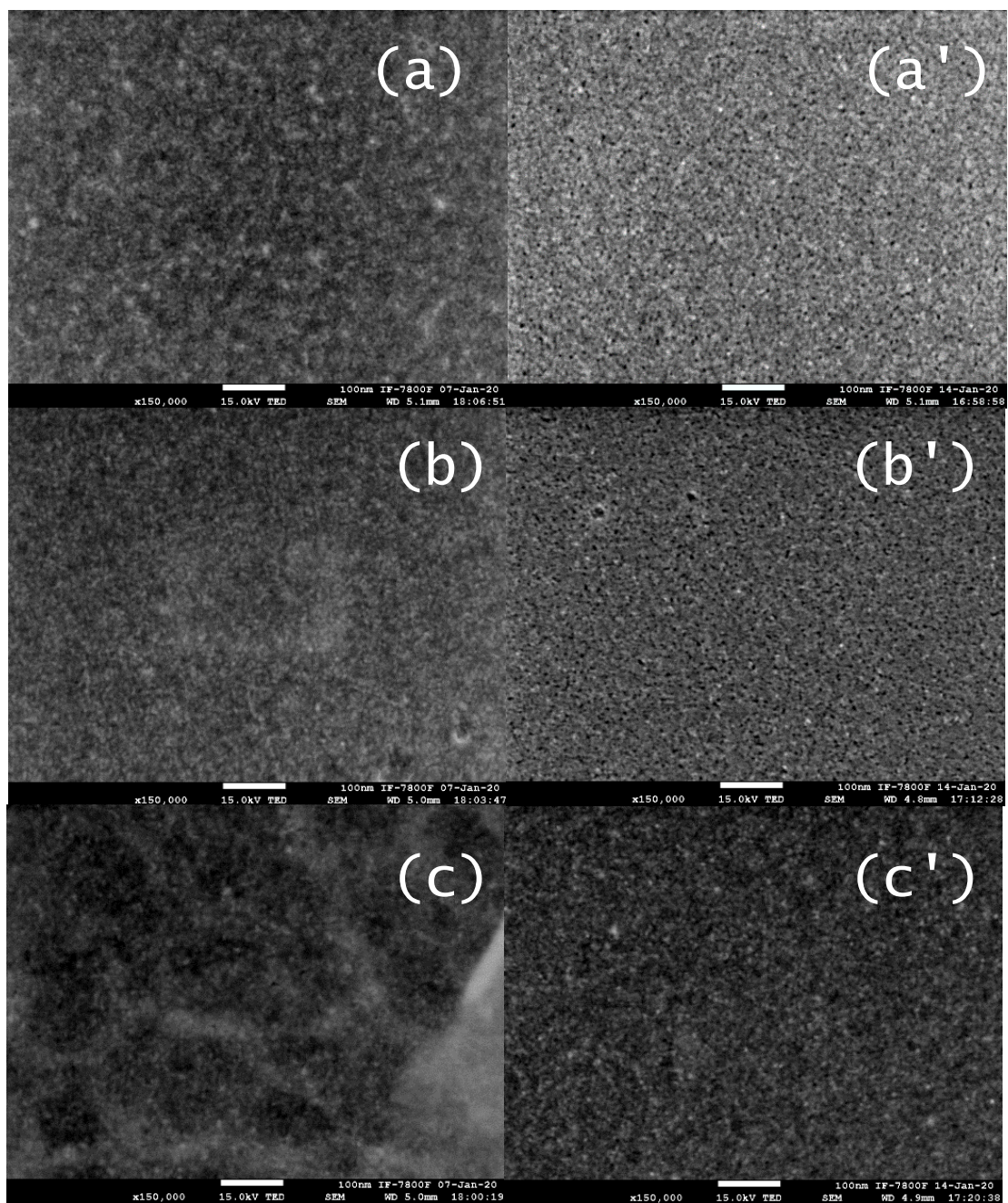


Figura V.7. Micrografías SEM de los TCO de cobre crecidas en una rejilla de níquel recubierta de nitrocelulosa. En todas las imágenes, el aumento es de 150,000x y una escala de 100 nm. Las imágenes corresponden a películas delgadas de 2 (a), 3 (b) y 4 (c) segundos. La primera columna muestra los depósitos después de un recocido prolongado, mientras que la segunda columna (a', b' y c') muestra las películas delgadas después de un recocido breve.

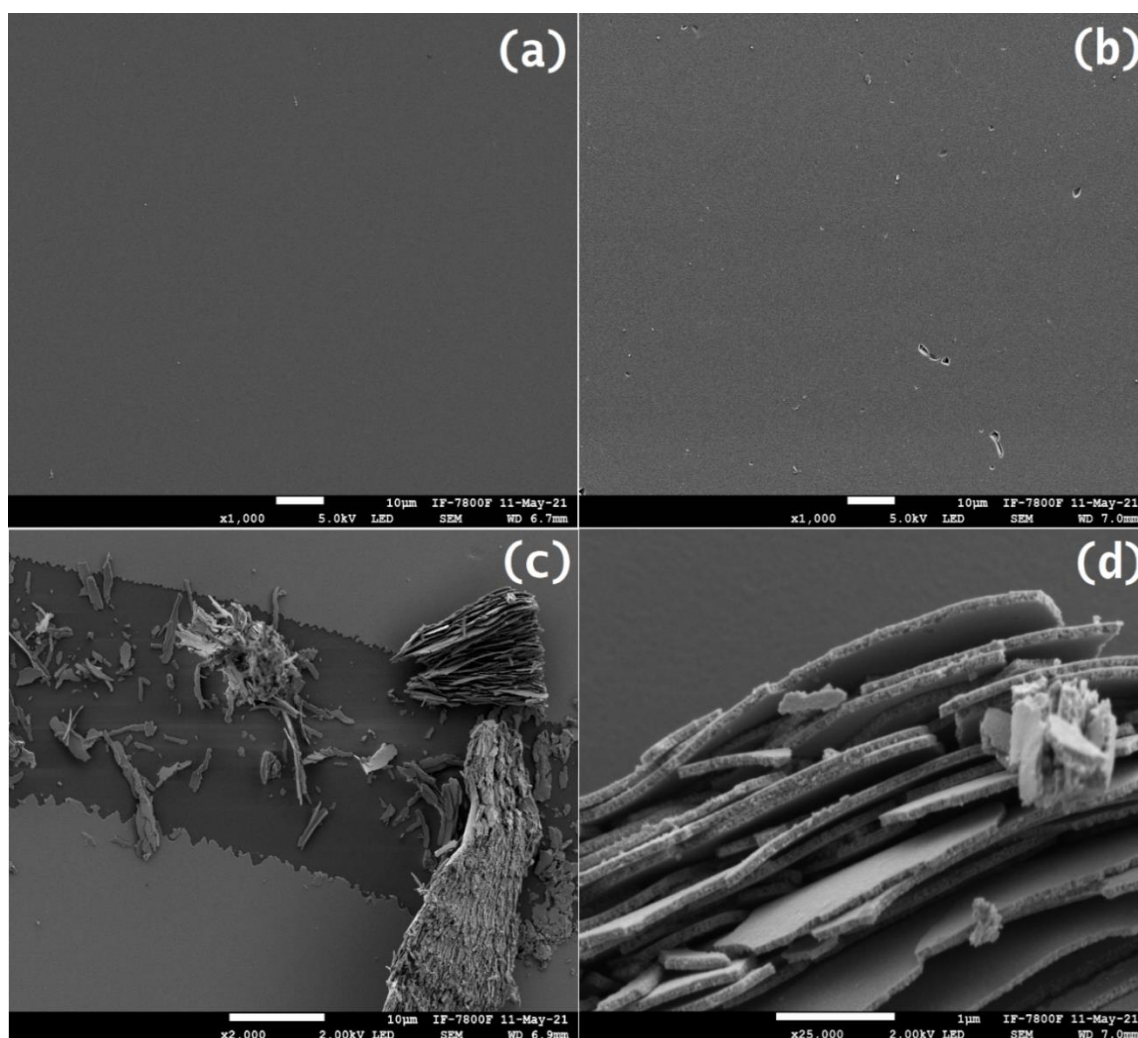


Figura V.8. Micrografías de superficie de los TCO estudiados sobre un sustrato de sílice fundida; (a) depósito de 3 segundos de recocido largo, (b) muestra de 3 segundos de recocido corto, (c) superficie rayada del depósito de 4 segundos de recocido largo, (d) aumento de 25,000x del aglomerado en escamas que se ve en la esquina superior derecha de la figura V.8c.

Las Figuras V.8a y V.8b muestran micrografías con un aumento de 1,000x para el depósito de 3 segundos sujeto a recocido largo y recocido corto, respectivamente; la escala en ambas micrografías es de 10 micras. Para ambos TCO, es posible identificar que la excepcional homogeneidad a nivel macroscópico se conserva a nivel mesoscópico.

Se determinó cualitativamente la adherencia de los TCO mediante una limpieza manual convencional con paño seco y húmedo [105]. En ningún caso se observaron cambios a nivel macroscópico o mesoscópico. Por ello, se procedió a raspar la superficie de algunos TCO utilizando una aguja de tungsteno para micro disección modelo MN0010B.

La **Figura V.8c** muestra una micrografía con un aumento de 2,000x para el depósito de 4 segundos sujeto a un recocido prolongado. Nuevamente, se corrobora la homogeneidad a nivel mesoscópico. Además, se identifica una notable adherencia, ya que la aguja sólo despega el tramo de película por el que pasa.

Finalmente, la **Figura V.8d** muestra un aumento de 25,000x del aglomerado en escamas que se ve en la esquina superior derecha de la **Figura V.8c**. Todas las escamas que componen el aglomerado presentan un espesor similar de aproximadamente 60 nm. Esto último, es indicativo de que los TCO mantienen un espesor uniforme en todo el sustrato, lo que respalda de manera más significativa todos los resultados anteriores que dependen del valor del espesor de la película.

En los recuadros de la **Figura V.9**, se muestran seis topografías 3D de la serie de depósitos de 2, 3 y 4 segundos después de los tratamientos de recocido largo y corto. Las topografías se tomaron en un área de 1,200 nm x 1,200 nm, donde se observa nuevamente un cambio de morfología generado por el cambio en la configuración nanométrica (forma, tamaño, densidad y composición de las partículas).

En las imágenes AFM, se puede notar un aumento en el tamaño de los granos a medida que se eleva la temperatura, lo cual es consistente con los resultados de SEM.

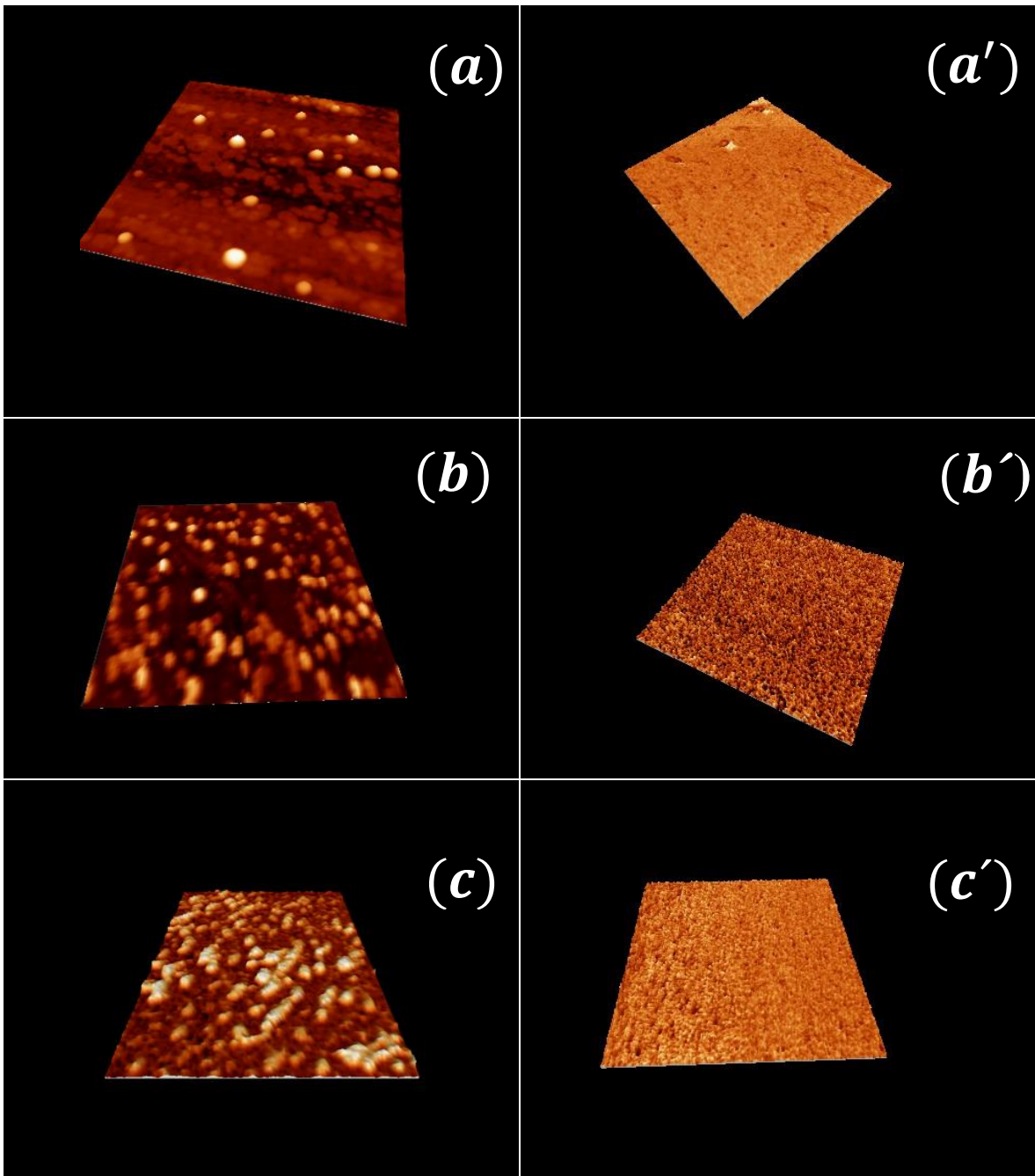


Figura V.9. Topografías de 1,200 nm x 1,200 nm obtenidas en el microscopio de fuerza atómica (AFM) de las películas delgadas crecidas en sílice fundida. Las aparentes diferencias de morfología de AFM observadas entre las muestras de recocido de tiempo largo y corto se deben a las características superficiales del sustrato. Las imágenes corresponden a películas delgadas de 2, 3 y 4 segundos, respectivamente; (a, b y c) muestran los depósitos después de un recocido prolongado, mientras que (a', b' y c') muestra las películas delgadas después de un recocido breve.

V.4.2. Caracterización TEM

La **Figura V.10** muestra seis micrografías TEM, en la columna de la izquierda (a) 2, (b) 3 y (c) 4 segundos de tiempo de depósito tras un recocido prolongado. En la columna de la derecha, (a'), (b') y (c') pertenecen a los mismos tiempos de las muestras después de un tratamiento térmico de corta duración. La escala es de 100 nm en todas las micrografías.

Hay un crecimiento constante en todo el sustrato para todos los sistemas. En consecuencia, se confirma que la morfología y uniformidad presentes a escala macro y mesoscópica también se conservan a nivel nanoestructural.

Se implementó un análisis de difracción de electrones para identificar las fases de óxido de cobre presentes en los contactos conductores transparentes. Los recuadros de la **Figura V.11** muestran patrones de difracción de anillo correspondientes a películas policristalinas.

Se utilizó un haz central para mejorar el contraste cubriendo el punto brillante del haz de electrones; de esta manera, la cámara estaba protegida contra daños y se capturaron anillos más difusos como una imagen digital.

Una vez obtenido el patrón de difracción de los anillos para cada muestra, se utilizó la siguiente metodología para su indexación:

1. Se midieron los diámetros de los anillos (\emptyset) y se determinaron los radios de los anillos (R).
2. Se obtuvo la distancia interplanar $d_{hkl} = \frac{1}{R}$, tomando la inversa del radio de los anillos (R).
3. Se compararon las d_{hkl} con las reportadas en las tablas cristalográficas para los diferentes estados de oxidación del cobre.
4. Se asignaron los índices de Miller a cada anillo.

La **Tabla 5** contiene los resultados de la indexación de los contactos conductores transparentes de la **Figura V.11**.

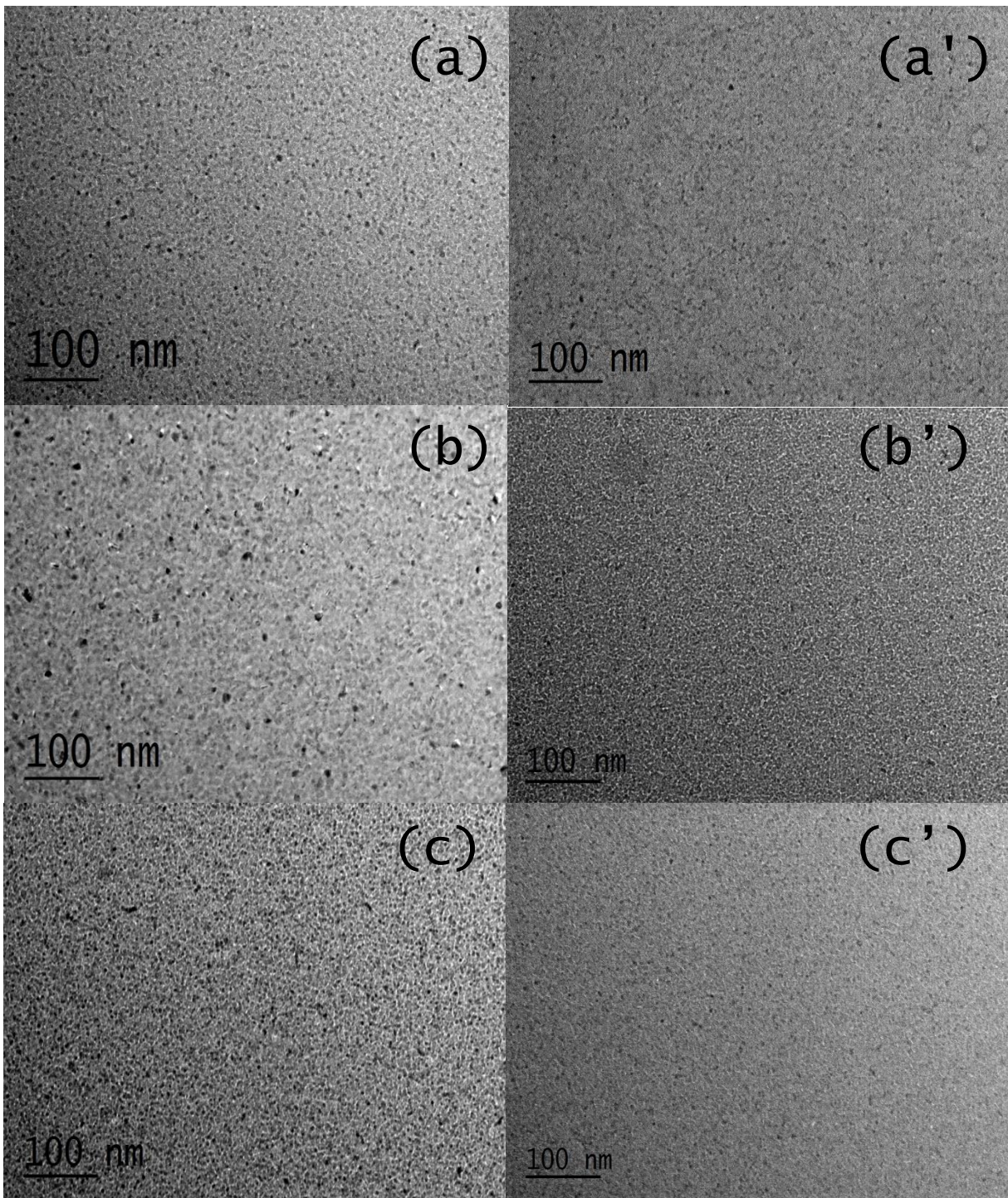


Figura V.10. Imágenes TEM de películas delgadas de cobre ultrapuro en una rejilla de nitrato de celulosa. Las micrografías corresponden a la serie de depósitos de (a) 2, (b) 3 y (c) 4 segundos tras un recocido prolongado. Mientras que los depósitos de (a') 2, (b') 3 y (c') 4 segundos pertenecen a la serie con recocido de corta duración.

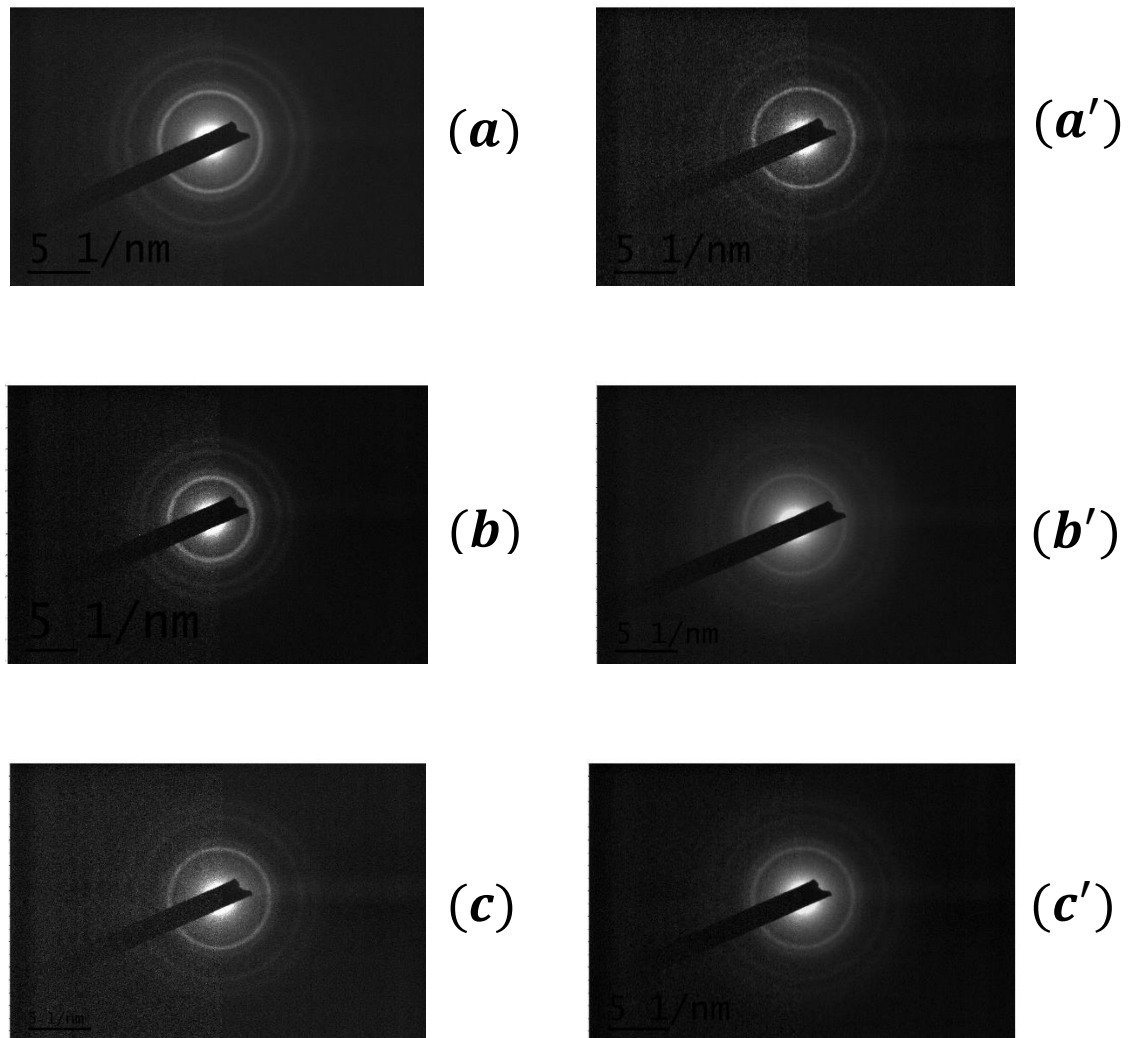


Figura V.11. Los recuadros muestran los patrones de difracción de electrones correspondientes a la serie de depósitos de (a) 2, (b) 3 y (c) 4 segundos tras un recocido prolongado. La serie de depósitos de (a') 2, (b') 3 y (c') 4 segundos pertenecen al recocido de corta duración.

Tabla 5. Identificación del patrón de difracción de electrones de los 6 recuadros de la Figura V.11.

	Tratamiento térmico de larga duración			Tratamiento térmico de corta duración			
	Intensidad del anillo	Distancia		Intensidad del anillo	Distancia		
		entre planos [nm]	Cu ₂ O hkl		entre planos [nm]	Cu ₂ O hkl	CuO hkl
Durante 2 segundos	1 débil	0.30	1 0 1	1 débil	0.31	1 0 1	
	2 fuerte	0.25	1 1 1	2 fuerte	0.27		1 1 0
	3 fuerte	0.21	0 2 0	3 fuerte	0.25	1 1 1	0 0 2
	4 débil	0.17	1 2 1	4 débil	0.25		$\bar{1}$ 1 1
	5 fuerte	0.15	2 0 2	5 débil	0.23	0 2 0	2 0 0
	6 fuerte	0.13	1 3 1	6 débil	0.16	2 0 2	$\bar{1}$ 1 3
				7 débil	0.13	3 1 1	
Durante 3 segundos	1 débil	0.30	1 0 1	1 débil	0.31	1 0 1	
	2 fuerte	0.25	1 1 1	2 fuerte	0.27		1 1 0
	3 fuerte	0.21	0 2 0	3 fuerte	0.25	1 1 1	0 0 2
	4 débil	0.18	1 2 1	4 débil	0.25		$\bar{1}$ 1 1
	5 fuerte	0.15	2 0 2	5 débil	0.23	0 2 0	2 0 0
	6 fuerte	0.13	1 3 1	6 débil	0.16	2 0 2	$\bar{1}$ 1 3
				7 débil	0.13	3 1 1	
Durante 4 segundos	1 débil	0.30	1 0 1	1 débil	0.31	1 0 1	
	2 fuerte	0.25	1 1 1	2 fuerte	0.26		1 1 0
	3 fuerte	0.21	0 2 0	3 fuerte	0.25	1 1 1	0 0 2
	4 débil	0.18	1 2 1	4 débil	0.25		$\bar{1}$ 1 1
	5 fuerte	0.15	2 0 2	5 débil	0.21	0 2 0	2 0 0
	6 fuerte	0.13	1 3 1	6 débil	0.16	2 0 2	$\bar{1}$ 1 3
				7 débil	0.13	3 1 1	

De la **Tabla 5**, se puede reconocer que, para aquellas muestras expuestas a un recocido a largo plazo, solo se identifican seis anillos concéntricos y sus correspondientes d_{hkl} concuerdan con los reportados para Cu_2O [105], [106]. Sin embargo, las d_{hkl} medidas en los siete anillos concéntricos de las muestras de recocido de tiempo corto no coinciden perfectamente con las distancias interplanares de Cu_2O .

Al respecto, es conveniente señalar que todas las distancias interplanares contenidas en la **Tabla 5** fueron redondeadas a dos lugares decimales, por lo que parece que el tercer y cuarto anillo de las muestras de recocido corto son iguales. Esta aparente repetición de valores no es un error en la tabla, sino una indicación de que el tercer y cuarto anillo se encuentran muy cerca.

El comportamiento entre el tercer y cuarto anillo, junto con la falta de correspondencia entre las distancias interplanares de las muestras de tiempo corto con cualquier tabla cristalográfica monofásica, supone que los patrones de difracción de electrones de recocido de tiempo corto corresponden a una mezcla de dos fases diferentes de óxido de cobre. En los patrones de difracción de electrones de más de una fase, los anillos concéntricos de las fases aparecen intercalados, es decir, se observan reflexiones de Cu_2O y CuO . Esta presunción se corrobora al comparar la d_{hkl} de la muestra de tiempo corto con mezclas de óxido de cobre I y II previamente reportadas en la literatura [34], [106], [107]. Por consiguiente, se puede asegurar que los depósitos de cobre puro se oxidan naturalmente para formar un TCO de óxido de cobre I cuando se exponen las muestras a recocido prolongado a baja temperatura. En cambio, el tratamiento térmico corto a $150\text{ }^\circ\text{C}$ forma un TCO con una mezcla bifásica de óxido de cobre (I y II).

Se realizó un estudio semicuantitativo de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) para complementar los resultados de difracción de electrones. El silicio y el carbono se descartaron de la cuantificación porque exhibieron porcentajes en peso (% en peso) mucho más bajos que su desviación estándar de porcentaje en peso (% en peso σ). La **Tabla 6** contiene los resultados del análisis EDS para las muestras de 3 segundos sujetas a recocido largo y corto.

Tabla 6. Resultados semicuantitativos obtenidos del análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) realizado en las muestras de 3 segundos sometidas a recocido largo y corto.

Muestra de recocido largo de 3 segundos					Muestra de recocido corto de 3 segundos				
Elemento	Tipo de línea	% en peso	Desviación estándar de % en peso	% atómico	Elemento	Tipo de línea	% en peso	Desviación estándar de % en peso	% atómico
Oxígeno	serie K	14.40	0.19	39.81	Oxígeno	serie K	29.79	0.31	62.20
Cobre	serie L	85.32	0.22	59.34	Cobre	serie L	70.03	0.32	37.43

De la **Tabla 6**, se identifica que la composición de la muestra de recocido largo es muy cercana a la composición estequiométrica del óxido de cobre I. Los resultados de EDS deben tomarse con precaución cuando se trata de identificar concentraciones bajas.

Las temperaturas utilizadas en los tratamientos a largo plazo pueden no considerarse recocidos en todos los sentidos de la palabra; La motivación principal de los recocidos propuestos no fue la modificación de la microestructura de la película, sino promover una difusión controlada y reproducible de átomos de oxígeno.

La **Tabla 7** contiene la transmitancia promedio, el espesor de la película, las principales características eléctricas y la figura de mérito para trece semiconductores transparentes tipo-p basados en compuestos de cobre. La tabla se divide en tres secciones. El primero comprende los cuatro trabajos más citados que reportan compuestos de cobre tipo delafosita (DCC) como semiconductores transparentes. La segunda sección va de la fila 5 a la fila 13 y presenta los ocho trabajos más representativos en la literatura que reportan Cu_2O como una película semiconductor transparente. Finalmente, en la última sección están las muestras de 3 segundos sujetas a recocido largo (fila 14) y recocido corto (fila 15) de este proyecto.

De la **Tabla 7**, las DCC tienen las figuras de mérito más altas. Los compuestos de delafosita pueden exhibir conductividades de tipo-p o tipo-n en función de su composición. Asimismo, las DCC muestran conductividades y concentraciones de huecos hasta tres órdenes de magnitud superiores a los TCO de óxido cuproso tipo-p.

Por lo tanto, parece que los DCC están ganando la carrera para encontrar un TCO tipo-p de alto rendimiento. A pesar de todo, su versatilidad de integración y facilidad de fabricación sitúan al óxido cuproso en un nicho que sigue siendo de gran interés en el desarrollo de TCO tipo-p.

En este sentido, cabe destacar que el tratamiento térmico largo produce una película transparente de óxido de cobre que presenta la segunda mejor concentración de huecos de la sección de óxido cuproso con $3.4 \times 10^{16} \frac{\square}{\text{cm}^3}$, sólo por debajo del multicitado trabajo de Chun- Lung [108].

Por el contrario, para lograr la mejor concentración de huecos de $5.33 \times 10^{17} \frac{\square}{\text{cm}^3}$, Chun Lung y colaboradores tuvieron que realizar cambios cuidadosos y sofisticados en la presión parcial de oxígeno durante el proceso de depósito por pulverización catódica, que a su vez produce un TCO de óxido cuproso con una excelente concentración de huecos, pero una transmitancia pobre del 50 %.

Con respecto a las figuras de mérito, la muestra de recocido largo de 3 segundos logra la tercera mejor cifra de mérito de 1.402, solo por debajo del trabajo de Chun-Lung en el primer lugar (con 2.156) [108] y el trabajo de Li en el segundo lugar (1.581) [109]. Desgraciadamente, para lograr su figura de mérito, Li y sus colaboradores utilizan un complejo proceso de crecimiento de dos pasos en el que se añade una capa amortiguadora de baja temperatura. La desventaja del método de Li es que la transmitancia promedio de la película final cae al 50 % [109].

Tabla 7. Condensado de las principales características ópticas y eléctricas de los trece semiconductores transparentes basados en compuestos de cobre más representativos de la literatura. En las filas 14 y 15, se presentan los depósitos de 3 segundos sujetos a recocido largo y recocido corto.

Semiconductores transparentes tipo-p	Transmitancia Promedio [%]	Conductividad $\left[\frac{S}{cm}\right]$	Resistividad [Ωcm]	Espesor [nm]	Resistencia de capa $\left[\frac{\Omega}{\square}\right]$	Concentración de huecos $\left[\frac{\square}{cm^3}\right]$	Φ_{H-HR} $\left[\frac{\Omega}{\square}\right]^{-\frac{1}{4}}$	Referencia
CuAlO ₂	70	0.34	2.9	230	1.27×10^5	2.7×10^{19}	3.708	[34]
CuGaO ₂	77	0.063	15.8	500	3.17×10^5	1.7×10^{18}	3.245	[35]
CuScO ₂	38	29	0.03	110	3.1×10^3	-	5.092	[36]
CuCrO ₂	50	10	0.1	90	1.11×10^4	1.2×10^{22}	4.871	[32]
Cu ₂ O (Pulverización)	65	0.009	111.1	170	6.53×10^6	3.2×10^{16}	1.285	[106]
Cu ₂ O (Pulverización)	80	0.0001	10,000	40	2.5×10^9	3.7×10^{15}	0.357	[30]
Cu ₂ O (Pulverización)	72	0.017	58.8	49	1.2×10^7	1×10^{16}	1.223	[42]
Cu ₂ O (Pulverización)	71	0.0001	10,000	30	3.33×10^9	1×10^{16}	0.295	[110]
Cu ₂ O (Pulverización)	50	0.01	100	1000	1×10^6	1×10^{14}	1.581	[109]
Cu ₂ O (Pulverización)	50	0.3	3.3	115	2.89×10^5	5.33×10^{17}	2.156	[108]
Cu ₂ O (Pulverización)	70	0.000001	1,000,000	150	6.66×10^{10}	1×10^{16}	0.137	[111]
Cu ₂ O (Sol-gel)	50	0.013	76.9	50	1.53×10^7	1.7×10^{16}	0.799	[112]
Cu ₂ O (Sol-gel)	60	0.01	100	150	6.66×10^6	1×10^{16}	1.181	[113]
Cu₂O Muestra de recocido largo de 3 segundos	67	0.048	20.8	40	5.2×10^6	3.4×10^{16}	1.402	Este trabajo
Cu ₂ O + CuO Muestra de recocido corto de 3 segundos	82	0.0000257	38,910.5	40	9.7×10^9	3.634×10^{12}	0.261	Este trabajo

En este contexto, se puede identificar que lo destacable de los TCO de óxido cuproso radica en el excelente balance que presenta entre transmitancia promedio del 67 %, conductividad de $4.8 \times 10^{-2} \frac{S}{cm}$, concentración de huecos de $3.4 \times 10^{16} \frac{\square}{cm^3}$ y figura de mérito de 1.402. Equilibrio que, no se logra con ningún otro TCO de óxido cuproso publicado hasta el momento. Dicho equilibrio abre la puerta a las películas transparentes para una integración real y práctica en transistores o diodos translúcidos funcionales.

Tampoco se debe ignorar el hecho de que se utilizó un método de depósito sencillo basado en la pulverización catódica de DC y el recocido a baja temperatura en una atmósfera de aire, lo que brinda a los TCO una mayor flexibilidad de integración en múltiples dispositivos, incluidos aquéllos con sustratos poliméricos susceptibles a altas temperaturas.

VI. CONCLUSIONES

En esta investigación, se reporta la fabricación de contactos conductores transparentes tipo-p de óxido de cobre mediante la técnica de pulverización catódica por corriente directa con un blanco de cobre ultrapuro sobre sílice fundida y dos tratamientos térmicos distintos.

El recocido de corta duración se llevó a cabo a una temperatura estable de 150 Celsius y el recocido de larga duración constó de dos pasos, uno a 32 °C durante 154 horas y el segundo a 26 °C durante 194 horas.

Se realizó una exhaustiva caracterización óptica, eléctrica y microestructural para evaluar la reproducibilidad de los sistemas a nivel nanoestructural y superficial, con el fin de explorar sus posibles aplicaciones en dispositivos experimentales en la fabricación de celdas solares, transistores de películas delgadas, electrodos y sensores.

La caracterización óptica se realizó evaluando la transmitancia media en el rango del visible del espectro electromagnético de las películas delgadas en un espectrofotómetro Agilent Cary 5,000 UV-Vis-NI. La caracterización eléctrica se hizo por medición de Efecto Hall. Finalmente, se llevó a cabo la caracterización superficial y microestructural de los contactos conductores transparentes por medio de: Microscopia Electrónica de Barrido, Microscopia Electrónica de Transmisión y Microscopia de Fuerza Atómica.

En los patrones de transmitancia del recocido prolongado se observa una disminución de % T en la región de 600 a 1200 nm, esto podría asociarse a que las bajas temperaturas utilizadas no oxidan por completo toda la película delgada de cobre ultrapuro. Se estima, por tanto, que podría existir una proporción mínima de cristales de cobre metálico, la cual, sería responsable de la disminución de la transmitancia en la región de 600 a 1,200 nm. Esta idea la respalda la formación de fases del óxido reportadas en la literatura. En este sentido, se han realizado experimentos de DRX y difracción de electrones tratando de identificar la presencia de dicho cobre metálico.

Se mostró que el contacto conductor transparente de Cu_2O exhibe, hasta el momento, el mejor equilibrio reportado en la literatura para cualquier TCO de óxido de cobre tipo-p con una transmitancia promedio de 67 %, conductividad de $4.8 \times 10^{-2} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$, concentración de huecos de $3.4 \times 10^{16} \frac{\square}{\text{cm}^3}$ y figura de mérito de 1.409. Más aún, los óxidos conductores transparentes tienen una banda prohibida de 2.95 eV y un inicio de absorción de 1.87 eV.

Mientras que el contacto conductor transparente de $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$ tiene una transmitancia promedio del 82 %, conductividad de $0.0000257 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$, concentración de huecos de $3.634 \times 10^{12} \frac{\square}{\text{cm}^3}$, lo que da como resultado una FOM de 0.261. Los TCO bifásicos tienen una banda prohibida de 2.75 eV y un inicio de transiciones electrónicas a 1.92 eV. El problema con éstos es su alta resistividad.

Se determinó que el mejor TCO es una película delgada de óxido cuproso de 40 nm de espesor, que exhibe una excelente homogeneidad a nivel nano y microestructural; muestra propiedades únicas que incluyen alta transparencia óptica, movilidades de portadores excepcionales y buena conductividad considerando que es un semiconductor tipo-p.

Después de un número considerable de depósitos y caracterizaciones, se confirmó una reproducibilidad de fabricación excelente de las películas semiconductoras transparentes tipo-p de Cu_2O y $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$ adecuadas para la integración real y práctica en transistores o diodos translúcidos funcionales.

Los óxidos de cobre se pueden integrar en numerosas aplicaciones debido a sus propiedades intrínsecas, su bajo costo y baja toxicidad. Las propiedades intrínsecas de estos materiales están directamente relacionadas con su tamaño y características estructurales.

VII. Bibliography

- [1] A. H. Pfund, "The Light Sensitiveness of Copper Oxide," *Physical Review*, vol. 7, no. 3, pp. 289–301, Mar. 1916, doi: 10.1103/PhysRev.7.289.
- [2] C. Starr, "The Copper Oxide Rectifier," *Physics (College Park Md)*, vol. 7, no. 1, pp. 15–19, Jan. 1936, doi: 10.1063/1.1745338.
- [3] M. Yin et al., "Copper Oxide Nanocrystals," *J Am Chem Soc*, vol. 127, no. 26, pp. 9506–9511, Jul. 2005, doi: 10.1021/ja050006u.
- [4] G. Ren, D. Hu, E. W. C. Cheng, M. A. Vargas-Reus, P. Reip, and R. P. Allaker, "Characterization of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications," *Int J Antimicrob Agents*, vol. 33, no. 6, pp. 587–590, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.ijantimicag.2008.12.004.
- [5] J. Wu, A. T. Bollinger, X. He, and I. Božović, "Spontaneous breaking of rotational symmetry in copper oxide superconductors," *Nature*, vol. 547, no. 7664, pp. 432–435, Jul. 2017, doi: 10.1038/nature23290.
- [6] M. Hepting et al., "Three-dimensional collective charge excitations in electron-doped copper oxide superconductors," *Nature*, vol. 563, no. 7731, pp. 374–378, Nov. 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0648-3.
- [7] Y. H. Navale et al., "Thermally evaporated copper oxide films: A view of annealing effect on physical and gas sensing properties," *Ceram Int*, vol. 43, no. 9, pp. 7057–7064, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.02.135.
- [8] C.-C. Hsu, J.-E. Tsai, and Y.-S. Lin, "A write-once-read-many-times memory based on a sol-gel derived copper oxide semiconductor," *Physica B Condens Matter*, vol. 562, pp. 20–25, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.03.007.

- [9] A. L. Muñoz-Rosas, A. Rodríguez-Gómez, J. A. Arenas-Alatorre, and J. C. Alonso-Huitrón, "Photoluminescence enhancement from silicon quantum dots located in the vicinity of a monolayer of gold nanoparticles," *RSC Adv*, vol. 5, no. 113, pp. 92923–92931, 2015, doi: 10.1039/C5RA19114A.
- [10] V. Georgieva, A. Tanusevski, and M. Georgiev, "Low-Cost Solar Cells Based on Cuprous Oxide," in *Solar Cells - Thin-Film Technologies*, InTech, 2011. doi: 10.5772/19693.
- [11] A. R. Vences et al., "Comparison of two synthesis processes via low-cost chemical bath techniques for CuO films on ITO," in *2019 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC)*, Nov. 2019, pp. 1–4. doi: 10.1109/ROPEC48299.2019.9057055.
- [12] A. Rodríguez, M. E. Sánchez-Vergara, V. García-Montalvo, A. Ortiz-Rebollo, J. R. Alvarez-Bada, and C. Alvarez-Toledano, "Electrical and optical properties of copper and nickel molecular materials with tetrabenzo [b,f,j,n] [1,5,9,13] tetraazacyclohexadecine thin films grown by the vacuum thermal evaporation technique," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 75, no. 1, pp. 479–485, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.saa.2009.11.013.
- [13] A. Zakutayev et al., "Tunable properties of wide-band gap p-type BaCu(Ch_{1-x}Ch_x)F (Ch = S, Se, Te) thin-film solid solutions," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 19, pp. 5494–5500, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.04.027.
- [14] M. A. Ávila-López, E. Luévano-Hipólito, and L. M. Torres-Martínez, "CuO coatings on glass fibers: a hybrid material for CO₂ adsorption and photocatalytic reduction to solar fuels," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 16, pp. 13957–13969, Aug. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03955-x.
- [15] A. Rodríguez-Gómez, M. Moreno-Rios, R. García-García, A. L. Pérez-Martínez, and J. Reyes-Gasga, "Role of the substrate on the growth of silicon quantum dots embedded in silicon nitride thin films," *Mater Chem Phys*, vol. 208, pp. 61–67, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.01.032.

- [16] M. Y. Ghotbi and Z. Rahmati, "Nanostructured copper and copper oxide thin films fabricated by hydrothermal treatment of copper hydroxide nitrate," *Mater Des*, vol. 85, pp. 719–723, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.07.081.
- [17] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent conductors—A status review," *Thin Solid Films*, vol. 102, no. 1, pp. 1–46, Apr. 1983, doi: 10.1016/0040-6090(83)90256-0.
- [18] O. Mryasov and A. Freeman, "Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior," *Phys Rev B*, vol. 64, no. 23, p. 233111, Dec. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.233111.
- [19] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. v. Morgan, and R. M. Perks, "Basic materials physics of transparent conducting oxides," *Dalton Transactions*, no. 19, p. 2995, 2004, doi: 10.1039/b408864f.
- [20] C. G. Granqvist and A. Hultåker, "Transparent and conducting ITO films: new developments and applications," *Thin Solid Films*, vol. 411, no. 1, pp. 1–5, May 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00163-3.
- [21] C. A. Hoel, T. O. Mason, J.-F. Gaillard, and K. R. Poeppelmeier, "Transparent Conducting Oxides in the $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ System," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 12, pp. 3569–3579, Jun. 2010, doi: 10.1021/cm1004592.
- [22] M. Fikry, M. Mohie, M. Gamal, A. Ibrahim, and G. Genidy, "Superior control for physical properties of sputter deposited ITO thin-films proper for some transparent solar applications," *Opt Quantum Electron*, vol. 53, no. 2, p. 122, Feb. 2021, doi: 10.1007/s11082-021-02770-w.
- [23] N. Zhang, J. Sun, and H. Gong, "Transparent p-Type Semiconductors: Copper-Based Oxides and Oxychalcogenides," *Coatings*, vol. 9, no. 2, p. 137, Feb. 2019, doi: 10.3390/coatings9020137.
- [24] H. He, "Metal oxide semiconductors and conductors," in *Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications*, Elsevier, 2020, pp. 7–30. doi: 10.1016/B978-0-12-814930-0.00002-5.

- [25] D. O. Scanlon and G. W. Watson, "(Cu₂S₂)(Sr₃Sc₂O₅)-A Layered, Direct Band Gap, p-Type Transparent Conducting Oxychalcogenide: A Theoretical Analysis.," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 22, pp. 5435–5442, Nov. 2009, doi: 10.1021/cm902260b.
- [26] A. N. Banerjee and K. K. Chattopadhyay, "Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 50, no. 1–3, pp. 52–105, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2005.10.001.
- [27] G. Hautier, A. Miglio, G. Ceder, G.-M. Rignanese, and X. Gonze, "Identification and design principles of low hole effective mass p-type transparent conducting oxides," *Nat Commun*, vol. 4, no. 1, p. 2292, Oct. 2013, doi: 10.1038/ncomms3292.
- [28] P. Suttiyarak and A. Tubtimtae, "P-type In³⁺-doped Cu₁₂Sb₄S₁₃ thin films deposited by spray pyrolysis method: Investigation of structural, optical, electrical, and electrocatalytic properties," *Appl Surf Sci*, vol. 527, p. 146835, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146835.
- [29] I. R. Cisneros-Contreras, A. L. Muñoz-Rosas, and A. Rodríguez-Gómez, "Resolution improvement in Haacke's figure of merit for transparent conductive films," *Results Phys*, vol. 15, p. 102695, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102695.
- [30] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, "Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 22, pp. 2945–2986, Jun. 2012, doi: 10.1002/adma.201103228.
- [31] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂," *Nature*, vol. 389, no. 6654, pp. 939–942, Oct. 1997, doi: 10.1038/40087.
- [32] L. Farrell, E. Norton, C. M. Smith, D. Caffrey, I. v. Shvets, and K. Fleischer, "Synthesis of nanocrystalline Cu deficient CuCrO₂ – a high figure of merit p-type transparent semiconductor," *J Mater Chem C Mater*, vol. 4, no. 1, pp. 126–134, 2016, doi: 10.1039/C5TC03161C.

- [33] L. Farrell, E. Norton, B. J. O'Dowd, D. Caffrey, I. v. Shvets, and K. Fleischer, "Spray pyrolysis growth of a high figure of merit, nano-crystalline, p -type transparent conducting material at low temperature," *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 3, p. 031901, Jul. 2015, doi: 10.1063/1.4927241.
- [34] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, and N. Hamada, "Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO_2 ," *J Appl Phys*, vol. 88, no. 7, p. 4159, 2000, doi: 10.1063/1.1308103.
- [35] K. Ueda et al., "Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO_2 thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition," *J Appl Phys*, vol. 89, no. 3, p. 1790, 2001, doi: 10.1063/1.1337587.
- [36] N. Duan, A. W. Sleight, M. K. Jayaraj, and J. Tate, "Transparent p -type conducting CuScO_{2+x} films," *Appl Phys Lett*, vol. 77, no. 9, pp. 1325–1326, Aug. 2000, doi: 10.1063/1.1289906.
- [37] S. Anandan, X. Wen, and S. Yang, "Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells," *Mater Chem Phys*, vol. 93, no. 1, pp. 35–40, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.002.
- [38] K. Fleischer, E. Norton, D. Mullarkey, D. Caffrey, and I. Shvets, "Quantifying the Performance of P-Type Transparent Conducting Oxides by Experimental Methods," *Materials*, vol. 10, no. 9, p. 1019, Sep. 2017, doi: 10.3390/ma10091019.
- [39] S. Nandy, A. Banerjee, E. Fortunato, and R. Martins, "A Review on Cu_2O and CuI -Based p-i-n -Type Semiconducting Transparent Oxide Materials: Promising Candidates for New Generation Oxide Based Electronics," *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, vol. 2, no. 4, pp. 273–304, Dec. 2013, doi: 10.1166/rase.2013.1045.
- [40] H. A. Al-Jawhari, "A review of recent advances in transparent p-type Cu_2O -based thin film transistors," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 40, pp. 241–252, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.06.063.

- [41] V. Figueiredo et al., "Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper," *Appl Surf Sci*, vol. 254, no. 13, pp. 3949–3954, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.12.019.
- [42] C. Guillén and J. Herrero, "Comparing metal oxide thin films as transparent p-type conductive electrodes," *Mater Res Express*, vol. 7, no. 1, p. 016411, Jan. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab600e.
- [43] C. Guillén and J. Herrero, "Single-phase Cu₂O and CuO thin films obtained by low-temperature oxidation processes," *J Alloys Compd*, vol. 737, pp. 718–724, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.174.
- [44] E. Fortunato et al., "Thin-film transistors based on p-type Cu₂O thin films produced at room temperature," *Appl Phys Lett*, vol. 96, no. 19, p. 192102, May 2010, doi: 10.1063/1.3428434.
- [45] L. Schramm, G. Behr, W. Löser, and K. Wetzig, "Thermodynamic reassessment of the Cu-O phase diagram," *J Phase Equilibria Diffus*, vol. 26, no. 6, pp. 605–612, Dec. 2005, doi: 10.1007/s11669-005-0005-8.
- [46] J. P. Z. T. C. Y. A. Bull. Neumann, Alloy Phase Diagram.
- [47] H. M. Wei, H. B. Gong, L. Chen, M. Zi, and B. Q. Cao, "Photovoltaic Efficiency Enhancement of Cu₂O Solar Cells Achieved by Controlling Homojunction Orientation and Surface Microstructure," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 19, pp. 10510–10515, May 2012, doi: 10.1021/jp301904s.
- [48] K. Kardarian et al., "Effect of Mg doping on Cu₂O thin films and their behavior on the TiO₂/Cu₂O heterojunction solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 147, pp. 27–36, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.11.041.
- [49] A. P. Wanninayake, S. Gunashekar, S. Li, B. C. Church, and N. Abu-Zahra, "CuO Nanoparticles Based Bulk Heterojunction Solar Cells: Investigations on Morphology and Performance," *J Sol Energy Eng*, vol. 137, no. 3, Jun. 2015, doi: 10.1115/1.4029542.

- [50] J. C. A. Huitrón. UNAM. (2006). Jesús González Gutiérrez. Asesor, "Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas empleadas en estructuras electroluminiscentes," UNAM, México, 2016.
- [51] A. L. Dawar and J. C. Joshi, "Semiconducting transparent thin films: their properties and applications," *J Mater Sci*, vol. 19, no. 1, pp. 1–23, Jan. 1984, doi: 10.1007/BF00552989.
- [52] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi, "Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate," *Appl Phys Lett*, vol. 88, no. 16, p. 163502, Apr. 2006, doi: 10.1063/1.2194315.
- [53] M. Hübner, C. E. Simion, A. Tomescu-Stănoiu, S. Pokhrel, N. Bârsan, and U. Weimar, "Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors," *Sens Actuators B Chem*, vol. 153, no. 2, pp. 347–353, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2010.10.046.
- [54] "Cupric oxide (CuO) crystal structure, lattice parameters," in *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 1–3. doi: 10.1007/10681727_51.
- [55] "Cu (Copper) Binary Alloy Phase Diagrams," in *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 2016, pp. 304–326. doi: 10.31399/asm.hb.v03.a0006159.
- [56] Q. Zhang et al., "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications," *Prog Mater Sci*, vol. 60, pp. 208–337, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003.
- [57] L.-C. Jiang and W.-D. Zhang, "A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles-modified carbon nanotube electrode," *Biosens Bioelectron*, vol. 25, no. 6, pp. 1402–1407, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.bios.2009.10.038.
- [58] P. A. Korzhavyi, Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation. Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2011.

- [59] F. M. Li et al., "Low temperature (100°C) deposited P-type cuprous oxide thin films: Importance of controlled oxygen and deposition energy," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 4, pp. 1278–1284, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.04.192.
- [60] L. de Los Santos Valladares et al., "Crystallization and electrical resistivity of Cu_2O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO_2/Si substrates," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 20, pp. 6368–6374, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.06.043.
- [61] D. Nunes et al., "Room Temperature Synthesis of Cu_2O Nanospheres: Optical Properties and Thermal Behavior," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 21, no. 1, pp. 108–119, Feb. 2015, doi: 10.1017/S1431927614013348.
- [62] D. Nunes, A. Pimentel, P. Barquinha, P. A. Carvalho, E. Fortunato, and R. Martins, " Cu_2O polyhedral nanowires produced by microwave irradiation," *J Mater Chem C Mater*, vol. 2, no. 30, p. 6097, Jun. 2014, doi: 10.1039/C4TC00747F.
- [63] B. Hallstedt, D. Risold, and L. J. Gauckler, "Thermodynamic assessment of the copper-oxygen system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 15, no. 5, pp. 483–499, Oct. 1994, doi: 10.1007/BF02649399.
- [64] A. Atkinson, "Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature," *Rev Mod Phys*, vol. 57, no. 2, pp. 437–470, Apr. 1985, doi: 10.1103/RevModPhys.57.437.
- [65] V. Scuderi et al., "Photocatalytic activity of CuO and Cu_2O nanowires," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 42, pp. 89–93, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.08.008.
- [66] Z. Zheng et al., "Crystal Faces of Cu_2O and Their Stabilities in Photocatalytic Reactions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 32, pp. 14448–14453, Aug. 2009, doi: 10.1021/jp904198d.
- [67] D.-L. Zhou, J.-J. Feng, L.-Y. Cai, Q.-X. Fang, J.-R. Chen, and A.-J. Wang, "Facile synthesis of monodisperse porous Cu_2O nanospheres on reduced graphene oxide for non-enzymatic amperometric glucose sensing," *Electrochim Acta*, vol. 115, pp. 103–108, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.151.

- [68] Z. Zhuang, X. Su, H. Yuan, Q. Sun, D. Xiao, and M. M. F. Choi, "An improved sensitivity non-enzymatic glucose sensor based on a CuO nanowire modified Cu electrode," *Analyst*, vol. 133, no. 1, pp. 126–132, 2008, doi: 10.1039/B712970J.
- [69] Z. J. Luo, T. T. Han, L. L. Qu, and X. Y. Wu, "A ultrasensitive nonenzymatic glucose sensor based on Cu₂O polyhedrons modified Cu electrode," *Chinese Chemical Letters*, vol. 23, no. 8, pp. 953–956, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.ccllet.2012.06.003.
- [70] J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, and Y. Li, "Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 867–871, Feb. 2006, doi: 10.1021/cm052256f.
- [71] W. Chen, L. Li, Q. Peng, and Y. Li, "Polyol synthesis and chemical conversion of Cu₂O nanospheres," *Nano Res*, vol. 5, no. 5, pp. 320–326, May 2012, doi: 10.1007/s12274-012-0212-7.
- [72] X. Lan, J. Zhang, H. Gao, and T. Wang, "Morphology-controlled hydrothermal synthesis and growth mechanism of microcrystal Cu₂O," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 2, pp. 633–636, 2011, doi: 10.1039/C0CE00232A.
- [73] M. Outokesh, M. Hosseinpour, S. J. Ahmadi, T. Mousavand, S. Sadjadi, and W. Soltanian, "Hydrothermal Synthesis of CuO Nanoparticles: Study on Effects of Operational Conditions on Yield, Purity, and Size of the Nanoparticles," *Ind Eng Chem Res*, vol. 50, no. 6, pp. 3540–3554, Mar. 2011, doi: 10.1021/ie1017089.
- [74] X.-Y. Yu et al., "Novel 3D Hierarchical Cotton-Candy-Like CuO: Surfactant-Free Solvothermal Synthesis and Application in As (III) Removal," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 1954–1962, Apr. 2012, doi: 10.1021/am201663d.
- [75] A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang, and P. Lu, "Controlled growth and characteristics of single-phase Cu₂O and CuO films by pulsed laser deposition," *Vacuum*, vol. 83, no. 6, pp. 927–930, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.vacuum.2008.10.003.

- [76] E. Luévano-Hipólito, L. M. Torres-Martínez, D. Sánchez-Martínez, and M. R. Alfaro Cruz, "Cu₂O precipitation-assisted with ultrasound and microwave radiation for photocatalytic hydrogen production," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 18, pp. 12997–13010, May 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.192.
- [77] Y. SU, C. SHEN, H. YANG, H. LI, and H. GAO, "Controlled synthesis of highly ordered CuO nanowire arrays by template-based sol-gel route," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, no. 4, pp. 783–786, Aug. 2007, doi: 10.1016/S1003-6326(07)60174-5.
- [78] N. Nayan et al., "Sputter Deposition of Cuprous and Cupric Oxide Thin Films Monitored by Optical Emission Spectroscopy for Gas Sensing Applications," *Procedia Chem*, vol. 20, pp. 124–129, 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.07.023.
- [79] S. Dolai, R. Dey, S. Das, S. Hussain, R. Bhar, and A. K. Pal, "Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application," *J Alloys Compd*, vol. 724, pp. 456–464, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.061.
- [80] H. Frey and H. R. Khan, Eds., *Handbook of Thin-Film Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. doi: 10.1007/978-3-642-05430-3.
- [81] T. Tom and B. D. James, "Inert Gas Ion Pumping Using Differential Sputter Yield Cathodes," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 6, no. 2, pp. 304–307, Mar. 1969, doi: 10.1116/1.1492681.
- [82] G. Franz, *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. doi: 10.1007/978-3-540-85849-2.
- [83] J. R. Gasga. Miguel José Yacamán, *Microcopia electrónica "Una visión del microcosmos."*
- [84] *Transmission Electron Microscopy*, vol. 36. New York, NY: Springer New York, 2008. doi: 10.1007/978-0-387-40093-8.
- [85] B. Fultz and J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-29761-8.

- [86] S. H. Cohen, M. T. Bray, and M. L. Lightbody, Eds., *Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 1994. doi: 10.1007/978-1-4757-9322-2.
- [87] M. Bizarro Sordo, "Propiedades de aislamiento electrico del oxido ternario ZrAlO preparado por rocio pirolitico," UNAM, México, 2007.
- [88] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2012. doi: 10.1017/CBO9780511794193.
- [89] L. J. van der PAUW, "A METHOD OF MEASURING SPECIFIC RESISTIVITY AND HALL EFFECT OF DISCS OF ARBITRARY SHAPE," in *Semiconductor Devices: Pioneering Papers*, WORLD SCIENTIFIC, 1991, pp. 174–182. doi: 10.1142/9789814503464_0017.
- [90] A. R. Zanatta, "Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, p. 11225, Aug. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-47670-y.
- [91] MA. Northampton, "OriginPro. Origin Lab Corporation." 2019.
- [92] I. Champaign, "Wolfram Research Inc. Mathematica, Version 12.1." 2020.
- [93] J.-H. Park and K. Natesan, "Oxidation of copper and electronic transport in copper oxides," *Oxidation of Metals*, vol. 39, no. 5–6, pp. 411–435, Jun. 1993, doi: 10.1007/BF00664664.
- [94] T. Ha et al., "Single-crystalline Cu₂O thin films of optical quality as obtained by the oxidation of single-crystal Cu thin films at low temperature," *APL Mater*, vol. 7, no. 3, p. 031115, Mar. 2019, doi: 10.1063/1.5087114.
- [95] M. Aguilar-Del-Valle, H. Cruz-Manjarrez, and A. Rodríguez-Gómez, "Simple Fabrication and Characterization of an Aluminum Nanoparticle Monolayer with Well-Defined Plasmonic Resonances in the Far Ultraviolet," *Metals (Basel)*, vol. 8, no. 1, p. 67, Jan. 2018, doi: 10.3390/met8010067.
- [96] R. Wei et al., "Experimental Study on the Fire Properties of Nitrocellulose with Different Structures," *Materials*, vol. 10, no. 3, p. 316, Mar. 2017, doi: 10.3390/ma10030316.

- [97] F. R. Fickett, "Oxygen annealing of copper: A review," *Materials Science and Engineering*, vol. 14, no. 3, pp. 199–210, Jun. 1974, doi: 10.1016/0025-5416(74)90100-1.
- [98] "Cary 5000 UV-Vis-NIR, (n.d.)," <https://www.agilent.com>.
- [99] C. T. Rueden et al., "ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data," *BMC Bioinformatics*, vol. 18, no. 1, p. 529, Dec. 2017, doi: 10.1186/s12859-017-1934-z.
- [100] A. Reyes-Coronado et al., "Enhancement of Light Absorption by Leaky Modes in a Random Plasmonic Metasurface," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, no. 6, pp. 3163–3170, Feb. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c08325.
- [101] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W.-N. Su, and B.-J. Hwang, "Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges," *Nanoscale Horiz*, vol. 1, no. 4, pp. 243–267, 2016, doi: 10.1039/C5NH00098J.
- [102] A. Rodriguez, J. Arenas, and J. C. Alonso, "Photoluminescence mechanisms in silicon quantum dots embedded in nanometric chlorinated-silicon nitride films," *J Lumin*, vol. 132, no. 9, pp. 2385–2389, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jlumin.2012.04.007.
- [103] A. Gómez, C. Sánchez-Hernández, I. Fleitman-Levin, J. Arenas-Alatorre, J. Alonso-Huitrón, and M. Vergara, "Optical Absorption and Visible Photoluminescence from Thin Films of Silicon Phthalocyanine Derivatives," *Materials*, vol. 7, no. 9, pp. 6585–6603, Sep. 2014, doi: 10.3390/ma7096585.
- [104] R. Messier, "Toward quantification of thin film morphology," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, no. 3, pp. 490–495, May 1986, doi: 10.1116/1.573866.
- [105] M. C. Neuburger, "Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Cuproxyd Cu_2O ," *Zeitschrift für Physik*, vol. 67, no. 11–12, pp. 845–850, Nov. 1931, doi: 10.1007/BF01390765.
- [106] V. F. Drobny and L. Pulfrey, "Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 61, no. 1, pp. 89–98, Jul. 1979, doi: 10.1016/0040-6090(79)90504-2.

- [107] A. Tombak, M. Benhaliliba, Y. S. Ocak, and T. Kiliçoglu, "The novel transparent sputtered p-type CuO thin films and Ag/p-CuO/n-Si Schottky diode applications," *Results Phys*, vol. 5, pp. 314–321, 2015, doi: 10.1016/j.rinp.2015.11.001.
- [108] C.-L. Chu, H.-C. Lu, C.-Y. Lo, C.-Y. Lai, and Y.-H. Wang, "Physical properties of copper oxide thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering under different oxygen partial pressures," *Physica B Condens Matter*, vol. 404, no. 23–24, pp. 4831–4834, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.physb.2009.08.185.
- [109] B. S. Li, K. Akimoto, and A. Shen, "Growth of Cu₂O thin films with high hole mobility by introducing a low-temperature buffer layer," *J Cryst Growth*, vol. 311, no. 4, pp. 1102–1105, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.11.038.
- [110] H. A. Al-Jawhari and J. A. Caraveo-Frescsa, "Effect of Gate Dielectrics on the Performance of P-Type Cu₂O TFTs Processed at Room Temperature," *Adv Mat Res*, vol. 856, pp. 215–219, Dec. 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.856.215.
- [111] V. Figueiredo et al., "p-Type Cu_xO Films Deposited at Room Temperature for Thin-Film Transistors," *Journal of Display Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 41–47, Jan. 2012, doi: 10.1109/JDT.2011.2170153.
- [112] H. Nagai et al., "Chemical fabrication of p-type Cu₂O transparent thin film using molecular precursor method," *Mater Chem Phys*, vol. 137, no. 1, pp. 252–257, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.09.016.
- [113] N. Serin, T. Serin, Ş. Horzum, and Y. Çelik, "Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition," *Semicond Sci Technol*, vol. 20, no. 5, pp. 398–401, May 2005, doi: 10.1088/0268-1242/20/5/012.

VIII. PUBLICACIONES ORIGINADAS DE LA TESIS

A continuación, se reportan las contribuciones publicadas a partir de esta tesis.

VIII.1. Artículos publicados en revistas indizadas de circulación internacional

Primer Artículo:

- **Autores:** María del Pilar Aguilar del Valle, Luis Fernando Garrido, Juan Carlos Alonso-Huitrón, Luis Augusto Terrones Pacheco, Héctor Cruz Manjarrez, José Reyes Gasga, Ana Laura Pérez Martínez y **Arturo Rodríguez Gómez**.
- **Título del artículo:** *Design, Growth, and Characterization of Crystalline Copper Oxide p-Type Transparent Semi Conductive Thin Films with Figures of Merit Suitable for Their Incorporation into Translucent Devices.*
- **Descripción:** Este trabajo presenta una metodología sencilla y altamente reproducible basada en la pulverización catódica con arreglo de magnetrón actuado mediante fuente de corriente directa, más tratamientos térmicos, para fabricar TCO de tipo-p de óxido de cobre con figuras de mérito óptimas. Se llevó a cabo una meticulosa caracterización nanoestructural y superficial mediante Microscopía de Transmisión, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica.
- **Nombre de la revista:** Crystal Growth & Design
- **Factor de impacto:** 4.076
- **Fecha de publicación:** 6 de abril del 2022
- **DOI:** 10.1021/acs.cgd.1c01243
- **<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01243>**

Segundo Artículo:

- **Autores:** Ana Laura Pérez Martínez, **María del Pilar Aguilar del Valle** y **Arturo Rodríguez Gómez**.
- **Título del artículo:** *Do It by Yourself: An Instructional Derivation of the Laplacian Operator in Spherical Polar Coordinates.*
- **Descripción:** Para científicos e ingenieros, el operador Laplaciano es una herramienta fundamental que ha permitido realizar importantes estudios de frontera relacionados con la propagación de ondas, la teoría del potencial, la conducción del calor, la distribución de tensiones en un sólido deformable y la mecánica cuántica. Conocer, comprender y manipular el operador Laplaciano nos permite abordar problemas complejos y emocionantes de física, química e ingeniería. En este artículo, presentamos una derivación instructiva del operador Laplaciano en coordenadas esféricas.
- **Nombre de la revista:** Mathematics
- **Factor de impacto:** 2.8
- **Fecha de publicación:** 18 de noviembre del 2021
- **DOI:** 10.3390/math9222943
- **<https://doi.org/10.3390/math9222943>**