

**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**VALPARAÍSO – CHILE**



**“OXIDOS DE CROMO Y COBRE: TRANSPORTE ELÉCTRICO Y SU COMPORTAMIENTO COMO SENSORES DE GAS ETANOL”**

**LEONARDO ANDRES VERGARA REYES**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS MENCIÓN FÍSICA**

**PROFESOR GUÍA:**  
**COMITÉ DE TESIS:**

**Dr. Ricardo Henríquez Correa**  
**Dra. Valeria del Campo Sfeir**  
**Dr. Rodrigo Segura del Río**  
**Dra. Denise Criado Pereira de Souza**

AGOSTO – 2023

## Agradecimientos:

Este trabajo ha sido posible bajo el alero conceptual, procedimental y actitudinal de mi profesor guía Ricardo Henríquez, a él le estoy profundamente agradecido por invitarme a participar, no solo, de este proyecto de investigación, sino además de un grupo rico y heterogéneo de: académicos, especialistas, ingenieros y jóvenes investigadores, algunos de los cuales también les debo mi profunda admiración, respetos y esta ronda dedicatoria de agradecimientos: Francisco Álamos, Rolando Esparza, Gabriel Gray, Valeria del Campo, Patricio Haberle, Rodrigo Segura, Fernanda Olivares, Jonathan Correa, Vicente de la Barra, Fernando Álvarez, Luciano Bravo, Diego Lauer, Amanda Merino y Sofía Flores. También quiero agradecer a todos aquellos quienes, sin ser parte directo de este acto investigativo, me ayudaron en la resolución de problemas logísticos o entregando una palabra de aliento lo que, sin lugar a duda, fue un apoyo invaluable: Joel Saavedra, Pedro Orellana, Francisco Torres, Juan Aguilar, Paola Quiñones, Michel Aguilera, Fernando Iriarte, Rodrigo Olivares, a toda mi familia y amigos.

Agradecer también a los aportes y proyectos institucionales que hicieron posible consolidar tanto mis estudios de postgrado como esta tesis:

- Becas internas para Magister Científico-Tecnológicos, USM.
- Becas Programa de Incentivos a la Iniciación Científica (PIIC), USM.
- Proyectos Fondecyt 1231849
- Proyectos Fondecyt 1181905
- Fondequip EQM190179, Rodrigo Segura (equipo: ESEM Quattro S, ThermoFisher Scientific.)

Dedicado a... **خوان**

“La posibilidad de innovar siempre está ahí si uno está dispuesto a reflexionar,  
a soltar las certidumbre de donde está parado y a preguntarse si quiere estar  
donde está”

(Humberto Maturana)

## Resumen

El Etanol es un gas naturalmente emanado por los productos agrícolas durante su proceso de maduración. Algunas cosechas tienden a madurar más rápido al estar en contacto con ciertos productos agrícolas que expelen naturalmente Etanol, por ejemplo, como sucede en las bodegas de almacenajes de una producción frutícola y/u hortícola [1]. Una detección temprana de estos gases permite a los productores aplicar procedimientos que retarden o aceleren el proceso de maduración o incorporar medidas en la logística de distribución y exportación de sus productos para así reducir los costos asociados a las pérdidas. Es con esta motivación que el propósito de esta investigación consiste en estudiar el comportamiento de los sensores de gas para ser utilizado en la industria agrícola para tales efectos. Para ello buscamos desarrollar métodos de crecimiento y formación de películas ultra-delgadas, de entre 6 y 20 nanómetros de espesor, de: óxido Cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), óxido Cúprico ( $\text{CuO}$ ) y óxido Crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o algún otro) sobre algún sustrato aislante, ya que ellos constituyen los elementos (semiconductores) sensibles de dichos sensores [2]. En el proceso se busca además estudiar las propiedades y respuestas eléctricas de las muestras producidas en diversas condiciones de oxidación controlada, campos Magnéticos y cambios de temperaturas, así como caracterizarlas a través de diversos métodos para determinar aspectos superficiales y estructurales como la morfología, topología, entre otros. Es nuestro objetivo principal optimizar la sensibilidad de la resistencia eléctrica a fenómenos superficiales a través de cambios en las condiciones de fabricación y oxidación. Para la caracterización eléctrica se realizarán mediciones galvano-magnéticas que permitan determinar la densidad, el tipo y la movilidad de los portadores de carga en los semiconductores. Mediante espectroscopía Raman y espectrofotometría UV-Vis se caracterizarán la estructura y morfología de las muestras destacándose algunas de sus propiedades. Mientras que análisis EDS e imágenes SEM nos permitirán visualizar directamente las componentes y características superficiales.

## Abstract

Ethylene is a gas naturally emanated by agricultural products during their maturation process. Some crops tended to mature faster when in contact with certain agricultural products that naturally expel ethylene, for example, as happens in the storage cellars of a fruit and/or horticultural production [1]. Early detection of these gases allows producers to apply procedures that slow or speed up the ripening process or incorporate measures in the logistics of distribution and export of their products to reduce the costs associated with losses. It is with this motivation that the purpose of this research is to study the behavior of gas sensors used in the agricultural industry for such purposes. For this, we seek to develop methods for the growth and formation of ultra-thin films, between 5 and 20 nanometers thick, of: Cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Cupric oxide ( $\text{CuO}$ ) and Chromic oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  or some other) on some substrate used, since they constitute the sensitive elements (semiconductors) of said sensors [2]. The process also seeks to study the properties and electrical responses of the samples produced under various conditions of controlled oxidation, magnetic fields and temperature changes, as well as to characterize them through various methods to determine surface and structural aspects such as morphology, topology, among others. It is our main objective to optimize the sensitivity of electrical resistance to surface phenomena through changes in manufacturing and oxidation conditions. For the electrical characterization, galvanomagnetic sensors will be carried out, which allow the determination of the density, type and mobility of charge carriers in semiconductors. Using Raman spectroscopy and spectrophotometry, the structure and morphology of the samples will be characterized, highlighting some of their properties. Meanwhile EDS analysis and SEM images will allow us to directly visualize the components and surface characteristics.

# Tabla de contenido

Capítulo 1: Introducción.....	9
1.1 Motivación.....	9
1.2 Antecedentes y Estado del arte.....	11
1.2.1 De la fabricación usando PVD .....	12
1.2.2 De la percolación.....	12
1.2.3 De los tipos de crecimiento .....	15
1.2.3.1 Crecimiento por islas o Volmer-Weber: .....	15
1.2.3.2 Crecimiento por capas o Frank-Van del Merwe .....	15
1.2.3.3 Crecimiento combinado, mixto o Stranski- Krastanov .....	16
1.2.4 Del transporte eléctrico.....	17
1.2.5 De la Espectrofotometría o UV-Vis .....	18
1.2.6 Del método Tauc .....	19
1.2.7 De la Oxidación.....	24
1.2.7.1 Oxidación del Cobre.....	25
1.2.7.2 Oxidación del Cromo .....	27
1.2.8 Sobre la espectroscopía Raman y la detección de óxidos .....	29
1.2.9 Objetivo de trabajo y resumen del desarrollo.....	33
Capítulo 2: Metodología de trabajo.....	35
2.1 Fabricación de películas metálicas ultradelgadas.....	35
2.2 Oxidación de películas metálicas ultradelgadas .....	45
2.3 Pruebas eléctricas .....	46
Capítulo 3: Resultados.....	48
3.1 Fabricación de películas metálicas ultradelgadas.....	48
3.2 Oxidación controlada de películas metálicas ultradelgadas. ....	50
3.3 Espectroscopia Raman y Temperatura de Oxidación.....	55
3.3.1 Película Cu/Mica .....	55
3.3.2 Película Cr/Mica.....	60
3.3.3 Película Cr/Zafiro .....	62
3.4 Caracterización Óptica (Gap) .....	65
3.4.1 Cu/Mica .....	65
3.4.2 Cr/Mica.....	68

3.4.3 Cr/Zafiro .....	70
3.5 Microscopia electrónica de Barrido (SEM), EDS y Temperatura de Oxidación .....	73
3.5.1 Imágenes SEM.....	73
3.5.2 Análisis EDS .....	74
3.6 Caracterización Eléctrica y Temperatura de Oxidación .....	76
3.6.1 Resistencia eléctrica en función de Temperatura y su relación con la Temperatura de Oxidación. ....	76
3.6.2 Resistencia eléctrica en función de la presión de gases y su relación con la Temperatura de Oxidación (modo Sensor).....	80
3.6.2.1 Resistencia eléctrica en función de la presión de Aire:.....	81
3.6.2.2 Resistencia eléctrica en función de la presión de Etanol: .....	83
3.6.2.3 Resistencia eléctrica en función de la presión de Nitrógeno:.....	85
3.6.2.4 Selectividad: .....	86
Capítulo 4: Discusión .....	89
4.1 Cromo sobre Mica y Zafiro .....	89
4.2 Cobre sobre Mica .....	91
Capítulo 5: Conclusiones.....	94
5.1 Conclusiones.....	94
5.2 Trabajos futuros.....	94
Referencias .....	96
Anexos .....	102
Anexo A: Contacto de 4 puntas y uso de LIA.....	102
Anexo B: Funcionamiento sensor de gas .....	104
Anexo C: Ficha técnica en las distintas caracterizaciones .....	109
Anexo D: Pruebas eléctricas de muestras de Cobre .....	110
Anexo D: Asistencia a congresos y presentaciones.....	112



# Capítulo 1: Introducción

## 1.1 Motivación

Todo producto agrícola y/o frutícola continúa con el proceso de maduración una vez cosechado, el cual procuramos retardar con la refrigeración [3]. Esta maduración se manifiesta en la emisión natural de gases tales como el Etanol [2] y más aún, las emanaciones que provienen de algunas producciones ya cosechadas pueden alterar y acelerar el proceso de maduración de otras al compartir espacios, tal como sucede en las bodegas de almacenaje. Una detección temprana de tales emanaciones ayuda a evitar las pérdidas económicas, como las que genera una maduración acelerada, contribuyendo en las decisiones que se deben tomar en la logística de distribución, venta o utilización del producto [4].

Un sensor es un dispositivo con cierta propiedad la cual es sensible a alguna magnitud física. Cuando la magnitud física cambia lo hace también la propiedad del sensor. Los sensores pueden entenderse como dispositivos que ayudan a los seres humanos a expandir sus capacidades de percepción de la realidad. Concretamente, recogen estímulos o variaciones del entorno y los transducen en señales eléctricas [5]. Entre ellos, los sensores de gas han captado un interés creciente debido a su amplio uso para aplicaciones de salud y seguridad ambiental [6][7]. Algunos ejemplos de aplicaciones: se propone un sensor de gas basado en nanocables de CuO (Óxido Cúprico) para detectar compuestos orgánicos volátiles en el aliento de la persona con cáncer de pulmón [8]; también, se ha propuesto un sensor de gas de acetona basado en nanocubos de Fe<sub>2</sub>O cargados con Pt de tamaño nanométrico o sensores de nanoestructuras de Cu, para la detección de diabetes y/o glucosa [9] [10]. Por esta razón, las mejoras en la comprensión de su desempeño pueden impactar directamente en la vida diaria de las personas.

Un sensor de gas es un dispositivo que exhibe un cambio en alguna propiedad en presencia de algún gas. Su diseño es un proceso largo que incluye al menos tres dimensiones [7]: *el diseño del sistema sensor*, que considera escalabilidad, costo/tamaño del sistema y consumo de energía; *el diseño del dispositivo*, que incluye la activación del sensor, el mecanismo de transducción, y la dinámica y

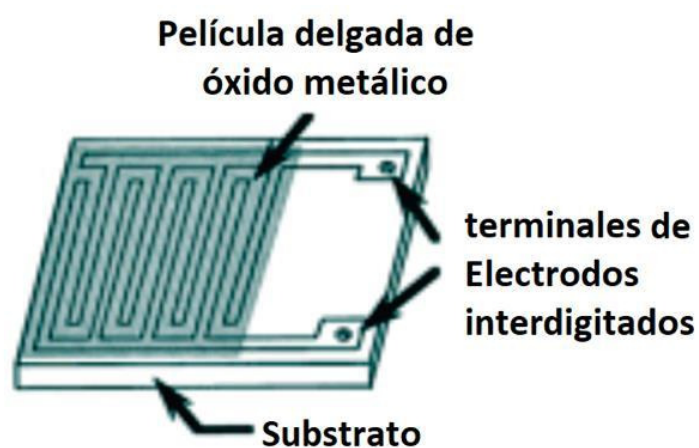
estabilidad; y *el diseño de materiales*, que incorpora las propiedades del material, su tamaño y morfología, y sus modificaciones (por ejemplo decoración superficial o funcionalización). En esta última dimensión, la elección del material y sus modificaciones deben estar en relación directa con su desempeño en las condiciones de operación deseadas. Habitualmente, una serie de parámetros permite evaluar y comparar este comportamiento del material propuesto. Algunos de los parámetros principales son [11] [12]: respuesta (la relación entre la resistencia en presencia del Aire y la del gas objetivo, generalmente conocida como R, para evitar confusiones con la resistencia, se etiquetará como Resp), sensibilidad (cambio en la resistencia por unidad de concentración del objetivo de gas), tiempo de respuesta y recuperación (también conocido como velocidad de respuesta o recuperación, están relacionados con los tiempos que tarda el sensor en indicar la presencia o desaparición del objetivo de gas), selectividad (capacidad de detectar el gas objetivo y no otro), y reproducibilidad/estabilidad (está relacionada con la capacidad del sensor para mantener una respuesta estable cuando se usa continuamente).

Hay varios tipos de sensores de gas, que se pueden clasificar en función de su mecanismo de detección. Algunos tipos de mecanismos son resistivos, quimiorresistivos, electroquímicos, de función de trabajo, ópticos, acústicos superficiales y de conductividad térmica. Específicamente, los **sensores de gas de tipo resistivo** (RTGS) presentan ventajas comparativas como lo es un proceso de fabricación simple, tamaño pequeño y bajo consumo de energía [6]. El mecanismo de detección en el RTSG se basa en el cambio de la resistencia eléctrica (algunos autores consideran un tipo más generalizado, incluyendo el uso de la impedancia en lugar de la resistencia) debido a la presencia de un gas. La mayoría de ellos están compuestos por al menos un par de electrodos (o electrodos interdigitados) fabricados sobre un material aislante, y sobre ellos, el material sensor (*Figura i*). Si es necesario, se pueden agregar otros contactos para generar una puerta controlada por voltaje.

El tipo de material sensor utilizado es muy amplio, sin embargo, con los avances en nanotecnología, el tamaño de las estructuras que componen el sensor se ha movido a la escala nanométrica. Este cambio ha generado una importante ventaja frente a los sensores anteriores (además del evidente aumento de la relación área-volumen): la posibilidad de controlar y aumentar los fenómenos

superficiales relacionados con la detección de gases [13]. Por ejemplo: aparece un cambio de resistencia en un haz de nanotubos de carbono con nanopartículas de oro en presencia de  $C_2H_2$  y  $H_2$  [14]; la resistencia de los nanocables de CuO con nanopartículas de oro aumenta cuando se detectan  $NO_2$  y CO [15]; Las nanofibras de  $Cr_2O_3$  pueden detectar la presencia de Etanol a través de cambios en su resistencia [16]. Estos informes muestran que el uso de C, CuO,  $Cr_2O_3$  o Au nanoestructurados permite lograr un mejor rendimiento, afinando las propiedades de los materiales.

Los objetivos principales, planteados en este trabajo, son la fabricación de Óxidos Metálicos Semiconductores (CuO y  $Cr_2O_3$ ) lo que implica crecimiento y oxidación de películas metálicas ultradelgadas. Para posteriormente caracterizar las muestras y examinar su comportamiento eléctrico ante la presencia de gases.



*Figura i:* Esquema de un RTGS basado en óxido metálico [11].

## 1.2 Antecedentes y Estado del arte

Al abordar este trabajo, ha sido necesario recolectar la mayor cantidad de información posible y así reproducir muestras de material semiconductor y analizarlos posteriormente, todo ello en los laboratorios de la USM y/o en colaboraciones.

Algunas de las técnicas utilizadas para crecimiento y caracterización, teorías, modelos y sus consideraciones están presentes en este primer capítulo introductorio.

### 1.2.1 De la fabricación usando PVD

Depósito Físico de Vapor o por sus siglas en inglés PVD (*Physical Vapor Deposition*), es una técnica en la que un material precursor, originalmente en estado sólido, se convierte en su fase de vapor para recubrir otro material. El precursor es calentado por efecto Joule dentro de una cámara aislada, bajo condiciones de alto vacío. Una vez obtenido el vapor del material, este se deposita en forma de película delgada, por adhesión o coalescencia, a un sustrato con características de aislante térmico y eléctrico.

### 1.2.2 De la percolación

Los materiales usados como precursores en este trabajo son Cromo y Cobre, y son ellos los que, gracias a la técnica de fabricación por PVD, se depositan sobre un sustrato aislante, Mica o Zafiro en este caso. Como ya hemos señalado, el crecimiento de película delgada se lleva a cabo con la previa evaporación del metal y cuyos átomos se depositan sobre el sustrato. Ahora bien, es necesario poder garantizar la conducción eléctrica de aquella película y al mismo tiempo mantener la característica de superficie ultradelgada (unos pocos nanómetros de espesor). Dicho en otras palabras, es importante estar seguros de optimizar el mínimo de metal depositado para el propósito que nos planteamos y que es estudiar el comportamiento eléctrico. Dicho punto mínimo o crítico, óptimo, para asegurar la conducción eléctrica de la película ultradelgada es lo que se denomina el punto de percolación eléctrica. Esto se puede caracterizar por el instante en que el crecimiento de la película ha formado las redes mínimas conductoras, lo que se aprecia en un salto de varios ordenes de magnitud en el valor de Resistencia eléctrica de la película metálica. En la interpretación del comportamiento de un gráfico de Resistencia versus espesor, los estudios indican que, se pueden identificar algunas Zonas de conducción (*Figura ii*):

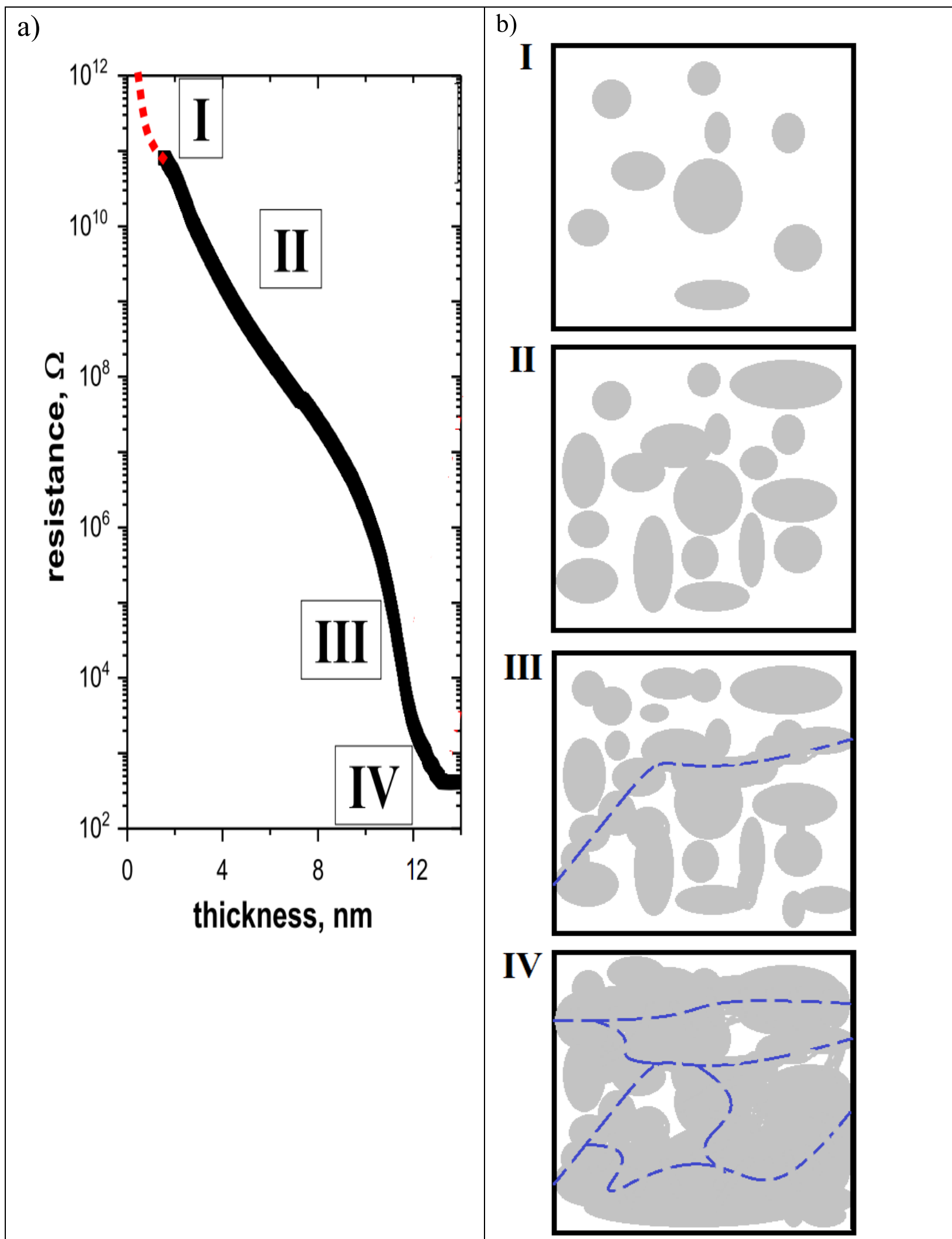
**ZONA I:** Comportamiento de la curva con una alta Resistencia eléctrica, donde el material depositado aún no ha formado las redes de conducción. La curva decae abruptamente, en varios ordenes de magnitud, conforme crece el espesor de la película.

**ZONA II:** Zona de la curva en que se aprecia una disminución atenuada de la Resistencia. En este rango predomina la conducción por efecto Túnel debido a las distancias nanométricas que separan algunos cúmulos o islas de material.

**ZONA III:** En este rango de la curva se vuelve a presentar una caída abrupta de la Resistencia. Esto nos indicaría, la alta probabilidad de que el material haya alcanzado el punto crítico o de percolación eléctrica.

**ZONA IV:** La película ya ha sido formada y una red interconectada gobierna el comportamiento eléctrico.

Considerando que todo el material fue depositado homogéneamente, las zonas y los puntos de percolación eléctrica son distintos según los modos y condiciones de crecimiento. Estudios señalan que, para el Cromo la percolación ocurre alrededor de los 5 nm de espesor, mientras que para el Cobre el punto de percolación sucede alrededor de los 15 nm de espesor, todo esto en presión de  $10^{-6}$  (mbar) [17].



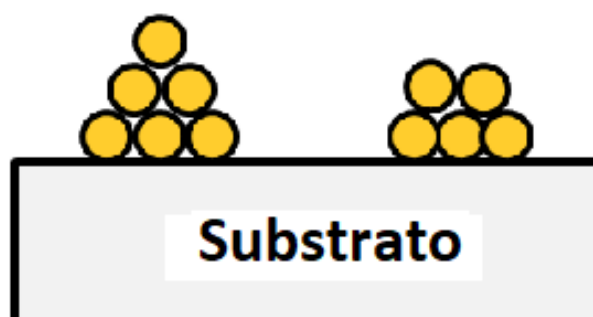
**Figura ii:** a) Resistencia eléctrica dependiente del espesor de película ultradelgada para depósito de oro sobre sustrato de Mica y Zonas de conducción [17]. b) Representación del depósito de material sobre un sustrato y su relación con las Zonas en la percolación eléctrica. ZONA I, depósito de material sin red de conducción; ZONA II, material depositado sobre sustrato formando cúmulos aislados en distancias nanométricas con conducción de efecto túnel; ZONA III, depósito alcanzando punto crítico de percolación y por ende de conducción eléctrica; ZONA IV, película ya formada con redes interconectadas de conducción eléctrica.

### 1.2.3 De los tipos de crecimiento

El modo en que los átomos y/o moléculas, de los metales gasificados, se depositan sobre el substrato depende de varios factores siendo algunos de ellos: la interacción por fuerzas de Van der Waals entre los átomos de la misma especie o “Material” así como entre materiales diferentes, por ejemplo, como lo es el “Substrato”. Por tales motivos y pensando en películas ultradelgadas se caracterizan los denominados **modos de crecimiento** en que un material subyace en un substrato. Estos modos pueden ser modificados a través de las condiciones de fabricación como temperatura, presión y razón de evaporación. A continuación, se presentan los modos de crecimiento detallados en la literatura [18][19][20][21][22].

#### 1.2.3.1 Crecimiento por islas o Volmer-Weber:

Los átomos o moléculas del Material depositado dan preferencia a las interacción interatómicas o intermoleculares con los de su misma especie, generando estructuras granulares y con límites o bordes de grano bien definidos. Es una formación en tres dimensiones (3D). Dicho de otro modo, es un modo de crecimiento basado en la relación “Material-Material” (*Figura iii*). Este particular modo de crecimiento es el que adopta naturalmente el Cobre cuando usamos la técnica ya descrita [18].

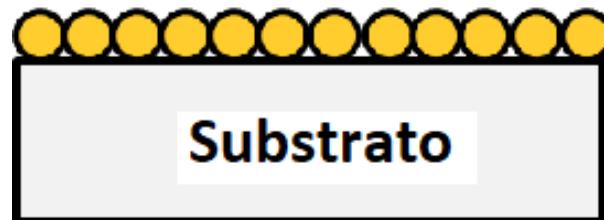


*Figura iii:* Modo de crecimiento por islas o 3D o Volmer -Weber. Las partículas vaporizadas prefieren las interacciones con los de su misma especie generando estructuras tipo islas y en 3 dimensiones.

#### 1.2.3.2 Crecimiento por capas o Frank-Van del Merwe

Este mecanismo de crecimiento está favorecido por una indistinta preferencia de las interacciones del material evaporado tanto con los de su misma especie como con la de otros y que en este caso son los del substrato. Es una formación estructural bidimensionalidad (2D). Este es un modo de crecimiento basado en

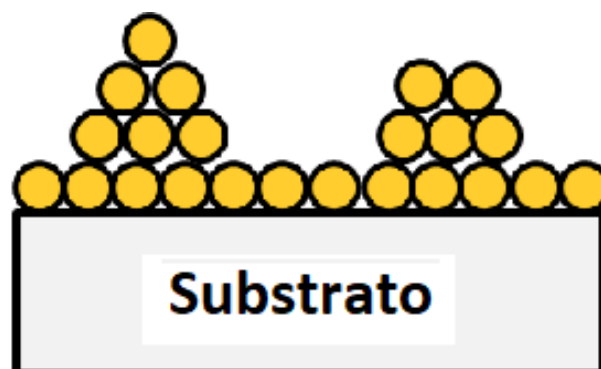
la relación “Material-Substrato” (*Figura iv*). Siendo el Cromo uno de los materiales que adopta este modo de crecimiento según la técnica usada en este trabajo [18].



*Figura iv:* Modo de crecimiento por capas o 2D o Frank-Van der Merwe. Las partículas vaporizadas interactúan indistintamente por igual con el mismo material y con substrato generando estructuras bidimensionales.

### 1.2.3.3 Crecimiento combinado, mixto o Stranski- Krastanov

Este tipo de crecimiento se caracteriza por combinar ambos modos anteriores ya descritos, aunque la razón de ello podría no necesariamente ser la preferencia de una interacción u otra (*Figura v*). En ocasiones se alcanzan las condiciones críticas para crecer en forma de capa y posteriormente se continua en forma de islas lo cual puede estar originado por la morfología del substrato o, inclusive, la temperatura de este. Daremos algunos indicios de este tipo de crecimiento en las secciones posteriores.



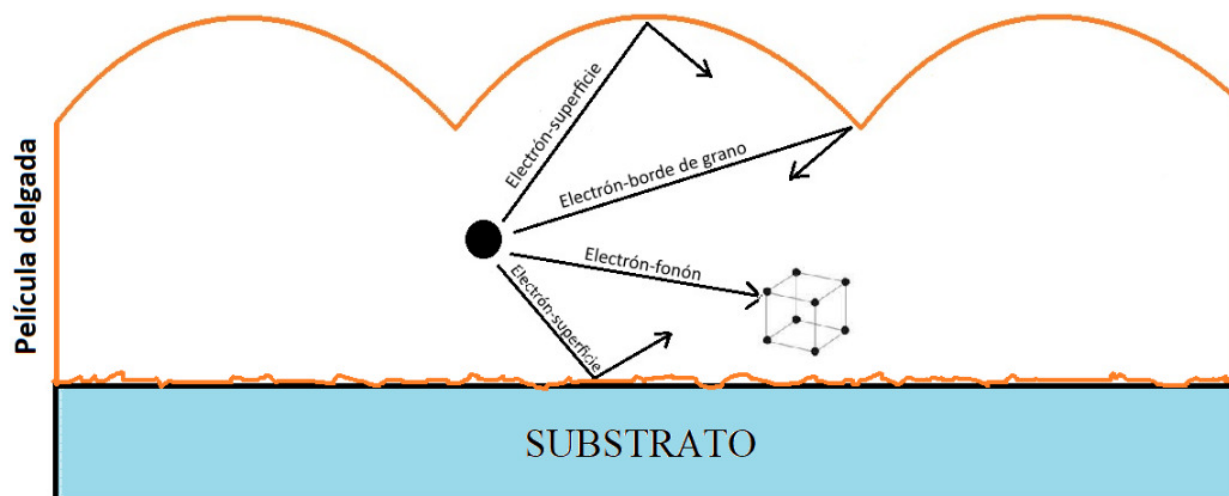
*Figura v:* Modo de crecimiento mixto o Stranski-Krastanov. Las partículas vaporizadas crecen en una forma 2D pero que luego de alcanzar algún punto o condición crítica deciden hacerlo reagruparse en forma de islas o 3D.

#### 1.2.4 Del transporte eléctrico

Sabemos que la conducción eléctrica en películas metálicas ultradelgadas da lugar a ciertos fenómenos que requieren de algunas consideraciones. Tenemos como premisa la presencia de un campo eléctrico que da origen a la corriente eléctrica, transporte de cargas o dispersión de carga libre en el material. En espesores de dimensiones nanométricas, la dispersión puede verse afectada tanto por la percolación como por la topografía y morfología de la muestra, incluso puede dar lugar a fenómenos cuánticos. Es así como, al trabajar en esas dimensiones, tendremos presente las proximidades de las superficies de la película (superior e inferior) y la formación granular (aislada o no) caracterizada por límites denominados bordes de grano [23]. Según lo anterior, es necesario incorporar estos parámetros en los modelos teóricos de modo tal que surja una mejor lectura del comportamiento de la conducción eléctrica: resistencia, resistividad, conductividad, etc.

Podemos dividir la conducción en dos tipos: uno tipo metálica y otro tipo túnel. Ambas conviven en un material en torno a la condición de percolación. En la conducción túnel, tenemos islas de material separadas por distancias nanométrica, que permitan la conducción eléctrica a través de efecto túnel. Por otro lado, en el caso de la conducción metálica, podemos distinguir tres mecanismos de dispersión relevantes en una película delgada [24]: **dispersión electrón-superficie, dispersión electrón-borde de grano, dispersión electrón-fonón (Figura vi)**. Los dos primeros, electrón-superficie y electrón-borde de grano, son dispersiones que las podemos asociar principalmente a la morfología de la película ultradelgada. Mientras que el último tipo, electrón-fonón, está asociado a la interacción de las cargas con la red cristalina.

Si bien es cierto este trabajo no contempla examinar minuciosamente estos modelos ni sus parámetros, es importante mantenerlos a la vista para ayudar a determinar las condiciones de fabricación, ya que tanto el espesor como la granulación de la película serán manifiestos en lo largo de este proceso.



**Figura vi:** Esquema lateral de una película ultradelgada en el que se representan las dispersiones existentes y cuyos factores son por efecto de superficies, borde de grano y fonones.

Por otro lado, tendremos presente que, la naturaleza eléctrica de los óxidos estudiados en este trabajo es de semiconductores de tipo p [2]. Esto quiere decir, que los materiales estudiados tienen una banda de valencia y simultáneamente una banda de conducción separados por un rango de energía asociado a ellos y denominado  $E_g$ , Energía de Banda Gap o prohibida. Es por lo anterior que también esperamos tener de ellos un comportamiento eléctrico de Resistencia eléctrica versus temperatura ad-hoc a dicha naturaleza semiconductor dada por la relación:

$$R \propto e^{\frac{E}{kT}} \quad (1)$$

En que “R” es la resistencia eléctrica, “T” la temperatura, “k” la constante de Boltzmann y “E” la energía de activación.

### 1.2.5 De la Espectrofotometría o UV-Vis

Esta técnica permite medir la cantidad de luz que atraviesa, refleja y/o absorbe un determinado material. Sobre una película se hace incidir un haz de luz de cierta intensidad ( $I_0$ ), en diferentes longitudes de onda (de 200 nm a 800 nm) para luego detectar las respuestas de esas intensidades (I) que atraviesan o reflejan en el material. Las variables estudiadas con esta técnica son: Absorbancia (A) o cantidad de luz absorbida por la película, Reflectancia o cantidad de luz reflejada por superficie de la película (R) y Transmitancia (T) o cantidad de luz que atraviesa la película [25]. En una película absorbente, las variables se relacionan entre si a través de la siguiente expresión:

$$A+R+T=1 \quad (2)$$

En el proceso de absorción en un semiconductor, este absorbe la energía del fotón solo si es comparable a la Energía de Banda Gap (rango energético característico de los semiconductores y que diferencia a un portador de carga en su estado de valencia de su estado de conducción). Produciendo una transición interbanda. Esto implica que la onda incidente sufra una disminución en su intensidad declarada por la ley de Lambert [26], la que establece la siguiente relación:

$$I = I_0 e^{-A} = I_0 e^{-\alpha l} \quad (3)$$

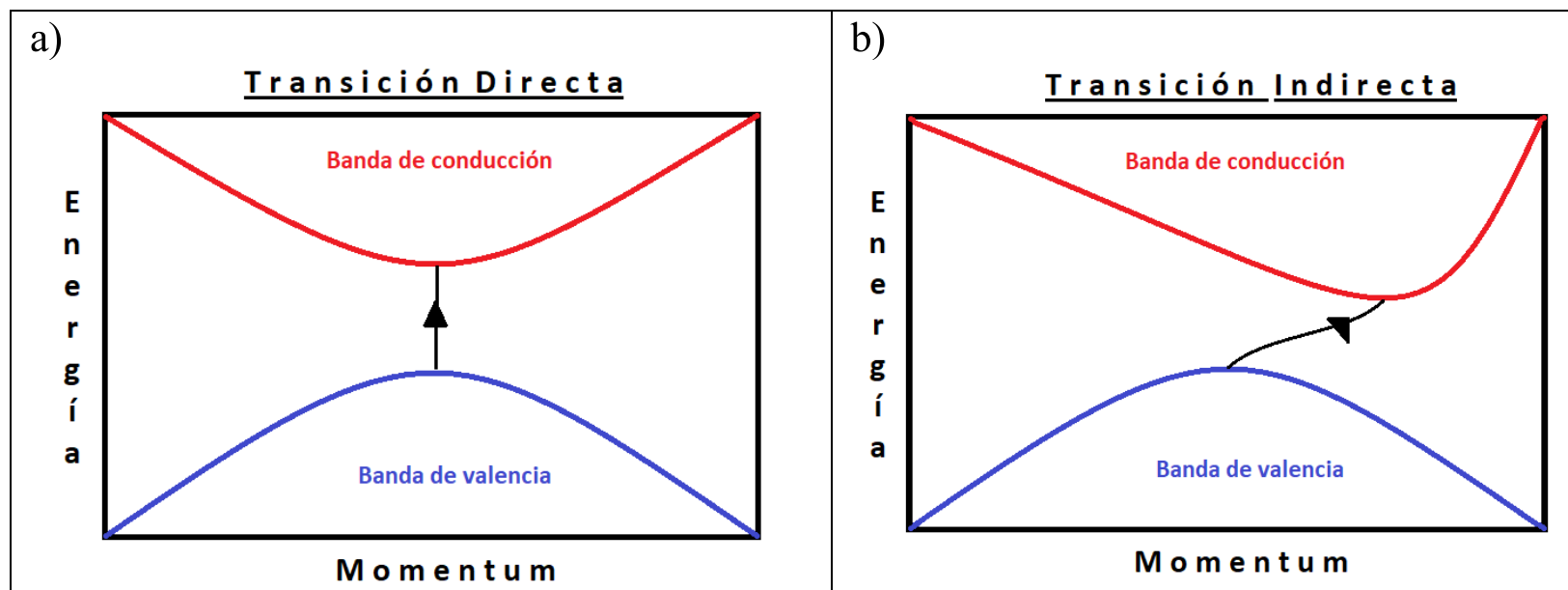
Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $l$  es un factor de penetración y que, en este caso, haremos similar al espesor de película.

También, tenemos el coeficiente de extinción ( $k$ ) y el factor de scattering ( $s$ ) que está directamente relacionados con el factor de absorción como veremos en la siguiente sección [27].

### 1.2.6 Del método Tauc

La Energía de Banda Gap (Band Gap Energy) o  $E_g$  es la energía mínima necesaria para conseguir que los electrones de un material semiconductor pasen de una banda de valencia a una banda de conducción. Como ya señalamos anteriormente, la absorción de energía fotónica induce el salto energético de los electrones, los que van desde el valor energético más alto permitido en la brecha electrónica del átomo, hacia un mínimo valor energético donde se garantice la liberación de su jaula atómica y así entrar en la zona de conductividad. De hecho, la diferencia entre esos dos hitos es lo que se conoce como  $E_g$ . Esta transición interbanda puede suceder de dos modos (*Figura vii*), uno en el cual el valor máximo de energía de la banda de valencia y el mínimo valor de la banda de conducción coinciden con el mismo valor de momentum, lo que se le conoce como Transición Directa (T.D.). Podemos decir que un fotón posee número de onda, vector de onda y por ende momentum pero todos ellos de valores suficientemente bajo comparado con el de los electrones o portadores de carga. El otro tipo transición interbanda ocurre cuando dichos valores de mínimo y máximo ya mencionados no poseen el mismo valor de momentum, lo

que se conoce como Transición Indirecta (T.I.), esto significa que la absorción de energía fotónica podría estar involucrando interacciones con los modos vibratorios de la red, dando lugar así a la aparición de fenómenos fonónicos.



**Figura vii:** Esquema de Energía y Momentum para la transición de carga eléctrica en un material semiconductor. La diferencia entre el punto más alto de la banda de valencia y el punto más bajo de la banda de conducción representan la zona conocida como  $E_g$ . También se puede hacer la distinción entre una transición: a) Directa y b) indirecta.

En lo práctico, a partir del análisis de espectrofotometría se pueden determinar el valor de  $E_g$  asociado al material que estamos estudiando. Para ello usamos una técnica basada en el Método Tauc [28].

Tauc y Davis-Mott son los autores de la propuesta teórica que establece la dependencia energética del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) del siguiente modo:

$$(\alpha h\nu)^\gamma = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la luz incidente en el análisis espectrofotométrico y  $\gamma$  es un factor que depende del tipo de transición, siendo igual a 2 para las T.D. y  $\frac{1}{2}$  para las T.I. [en este estudio, óxidos de Cromo o Cobre, son considerados semiconductores en T.D.].

Ahora bien, pensando en las Transiciones Directas, consideremos que el factor de absorción del material,  $\alpha$ , es inversamente proporcional al factor de penetración  $l$ , algo así como un camino libre medio del fotón en el material, el que a su vez es proporcional a la velocidad ( $v$ ) y al tiempo ( $\tau$ ) de ese recorrido:

$$\alpha = \frac{1}{l} = \frac{1}{v\tau} \quad (5)$$

Ahora consideremos el índice de refracción  $n=c/v$  de la película delgada y la función  $f_{(v)}=1/\tau$  la cual será una probabilidad de absorción del fotón por el medio semiconductor en función de la frecuencia. Esta función,  $f(v)$ , es directamente proporcional con la “Probabilidad de Transición interbanda Directa” o  $P_{TD}$  y al número de estado posibles de energías comprendidos entre la zona de valencia y de conducción,  $N_{(E)}$ , del siguiente modo:

$$f_{(v)} dv = P_{TD} N_{(E)} dE \quad (6)$$

Ahora bien, por la mecánica estadística la densidad de estados energéticos es proporcional a:

$$N_{(E)} \propto E^{1/2} \quad (7)$$

Y además de la conservación de energías del fotón incidente y de la transición:

$$E = h\nu - E_g = \frac{\hbar}{2m^*} k^2 \quad (8)$$

Donde  $m^*$  es una masa reducida efectiva de electrón-hueco. Lo anterior nos conduce a que (6) adopte la siguiente forma:

$$\alpha \frac{c}{n} = f_{(v)} = C P_{TD} k^2 \frac{dk}{d\nu} = C P_{TD} (h\nu - E_g) B (h\nu - E_g)^{-1/2} \quad (9)$$

Y que nos deja en:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (10)$$

Esta última expresión es equivalente a la ecuación (4), en TD, con  $\gamma=2$ , y donde A, B y C son constantes de las cuales se extraen los términos que acompañan al factor de absorbancia [29].

En este estudio se probaron tres variantes procedimentales, basados en las lecturas de espectrofotometría, para la aplicación del método Tauc y de ese modo determinar las  $E_g$  de las distintas muestras.

#### Técnica Tauc 1 (usando Reflectancia)

Se Utiliza la aproximación, denominada, de Kubelka-Munk [28]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{R_\infty} \approx \alpha = \frac{k}{s} \quad (11)$$

Esta aproximación permite relacionar el coeficiente de extinción, el factor de scattering y el coeficiente de absorción con las lecturas de Reflectancia (R).

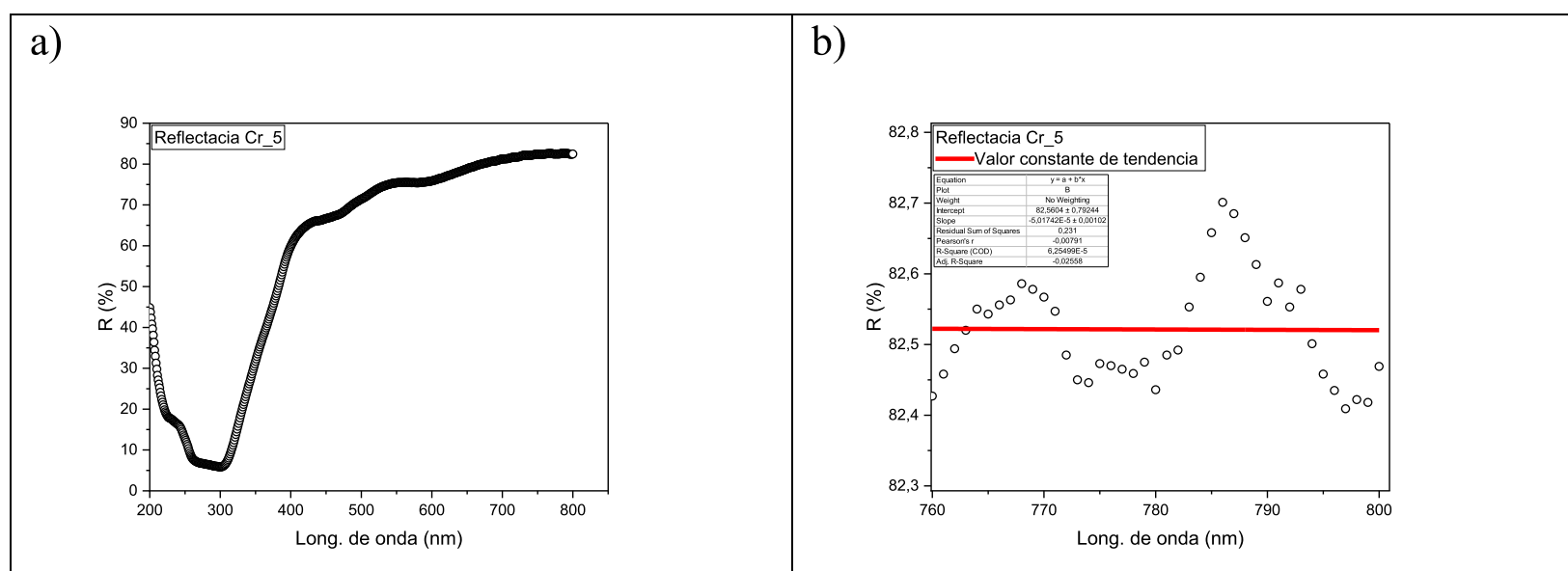
En esta técnica, en particular, se define a  $R_\infty$  como:

$$R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{standar}} \quad (12)$$

Donde,  $R_{standar}$  representa una reflectancia referencial para los casos utilizados en laboratorio. Dicho parámetro referencial es la reflectancia medida para un trozo de “film alusa”, el cual sujetaba las muestras dentro del espectrofotómetro y con que posteriormente se calculaba la  $R_{muestra}$  en las diferentes longitudes de onda le luz incidente.

### Técnica Tauc 2 (usando Reflectancia)

En esta segunda técnica también se usa la aproximación de Kubelka-Munk pero cambia la definición de  $R_{\infty}$  a: En la **Figura viii** se puede apreciar la proyección de la tendencia, estimada constante, de una curva de reflectancia medida cuando las longitudes de onda son mayores.



**Figura viii:** a) Gráfica de Reflectancia en una muestra de película ultradelgada de Cromo sobre Mica. b) Detalle de la gráfica anterior entre los rangos de longitudes de onda de 760 nm a 800 nm para determinar  $R_{\infty}$ .

### Técnica Tauc 3 (usando Transmitancia)

Para determinar el valor de Transmitancia a una película y a diferentes longitudes de onda en la muestra, el espectrofotómetro por sí solo mide, calcula y entrega, para cada medición, los valores denominados Transmitancia de la muestra ( $T_{Sam}$ ), asociado a un sensor que detecta la luz que pasa a través de la muestra, y la Transmitancia de referencia ( $T_{Ref}$ ), asociado a un sensor que percibe luz proveniente de la fuente, sin transmitir. Con ellos se calcula finalmente la Transmitancia ( $T$ ) de la película delgada del siguiente modo:

$$T = \frac{T_{Sam}}{T_{Ref} * Q} \quad (13)$$

El factor  $Q$  se obtiene de realizar el mismo proceso de medición, pero sin la muestra, es decir “al aire”. Lo que nos permite ajustar, calibrar, lo que detecta el sensor de la muestra y el sensor de la referencia.

Para el análisis de Energía de banda gap ( $E_g$ ) en esta tercera técnica se utilizó la ley de Beer-lambert:

$$(e)^{-\alpha t} = \frac{I}{I_0} \quad (14)$$

En que  $\alpha$  representa el coeficiente de absorción,  $t$  es el espesor de la película delgada y las “ies” respectivas intensidades de la luz. Posteriormente se define la Absorbancia ( $A$ ) aplicando logaritmo en base 10 a la expresión (14)

$$-\alpha t * \log_{10}(e) = \log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = A \quad (15)$$

Así se aproxima la expresión como:

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{t} \quad (16)$$

Y, una vez más, relacionando con la aproximación de Kubelka-Munk.

Se reporta en este trabajo que todas las tres técnicas descritas fueron usadas exitosamente en la determinación de  $E_g$ , teniendo resultados muy similares para una misma muestra.

Finalmente, para hallar el valor de la banda prohibida o Energía Band Gap se grafica la ecuación (10) y se selecciona una porción de ella que corresponda a la zona de tendencia recta después de la primera inflexión de la curva, allí se proyecta una recta cuya intersección con el eje de la Energía nos arroja el valor de *band gap* de cada muestra respectiva [28].

### 1.2.7 De la Oxidación

Dos son los más reconocidos procesos de oxidación utilizados en laboratorio, el primero de ellos usa un elemento que ataca el metal y el otro utiliza una técnica de electrolito, llamados respectivamente: oxidación directa y electroquímica. En este trabajo nos enfocamos en el proceso de oxidación

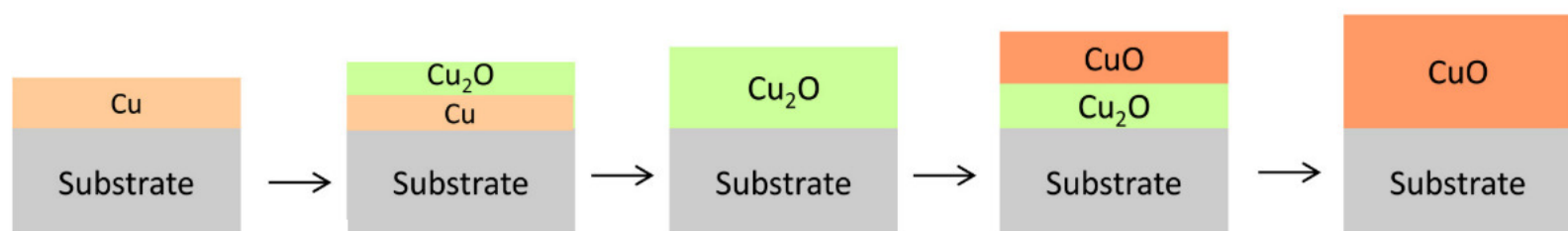
directa, con un agente atacante que es el Oxígeno presente en el ambiente y usando como iniciador una fuente de calor.

#### 1.2.7.1 Oxidación del Cobre

Estudios previos nos indican la existencia de un mecanismo múltiple de oxidación en el Cobre [30][31], este proceso depende varios factores entre ellos: presión y temperatura. En las etapas tempranas de la fabricación de películas delgadas de Cobre, luego de la extracción de las muestras desde la cámara de fabricación, podemos encontrarnos con un óxido nativo, de unos pocos nanómetros de espesor. Dado que, en la extracción, las muestras pasan de un ambiente en alto vacío a otro lleno de aire y producto de la interacción del metal con el Oxígeno presente, podremos ver la formación de un óxido estructurado creciendo superficialmente denominado  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Sin embargo, un hito significativo de oxidación en el Cobre se presenta en los procesos de recocidos u horneado a las que son sometidas las muestras en determinados rangos de temperatura. La literatura previa nos da la información del proceso completo. Las etapas de este complejo proceso de oxidación implican: nucleación, en la unión de los átomos de Oxígeno con los del Cobre, el mecanismo de crecimiento del óxido y la coalescencia. Todo lo anterior da lugar a esta familia de óxidos que se manifiestan en nuestras muestras y que las distinguimos temprana y particularmente como: Óxido Cuproso o  $\text{Cu}_2\text{O}$  (2,15 eV de  $E_g$ ) y Óxido Cúprico o  $\text{CuO}$  (1.35 eV de  $E_g$ ).

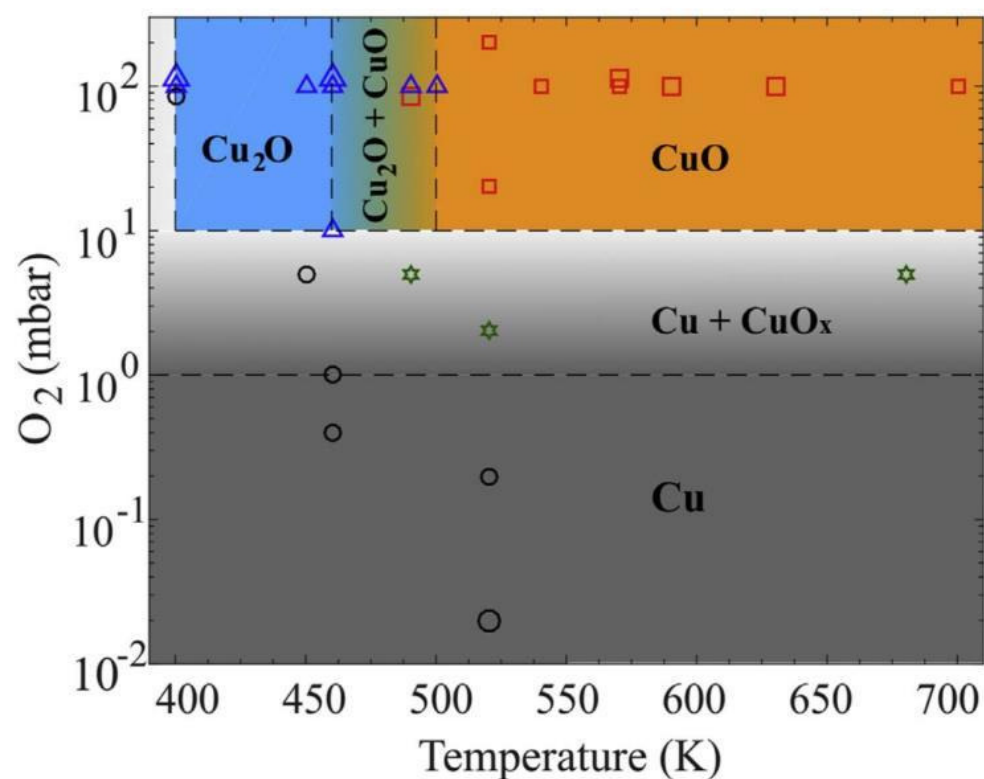
Los procesos de fabricación y posteriores horneados de películas delgadas de Cobre (a diferentes temperaturas) nos permitirán ir desde una fase completamente metálica, en su fabricación al vacío, con una temprana y profunda oxidación nativa, por interacción con Oxígeno residual. Esta oxidación nativa podría estar controlada por difusión iónica y/o electrónica (campo eléctrico de carga inducida superficialmente), en este caso la difusión por vacancia se debe a gradientes de potencial químicos los que dependen de “defectos” en el proceso de fabricación (*rate* de oxidación parabólica), en este proceso los cationes de Cu difunden hacia el exterior. Pero también podría estar presente la reacción superficial en la interfaz gas-sólido (*rate* de oxidación lineal). Posterior a la extracción de las condiciones de vacío, la reacción es

completamente superficial y el óxido se estabiliza en su nueva forma de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Posteriormente, y en concordancia con el incremento de la temperatura de los hornos a los que son sometidas las películas, se entra en una fase  $\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ , la que no es aún entendida del todo, y si se aumenta a temperaturas de hornos por encima de los  $300^\circ\text{C}$  finalmente se estabiliza en el predominante y definitivo  $\text{CuO}$  [32]. En la *Figura ix* se esquematiza tal evolución:



*Figura ix:* Esquema que representa el proceso de evolución del óxido formado en una película ultradelgada de Cobre, desde su fabricación, completamente metálica, pasando, a través de los hornos, por  $\text{Cu}_2\text{O}$ , fase  $\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$  y hasta al dominante y estabilizado  $\text{CuO}$  [32].

En la *Figura x*, y a modo de sintetizar las condiciones de Presión y Temperatura junto al tipo de óxido que aparecen en el Cobre, los investigadores proponen el siguiente diagrama de fase:



*Figura x:* Diagrama de fase que muestra los tipos y coexistencia de óxidos en el Cobre dada las condiciones de presión y temperatura con las cuales se fabrica y hornea la muestra. En él se desea destacar la zona donde coexisten el  $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$  entre los 400 K y los 500 K en las presiones comprendidas entre  $10^1$  y  $10^2$  (mbar) [32].

En este trabajo las condiciones de presión solo fueron extremadas en el proceso de fabricación, alcanzando los  $10^{-6}$  mbar, luego de lo cual se procedió a la

oxidación por control de temperatura de horneado a presión ambiente, lo que determinó la fase o etapa dominante del tipo de óxido (cuproso y/o cúprico).

Se indica, en la literatura, que la oxidación en películas delgadas de Cobre es un fenómeno principalmente superficial es decir una capa que recubre la película metálica delgada. Algunas de las razones que explican este fenómeno de oxidación superficial en el Cobre son la difusión, los factores termodinámicos y cinéticos. La difusión, por gradientes de concentración entre las capas interiores y exteriores (superficiales) propende gracias a la presencia de potenciales de ionización. Un primer potencial de ionización, de valor bajo, favorece la aparición de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , lo que sucede en bajas temperaturas (ambiente), mientras que un segundo potencial de ionización, de valor más elevado que el primero, es el que permite la formación de  $\text{CuO}$  y esto aparece relacionado a la presencia de temperaturas mucho más elevadas, de hecho, por encima de los 500 K o  $200^\circ\text{C}$  [30].

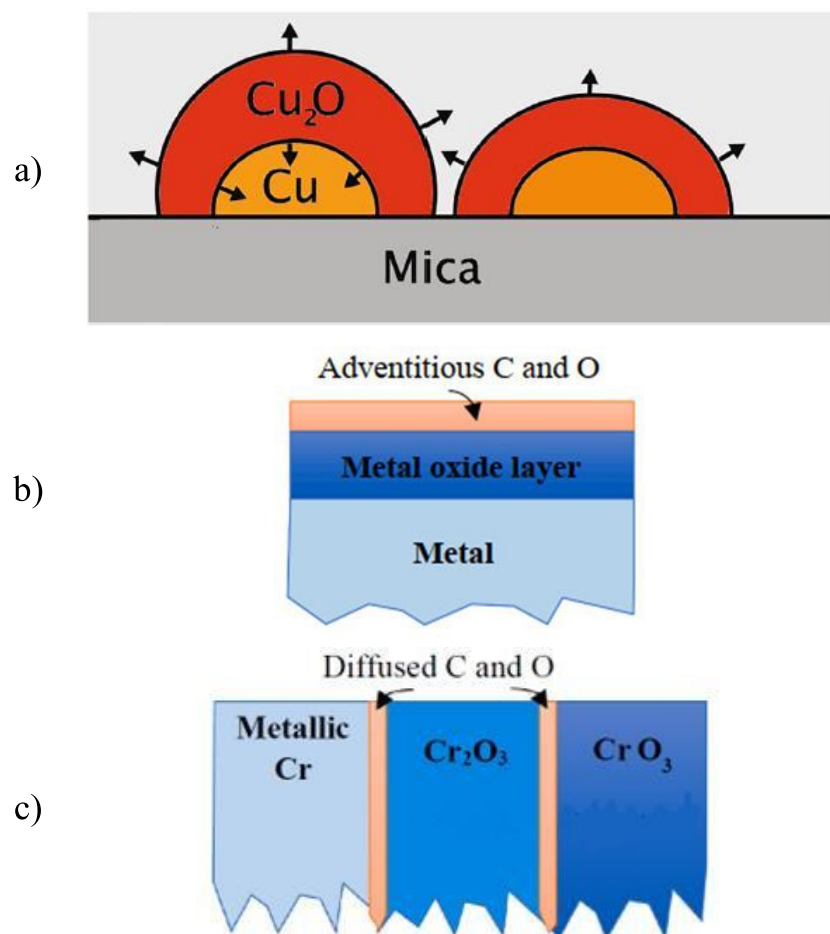
#### 1.2.7.2 Oxidación del Cromo

En cuanto al Cromo, se reporta igualmente la aparición de un “óxido nativo” desde la extracción de la cámara de crecimiento, cuyo envejecimiento retardado puede mantener los mismos niveles de oxidación por varios días, es el llamado Óxido Crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Los estudios nos indican fuertes diferencias al comparar los procesos y mecanismos de oxidación entre el Cromo y otros metales, en particular del Cobre. Hay evidencias de que el óxido formado en el Cromo coexiste con capas metálicas a lo extenso del espesor de la película delgada. El óxido que se manifiesta en el Cromo, a diferencia de otros óxidos metálicos, no sería mediante la formación de una capa superficial. Esto sugiere un único mecanismo de oxidación, a diferencia de lo que sucede en el Cobre. De hecho, en las muestras de Cromo podemos encontrar zonas metálicas y de óxido coexistiendo superficialmente uno junto al otro. Esto, sería la causal que da un brillo característico a las muestras fabricadas y extraídas. Es esta última característica la que cambia radicalmente en el proceso de horneado, donde el brillo se desvanece tornándose una película casi transparente y en la cual la presencia del óxido Crómico se intensifica, mas no cambia hacia otro tipo (como si sucede en el Cobre) [33].

Se reporta que la cinética de oxidación en el Cromo distingue en dos etapas según la temperatura, primero en un *rate* de oxidación logarítmico, entre los 300°C y los 600°C, y luego parabólico, por encima de los 700°C. El Oxígeno difunde por intersticio a lo largo de los bordes de grano por “difusión reticular de cationes”. Dicha difusión, depende del grado de empaquetamiento atómico lo que se mide con el llamado Factor de Empaquetamiento (FEA). La rapidez de la difusión es inversamente proporcional al FEA. Las vacantes intersticiales en el Cromo se deben principalmente a imperfecciones en la fabricación y pueden corresponder perfectamente a bordes de grano que es por donde el Oxígeno difunde [32].

Sea cual sea el caso, Cobre o Cromo, la Energía de activación ( $E_a$ ) es la cantidad de energía necesaria para generar la difusión. Una gran  $E_a$  implica una difusión y por ende una oxidación, ambas, más lenta, mientras que una pequeña  $E_a$  implica una difusión y así también una oxidación, ambas, más rápida. Para el caso del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  esa  $E_a$  es de 152.000 (cal/mol) mientras que en el Cobre es de 49.300 (cal/mol).

En la **Figura xi** se muestran esquemas de oxidación en el Cobre y el Cromo.



**Figura xi:** a) Esquema de oxidación en islas de Cobre, cuya característica superficial se mantiene en películas ultradelgadas percoladas [34]. b) Esquema del mecanismo típico de oxidación superficial por capa sobre un metal como lo sería en el Cobre percolado con eventual y accidental aparición de Carbono y Oxígeno difusos [33]. c) Esquema, reportado, representativo del mecanismo de oxidación en películas delgadas de Cromo [33].

### 1.2.8 Sobre la espectroscopía Raman y la detección de óxidos

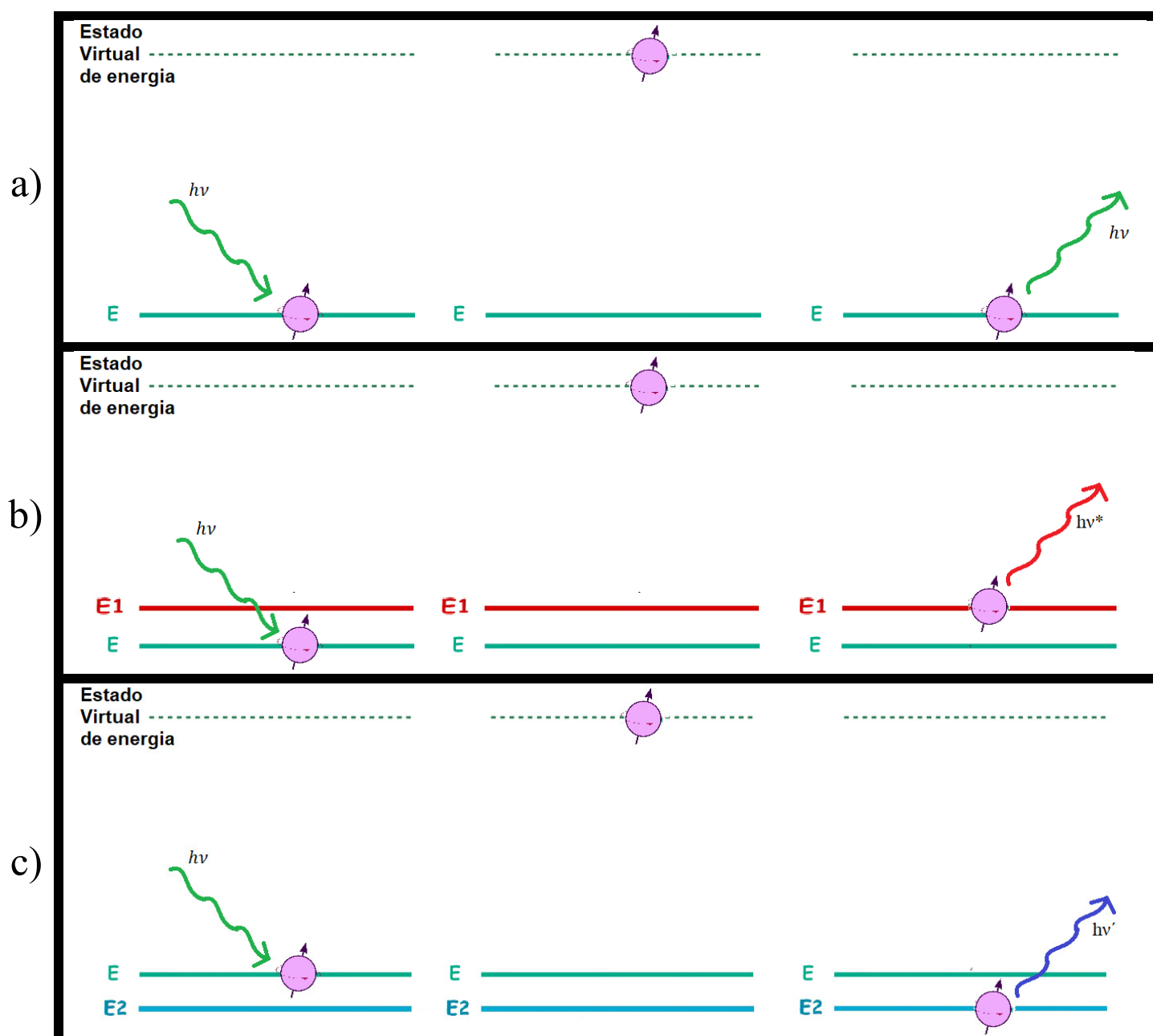
Cuando un material es iluminado con luz monocromática muchos de esos fotones son absorbidos y reemitidos por el mismo material. Parte de esa luz reemitida es dispersada en todas direcciones, siendo detectable en alguna dirección en particular a través de un sensor. Cuando el tamaño de las partículas (moléculas del material) es inferior al de la longitud de onda incidente, se produce una interacción entre fotón y moléculas. Dicha luz monocromática incidente se caracteriza por tener una determinada frecuencia o longitud de onda. Si la luz dispersada posee la misma frecuencia que la luz monocromática incidente hablamos de una dispersión Rayleigh, esto es, el choque elástico entre un fotón incidente y las moléculas que componen el material. Entonces, si hacemos incidir luz monocromática sobre un material, la dispersión Rayleigh se manifestará con emisiones de radiación de fotones “dispersos” con la misma frecuencia (color), longitud de onda y energía que la incidente. Sin embargo, se ha observado que una cantidad muy pequeña de la intensidad de la luz dispersada no posee la misma frecuencia de la luz monocromática incidente, esto se conoce como efecto o dispersión Raman, esto es, una colisión el tipo inelástico. Sucede de la misma interacción fotón-molécula, descrita anteriormente. En este caso en particular, un haz de luz monocromática incidente interactúa con la materia y unos pocos de esos fotones dispersos cambian su energía.

Las interacciones corresponden al intercambio de energía del fotón incidente con la nube electrónica de la molécula. La energía del fotón de luz monocromática, bien definida, se conoce por la expresión:

$$E = h\nu \quad (17)$$

Para ejemplificar la mecánica de la interacción, podemos considerar el modelo simplificado del proceso de doble fotón: Un fotón incidente, de cierta energía, colisiona con un electrón, el cual se haya inicialmente en algún estado fundamental ( $E$ ), excitándolo y llevándolo hasta un nivel de energía conocido como estado de energía virtual (un estado de la teoría de perturbaciones). Una vez allí, el electrón decae, regresando hacia un nivel fundamental de energía y emitiendo un fotón. Si la energía del fotón emitido es la misma del incidente, hablamos de dispersión Rayleigh, y la frecuencia de ambas es la misma. En el

efecto Raman, debido a la colisión inelástica, hay diferencias entre las energías incidente y emitidas. En este proceso, el electrón puede quedar con un exceso de energía ( $E_1 > E$ ), luego de decaer, y el fotón emitido disminuye su frecuencia, aumentando la longitud de onda, experimentando un cambio de color o corrimiento hacia el rojo del espectro de la luz visible ( $\sim 700$  nm), esto se define línea de espectro Stoke-Raman. Si, por el contrario, el electrón queda con un déficit de energía ( $E_2 < E$ ), veríamos un fotón emitido que incrementa su frecuencia, disminuye la longitud de onda, experimentando un cambio de color con un corrimiento hacia el azul del espectro de luz visible ( $\sim 400$  nm), a esto se le llama línea de espectro Anti Stoke-Raman (**Figura xii**).



**Figura xii:** a) Dispersión Rayleigh b) Dispersión que produce una línea espectral de Stoke-Raman c) Dispersión que produce una línea espectral Anti Stoke-Raman

Estas pérdidas o ganancias de energía, en el efecto Raman, se pueden entender como perturbaciones en los modos vibracionales de la molécula o incluso de la

red cristalina (*Figura xiii*), así también como una interacción que detecta la polarizabilidad de una molécula o su capacidad de deformación de la nube electrónica.

La espectroscopia Raman, justamente, aprovecha este efecto para poder detectar señales, en el espectro de luz visible, que evidencien la composición del material, o incluso la cantidad de este.

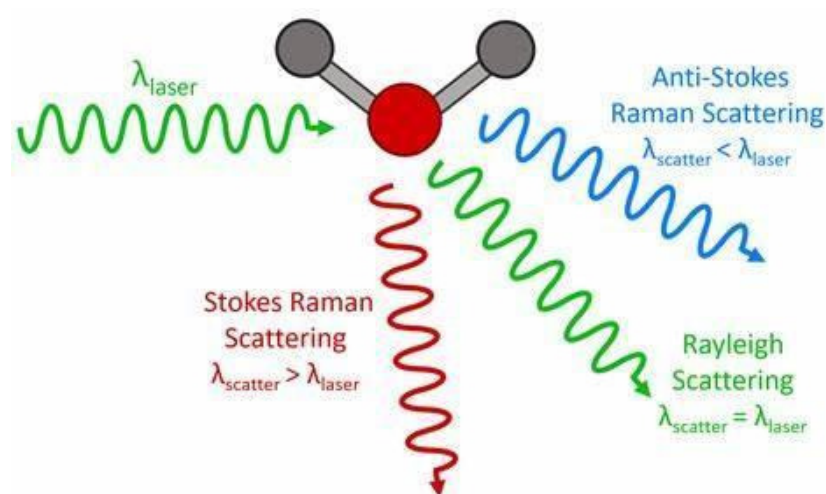
Como bien sabemos, la frecuencia ( $\nu$ ), longitud de onda ( $\lambda$ ) y velocidad de propagación de una onda electromagnética ( $c$ ) se relacionan del siguiente modo:

$$c = \lambda\nu \quad (18)$$

Además de la definición energía de un fotón ( $E$ ), de frecuencia dada, también tenemos el concepto número de onda de este ( $\tilde{\omega}$ ):

$$\tilde{\omega} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (19)$$

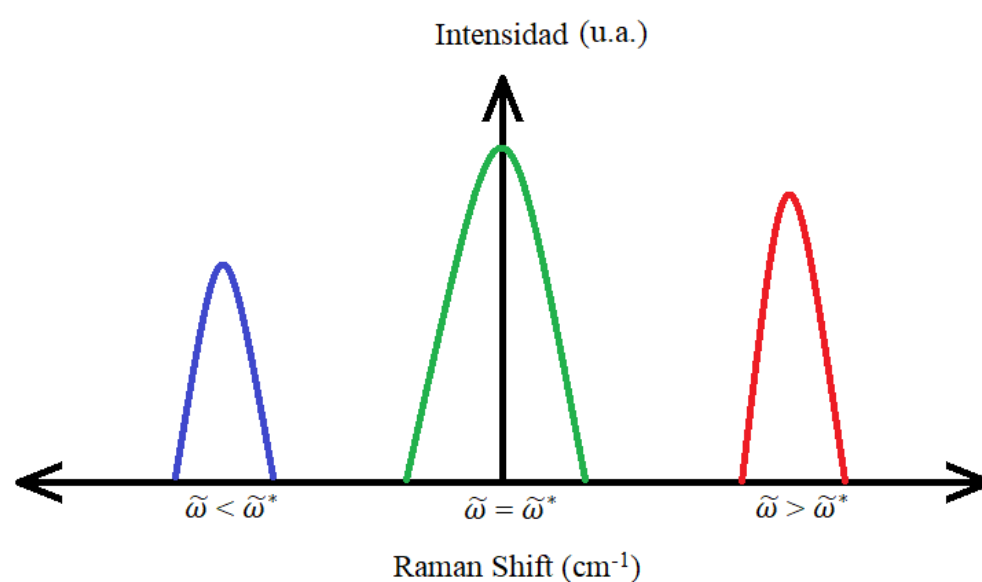
Este último término, el número de onda, evidentemente tiene como unidades el recíproco de la longitud.



*Figura xiii:* Esquema representativo que muestra las dispersiones Rayleigh y Raman que podría experimentar un haz de luz monocromática (Laser) al interactuar con un material. Si la interacción entre fotón-material es del tipo elástica, la dispersión es Rayleigh y el fotón dispersado no cambia su energía (por su frecuencia se mantiene). Por otro lado, si la interacción es inelástica, la dispersión corresponde al del efecto Raman. En ese caso si el fotón pierde energía, la luz monocromática cambia de color hacia el rojo (dispersión Stoke-Raman) y si el fotón gana energía, la luz monocromática cambia de color hacia el azul del espectro (dispersión Anti-Stoke-Raman).

La técnica de espectroscopia Raman funciona enviando luz monocromática incidente ( $\tilde{\omega}$ ) a un material eso da lugar dispersión Rayleigh y Raman. Un colector detecta los fotones alterados en su cambio de frecuencia ( $\tilde{\omega}^*$ ), por efecto Raman, ya sea que hayan perdido o ganado energía. De ese modo se procede a estimar una variación del número de onda o Raman Shift, la que queda expresada en unidades de [ $\text{cm}^{-1}$ ] y cuyo esquema gráfico es como el de la *Figura xiv*:

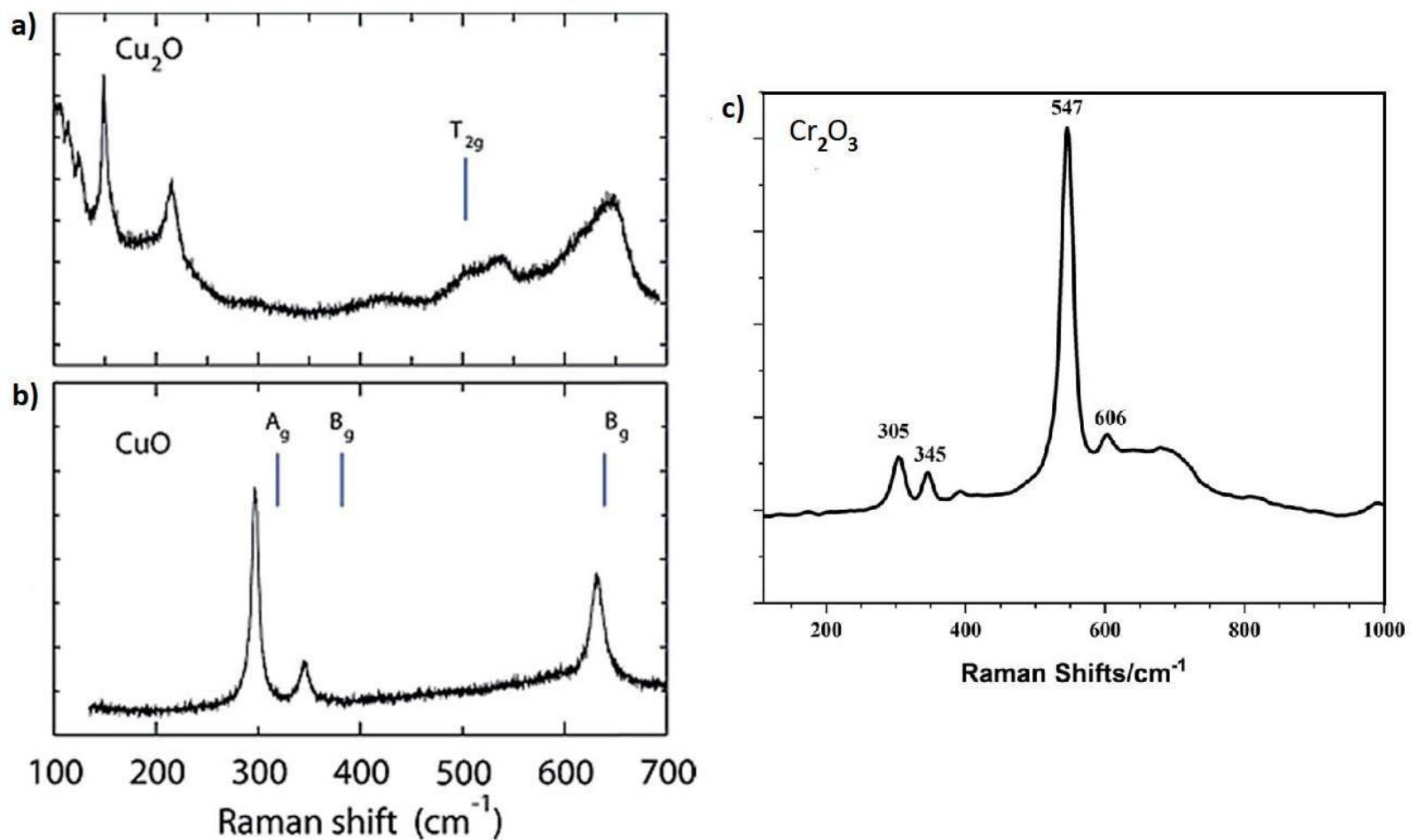
$$\Delta\tilde{\omega} = \tilde{\omega} - \tilde{\omega}^* = \left( \frac{1}{\lambda(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda^*(\text{nm})} \right) * \frac{10^7(\text{nm})}{1(\text{cm})} \quad (20)$$



*Figura xiv*: Líneas espectrales de los diferentes tipos de dispersión. Línea azul, es Anti Stoke-Raman, línea verde es Rayleigh, línea roja es Stoke-Raman.

El espectroscopio Raman, filtra las frecuencias de la dispersión de Rayleigh gracias a una red de difracción, dejando ver las líneas espectrales de Stoke-Raman y las Anti Stoke-Raman. La caracterización que este tipo de análisis arroja, nos permite identificar la “huella dactilar” de la composición molecular, la que es diferente para cada material, mientras que la altura del pico de dicha señal nos indica la concentración de dicha molécula en la muestra.

A continuación, la *Figura xv*, se presentan algunos espectros Raman de los óxidos utilizados en este trabajo  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , extraídos de librería especializada.



**Figura xv:** Espectros Raman de los óxidos referenciales. **a)** Oxido Cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), **b)** Oxido Cúprico ( $\text{CuO}$ ), [35] y **c)** Oxido Crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [35][36].

### 1.2.9 Objetivo de trabajo y resumen del desarrollo

Con todo lo anterior, podemos establecer como nuestro objetivo principal la fabricación de películas ultradelgadas de Cromo (6 nm) y Cobre (20 nm) [37][32][17] creciendo sobre substratos de Mica y/o Zafiro en condiciones de Alto Vacío (alrededor de  $10^{-6}$  mbar). Los espesores recién señalados para el crecimiento están determinados en base a estudios anteriores de percolación, modelos de crecimiento y envejecimiento de dichas películas. Las muestras preparadas serán oxidadas sometiéndolas a procesos de horneado, a diferentes hitos termométricos, lo que sucederá a presión atmosférica y en condiciones ambiente. Antes y después de cada proceso de oxidación se caracterizarán las muestras usando Raman y espectrofotometría. Se estudiarán los tipos e intensidades de oxidación. También realizaremos pruebas eléctricas para medir Resistencia usando métodos de 4 y 2 contactos, en diferentes condiciones de ambiente (presiones de gases) y temperatura. Cada paso señalado será realizado, utilizando los recursos técnicos disponibles, en los laboratorios de la USM, excepto los espectros de Reflectancia, imágenes SEM de alta resolución y análisis EDS en algunas de las muestras seleccionadas, las que se conseguirán

a través de la colaboración con el **Dr. Rodrigo Segura** de la Universidad de Valparaíso.

## Capítulo 2: Metodología de trabajo

En este capítulo se indican los principales ejes procedimentales de este proceso investigativo: La fabricación de películas ultradelgadas y la preparación de sus respectivos sustratos sobre los cuales haremos crecer Cromo y Cobre, la oxidación controlada de las muestras y la puesta en marcha de las pruebas eléctricas de las mismas.

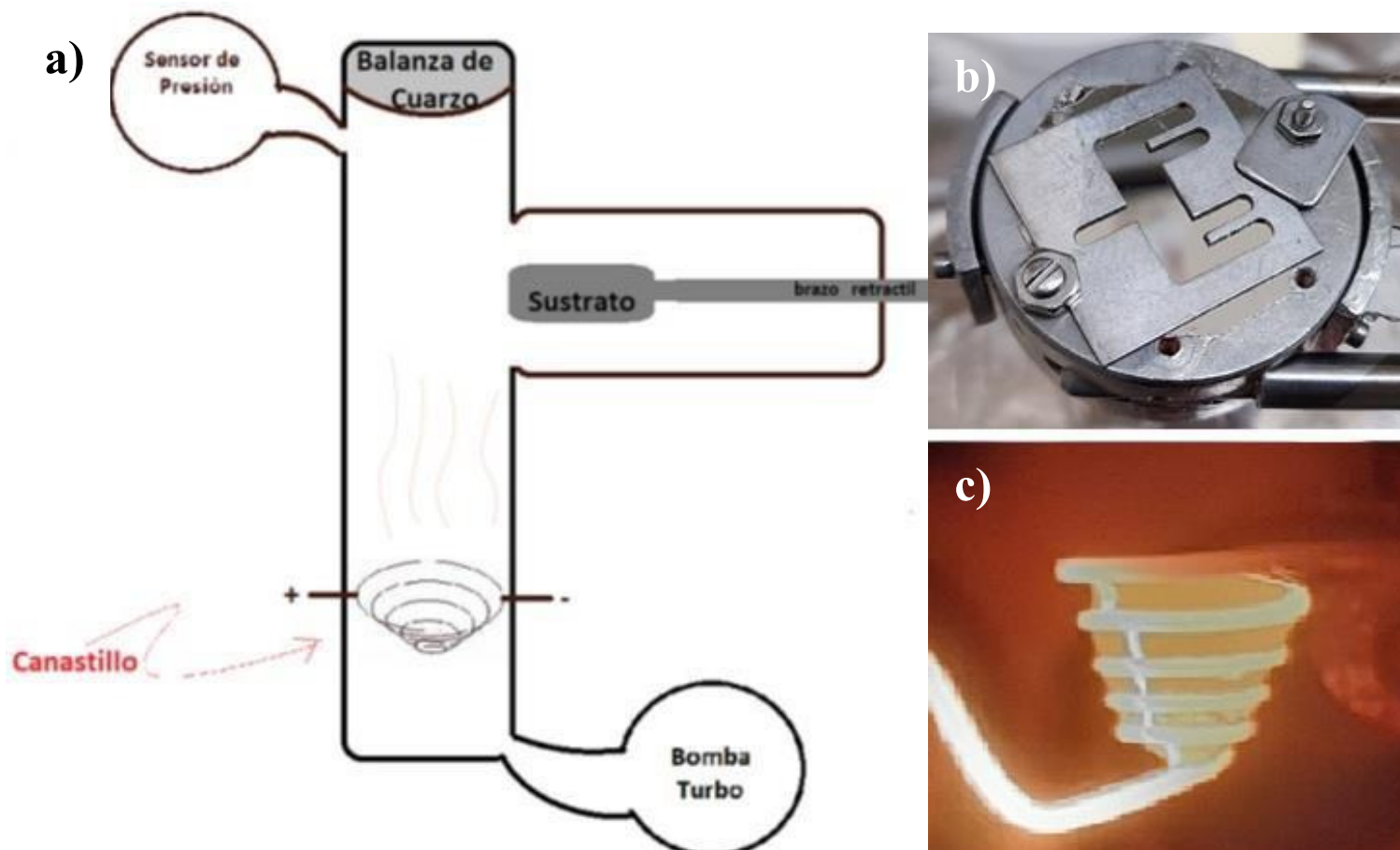
### 2.1 Fabricación de películas metálicas ultradelgadas

La fabricación de películas metálicas ultradelgadas se realiza a través de la técnica de crecimiento PVD. Los aparatos e instrumentos que nos permite conseguir esto son: una cámara sellada en cuyo interior hacemos vacío y el cual es asistido por bombas: mecánica y turbo-molecular. La presión al interior de la cámara es monitoreada por un sensor de presión “*PFEIFFER Vacuum SingleGauge*”. En el interior de la cámara, se dispone de un filamento de Tungsteno enrollado cónicamente, a modo de canastillo, dentro del cual se deposita el metal, precursor, sólido y puro (99,9%), en forma de *shots*, *pellet* o pequeños fragmentos pulverizados mecánicamente. Los extremos del filamento de Tungsteno son conectados a través de un pasante hacia una fuente de poder, de ese modo se consigue que una corriente eléctrica caliente, por *efecto Joule*, tanto el canastillo como el contenido en su interior. Básicamente, la idea es conseguir evaporar o sublimar el precursor en el interior del canastillo, suponiendo que este posee una temperatura de fusión menor a la del Tungsteno y que no interactuarán entre ellos de ningún otro modo que no sea térmicamente.

También contamos con un brazo retráctil que porta el sustrato. Este mecanismo tiene algunos grados de libertad al interior de la cámara, sin que esto implique en pérdidas o fugas en la presión. Una microbalanza, nos permite detectar la evaporización del material mediante cambios en la frecuencia de vibración del Cuarzo que se encuentra en ella. Este dispositivo está conectado a un Monitor de Deposición, INFICON XTM/2, que indicará el instante en que el material precursor ya ha adquirido su estado de vapor.

Un conjunto de pequeñas láminas metálicas o máscaras, grabadas con perforaciones, puestas oportunamente sobre el sustrato, en el brazo retráctil, permitirán conseguir patrones en el depósito, lo que ayudará a establecer los extremos de contactos eléctricos necesarios. Todo el esquema anterior aparece en la *Figura xvi*.

El protocolo procedimental inicia del siguiente modo: una vez que tenemos todo dispuesto en la cámara, esto es: canastillo cargado con material precursor y conectado a fuente de poder, brazo retráctil con sustrato ubicado, sensores de presión operativos y bombas aseguradas, damos inicio al proceso cerrando y sellando la cámara. Posteriormente encendemos la bomba mecánica. Cuando en el interior de la cámara se ha alcanzado una presión alrededor de  $10^{-1}$  (mbar) se procede a encender la bomba Turbo-molecular. Esto permitirá alcanzar en muy pocos minutos valores de presión entre los  $10^{-3}$  (mbar) y  $10^{-4}$  (mbar) (en un valor superior se haría necesario checar fugaz del sellado de la cámara utilizando Acetona o Etanol en las juntas). Si todo lo anterior ha sido realizado correctamente alcanzamos el valor de presión ideal, alrededor de  $10^{-6}$  (mbar), el que es requerido para dar inicio al encendido de la fuente de poder comenzando así a calentar lentamente el canastillo y el material precursor. En esta etapa del proceso es plausible esperar la gasificación de contaminantes antes que del precursor, esto debido a la previa exposición al aire o incluso a la manipulación. Por eso es tan importante el uso de guantes de latex sin polvo y procurar cubrir las aberturas de la cámara con papel aluminio, de ese modo también proteger las cuchillas de las uniones en donde nos aseguramos de colocar juntas de Cobre. Finalmente, y cuando ya estamos seguros de que los elementos ajenos al precursor han sido gaseados (gracias a la constante vigilancia de nuestro sensor de presión y monitor de depósito), es el momento de buscar las condiciones ideales de potencia de la fuente y presión para evaporar, previa sublimación del Cromo o licuefacción del Cobre. Al monitor de depósito, se le puede programar la densidad del material a usar (7,14 [g/cc] para el Cr y 8.96 [g/cc] para el Cu), de ese modo indicará una tasa de depósito o *Rate*. Cuando este *Rate* es adecuado y constante, de 0,1 ( $\text{\AA}/\text{s}$ ), nos indica el momento oportuno para manipular el brazo retráctil y así dejar expuesto el sustrato, ubicándolo justo por encima del vapor y así iniciar el depósito de material sobre el sustrato. Con un simple cálculo, usando el valor de *Rate*, se conoce el tiempo necesario para conseguir un espesor determinado.



**Figura xvi:** a) Esquema de la cámara donde se realiza el depósito con método térmico. b) El extremo del brazo retráctil que se ubica en el interior de la cámara y en donde se coloca el sustrato y sobre él una máscara utilizada, en este caso, para conseguir patrón de grabado denominado de 5 puntas. c) Canastillo de Tungsteno incandescente y caliente por efecto Joule cargado con material, *shot*, de Cobre licuado en su interior listo para evaporarse.

Algunas de las características generales que comparten el procedimiento en ambos materiales son:

- La condición de vacío requerida para conseguir el vapor del precursor es de alrededor de  $2 \times 10^{-6}$  (mbar) ó  $2 \times 10^{-4}$  (Pa), denominado Alto Vacío (*High Vacuum* o HV)
- La temperatura al interior de la cámara, así como la del porta-muestra del brazo retráctil y del sustrato, debe ser la ambiente. Las zonas aledañas a la cámara se refrigeran usando ventiladores o método de recirculación de aire o de disipación del calor.

También hay características del proceso que son muy diferentes para ambos materiales, por ejemplo:

- A la presión de  $2 \times 10^{-6}$  (mbar) y con la suficiente potencia de la fuente de poder para calentar el canastillo, conseguimos que el Cromo sublime mientras que el Cobre se licua. Es por esa razón que la potencia requerida en la fuente

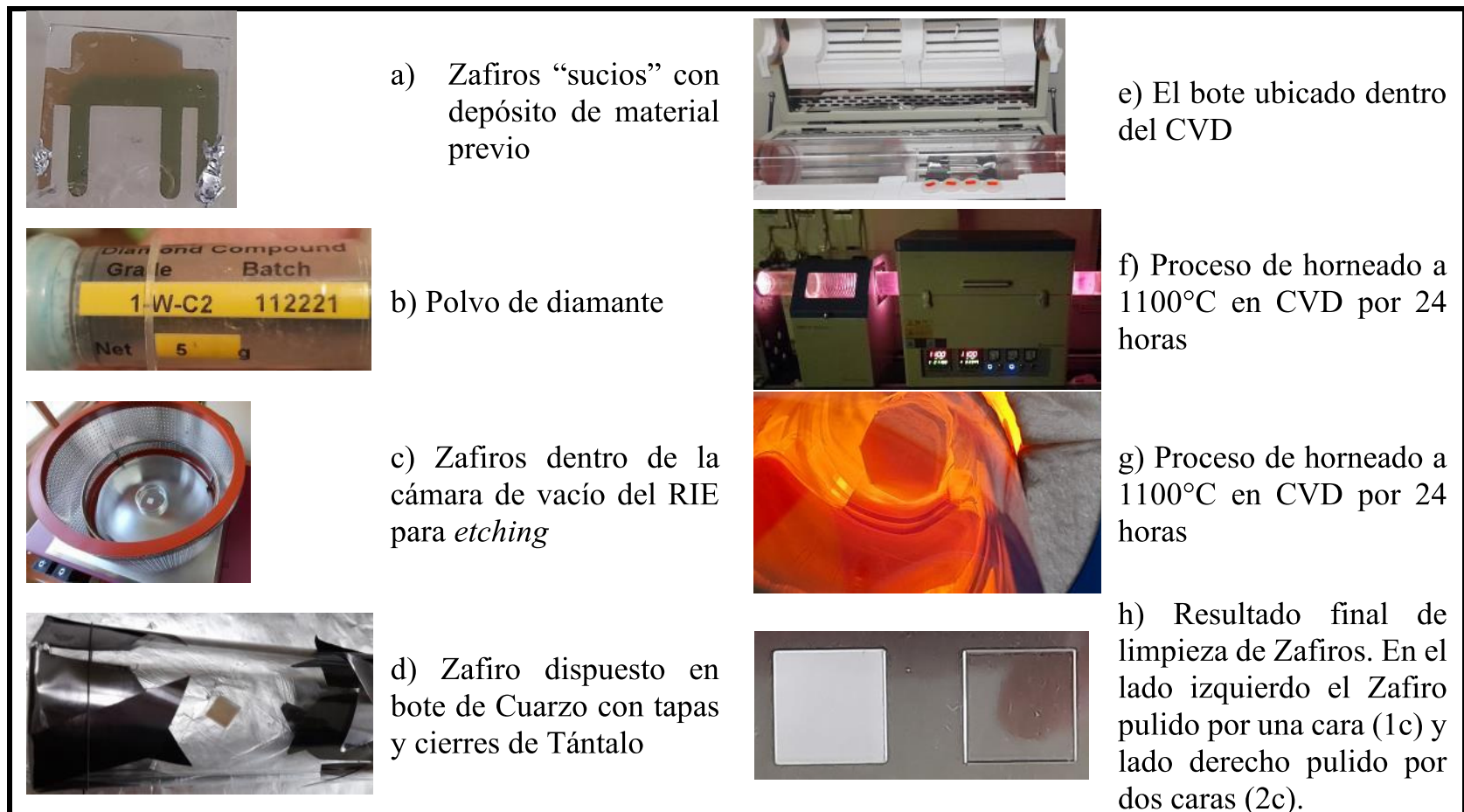
para hacer el vapor de uno u otro material no es la misma. Pero también es necesario señalar, la cantidad y la disposición de la carga de precursor dentro del canastillo también pueden altera ese valor de potencia requerido, aun para un mismo material.

- El espesor de película delgada de cada material queda determinado por sus modos de crecimiento, por sus respectivos puntos de percolación y por sus eventuales cambios superficiales en la exposición a elevadas temperatura, por ejemplo, en temperaturas de más de 100°C como las que suceden en el horneado para oxidación. Como ya se ha justificado antes, para el Cromo se mantendrá un espesor de película de 6 (nm) mientras que para el Cobre será de 20 (nm).
- En cuanto al substrato, se usó Mica Moscovita (Mica) y Zafiro, ambos en el caso de crecimiento de Cromo. Mientras que para el Cobre solo se usó Mica.

Los substratos requieren tratamientos diferentes para ser utilizados. Por un lado, tenemos la Mica Moscovita (V-1 GRADE MICA #01792-CA) la que es sometida a un pequeño corte de cizalladura interlaminar o clivaje, generando así una nueva superficie “virgen” y que es la que se usa para exponer al crecimiento de material. Con cortes de tijera, precisos e instantáneos, dejamos cuadrados de dimensiones aproximadas de 20(mm) x 20(mm). La inspección visual en la superficie de la Mica siempre ayuda para evitar zonas con grietas que podrían producirse en el clivaje. Por otra parte, también se empleó substratos de Zafiro, las que por disposición industrial vienen en pequeñas laminas cuadradas de 10(mm) x 10(mm), sin embargo, el Zafiro, ya había sido utilizados antes en pruebas anteriores de depósito. El alto costo del Zafiro obliga a reutilizar dicho material, pero no sin antes llevar a cabo un exhaustivo proceso de limpieza donde abundó el ensayo y error. Dentro de todos los procesos que se probaron para limpiar el Zafiro el más eficiente fue (*Figura xvii*):

- limpieza superficial con isopropanol y paños antiestáticos (*Kimwipes*)
- sonicado en agua destilada o isopropanol por más de 1 hora
- pulido mecánico con polvo de diamante (1-W-C2) cuyo tamaño de grano era de 1 micra y posterior enjuague con agua destilada

- *etching* o pulido superficial por plasma a lo menos por 3 horas (por indicaciones del fabricante de Plasma Prep RIE – Reactive Ion Etching)
- y terminando con un horneado en CVD (TSM2-1200 Tube Furnace) a 1100°C por 24 horas.

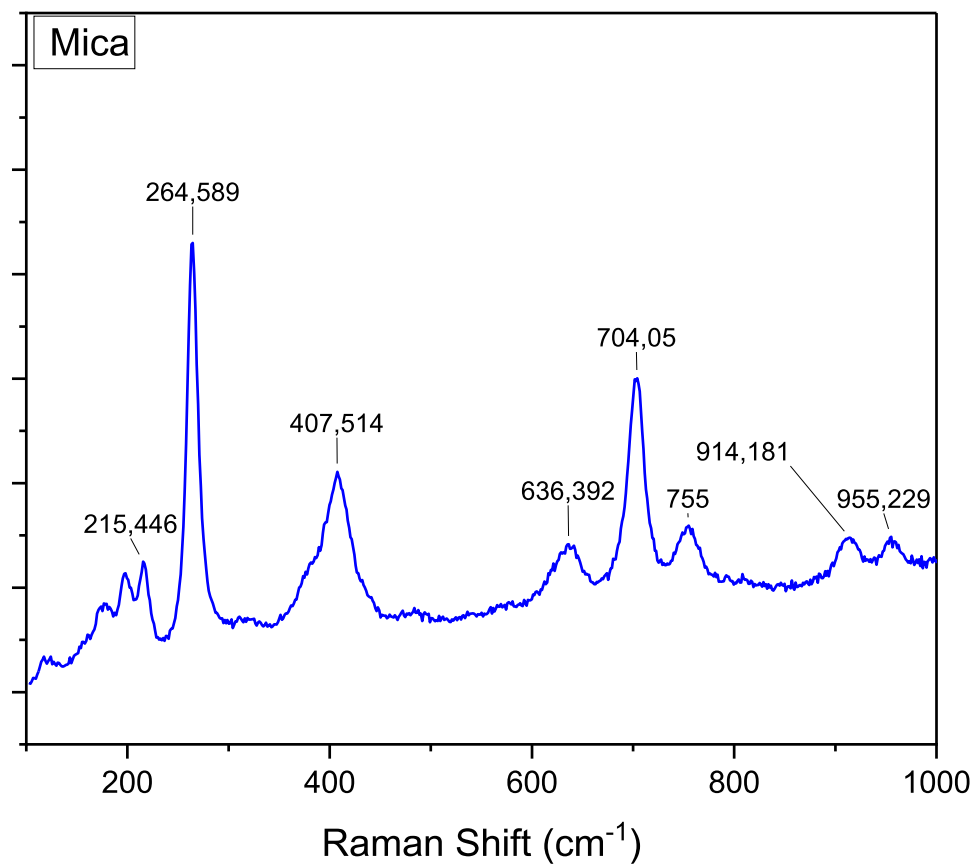


**Figura xvii:** Elementos para el tratamiento de limpieza de substratos de Zafiro.

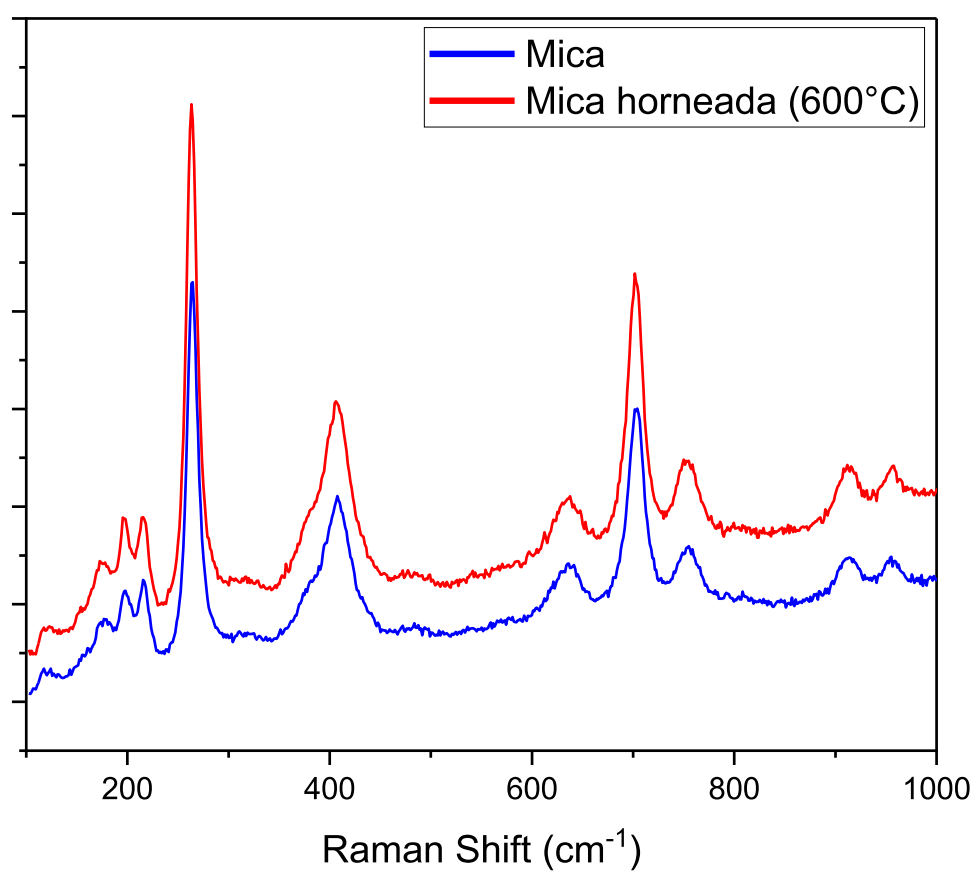
Es importante señalar que la elección de los substratos, Mica y Zafiro, se debe a sus propiedades mecánicas, eléctricas (aislante) y térmicas gracias a las cuales se espera que no interactúen con las películas depositadas en ellas (**pero la experiencia nos trajo sorpresas**).

Para tener la certeza de que los substratos elegidos y tratados (clivaje y limpieza) contengan solo los elementos propios de sí mismos, y no otras impurezas, es que se realizó espectroscopia Raman de inspección y comparar con la literatura al respecto.

A continuación, Figuras *xviii* y *xix*, los resultados de análisis Raman a Micas con clivaje y con tratamiento térmico:



*Figura xviii:* Raman a una Mica con clivaje.

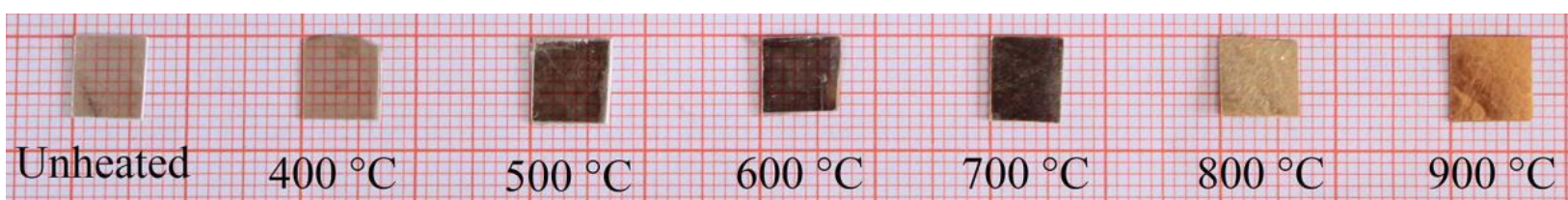


*Figura xix:* Raman; Mica con clivaje, sin y con tratamiento térmico o recocido (600°C).

De lo anterior podemos observar, no solo la huella digital de la Mica en el espectro Raman sino, además, el tratamiento térmico no altera el patrón de esta. No obstante lo anterior, es importante señalar que, según el fabricante, la temperatura de horneado no debe superar los  $600^{\circ}\text{C}$  que es el límite de tolerancia antes del inicio de la deshidroxilación de la Mica, con posible liberación de agua y/o potasio y posterior degradación de la misma [38] [39][40], Figuras *xx* y *xxi*.

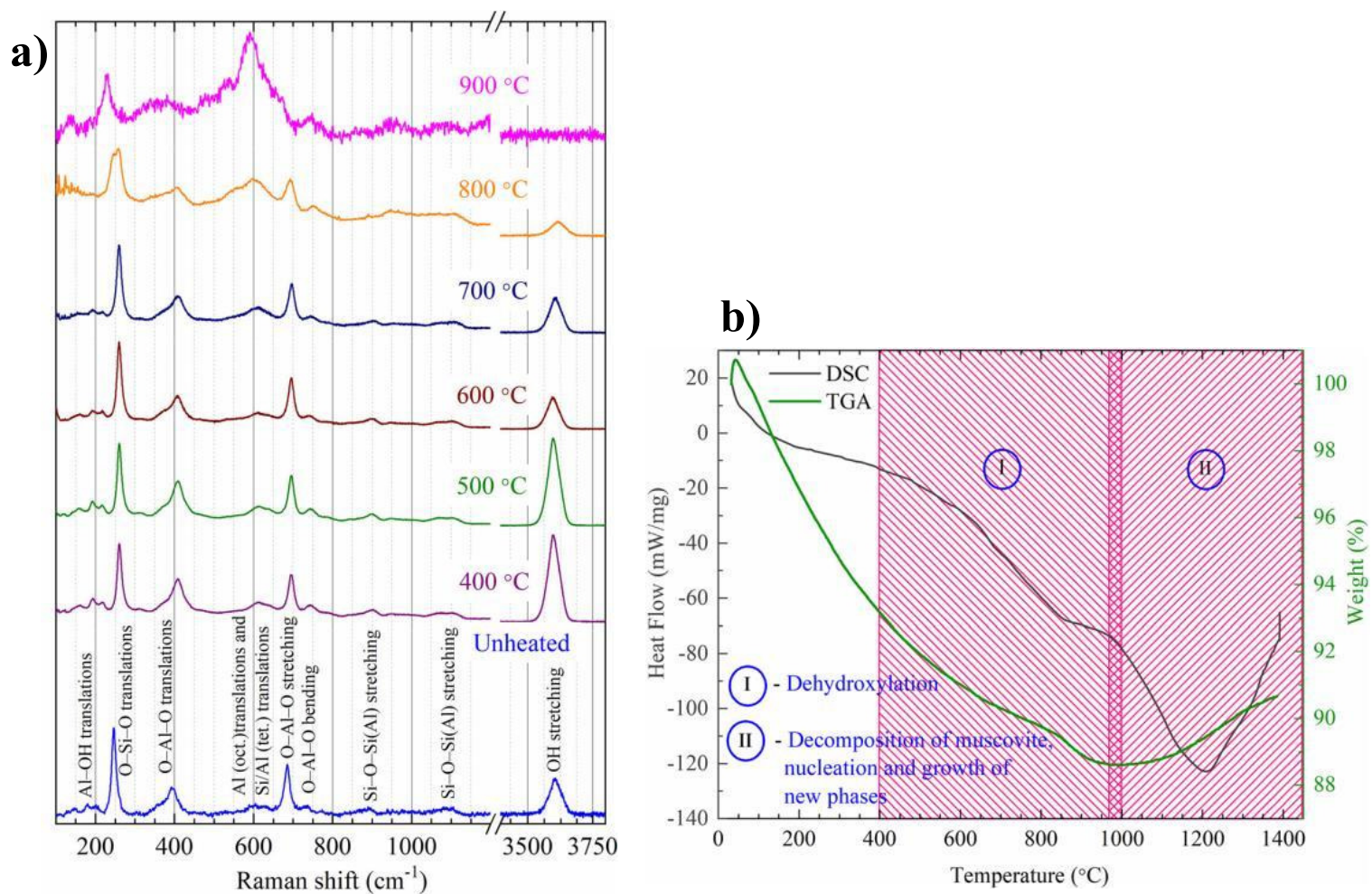


*Figura xx:* Algunas de nuestras de Mica, sin material depositado en ellas, horneadas en rangos de temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$  (extremo izquierdo) hasta  $700^{\circ}\text{C}$  (extremo derecho).



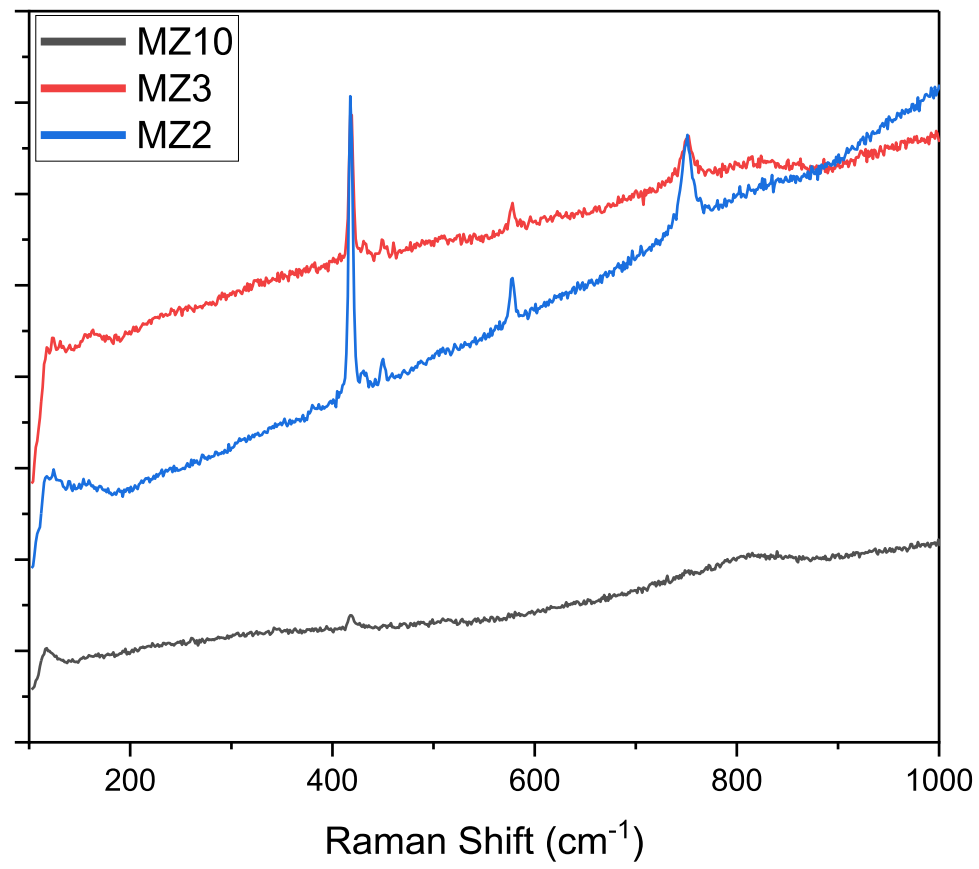
*Figura xxi:* Muestras de Mica horneadas en los rangos de temperatura halladas en estudios previos [40].

Se reporta que el uso de la Mica limita a trabajar en un rango de temperaturas bastante acotados (*Figura xxii*).

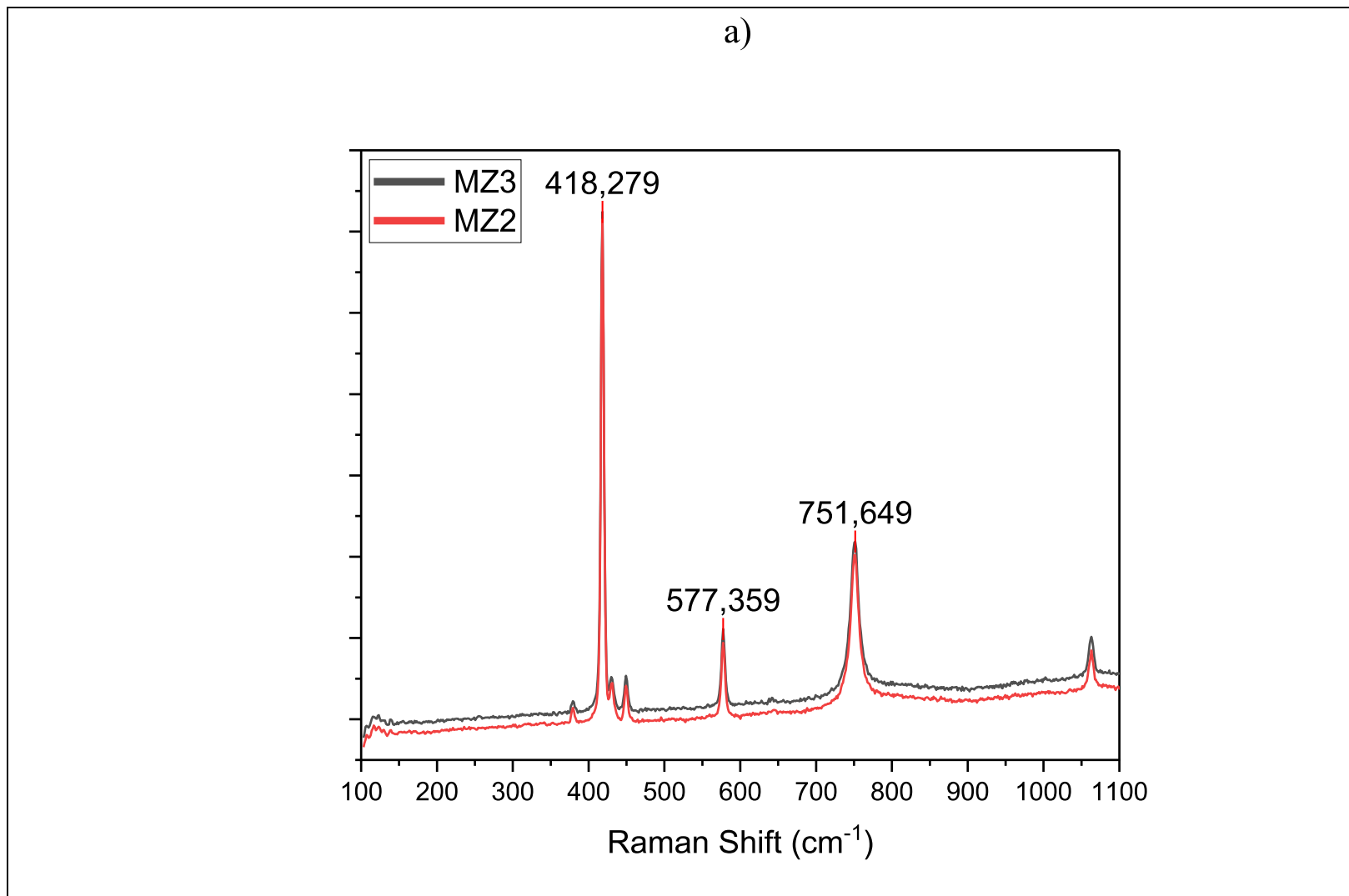


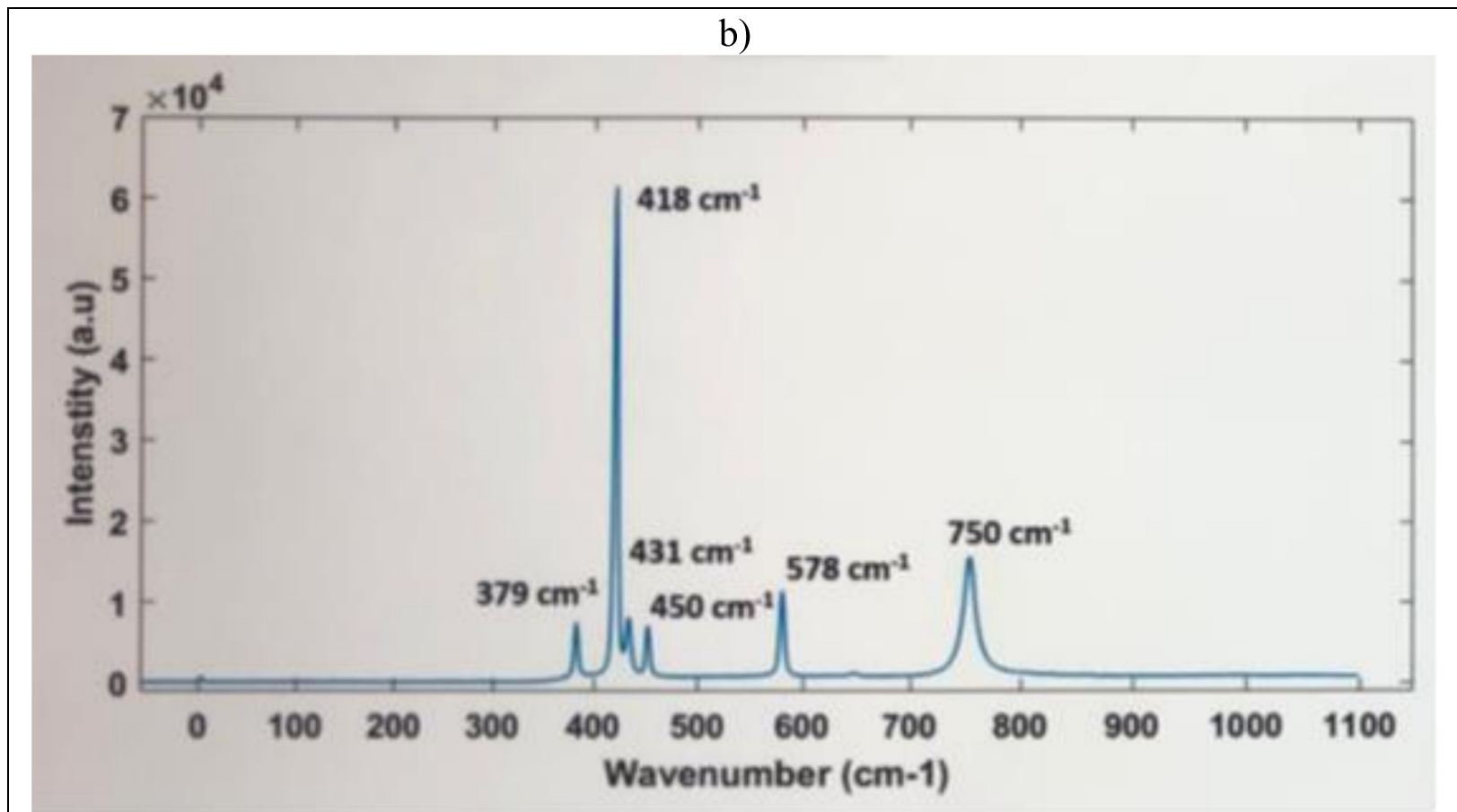
**Figura xxii:** a) Análisis Termogravimétrico (TGA) de análisis Raman de distintas muestras de Mica en ambiente y horneadas desde 400°C hasta 900°C. b) Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que muestra los rangos de temperatura en que la Mica se deshidroxila y en que se degrada. Ambos gráfico hallados en el mismo estudio previo [40].

Por todo lo anterior, la elección del Zafiro nos proporciona un rango de temperaturas de trabajo más altos. Por lo mismo, para el Zafiro realizamos un análisis Raman antes y después de limpiar, Figuras *xxiii* a la *xxv*, para constatar la presencia de impurezas en ellas:

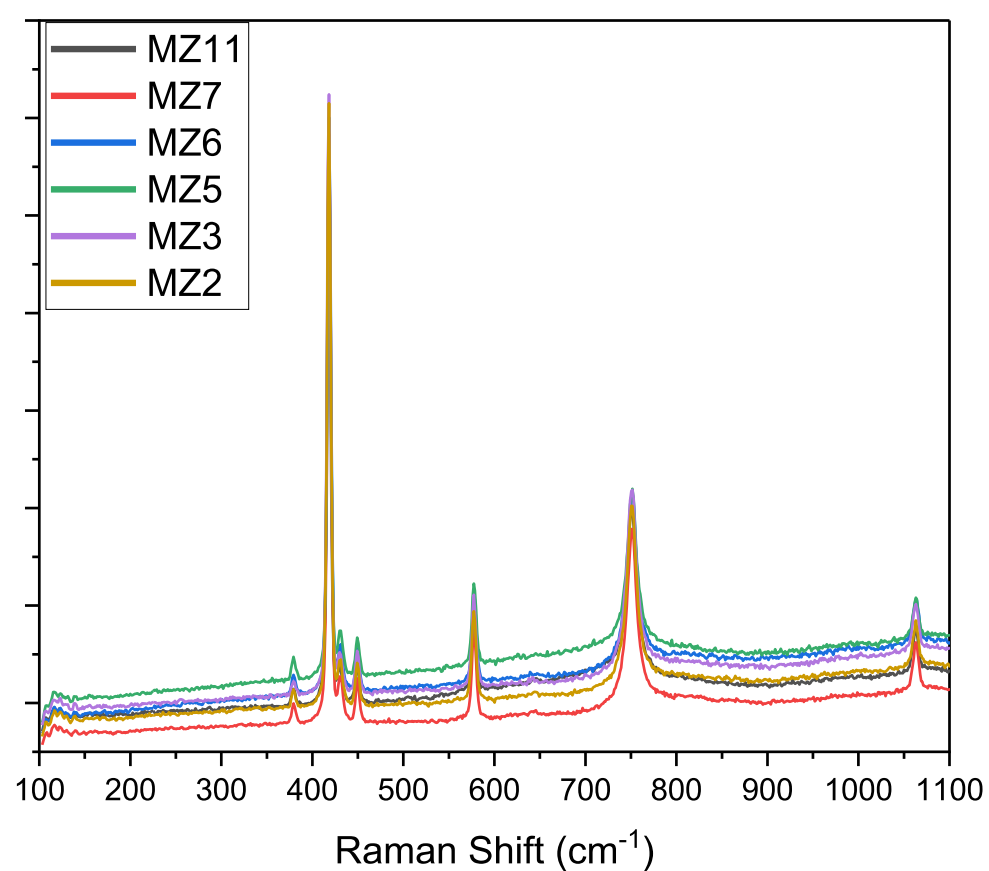


**Figura xxiii:** Raman; algunas muestras de Zafiro antes de ser sometidas a tratamiento de limpieza. Notoriamente se advierte la presencia de impurezas.





**Figura xxiv:** a) Análisis Raman para algunas muestras después de ser sometidas a tratamiento de limpieza, en ella se destacan algunos picos de señales propios de este material en 418 ( $\text{cm}^{-1}$ ), 577 ( $\text{cm}^{-1}$ ) y 751 ( $\text{cm}^{-1}$ ). b) Análisis Raman al Zafiro extraído de la literatura [41] en él se pueden ver, entre otros, los picos de la señal del Zafiro en 418 ( $\text{cm}^{-1}$ ), 578 ( $\text{cm}^{-1}$ ) y 750 ( $\text{cm}^{-1}$ ). Comparando ambos se puede deducir el éxito en conseguir la eliminación de impurezas.



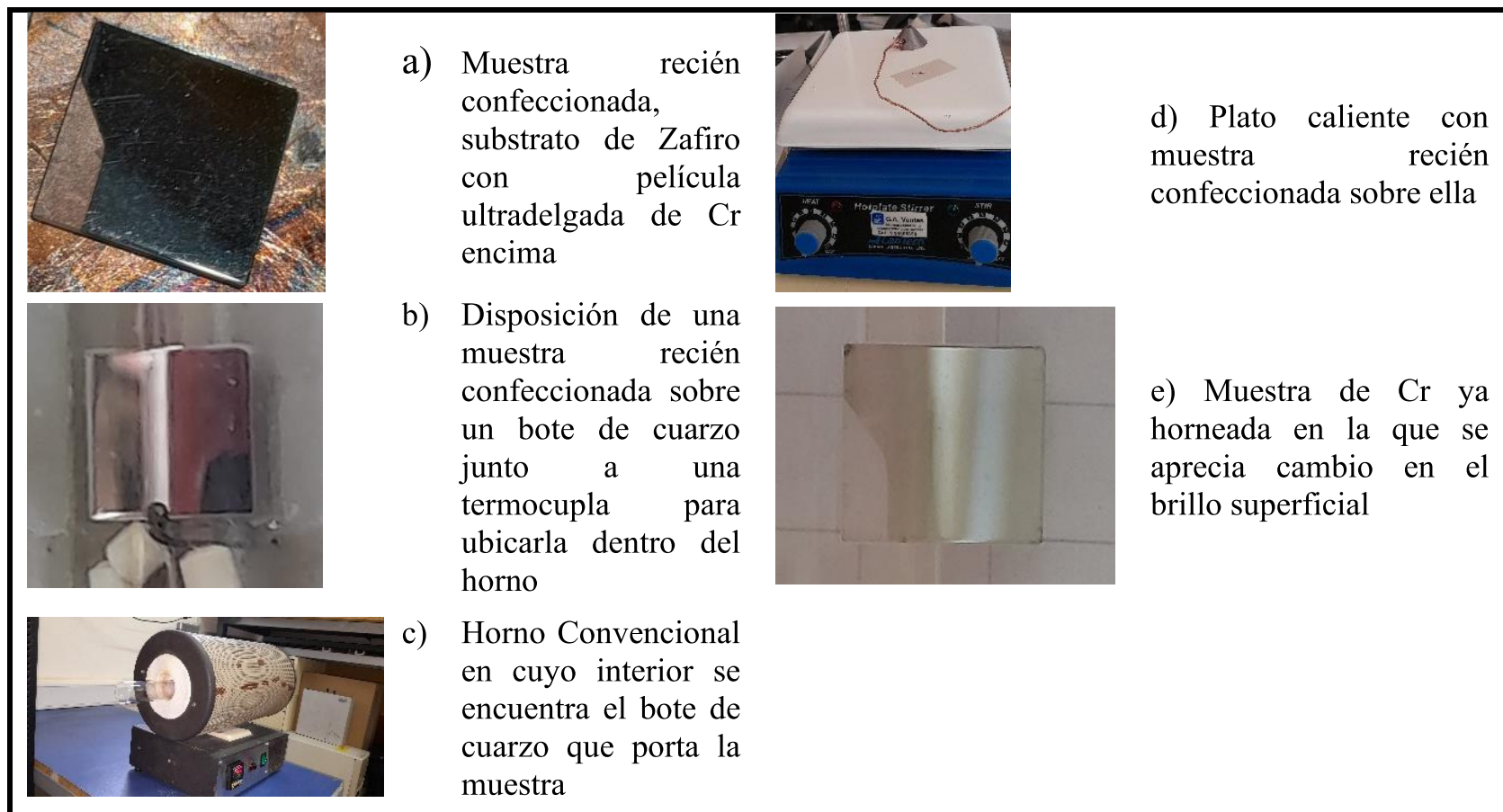
**Figura xxv:** Análisis Raman para un amplio conjunto de substratos de Zafiro, todos ellos después de haber sido sometidos al mismo procedimiento de limpieza.

Desde el punto de vista espectral Raman, se pudo hallar la “huella digital” que debe dejar el Zafiro [41]. Un logro para destacar es el proceso de limpieza y tratamiento para quitar las impurezas que previamente contenía el Zafiro, sin embargo, desconocemos todas las implicancias de esto, en especial el pulido mecánico con polvo de diamante pudo haber ocasionado superficialmente.

## 2.2 Oxidación de películas metálicas ultradelgadas

Una vez crecidas las películas ultradelgadas, las muestras fueron sacadas de la cámara, exponiéndolas al aire. En la extracción suponemos que las muestras son lo más parecido a una capa metálica que cubre la superficie del sustrato. Aunque ya se ha señalado que los reportes indican que las muestras abandonan la cámara con una oxidación in situ o nativa [32] [33], es necesario recordar que el objetivo es llevar a cabo un proceso de oxidación directa y controlada para dichas películas ultradelgadas, ya que es ese proceso el que las convierte en los elementos semiconductores que serán estudiados.

Para llevar a cabo la oxidación controlada se aplica un proceso de recocido u horneado de las películas ultradelgadas, usando hornos y platos calientes, por tiempos de 3 horas [42], *Figura xxvi*. Ese tiempo de recocido se estima desde el momento en que el horno alcanza la temperatura deseada. Las temperaturas de recocido o Temperaturas de Oxidación ( $T_O$ ), se determinan según el sustrato y el tipo de películas, estas fueron escogidas entre los  $100^\circ$  y los  $800^\circ\text{C}$  inclusive [42]. El recocido de las muestras se efectuó al aire y en condición de presión atmosférica (a nivel del mar).



*Figura xxvi:* Esquema de tratamiento oxidación por recocido.

En una rápida inspección visual posterior a cada horneado, es posible notar cambios en el color de la película delgada de Cromo la que se vuelve más transparente mientras más alta es la temperatura del recocido, ahora bien, en el Cobre no sucede el mismo efecto la cual tiende a opacarse.

### 2.3 Pruebas eléctricas

Una vez obtenidas las muestras oxidadas y caracterizadas estas fueron dispuestas dentro de una nueva cámara de vacío o cámara de pruebas, para realizar pruebas eléctricas. Estas pruebas se llevaron a cabo empleando contactos de 5 puntas (en el Cromo) y 2 puntas (en el Cobre), esta elección fue determinada por sus diferentes resistencias medidas con tester o picoamperímetro. Las conexiones eléctricas, se hicieron con cable de Cobre esmaltado fino, soldándolas directamente en la muestra y utilizando soldadura de Indio. Dichas conexiones fueron extendidas hasta un cableado que salía de la cámara, sin alterar el aislamiento, y cuyos extremos se dirigían a las terminales de los sensores: LIA (Model SR830 DSP Locker Amplifier) o picoamperímetro (KEITHLEY 6487 Picoamperimeter/Voltimeter). Estos aparatos a su vez se hallan conectados por interfaz hacia un computador que es donde se realizaba el registro de las lecturas de los múltiples instrumentos. La

recopilación, seguimiento y grabación de los datos fueron hechas en magnitudes cuyas unidades eléctricas corresponden a Ohm y Volt, a través de algunos programas en lenguaje computacional programable (LabVIEW). Una vez conectadas las muestras estas fueron aisladas, cerrando la cámara, y realizando vacío en su interior. Las presiones alcanzadas en el interior de la cámara fueron, alrededor, de los  $10^{-5}$  (mbar). Se realizaron estudios de comportamiento eléctrico midiendo la resistencia de las muestras mientras se alteraba algún parámetro como: Temperatura o presión de gas, contando con asistencia de termocupla o sensor de presión conectados a un nano-voltímetro (KEYSIGHT 34401) cuyas señales se dirigen a través de la misma interfaz, al mismo computador y al mismo programa que registra los datos.

Las pruebas eléctricas en que la muestra fue sometida a cambios de temperatura, se realizaron usando una fuente de poder conectada a unos pasantes, los que a su vez estaban unidos a cables de pelillo de Cobre y estos a los extremos de un soporte metálico en donde está ubicada la muestra. Cuando se alcanzaba las condiciones de vacío adecuada, se establece la Fuente de poder en 5 (V), lo que nos permite llegar, lentamente, a una temperatura en el interior de la cámara, específicamente en el lugar donde se ubicaba la muestra, de entre los  $119^{\circ}\text{C}$  y los  $130^{\circ}\text{C}$  en un intervalo de tiempo de alrededor de 2 o 3 horas. Ese hito termométrico se estableció para no dañar las soldaduras de Indio que se hallaban en el interior junto a la muestra. Una vez alcanzado ese límite de temperatura se procede al apagado de la fuente para conseguir descender la temperatura y registrar así la Resistencia de las muestras, lo que sucedía en el intervalo de muchas horas siendo necesario dejar midiendo durante la noche.

Por otro lado, para los cambios de presión al interior de la cámara, se manipularon dos válvulas, una de “aguja” (para introducir atmosfera) y la válvula que conecta hacia la bomba (para sacar atmosfera). Cuando la presión fuese ideal, de  $10^{-6}$  (mbar), se manipulaban ambas válvulas con el propósito de cambiar la presión, al interior de la cámara de pruebas, en valores que cambiasen en un orden de magnitud ( $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  hasta  $10^0$  milibares) y manteniéndolas ahí por algunos minutos. Esta experiencia se replicó ingresando: Aire, Etanol o Nitrógeno, al interior de la cámara.

## Capítulo 3: Resultados

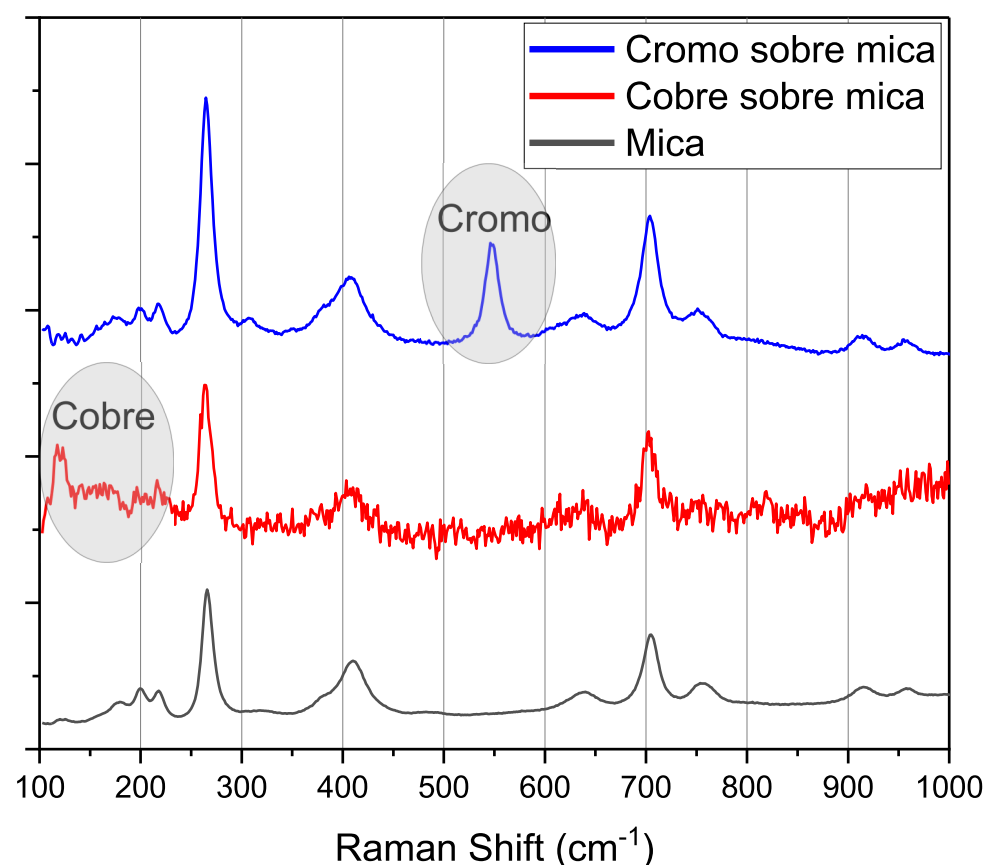
Este capítulo de resultados aparece dividido en las siguientes secciones:

- Fabricación de película metálica ultradelgada
- Oxidación controlada de película metálica ultradelgada a diferentes temperaturas de horneado o Temperaturas de Oxidación ( $T_O$ )
- Caracterización óptica de películas ultradelgadas en sus diferentes  $T_O$
- Caracterización eléctrica de películas ultradelgadas en diferentes  $T_O$ .

Estos son los resultados.

### 3.1 Fabricación de películas metálicas ultradelgadas.

Tal como ya se indicó antes, se realizó crecimiento de película metálica ultradelgada, por evaporación térmica, de Cobre 20 nm de espesor y Cromo 6 nm, en ambos casos para asegurar la percolación eléctrica. El crecimiento se realizó sobre Mica, aunque en el caso de Cromo también se utilizó Zafiro. Una vez extraídas las muestras del sistema de evaporación, fueron obtenidos sus espectros Raman para caracterizar su oxidación a temperatura ambiente, *Figura xxvii*. Estos resultados son usados como línea base en su comparación con las muestras oxidadas a diferentes  $T_O$ .



*Figura xxvii*: Espectros Raman de las películas ultradelgadas de Cromo sobre Mica (línea azul), Cobre sobre Mica (línea roja) y, además, de una Mica sola (línea negra).

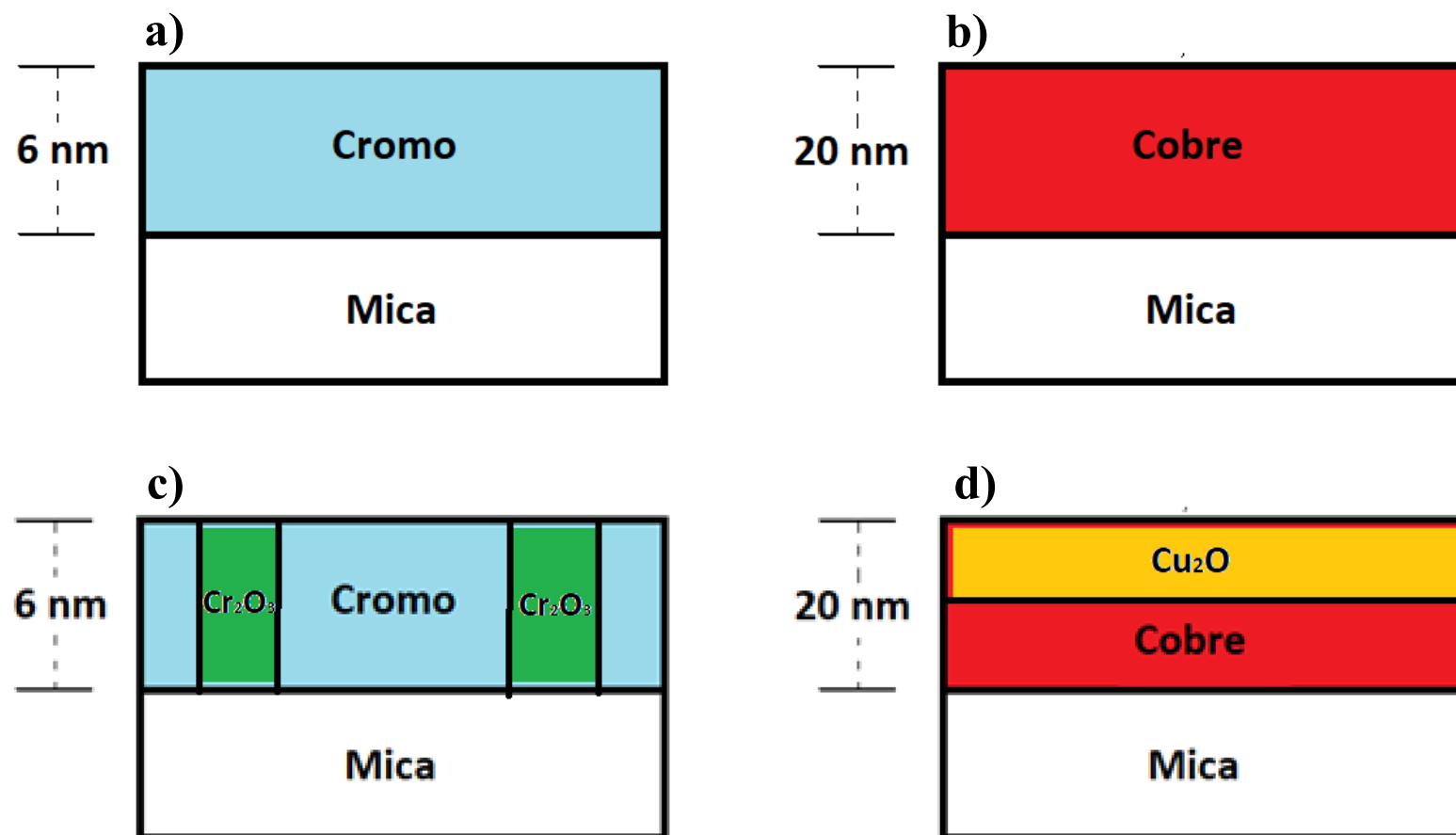
En todos estos espectros anteriores, se puede apreciar claramente los picos asociados a la Mica Moscovita (ver y comparar con Figuras *xviii* y *xxiv*). Esto era esperable debido al bajo espesor de las muestras (rango de película ultradelgada). Las zonas remarcadas con óvalos plomos destacan los picos característicos asociados a:

- óxido crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ),  $550 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  [42] que corresponde al modo vibracional  $A_{1g}$  [43][44].
- óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ),  $110 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ,  $150 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  y  $220 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  [45] [34] que corresponden a los modos vibracionales  $E_u$ ,  $T_{1u}$  y  $2E_u$  respectivamente [46].

Estos particulares óxidos son el resultado de la natural aparición y evolución de óxidos nativos, producto de la interacción de la película metálica ultradelgada con los gases presentes en condiciones ambiente luego de ser extraídas de la cámara de fabricación.

La literatura referente a la formación de estos óxidos nativos [30][31][32][33] junto con los análisis de los espectros Raman, nos dan la información necesaria para entender el tipo de muestra obtenida luego de la fabricación y será este el punto de partida, e incluso de comparación, en el estudio de los resultados después de someterlas a las diferentes temperaturas de oxidación ( $T_O$ ).

La Figura *xxviii* es una representación pictórica de la evolución del óxido nativo, que se formó en las muestras inmediatamente después de su exposición a las condiciones ambiente luego de su fabricación.



**Figura xxviii:** Representación pictórica de las muestras fabricadas: a) Cromo sobre Mica y b) Cobre sobre Mica. Además, se representa el óxido que aparece en las películas una vez extraídas desde la cámara de fabricación y expuestas a condiciones ambiente: c)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  intersticial d)  $\text{Cu}_2\text{O}$  superficial.

Desde acá y en adelante, las muestras generadas bajo estas condiciones serán etiquetadas como oxidación RT (*Room Temperature*).

### 3.2 Oxidación controlada de películas metálicas ultradelgadas.

Como ya se indicó antes, el método de fabricación de las películas delgadas de óxidos está basado en la oxidación de las películas metálicas ultradelgadas. Este proceso se lleva a cabo en condiciones ambiente (oxidación RT) y a diferentes temperaturas de horneado ( $T_O$ : Temperatura de Oxidación). El tiempo de oxidación fue siempre de tres horas una vez estabilizada esta.

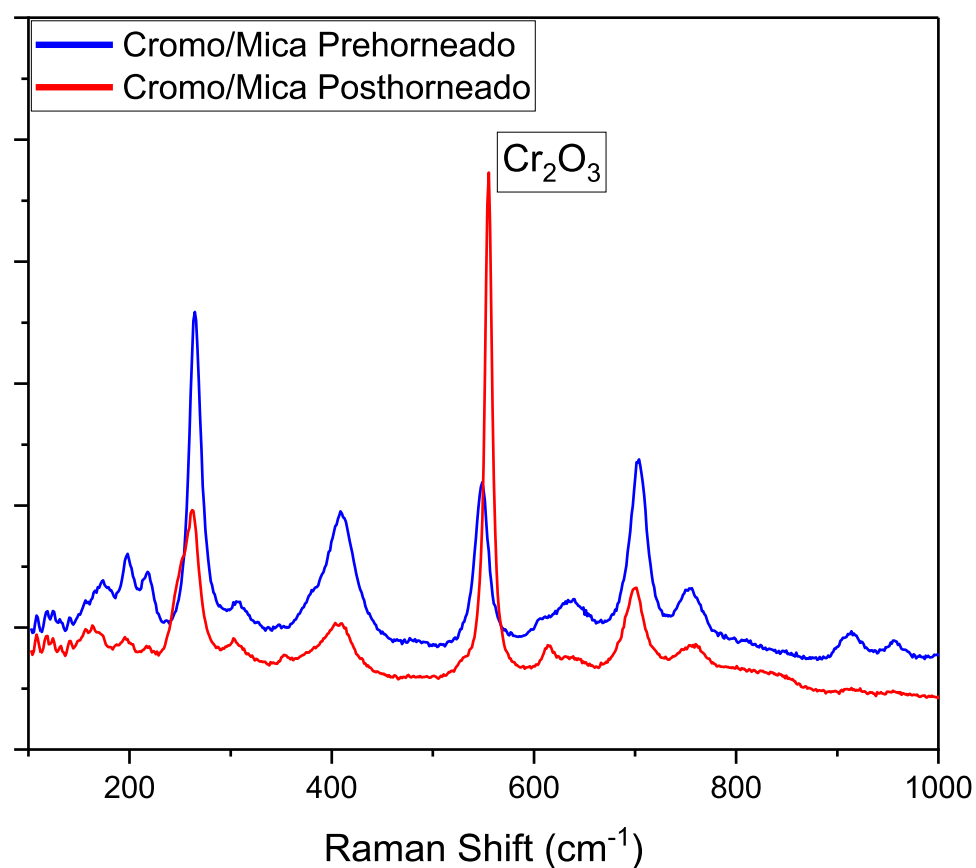
La elección del rango de temperatura estuvo basada en la revisión bibliográfica (explicada en la sección 1.2), y fue:

- En las muestras de Cromo de entre los  $300^\circ\text{C} \leq T_O \leq 700^\circ\text{C}$
- En las muestras de Cobre de entre los  $100^\circ\text{C} \leq T_O \leq 300^\circ\text{C}$

Lamentablemente, el rango seleccionado para el Cromo puede presentar problemas con el sustrato. Está reportado por el fabricante, que la Mica puede manifestar deshidroxilación a temperaturas cercanas a los  $600^{\circ}\text{C}$  lo que se manifiesta en liberación de sustancias tales como Agua y Potasio [38] [39], esta información estableció automáticamente un límite de temperatura al trabajar con este material. Por esto, para las muestras de Cromo también fue utilizado Zafiro, como sustrato.

Buscando detectar el efecto de la oxidación sobre las muestras en los rangos de temperatura anteriormente descritos, se realizaron pruebas preliminares sobre las muestras, comparando los espectros Raman, antes y después de la aplicación del proceso de oxidación.

La Figura *xxix* muestra los espectros Raman para una muestra de Cromo sobre Mica, antes y después de ser horneada a  $700^{\circ}\text{C}$ .

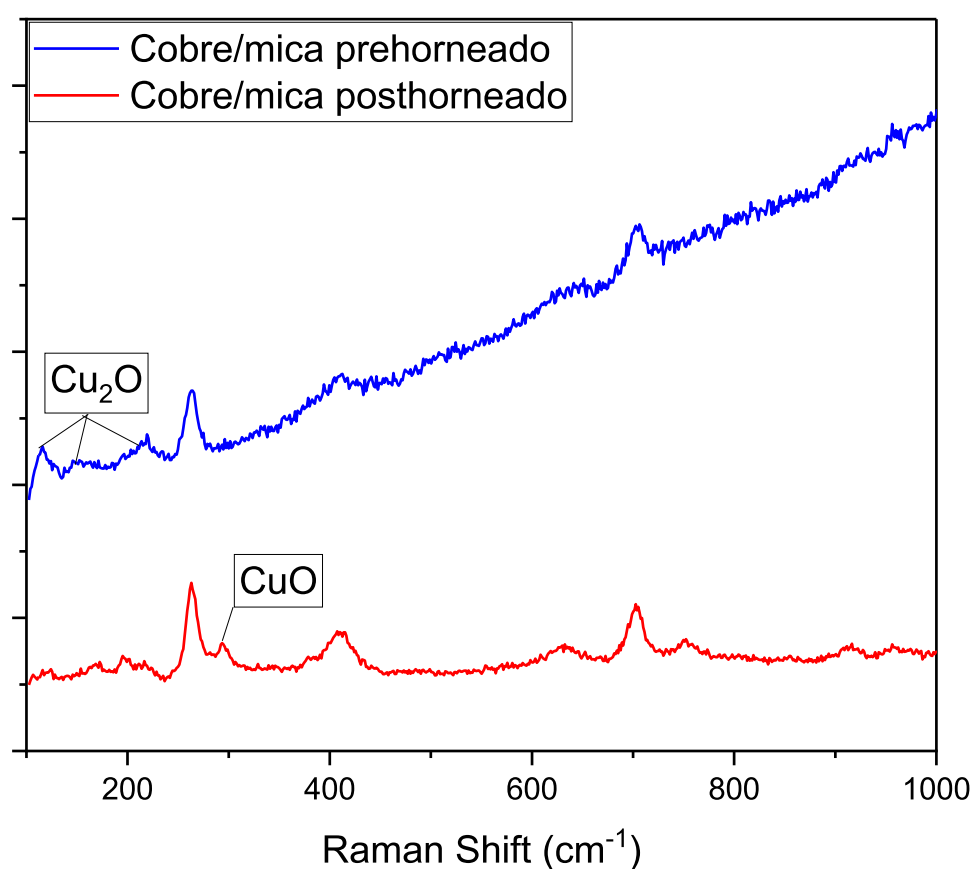


*Figura xxix:* Espectros Raman de muestras de Cr/Mica, antes y después del proceso de oxidación con  $T_0$  de  $700^{\circ}\text{C}$ . En ellas se observa el pico de la señal del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  alrededor del  $550\text{ (cm}^{-1}\text{)}$

Se puede observar que la muestra de Cromo sobre Mica proviene, desde la extracción de la cámara de crecimiento, con una oxidación nativa

correspondiente al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , lo anterior se observa en el pico del espectro Raman alrededor del  $550\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ . También es posible notar un incremento en dicha señal que es consecuente con un aumento de la oxidación conseguida en proporción con la  $T_{\text{O}}$  de  $700^\circ\text{C}$ . Los reportes previos señalan precisamente ambas características [42].

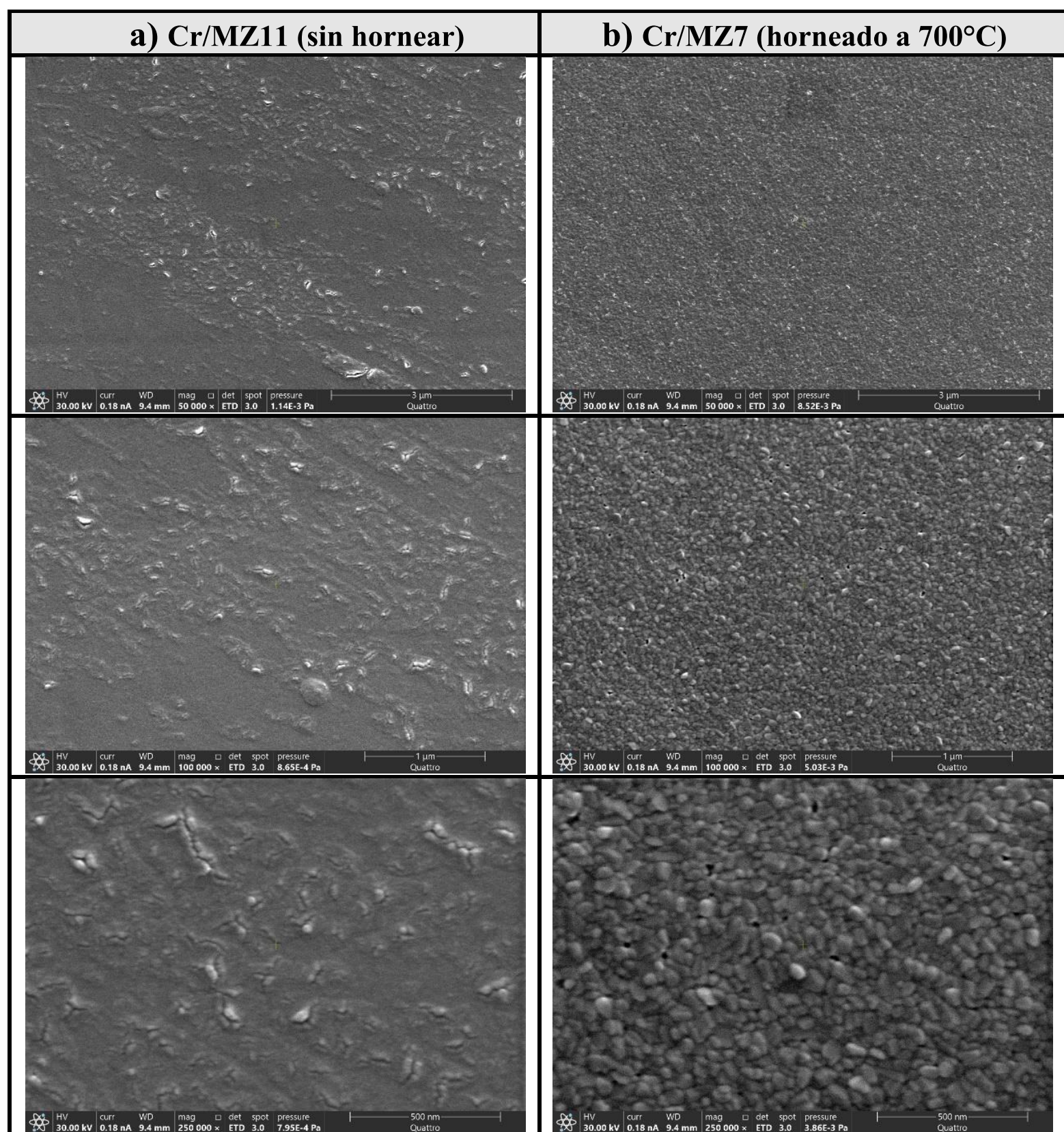
La Figura xxx muestra los espectros Raman para una muestra de Cobre sobre Mica, antes y después de ser horneada a  $300^\circ\text{C}$ .



*Figura xxx:* Espectros Raman de muestras de Cu/Mica, antes y después del proceso de oxidación de  $300^\circ\text{C}$ .

Esta última gráfica nos presenta que, la muestra de Cobre sobre Mica proviene, desde su fabricación, con una oxidación nativa correspondiente al  $\text{Cu}_2\text{O}$  (óxido Cuproso), lo anterior se observa en un conjunto de picos del espectro Raman en los valores aproximados de  $220\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ ,  $150\text{ (cm}^{-1}\text{)}$  y  $110\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ . Pero también es posible notar el casi desvanecimiento de dichas señales y la aparición de otro pico alrededor de  $275\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ , correspondiente al  $\text{CuO}$  (óxido Cúprico) y que sucede posterior al proceso de horneado. Los reportes de estudios previos destacan este tipo de sucesos [45].

Como parte de estos mismos experimentos preliminares, buscando efectos de la oxidación en el rango seleccionado, se analizaron con microscopía electrónica de barrido (SEM) un par de muestras de Cromo sobre Zafiro, antes y después de su proceso de oxidación. La Figura *xxxi* muestra imágenes SEM para dos tipos de muestras: Cromo sobre Zafiro sin hornear u oxidación RT (columna izquierda) y Cromo sobre Zafiro con  $T_O$  700°C (columna derecha). De arriba hacia abajo van en aumento de magnificación.

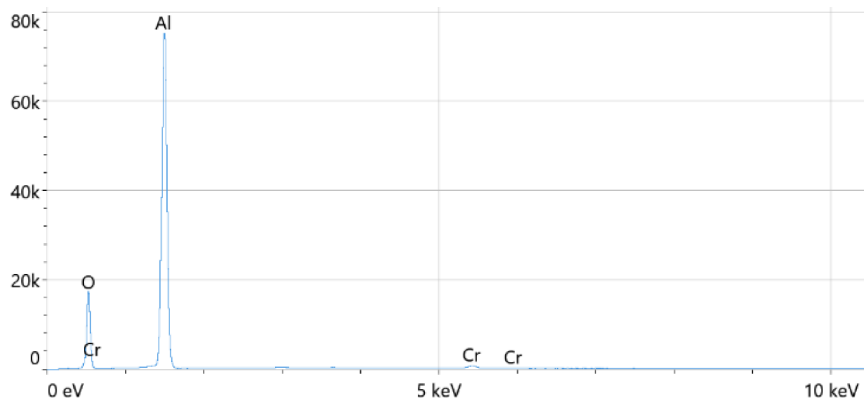


**Figura xxxi:** Imágenes SEM de dos muestras de Cromo sobre Zafiro, columna a) oxidada a RT y columna b) oxidada con  $T_O$  de 700°C. Las imágenes desde arriba hacia abajo muestran diferentes magnificaciones: 50.000x, 100.000x y 250.000x respectivamente.

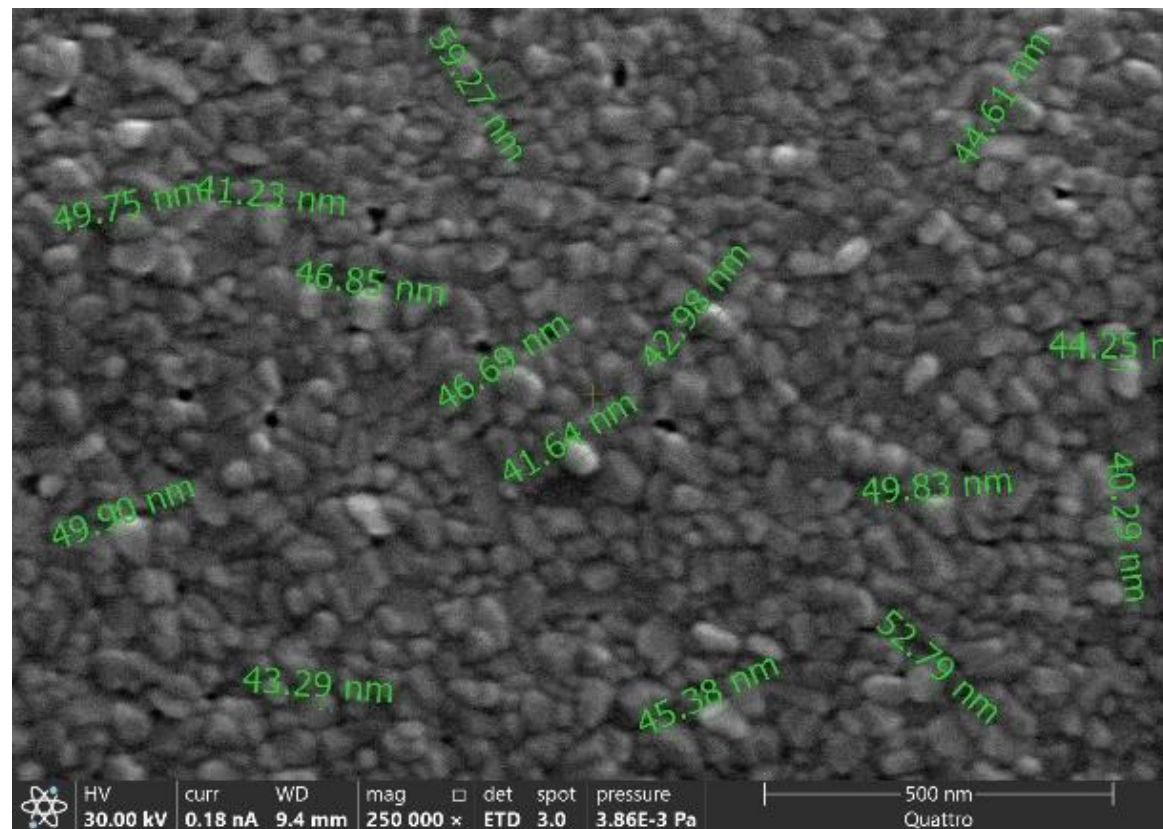
A partir de las imágenes SEM, resulta evidente que la  $T_O$  seleccionada modifica completamente la morfología de la muestra, además de la formación del óxido evidenciada por Raman.

Un análisis EDS, a 30kV, para la muestra de Cr/Zafiro con  $T_O$  de 700°C arrojó una composición de: Cromo 0,4% y Oxígeno 59,7%. Es importante mencionar que este análisis es muy profundo y probablemente extrayendo mucha más información además del substrato. El casi 60% de oxígeno en el análisis podría perfectamente corresponder en gran parte al Zafiro.

**Tabla 1:** Análisis EDS para una muestra de Cr/Zafiro con  $T_O$  a 700°C.

Composición (%)		Cr/Zafiro $T_O$ 700°C
Cr	0,4	
O	59,7	

La Figura *xxxii* muestra una imagen con detalles de la formación granular y un primer intento por determinar el tamaño promedio de dichos granos para la muestra oxidada a 700°C. Gracias a ello se pudo promediar el diámetro de los granos en  $47 \pm 5$  (nm), lo que resulta cercano a lo reportado en una publicación, en donde el tamaño de grano para nanopartículas de Oxido Crómico ( $Cr_2O_3$ ) horneada a 700°C fue de  $41 \pm 2$  (nm) [47].



**Figura xxxii:** Imagen SEM de muestra de Cromo sobre Zafiro oxidada a 700°C en magnificación de 250.000x para conteo de diámetros de granos.

### 3.3 Espectroscopia Raman y Temperatura de Oxidación

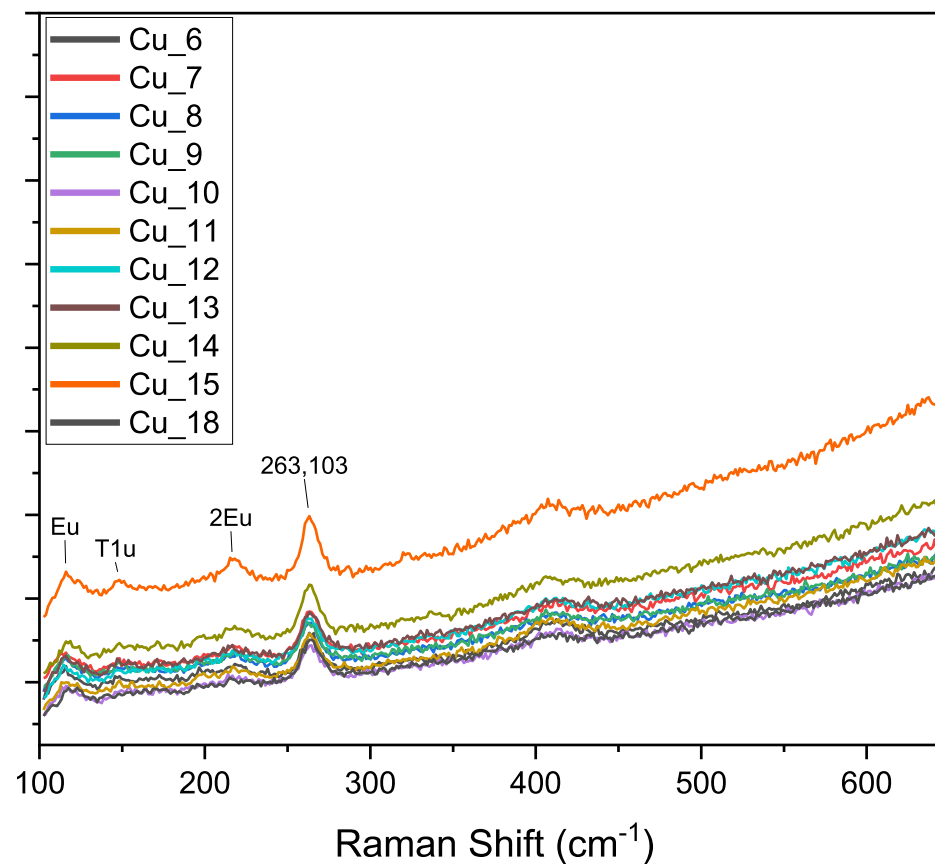
A continuación, se presentan los espectros Raman para las diversas muestras Cobre sobre Mica (Cu/Mica), Cromo sobre Mica (Cr/Mica) y Cromo sobre Zafiro (Cr/Zafiro) en oxidación RT y con  $T_O$ .

#### 3.3.1 Película Cu/Mica

A continuación, se presentan resultados de análisis de espectros Raman para diferentes muestras de Cobre sobre Mica, antes y después de ser sometidas al proceso térmico de oxidación. Además, se realiza un análisis de valores relativos de distancias y alturas de los picos de señales correspondientes a óxidos detectados en estas muestras.

Antes de ser sometidas a las diferentes  $T_O$ , los espectros muestran las señales del Oxido Cuproso ( $Cu_2O$ ) correspondientes a valores de corrimiento Raman de 110, 150 y 220 ( $cm^{-1}$ ). Estos valores corresponden a los modos de vibración Eu, T1u y 2Eu respectivamente.

La Figura *xxxiii* presenta los espectros de una serie de muestras de Cu/Mica antes del proceso térmico de oxidación.



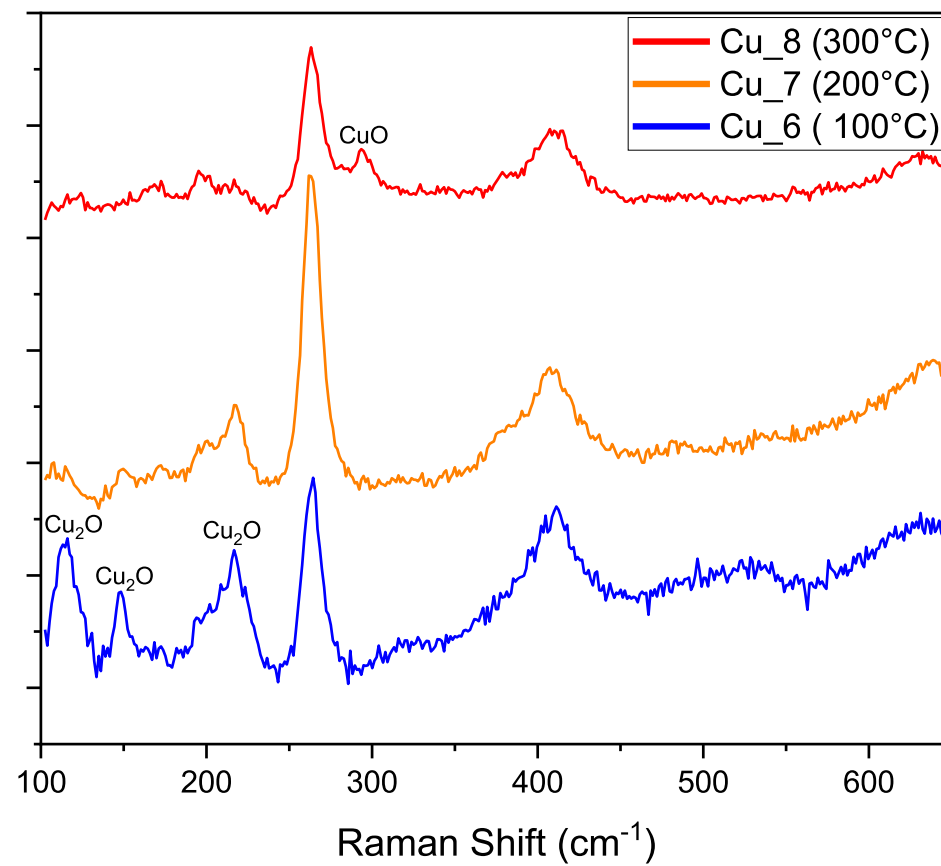
**Figura xxxiii:** Espectros Raman de muestras de Cu/Mica oxidadas a RT. Las etiquetas remarcan los picos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  ubicados en 110, 150 y 220 ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Eu, T1u y 2Eu), y el de la mica localizado en 263 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

El análisis nos permite identificar la presencia del óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) en cada una de las muestras de Cobre. A continuación, se procedió a promediar los valores de corrimiento y altura de esas señales respecto al pico de la Mica ubicado en 263 ( $\text{cm}^{-1}$ ). Estos valores serán utilizados para contrastar con aquellos obtenidos en las muestras oxidadas a temperaturas mayores a RT.

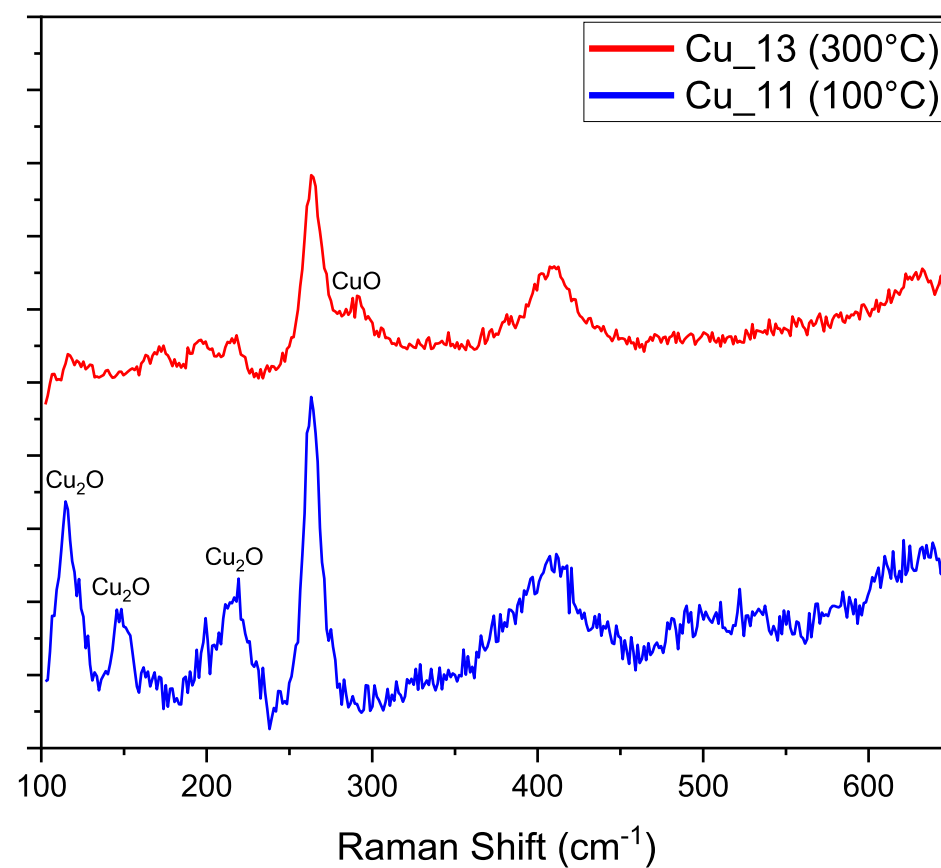
**Tabla 2:** Corrimientos promedio y cocientes entre alturas de los diferentes picos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  respecto de la Mica.

Promedio relativo de distancia de picos entre 2Eu - Mica (nm)	Promedio relativo de alturas de picos entre 2Eu - Mica	Promedio relativo de distancia de picos entre T1u - Mica (nm)	Promedio relativo de alturas de picos entre T1u - Mica	Promedio relativo de distancia de picos entre Eu - Mica (nm)	Promedio relativo de alturas de picos entre Eu - Mica
<b>46,85</b>	<b>0,88</b>	<b>115,08</b>	<b>0,79</b>	<b>147,20</b>	<b>0,82</b>

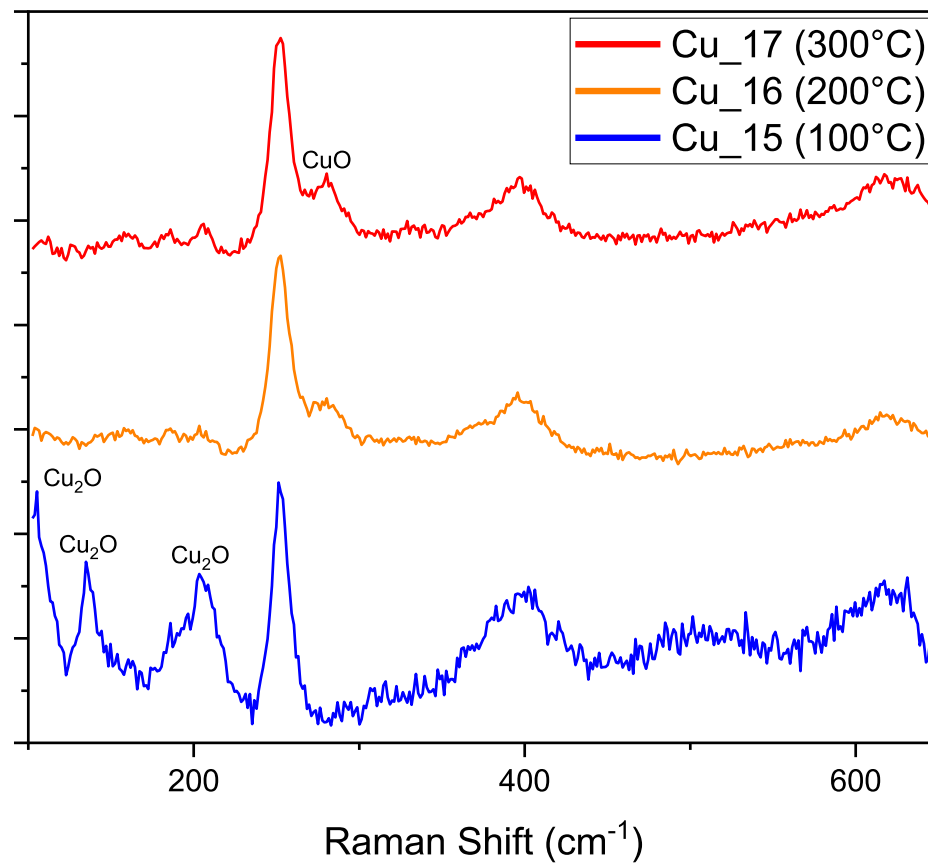
A continuación, las Figuras *xxxiv* a las *xxxvii* presentan los espectros Raman de una serie de muestras de Cu/Mica posterior al proceso térmico de oxidación. En la leyenda de cada gráfico aparece el código de la muestra y la temperatura  $T_O$  en la cual fue horneada.



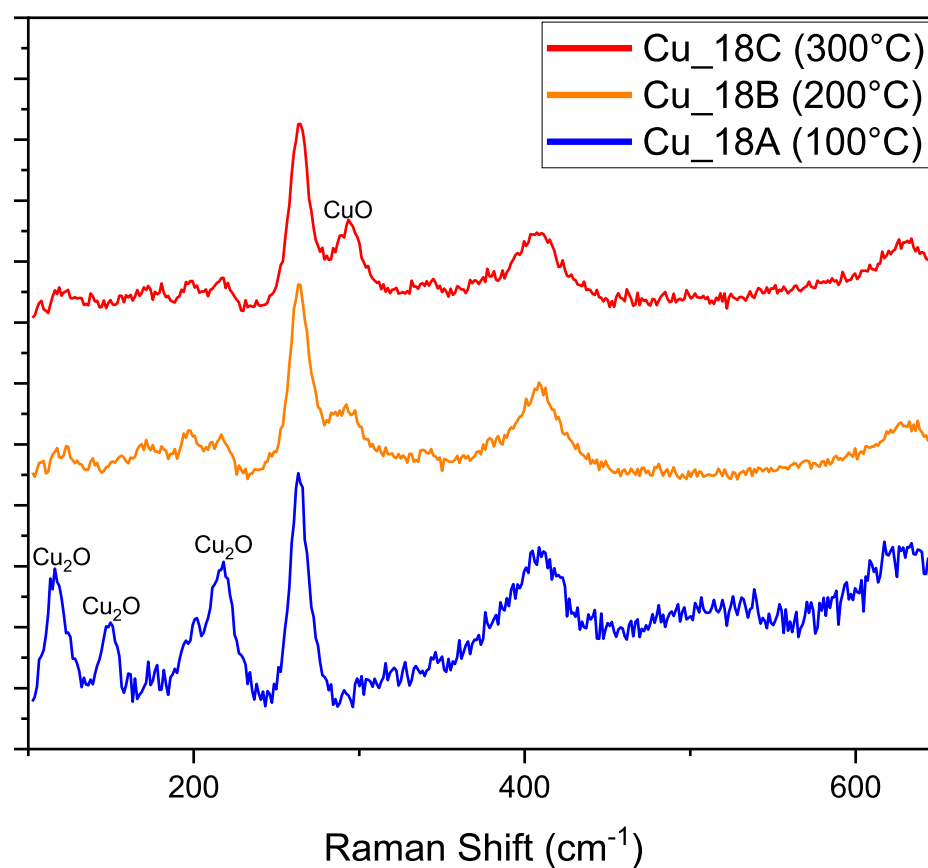
**Figura xxxiv:** Espectro Raman del primer conjunto de muestras de Cu/Mica oxidadas a 100°C (línea azul), 200°C (línea naranja) y 300°C (línea roja). Las etiquetas remarcan los picos del Cu<sub>2</sub>O ubicados en 110, 150 y 220 (cm<sup>-1</sup>) y del CuO localizado en 280 (cm<sup>-1</sup>).



**Figura xxxv:** Espectro Raman del segundo conjunto de muestras de Cu/Mica oxidadas a 100°C (línea azul) y 300°C (línea roja). Las etiquetas remarcan los picos del Cu<sub>2</sub>O ubicados en 110, 150 y 220 (cm<sup>-1</sup>) y del CuO localizado en 280 (cm<sup>-1</sup>).



**Figura xxxvi:** Espectro Raman del tercer conjunto de muestras de Cu/Mica oxidadas a 100°C (línea azul), 200°C (línea naranja) y 300°C (línea roja). Las etiquetas remarcan los picos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  ubicados en 110, 150 y 220 ( $\text{cm}^{-1}$ ) y del  $\text{CuO}$  localizado en 280 ( $\text{cm}^{-1}$ ).



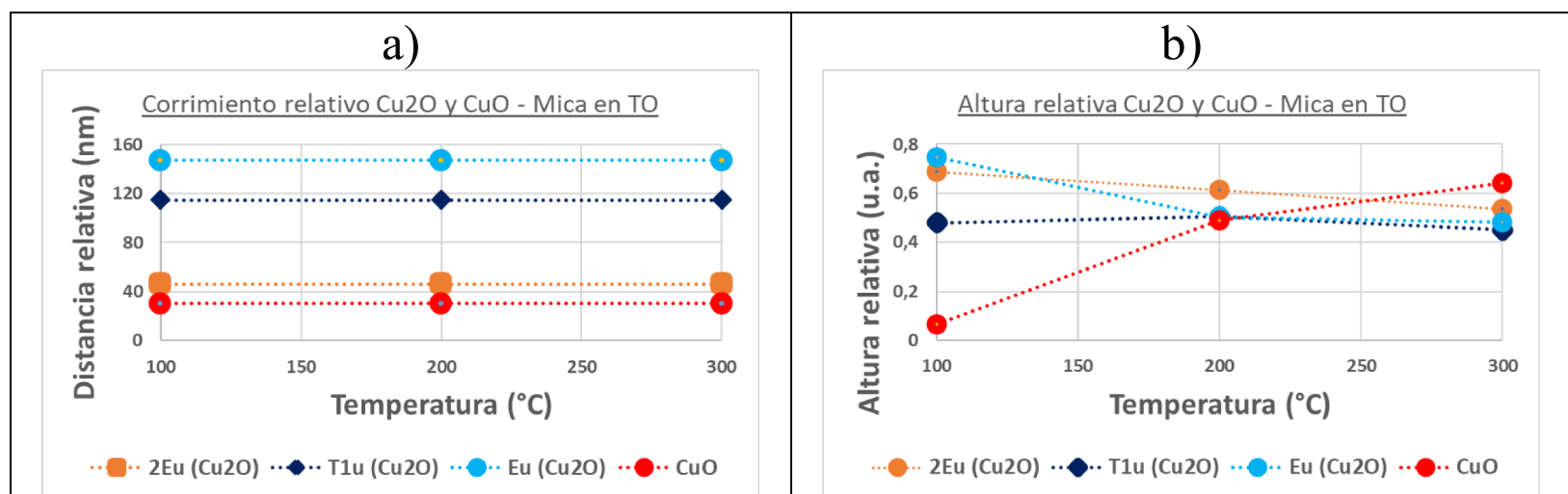
**Figura xxxvii:** Espectro Raman del cuarto conjunto de muestras de Cu/Mica oxidadas a 100°C (línea azul), 200°C (línea naranja) y 300°C (línea roja). Las etiquetas remarcan los picos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  ubicados en 110, 150 y 220 ( $\text{cm}^{-1}$ ) y del  $\text{CuO}$  localizado en 280 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Es importante notar que las muestras con distinto número de código corresponden a muestras fabricadas en instancias distintas. Las muestras con igual número de código, pero distinta letra adjunta a él, corresponden a muestras obtenidas de una misma fabricación (las condiciones de fabricación de cada muestra son idénticas). Esto es relevante al observar la Figura *xxxvii*, la que permite ver claramente la aparición de unos picos y desaparición de otros, producto del cambio de  $T_0$  en el proceso térmico de oxidación para muestras fabricadas bajo las mismas condiciones.

A continuación, se procedió a promediar los valores de corrimiento y altura respecto al pico de la Mica ubicado en  $263 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ . La Tabla 4 muestra el resultado de este análisis.

**Tabla 3:** Corrimientos promedios y cocientes entre alturas de los diferentes picos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  respecto del de la Mica.

Muestras	relativo de corrimiento de picos entre 2Eu - Mica (nm)	relativo de alturas de picos entre 2Eu - Mica	relativo de corrimiento de picos entre T1u - Mica (nm)	relativo de alturas de picos entre T1u - Mica	relativo de corrimiento de picos entre Eu - Mica (nm)	relativo de alturas de picos entre Eu - Mica	relativo de corrimiento de picos entre CuO - Mica (nm)	relativo de alturas de picos entre CuO - Mica
Cu 6 (100°C)	46,49	0,69	114,74	0,48	147,08	0,75	30,39	0,07
Cu 7 (200°C)	46,49	0,61	114,74	0,51	147,08	0,50	30,39	0,49
Cu 8 (300°C)	46,49	0,53	114,74	0,45	147,08	0,48	30,39	0,64
Cu 11 (100°C)	46,49	0,43	114,74	0,40	148,43	0,70	27,76	0,13
Cu 13 (300°C)	46,49	0,71	114,74	0,66	148,43	0,67	27,76	0,79
Cu 15 (100°C)	49,22	0,67	117,60	0,72	147,28	1,00	27,79	0,07
Cu 16 (200°C)	49,22	0,49	117,60	0,43	150,28	0,48	27,80	0,57
Cu 17 (300°C)	46,55	0,54	116,25	0,48	144,58	0,49	27,79	0,66
Cu 18A (100°C)	45,16	0,68	113,40	0,46	147,08	0,65	30,39	0,19
Cu 18B (200°C)	46,49	0,55	113,40	0,47	147,08	0,50	29,07	0,64
Cu 18C (300°C)	45,16	0,56	113,40	0,49	147,08	0,52	30,39	0,72



**Figura xxxvii-1:** a) Gráfica de corrimiento relativo de picos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y del  $\text{CuO}$  respecto de la mica en dependencia de la  $T_0$ . b) Gráfica de altura relativo de picos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y del  $\text{CuO}$  respecto de la mica en dependencia de la  $T_0$ .

Con estos resultados de caracterización en el Cobre, es posible ver que, comparativamente hablando, entre las tablas 2 y 3 no hay evidencia de corrimiento significativo de los picos de las señales de los óxidos, pero si el desvanecimiento de una especie, el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y la aparición de otra, el  $\text{CuO}$ . En las diferentes Figuras de la *xxxiv* a la *xxxvii* es posible observar que el Óxido

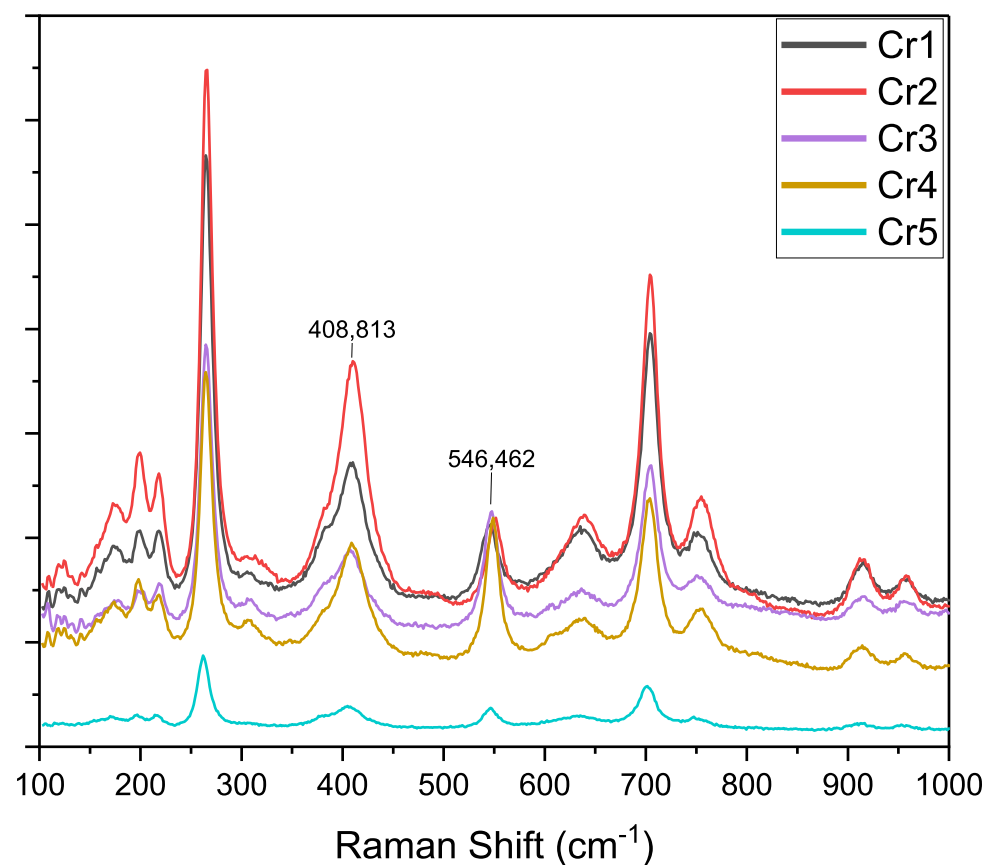
Cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), cuyo origen corresponde al de la oxidación RT de la muestra desde la extracción de la cámara de crecimiento, comienza a desvanecer significativamente hasta desaparecer casi completamente. Por otro lado, la señal de Oxido Cúprico ( $\text{CuO}$ ) emerge llegando a su máximo valor en  $T_O = 300^\circ\text{C}$ , en la misma proporción. Es importante mencionar que las películas presentan cambios de coloración relacionados con las  $T_O$ .

### 3.3.2 Película Cr/Mica

A continuación, se presentan resultados de análisis de espectros Raman para diferentes muestras de Cromo sobre Mica, antes y después de ser sometidas al proceso térmico de oxidación. Además, se realiza un análisis de valores relativos de distancias y alturas de los picos de señales correspondientes al óxido detectados en estas muestras.

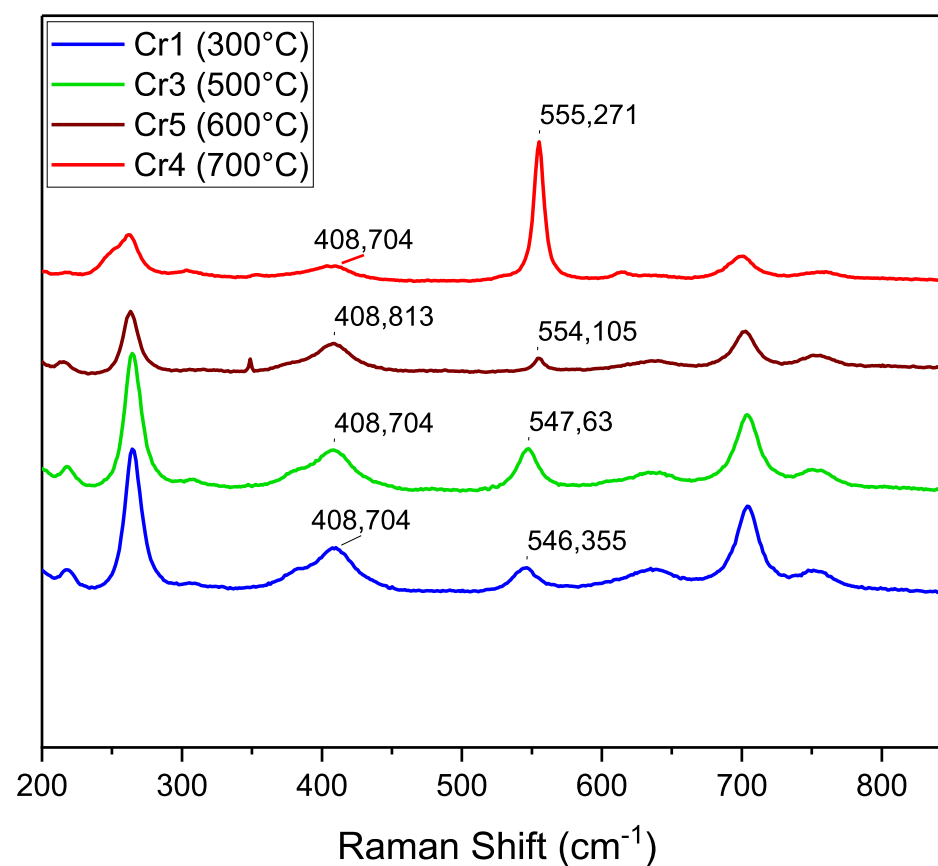
Antes de ser sometidas a las diferentes  $T_O$ , los espectros muestran la señal del Oxido Crómico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) correspondientes a uno de sus valores de corrimiento Raman en  $546\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ .

La *Figura xxxviii* presenta los espectros de una serie de muestras de Cr/Mica antes del proceso térmico de oxidación.



*Figura xxxviii:* Espectros Raman de muestras de Cr/Mica oxidadas a RT. Las etiquetas remarcan uno de los picos del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ubicado en  $546\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ , y el de la Mica localizado en  $408\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ .

A continuación, la *Figura xxxix* presentan los espectros Raman de una serie de muestras de Cr/Mica posterior al proceso térmico de oxidación. En la leyenda del gráfico aparece el código de la muestra y la temperatura  $T_O$  en la cual fue horneada.

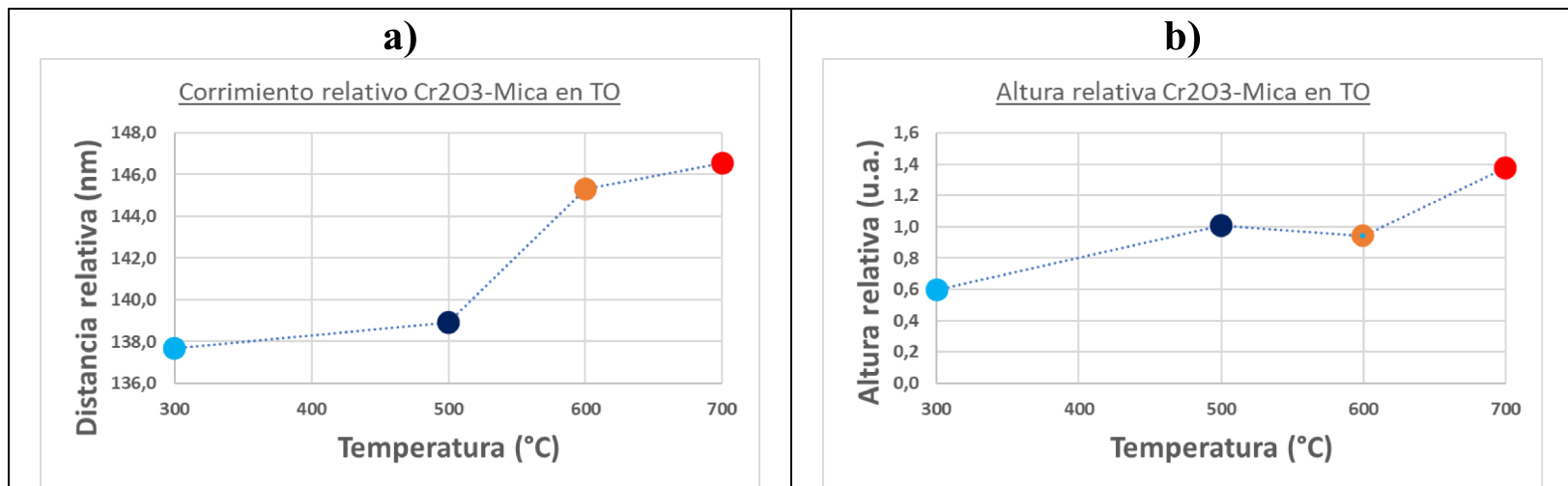


*Figura xxxix:* Espectro Raman de un conjunto de muestras de Cr/Mica oxidadas a 300°C (línea azul), 500°C (línea verde), 600°C (línea café) y 700°C (línea roja). Las etiquetas remarcan los picos del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ubicados alrededor de 550 ( $\text{cm}^{-1}$ ) y el de la Mica localizado en 408 ( $\text{cm}^{-1}$ ).

A continuación, se procedió a promediar los valores de corrimiento y altura respecto al pico de la Mica ubicado en 408 ( $\text{cm}^{-1}$ ). La Tabla 4 muestra el resultado de este análisis.

*Tabla 4:* Corrimientos promedios y cocientes entre alturas de los diferentes picos del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  respecto del de la Mica.

Temperatura	relativo de corrimiento de de picos entre $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Mica (nm)	relativo de alturas de picos entre $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Mica
300°C	137,7	0,6
500°C	138,9	1,0
600°C	145,3	0,9
700°C	146,6	1,4



**Figura xxxix-1:** a) Gráfica de corrimiento relativo de picos del  $Cr_2O_3$  respecto de la mica en dependencia de la  $T_O$ . b) Gráfica de altura relativo de picos del  $Cr_2O_3$  respecto de la mica en dependencia de la  $T_O$ .

Con estos resultados de caracterización en el Cromo, es posible ver que, el pico asociado al Oxido Crómico cuyo origen proviene de una oxidación RT, desde la extracción de la cámara de crecimiento, se incrementa notoriamente en proporción con el aumento de la  $T_O$ . Por otro lado, dicha señal sufre un corrimiento hacia la derecha del espectro Raman. Es importante mencionar que las películas presentan cambios en el brillo tornándose traslucidas.

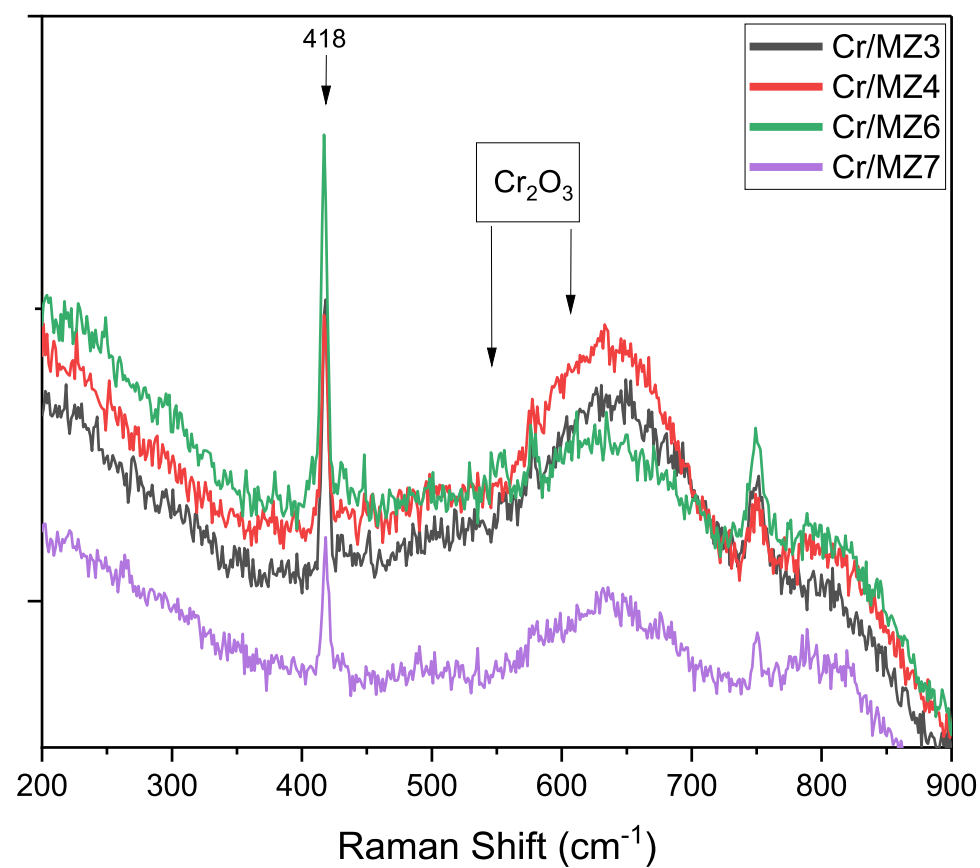
### 3.3.3 Película Cr/Zafiro

Dada la experiencia de depositar y oxidar el Cromo sobre Mica y, en especial, por los resultados de la **Figura xxxix**, en donde se observa el incremento y corrimiento del pico de señal del óxido crómico, se procedió a cambiar el sustrato para ampliar el rango de temperatura de horneado. Bajo esa idea se elaboraron películas delgadas de 6 (nm) de Cromo sobre Zafiro sin máscara.

A continuación, se presentan resultados de análisis de espectros Raman para diferentes muestras de Cromo sobre Zafiro, antes y después de ser sometidas al proceso térmico de oxidación. Además, se realiza un análisis de valores relativos de distancias y alturas de los picos de señales correspondientes al óxido detectados en estas muestras.

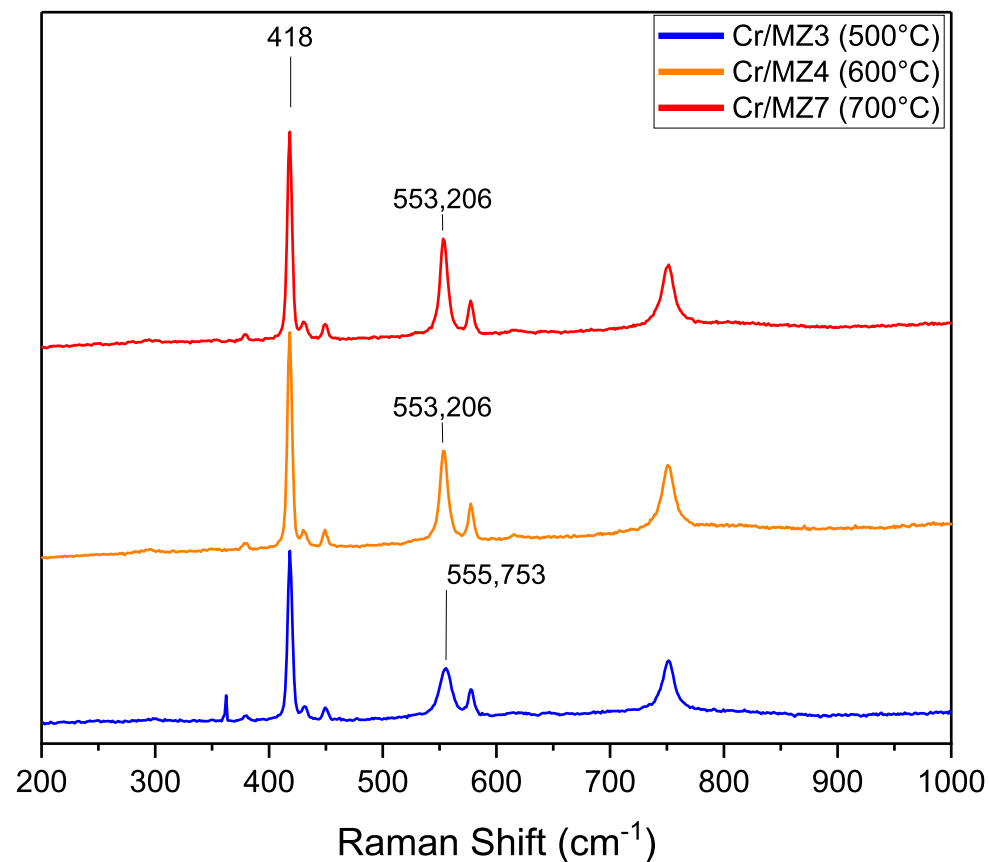
Antes de ser sometidas a las diferentes  $T_O$ , los espectros muestran la señal del Oxido Crómico ( $Cr_2O_3$ ) correspondientes a uno de sus valores de corrimiento alrededor de  $555\text{ (cm}^{-1}\text{)}$  y  $606\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ .

La **Figura xl** presenta los espectros de una serie de muestras de Cr/Zafiro antes del proceso térmico de oxidación.



**Figura xl:** Espectros Raman de muestras de Cr/Zafiro oxidadas a RT. Las etiquetas remarcan algunos de los picos del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ubicados en 555 (cm<sup>-1</sup>) y 606 (cm<sup>-1</sup>), y el del Zafiro localizado en 418 (cm<sup>-1</sup>).

A continuación, la **Figura xli** presentan los espectros Raman de una serie de muestras de Cr/Zafiro posterior al proceso térmico de oxidación. En la leyenda del gráfico aparece el código de la muestra y la temperatura T<sub>O</sub> en la cual fue horneada.

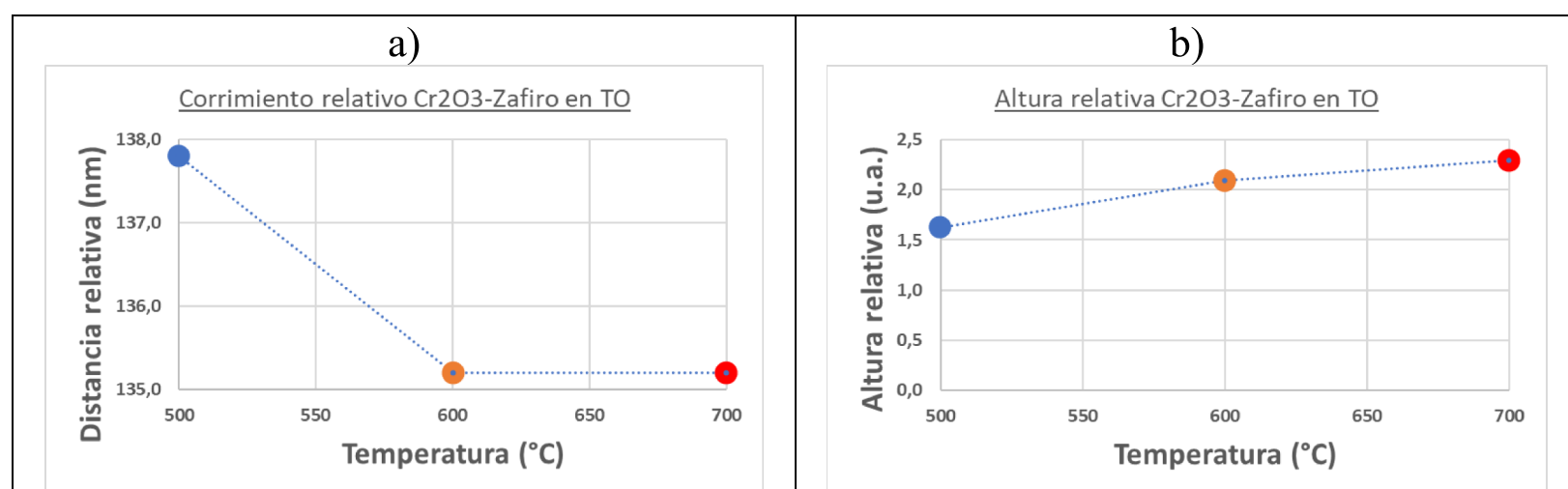


**Figura xli:** Espectro Raman de un conjunto de muestras de Cr/Zafiro oxidadas a 500°C (línea azul), 600°C (línea naranja) y 700°C (línea roja). Las etiquetas remarcan el pico del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ubicado alrededor de 555 (cm<sup>-1</sup>) y el del Zafiro localizado en 418 (cm<sup>-1</sup>).

A continuación, se procedió a promediar los valores de corrimiento y altura respecto al pico del Zafiro ubicado en 418 (cm<sup>-1</sup>). La Tabla 5 muestra el resultado de este análisis.

**Tabla 5:** Corrimientos promedios y cocientes entre alturas de los diferentes picos del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respecto del Zafiro.

Temperatura	relativo de corrimiento de de picos entre Cr2O3 - Zafiro (nm)	relativo de alturas de picos entre Cr2O3 - Zafiro
500°C	137,8	1,6
600°C	135,2	2,1
700°C	135,2	2,3



**Figura xli-1:** a) Gráfica de corrimiento relativo de picos del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respecto del Zafiro en dependencia de la T<sub>O</sub>. b) Gráfica de altura relativo de picos del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respecto del Zafiro en dependencia de la T<sub>O</sub>.

Con estos resultados de caracterización en el Cromo, es posible ver que, el pico asociado al Oxido Crómico cuyo origen proviene de una oxidación RT, desde la extracción de la cámara de crecimiento, se incrementa en proporción con el aumento de la  $T_O$ . Por otro lado, dicha señal sufre un corrimiento hacia la izquierda del espectro Raman (diferente a lo que sucedió en Cr/Mica). En esta oportunidad las películas nuevamente presentan cambios en el brillo.

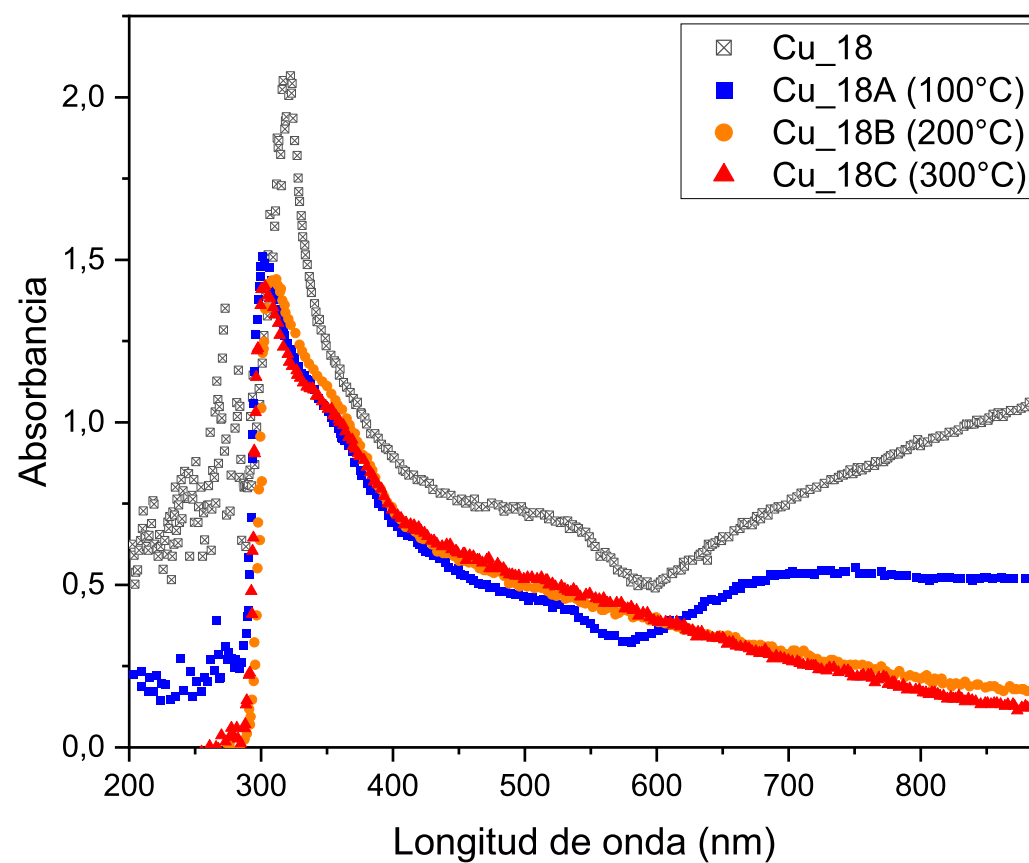
### 3.4 Caracterización Óptica (Gap)

A continuación, se presentan los estudios de absorbancia o reflectancia a las diversas muestras Cobre sobre Mica (Cu/Mica), Cromo sobre Mica (Cr/Mica) y Cromo sobre Zafiro (Cr/Zafiro) en oxidación RT y  $T_O$ .

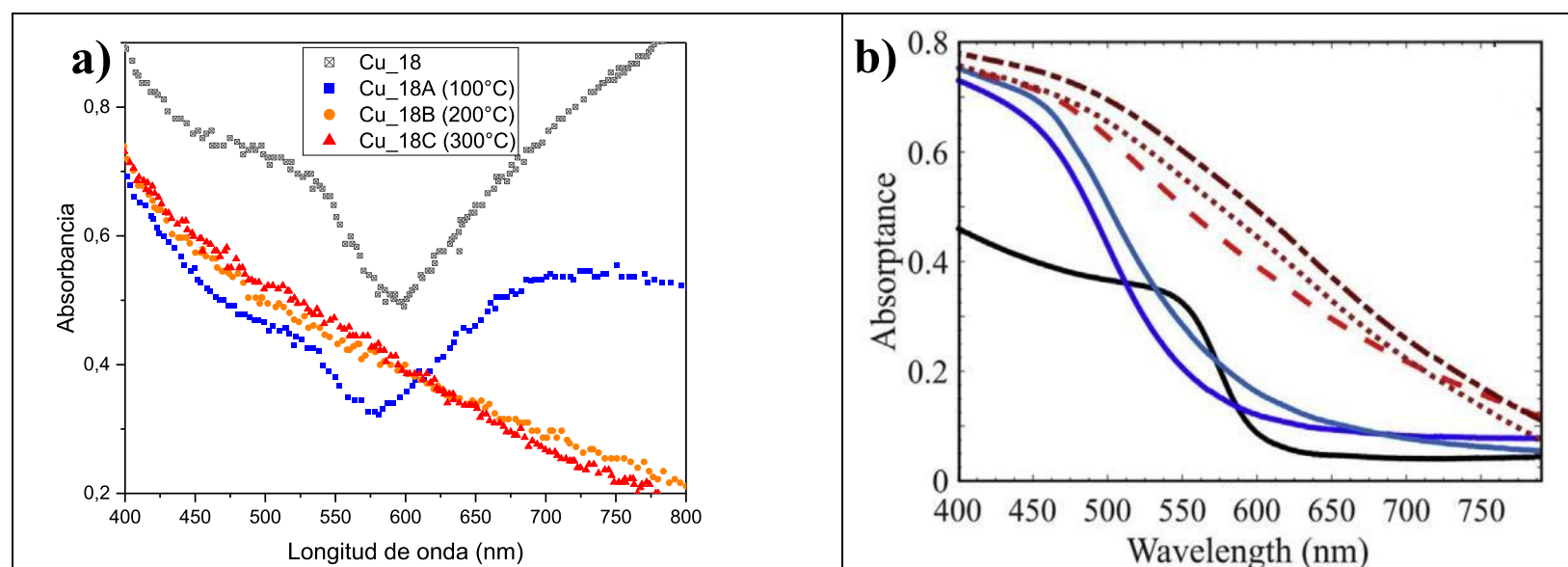
#### 3.4.1 Cu/Mica

Las muestras de Cobre/Mica fueron sometidas a análisis espectrofotométrico, Absorbancia, en la USM. Esto permite cuantificar el modo en que la película ultradelgada de Cobre sobre Mica absorbe la luz, en el espectro UV-Vis, dado que una de las observaciones fue un cambio en el color en ella junto al incremento de la  $T_O$ . Esto, además, permite realizar el cálculo de energía del *bandgap*, para cada muestra oxidada, a través del método Tauc.

La **Figura xlii** muestra los espectros de absorbancia de un conjunto de muestras oxidadas a RT, 100°C, 200°C y 300°C. Podemos observar que los valores de absorbancia disminuyen notablemente, en todo el rango de medición, una vez que la temperatura de oxidación es mayor que RT. Por otro lado, existe una banda en torno a 580 nm, que solo aparece en las muestras con RT y  $T_O=100^\circ\text{C}$ . En este rango, se ha reportado un máximo de absorción asociado al Cobre metálico [30][45], ver **Figura xlii-1**. Esto apuntaría a que, para estas condiciones de oxidación, las muestras siguen manteniendo una capa de Cobre metálico bajo la de óxido.

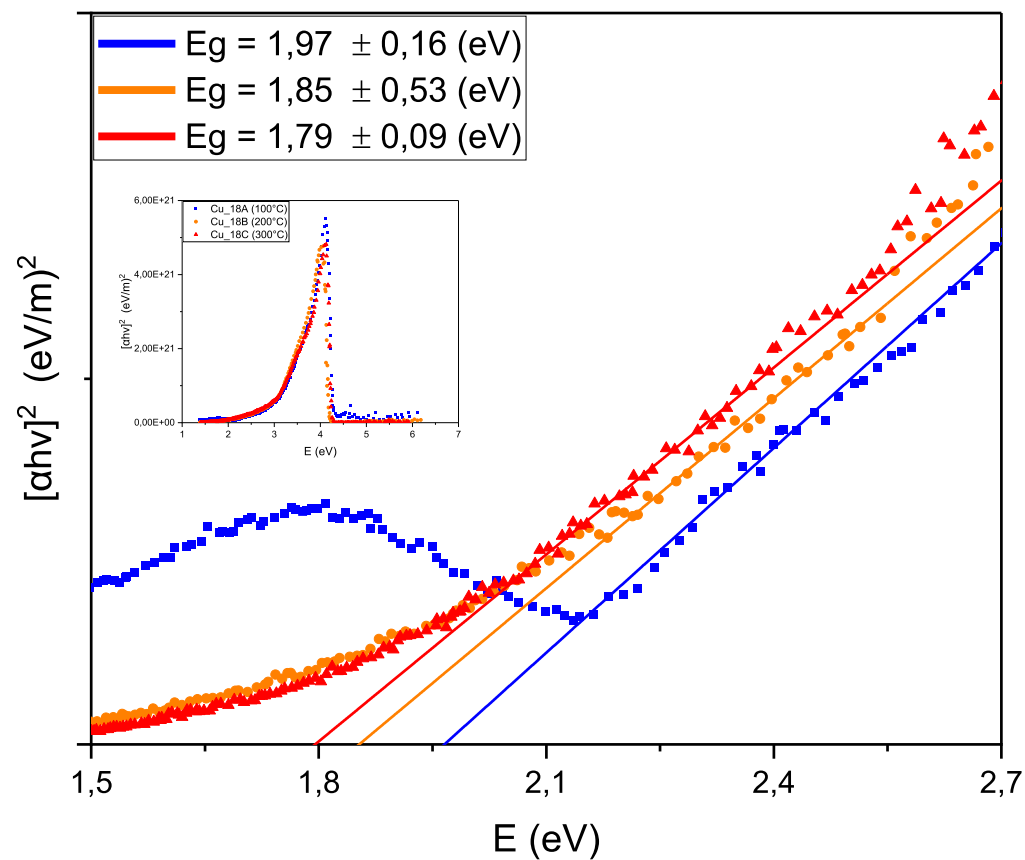


**Figura xlii:** Espectros de absorbancia en el rango UV-vis de un conjunto de muestras de Cu/Mica oxidadas a RT (cuadrados plomos), 100°C (cuadrados azules), 200°C (círculos naranjos) y 300°C (triángulos rojos).

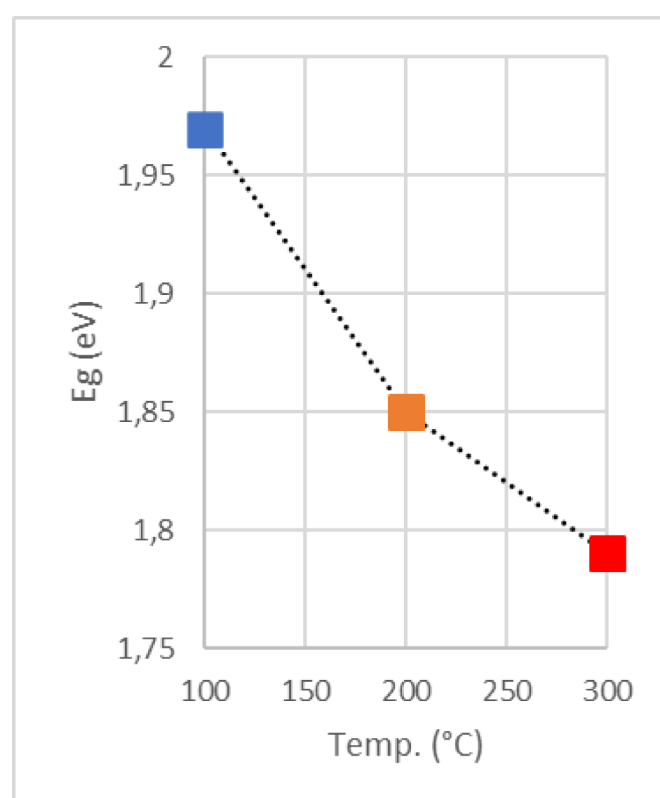


**Figura xlii-1:** a) Detalle ampliado de la transmitancia experimental de este trabajo. b) Espectro experimental de transmitancia, extraído de la literatura [30], para películas delgadas de 50 (nm) las que fueron oxidadas a RT (línea negra), con  $T_0$  127°C (línea azul) y con  $T_0$  217°C (línea roja segmentada).

A continuación, se aplicó el método Tauc para obtener el ancho energético del *bandgap* ( $E_g$ ) en las muestras. La **Figura xliii** muestra la aplicación de este procedimiento. La **Figura xliv** muestra el resultado para  $E_g$  como función de la  $T_0$ .



**Figura xliii:** Método TAUC aplicado a diferentes muestras para determinar sus respectivas  $E_g$ . Las rectas son las proyecciones luego de las primeras inflexiones para las muestras con  $T_0$  a 100°C (línea azul), 200°C (línea naranja) y 300°C (línea roja).



**Figura xliiv:** Valores de ancho de energía *bandgap* como función de la  $T_0$  en las muestras de Cu/Mica.

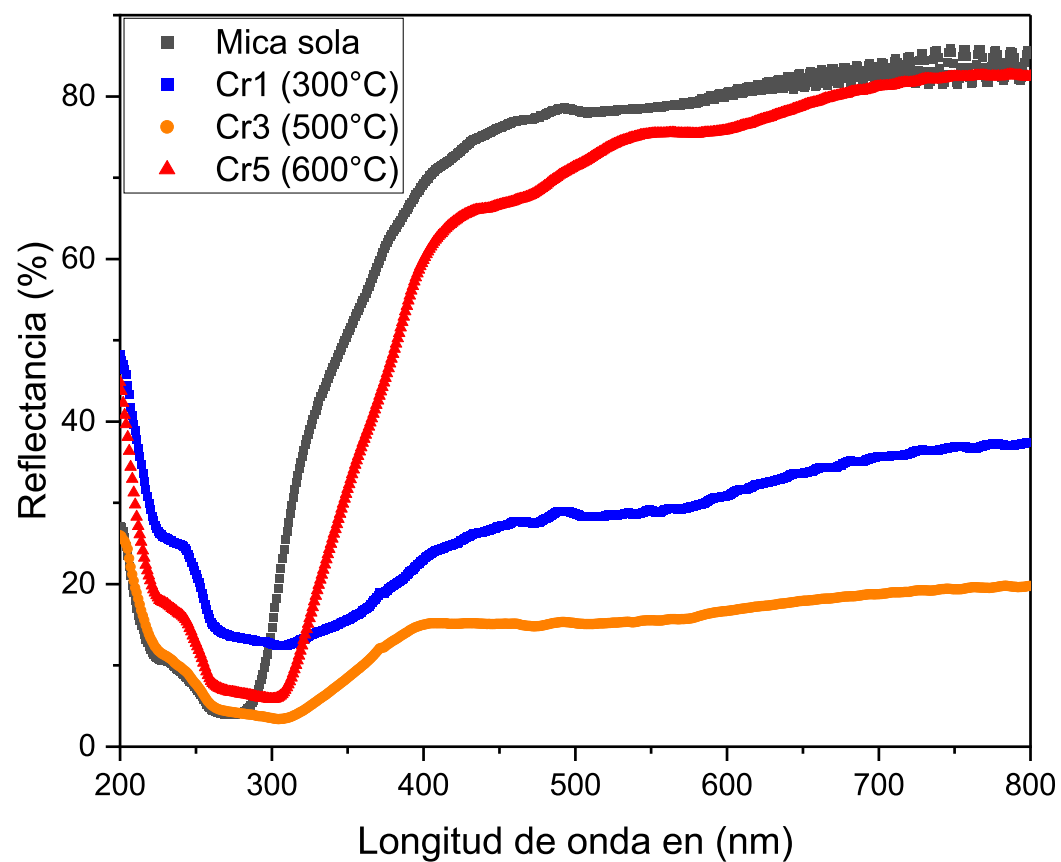
Los resultados muestran que, los valores obtenidos para  $E_g$  disminuyen con el aumento de la  $T_0$ . Los valores reportados de  $E_g$  para **monocristales** de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  son 2,15 (eV) y 1,35 (eV) respectivamente [30][10][31]. Aún más, los

valores de  $E_g$  de 1,97 (eV), 1,87 (eV) y 1,79 (eV) para muestras oxidadas con  $T_O$  100°C, 200°C y 300°C, respectivamente, hallados en este trabajo son casi idénticos con los presentados en un trabajo previo [45]. Entonces, la disminución en los valores de  $E_g$  apuntaría al aumento de la cantidad de CuO y a una disminución del  $Cu_2O$ , lo que es consistente con el análisis obtenido de Espectroscopía Raman y fenómeno que también se halla en reportes de estudios previos [45]. Por otro lado, se ha reportado un valor de  $E_g$  de 1,9 (eV) para **nanoestructuras** de CuO [8], basado en un efecto del confinamiento de las estructuras en esta escala. A pesar de que se debería realizar un estudio más profundo al respecto, la estructura granular de nuestras muestras pudiera ser la causante de obtener un valor más cercano al de las nanoestructuras de CuO, en vez del monocristal.

#### 3.4.2 Cr/Mica

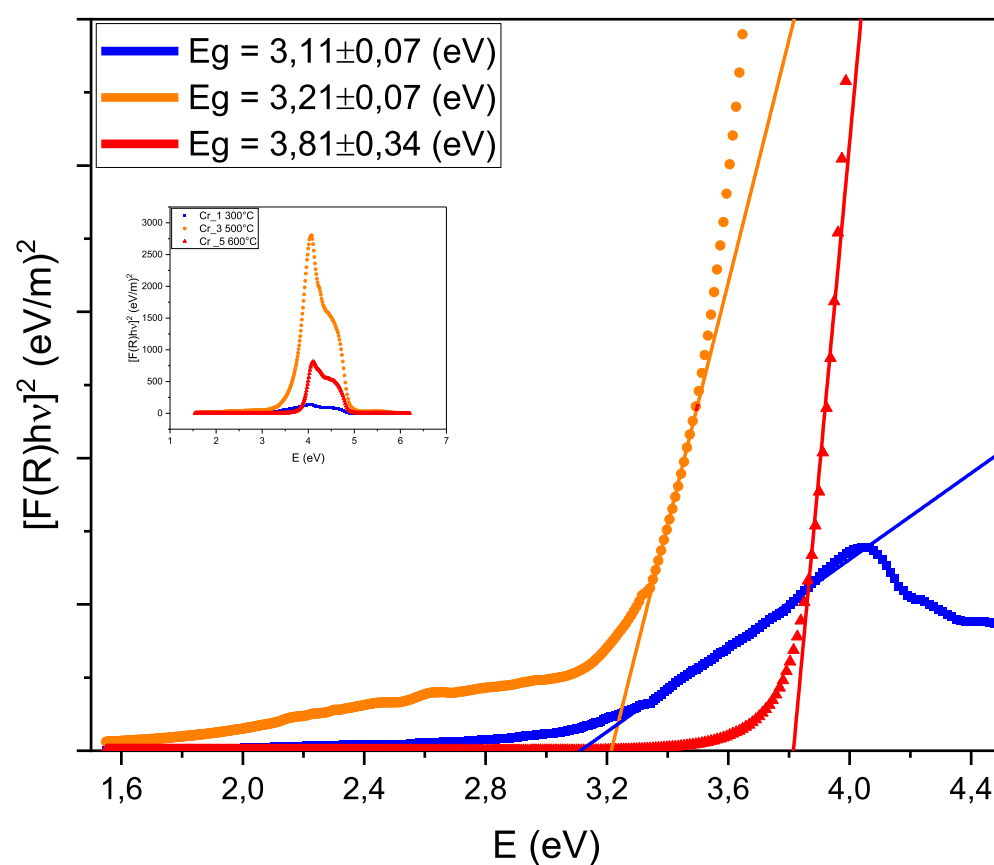
Las muestras de Cromo/Mica fueron sometidas a análisis espectrofotométrico, Reflectancia, en la Universidad de Valparaíso (con la colaboración del Dr. Rodrigo Segura). Esto permite cuantificar el modo en que la película ultradelgada de Cromo sobre Mica refleja la luz, sobre el espectro UV-Vis, dado que una de las observaciones fue un cambio en el brillo de ella junto al incremento de la  $T_O$ . Esto, además, permite realizar el cálculo de energía del *bandgap*, para cada muestra oxidada, a través del método Tauc.

La **Figura xlv** muestra los espectros de reflectancia de un conjunto de muestras oxidadas a 300°C, 500°C y 600°C. Podemos observar que los valores de reflectancia para las diferentes muestras a diferentes  $T_O$  son siempre menores, en gran parte del rango de medición, en comparación al de una Mica sola (sin Cromo). A mayor  $T_O$  la muestra refleja la luz como lo hace la Mica por si sola.

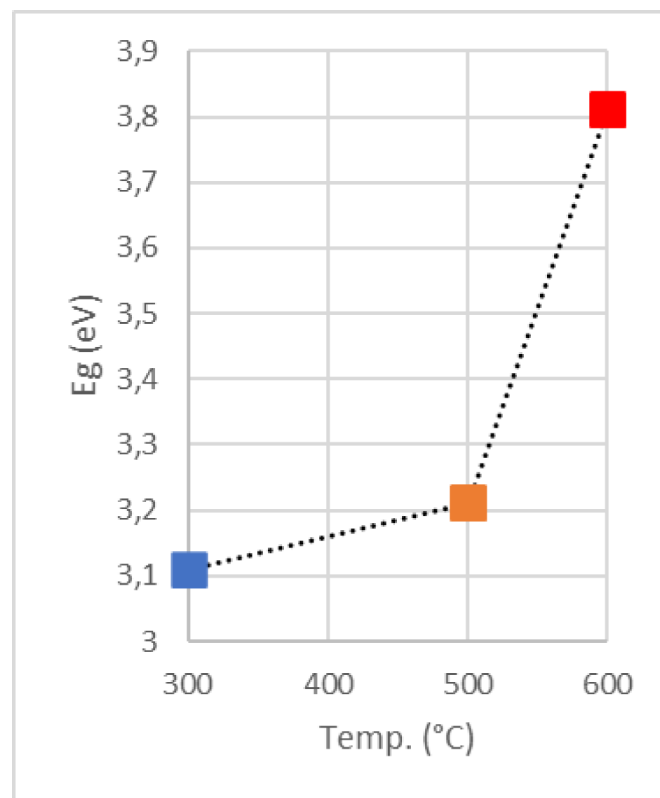


**Figura xlv:** Espectros de reflectancia de un conjunto de muestras de Cr/Mica oxidadas a 300°C (cuadrados azules), 500°C (círculos naranjos) y 600 °C (triángulos rojos) más el de una Mica sin Cromo (cuadrados negros).

A continuación, se aplicó el método Tauc para obtener el ancho energético del *bandgap* ( $E_g$ ) en las muestras. La **Figura xlvi** muestra la aplicación de este procedimiento. La **Figura xlvi** muestra el resultado para  $E_g$  como función de la  $T_0$ .



**Figura xlvi:** Método TAUC aplicado a diferentes muestras para determinar sus respectivas  $E_g$ . Las rectas son las proyecciones luego de las primeras inflexiones para las muestras con  $T_0$  a 300°C (línea azul), 500°C (línea naranja) y 600°C (línea roja).



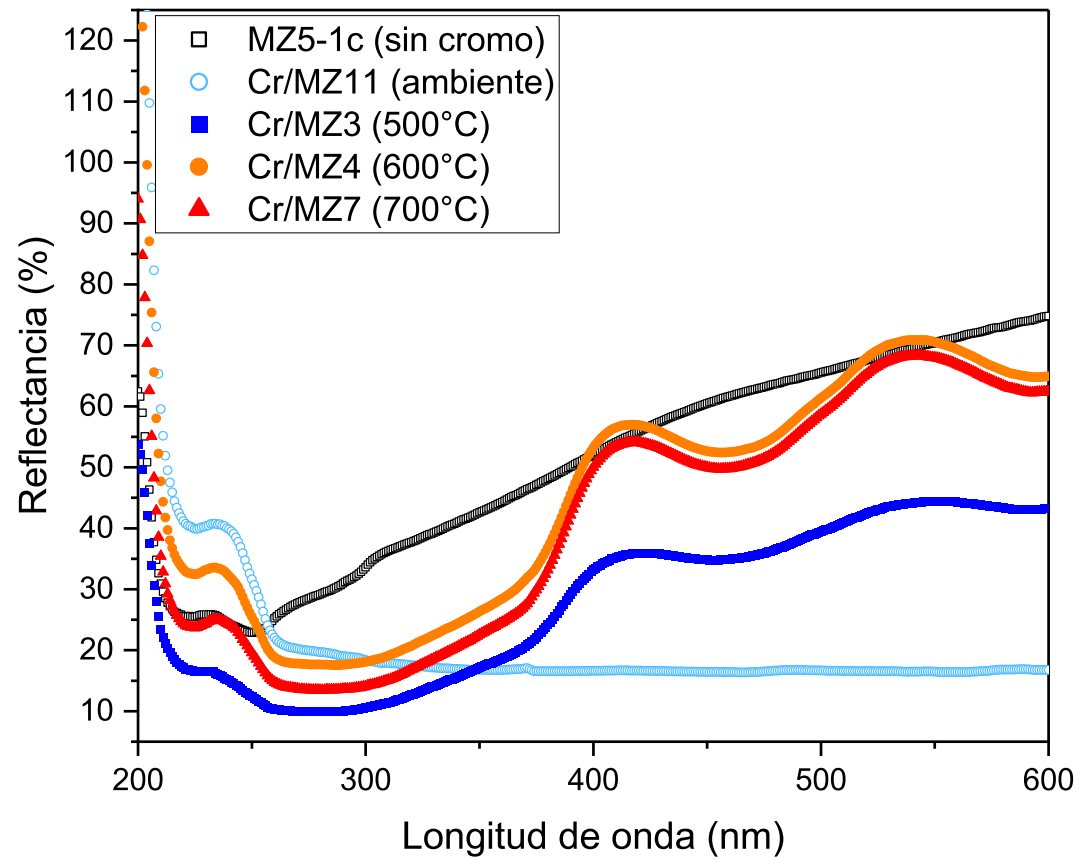
**Figura xlvii:** Valores de ancho de energía *bandgap* como función de la  $T_O$  en las muestras de Cr/Mica.

Los resultados muestran que, los valores obtenidos para  $E_g$  aumentan con el incremento de la  $T_O$ . Los valores reportados de  $E_g$  para nanopartículas de  $Cr_2O_3$  son 3,4 (eV) [48][47][49].

### 3.4.3 Cr/Zafiro

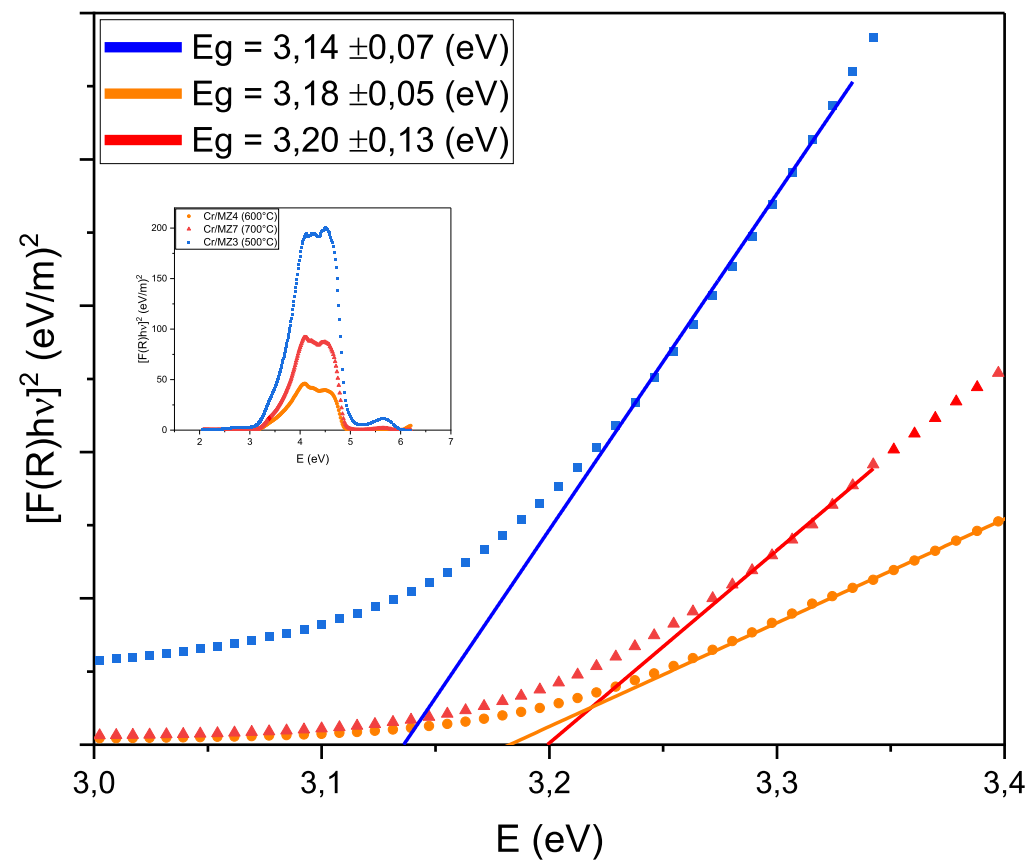
Las muestras de Cromo/Zafiro fueron sometidas a análisis espectrofotométrico, Reflectancia, también en la Universidad de Valparaíso. Esto permite cuantificar el modo en que la película ultradelgada de Cromo sobre Zafiro refleja la luz, en el espectro UV-Vis, dado que, en este caso, también se puede reportar cambios en el brillo de ella junto al incremento de la  $T_O$ . Además, permite realizar el cálculo de energía del *bandgap*, para cada muestra oxidada, a través del método Tauc, contrastando con lo obtenido en Cr/Mica.

La **Figura xlviii** muestra los espectros de reflectancia de un conjunto de muestras oxidadas a RT, 500°C, 600°C y 700°C. Podemos observar que los valores de reflectancia aumentan notablemente, en gran parte del rango de medición, para muestras con temperatura de oxidación mayor que RT. A mayor  $T_O$  la muestra refleja la luz como lo hace el Zafiro por sí solo (sin Cromo).

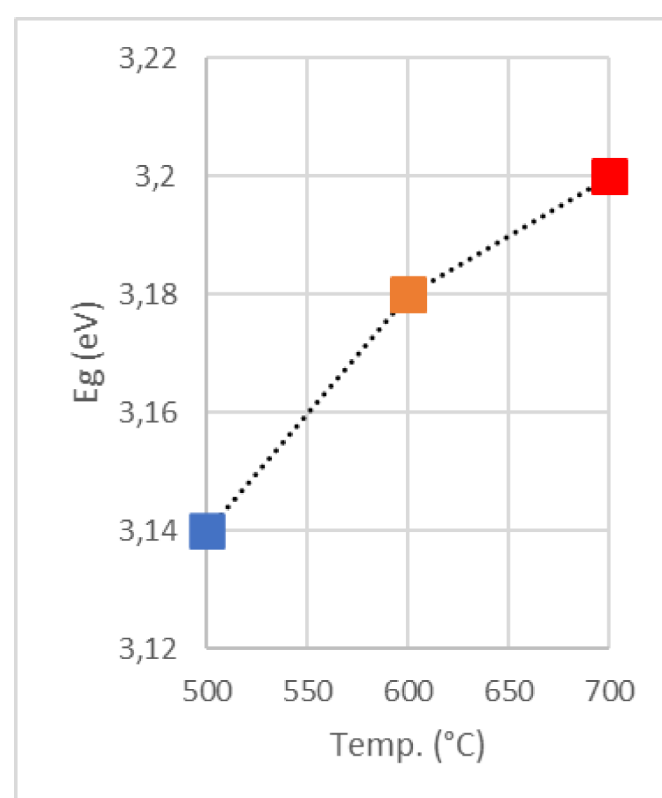


**Figura xlviii:** Espectros de reflectancia de un conjunto de muestras de Cr/Zafiro oxidadas a RT (círculos celestes), 500°C (cuadrados azules), 600°C (círculos naranjos) y 700 °C (triángulos rojos), más el de un Zafiro sin Cromo (cuadrados negros).

A continuación, se aplicó el método Tauc para obtener el ancho energético del *bandgap* ( $E_g$ ) en las muestras. La **Figura xlix** muestra la aplicación de este procedimiento. La **Figura l** muestra el resultado para  $E_g$  como función de la  $T_O$ .



**Figura xlix:** Método TAUC aplicado a diferentes muestras para determinar sus respectivas  $E_g$ . Las rectas son las proyecciones luego de las primeras inflexiones para las muestras con  $T_0$  a 500°C (línea azul), 600°C (línea naranja) y 700°C (línea roja).



**Figura I:** Valores de ancho de energía *bandgap* como función de la  $T_0$  en las muestras de Cr/Zafiro.

Los resultados muestran que, los valores obtenidos para  $E_g$  aumentan con el incremento de la  $T_0$ . Los valores reportados recientemente de  $E_g$  para nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  son 3,4 (eV) [48][47][49]. Otros trabajos reportan, para

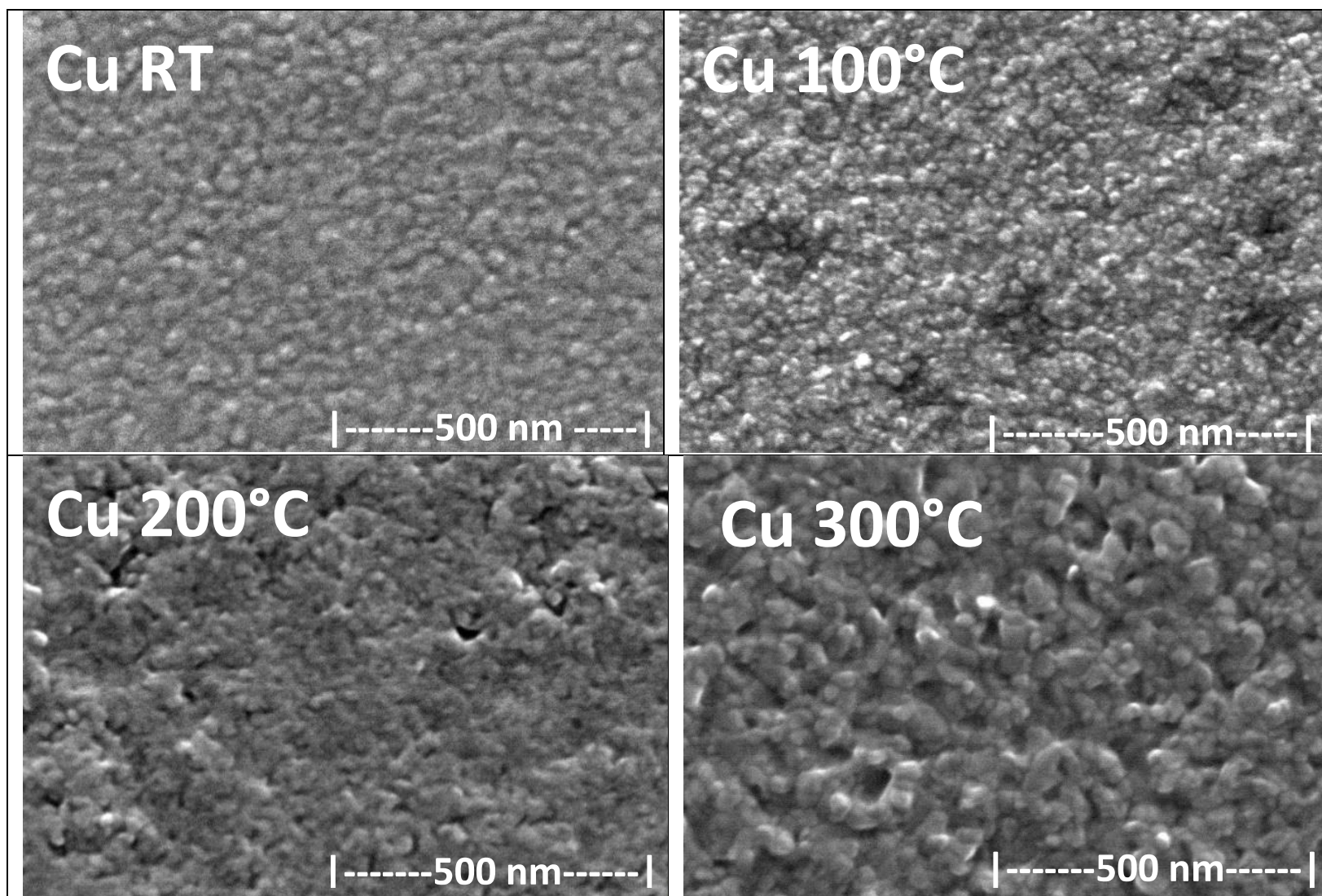
nanogranos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , valores de  $E_g$  muy parecidos a los hallados en este trabajo y así también su comportamiento ascendente conforme se va de una temperatura ambiente a una temperatura de horneado elevada [50][51][52]. Las posibles explicaciones para este incremento serán tratadas en la sección de discusión acerca de los resultados de Cr/Mica. Sin embargo, en este substrato, Zafiro, se alcanzaron  $T_O$  aún más altas que con la Mica y vale la pena mencionar que, según la literatura, el mecanismo así como la tasa de oxidación pueden cambiar [49], lo que podría explicar las diferencias entre la figura *xlvi* y *l*.

### **3.5 Microscopia electrónica de Barrido (SEM), EDS y Temperatura de Oxidación**

Como se indicó, sólo en las muestras de Cobre se logró realizar la caracterización eléctrica, por lo tanto, el siguiente análisis a través de imágenes SEM, se realizó sistemáticamente en estas muestras. En esta sección, las imágenes y los análisis EDS fueron obtenidos en los laboratorios de la Universidad de Valparaíso en colaboración con el Dr. Rodrigo Segura y facilitadas generosamente por el Tesista Fernando Alvarez.

#### **3.5.1 Imágenes SEM**

Buscando los efectos de la oxidación en el rango de temperaturas seleccionado, se analizaron con microscopía electrónica de barrido (SEM) algunas muestras de Cobre sobre Mica. La *Figura li* muestra imágenes SEM para muestras oxidadas en oxidación RT,  $T_O$  de  $100^\circ\text{C}$ ,  $T_O$  de  $200^\circ\text{C}$  y  $T_O$  de  $300^\circ\text{C}$ . (*las siguientes imágenes corresponden al trabajo de tesis de Fernando Alvarez*)



**Figura li:** Imágenes SEM de alta resolución para cuatro muestras de Cobre/Mica oxidadas a RT,  $T_O$  de 100°C,  $T_O$  de 200°C y  $T_O$  de 300°C. En magnificaciones 200.000x. (Gentileza Fernando Alvarez)

A partir de estas imágenes SEM, resulta evidente que las  $T_O$  seleccionadas alteran sistemáticamente la morfología superficial de la muestra de Cobre. Las manchas oscuras que se observan en la imagen de “Cu 100°C”, posiblemente correspondan a una manifestación de la presencia superficial del  $Cu_2O$  [32]. Además, se puede apreciar una estructura más “rugosa” del  $CuO$  en la imagen correspondiente a “Cu 300°C”, la cual pudiese ser ventajosa para la interacción con la presencia de gases.

### 3.5.2 Análisis EDS

Un análisis EDS para las muestras de Cu/Mica arrojó una composición dependiente de la oxidación.

**Tabla 6:** Análisis EDS para un conjunto de muestras de Cu/Mica con oxidaciones RT y en  $T_O$  de 100°C, 200°C y 300°C.

Composición (%)		Cu/Mica RT
Cu	32,6	
O	43,5	
		Cu/Mica $T_O$ 100°C
Cu	32,8	
O	44,9	
		Cu/Mica $T_O$ 200°C
Cu	32,5	
O	48,3	
		Cu/Mica $T_O$ 300°C
Cu	28,8	
O	53,5	

En esta oportunidad podemos apreciar el cambio en la composición lo que se ajusta a un cambio en el tipo de óxido evidencia en los análisis Raman previos.

Concluyendo esta sección, la caracterización obtenida por EDS evidencia el cambio en la composición de las muestras, debido a la  $T_o$ , apuntando en la misma dirección que el análisis obtenido por Espectroscopía Raman. Por otro lado, las imágenes obtenidas por SEM, nos muestra el cambio morfológico en la superficie, asociado a un aumento del tamaño de la estructura de CuO, respecto de las de Cu<sub>2</sub>O, lo que morfológicamente hablando se manifiesta en una “rugosidad” característica.

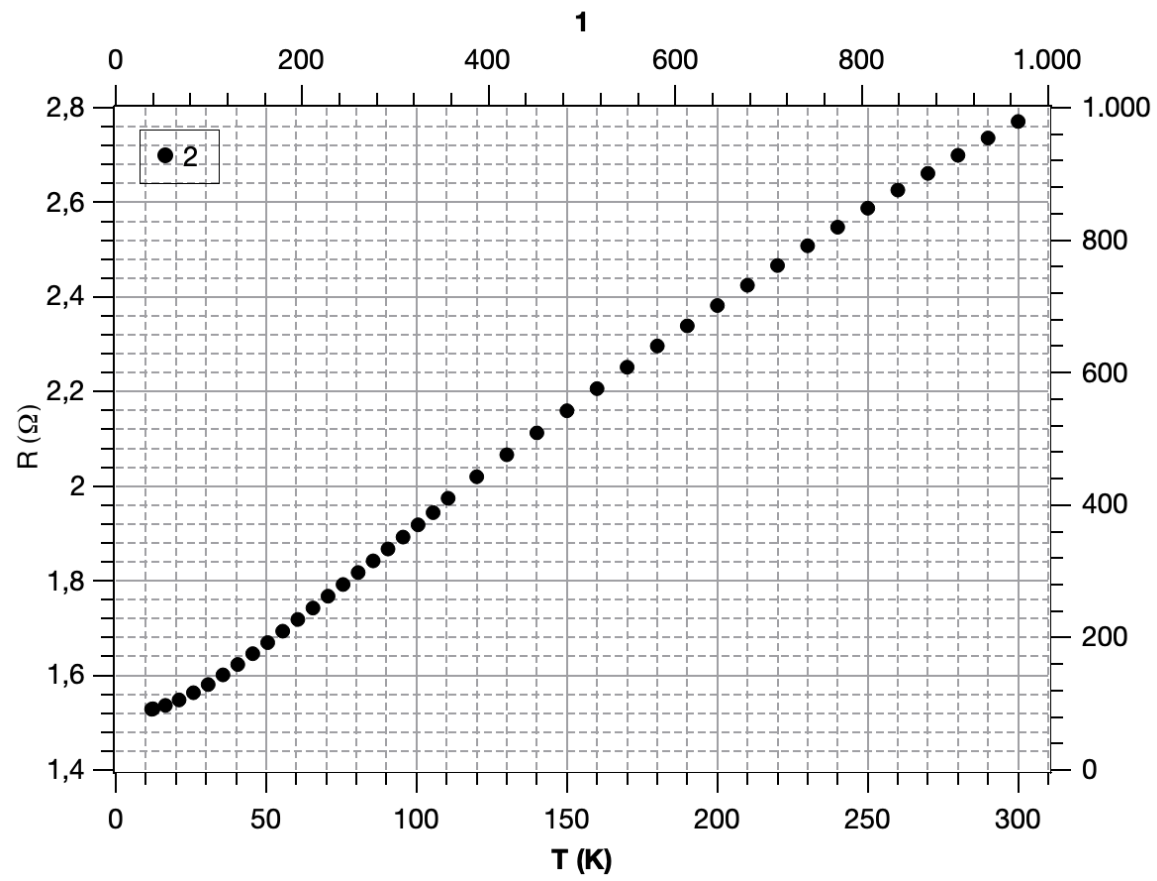
### 3.6 Caracterización Eléctrica y Temperatura de Oxidación

El eje central de este trabajo siempre ha sido obtener mediciones de Resistencia eléctrica para las diversas muestras de materiales y de  $T_o$ , observando ese comportamiento y en contraste con las anteriores caracterizaciones. En esta etapa del trabajo, solo fue posible realizar esta caracterización en las muestras de Cobre. En ellas se realizaron las conexiones, de dos puntas, usando soldaduras de indio y de ese modo obtener medidas de resistencia eléctrica. En las muestras de Cromo el valor de resistencia medido estaba siempre en el límite de medición del equipo. Por esta razón en esta sección solo se aborda muestras de Cobre sobre Mica.

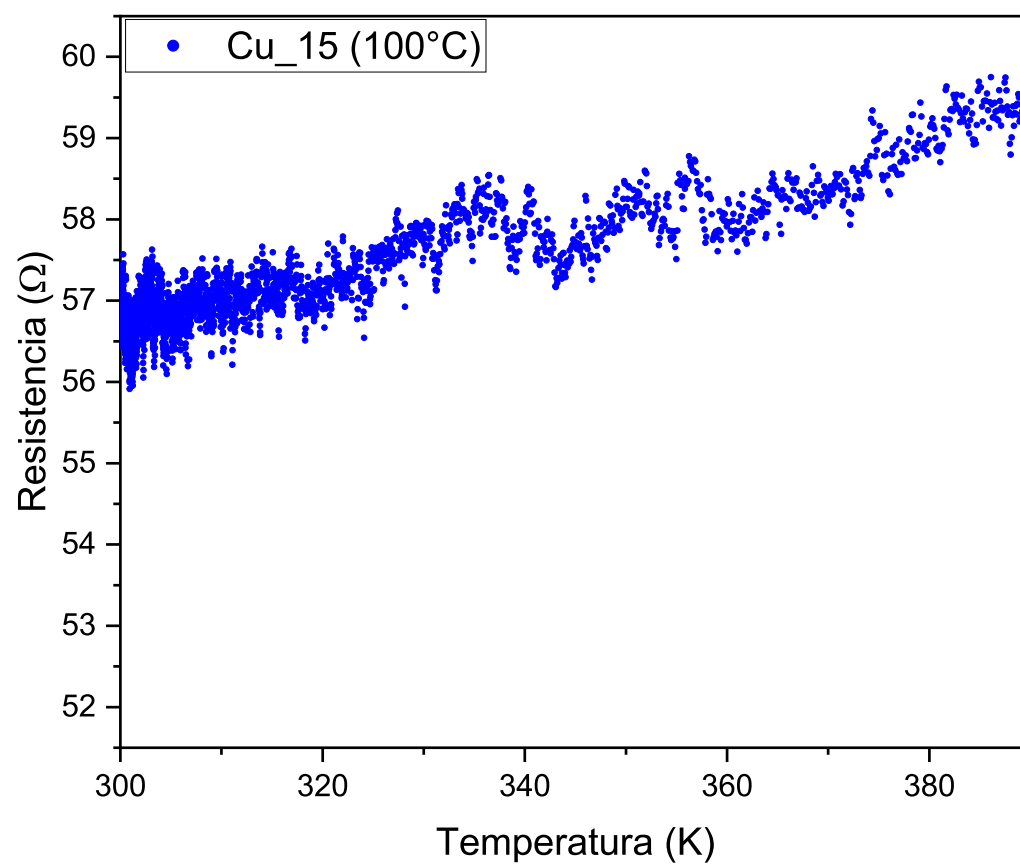
Las muestras de Cobre, fabricadas y oxidadas, fueron puestas dentro de una cámara de vacío, diferente a la cámara de crecimiento. A través de la conexión de dos contactos se determinó su resistencia eléctrica en diferentes condiciones de temperatura y presión.

#### 3.6.1 Resistencia eléctrica en función de Temperatura y su relación con la Temperatura de Oxidación.

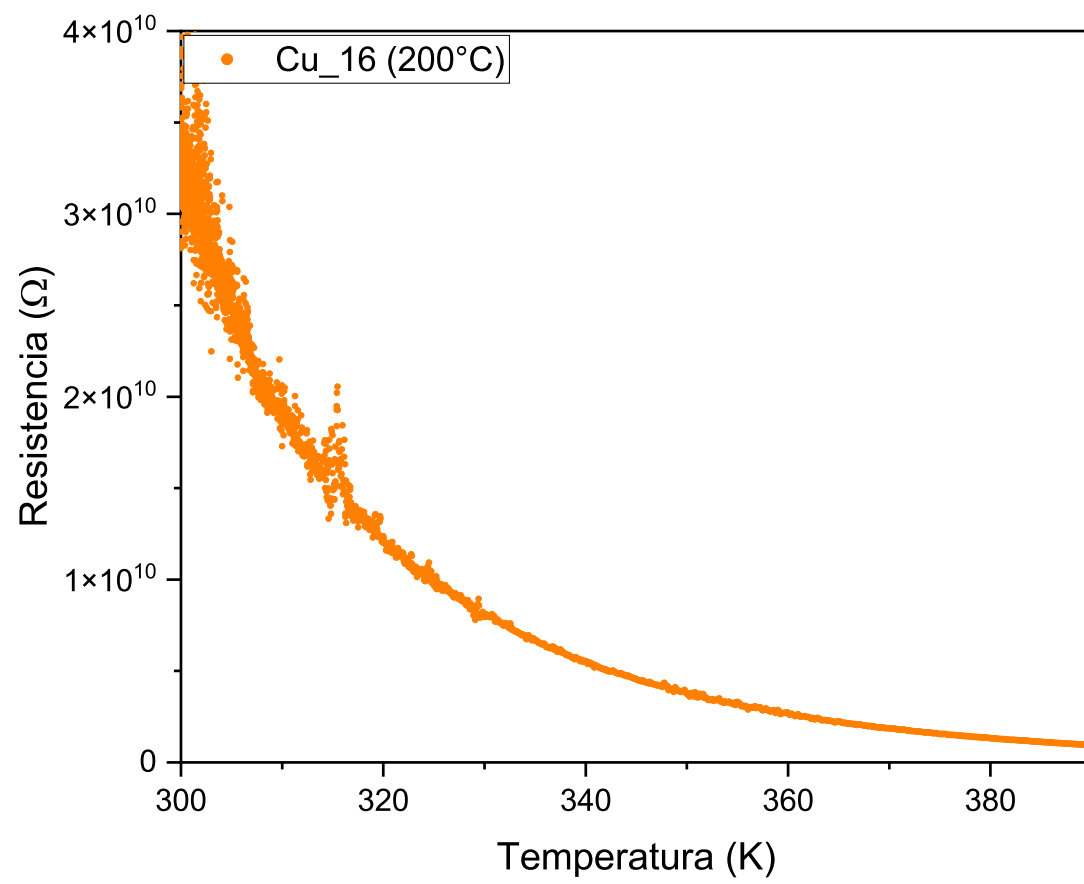
A continuación, las Figuras *lii* a la *lv* presentan la dependencia de la Resistencia eléctrica con la temperatura, realizadas a las muestras de Cobre a diferentes oxidaciones RT,  $T_o$  de 100°C, 200°C y 300°C. La caracterización de la muestra oxidada a RT fue obtenida de un trabajo anterior.



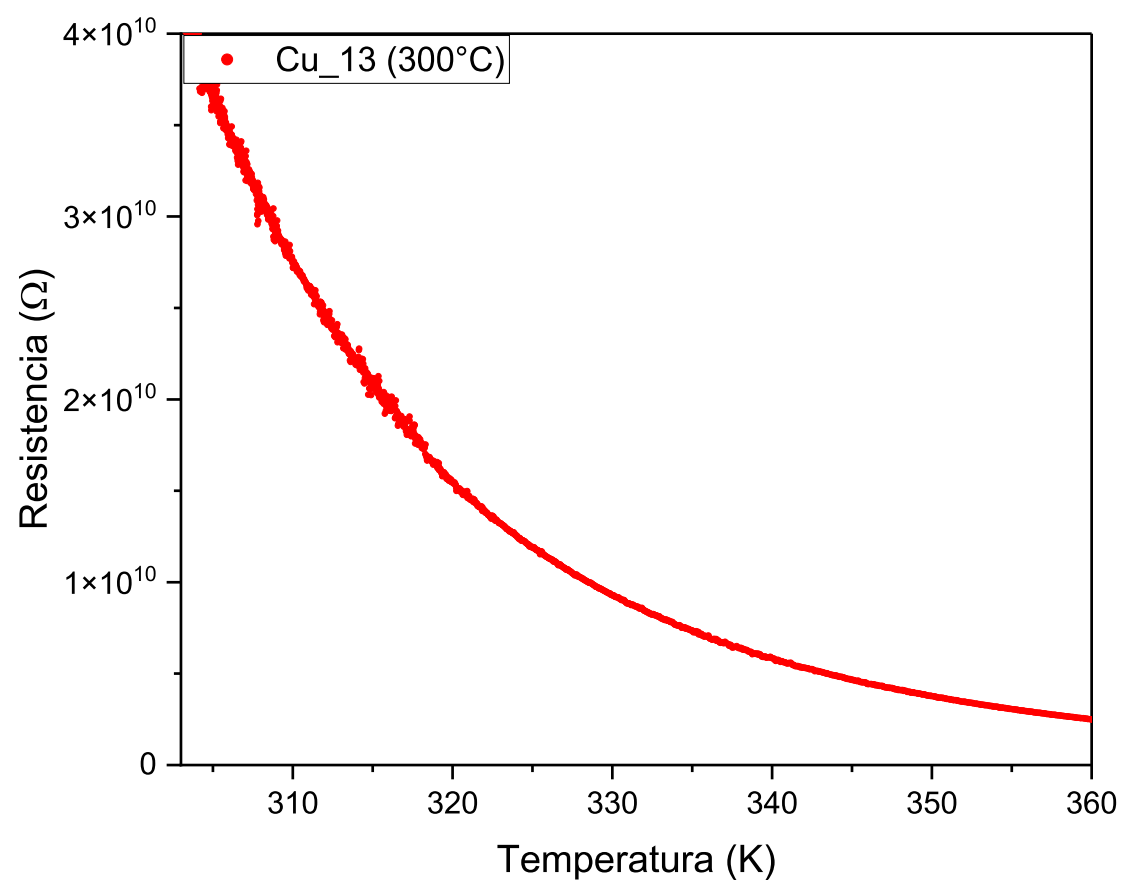
**Figura lii:** Resistencia eléctrica en función de la temperatura para muestra de Cobre oxidada a RT (proviene de un trabajo previo).



**Figura liii:** Resistencia eléctrica en función de la temperatura para muestra Cu/Mica con  $T_0$  100°C.

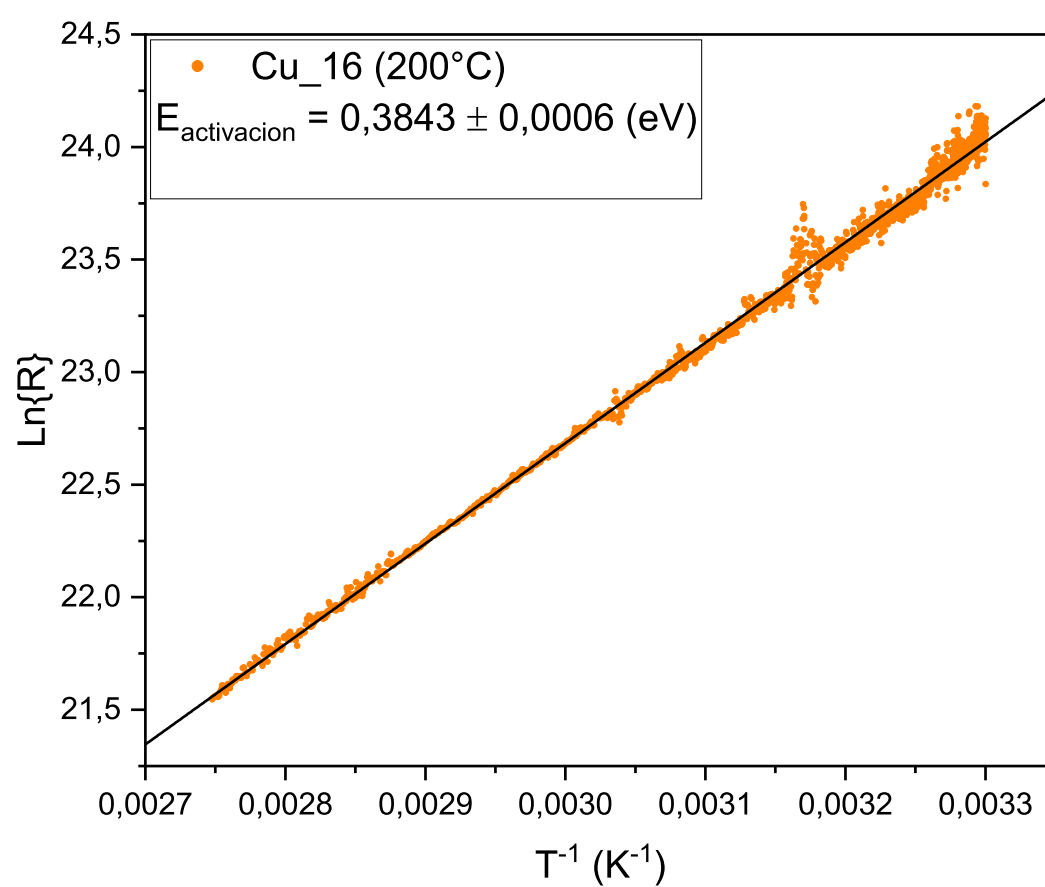


*Figura liv:* Resistencia eléctrica en función de la temperatura para muestra **Cu/Mica con  $T_0$  200°C**.

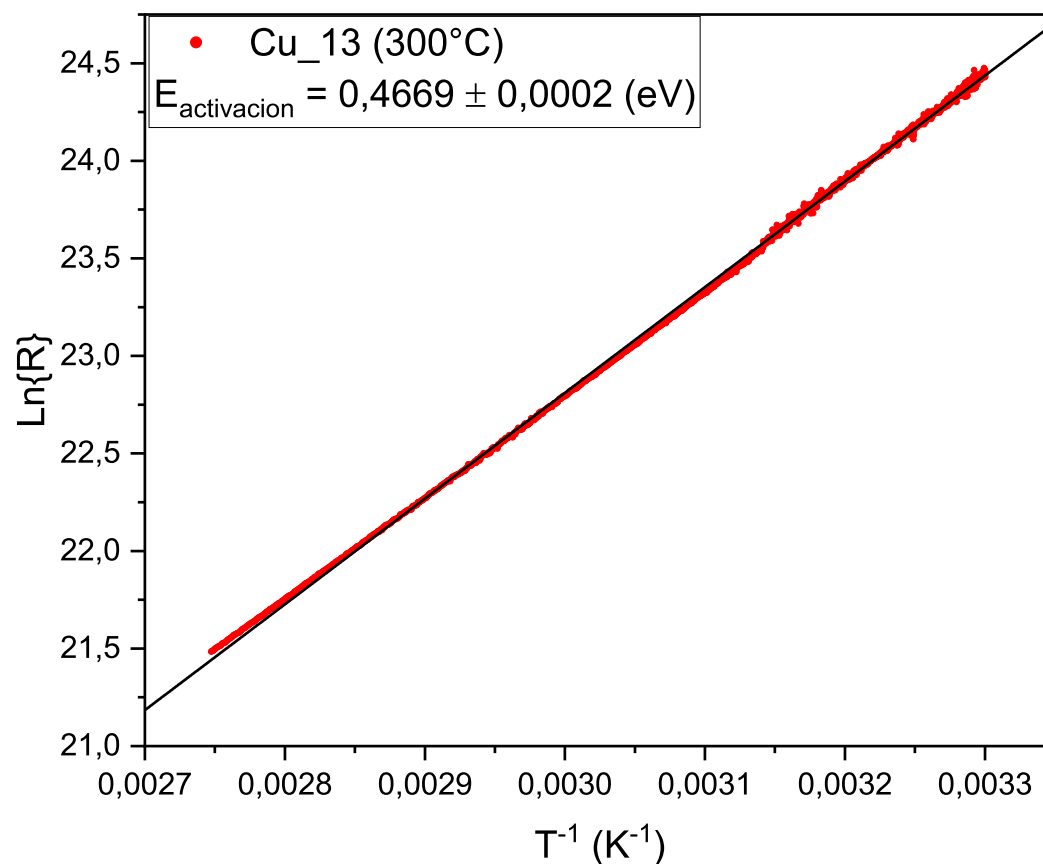


*Figura lv:* Resistencia eléctrica en función de la temperatura para muestra **Cu/Mica con  $T_0$  300°C**.

Comparando entre los resultados de las figuras *lii* a la *lv*, se puede observar que un incremento en la  $T_0$  del Cobre induce un cambio desde un comportamiento metálico (pendiente positiva) a uno semiconductor (pendiente negativa). También es posible notar que la muestra con  $T_0 = 100^\circ\text{C}$  (*Figura liii*) presenta un pendiente muy baja, y además una serie de saltos. Esto corresponde a características de una película en la que conviven fases metálicas con fases semiconductoras. Bajo esta misma observación es que podemos asegurar que para  $T_0 = 200^\circ\text{C}$  y  $T_0 = 300^\circ\text{C}$  (Figuras *liv* y *lv*), las películas deben ser completamente semiconductoras. Dada esta última condición, la energía de activación puede ser obtenida en ambas muestras. Las figuras *lvi* y *lvii* muestran la obtención de dichos valores.



*Figura lvi:* Ajuste lineal para determinar la Energía de activación para la muestra **Cu/Mica con  $T_0$  200°C**, y cuyo valor es 0,38 (eV).



**Figura lvii:** Ajuste lineal para determinar la Energía de activación para la muestra **Cu/Mica con  $T_0$  300°C**, y cuyo valor es 0,47 (eV).

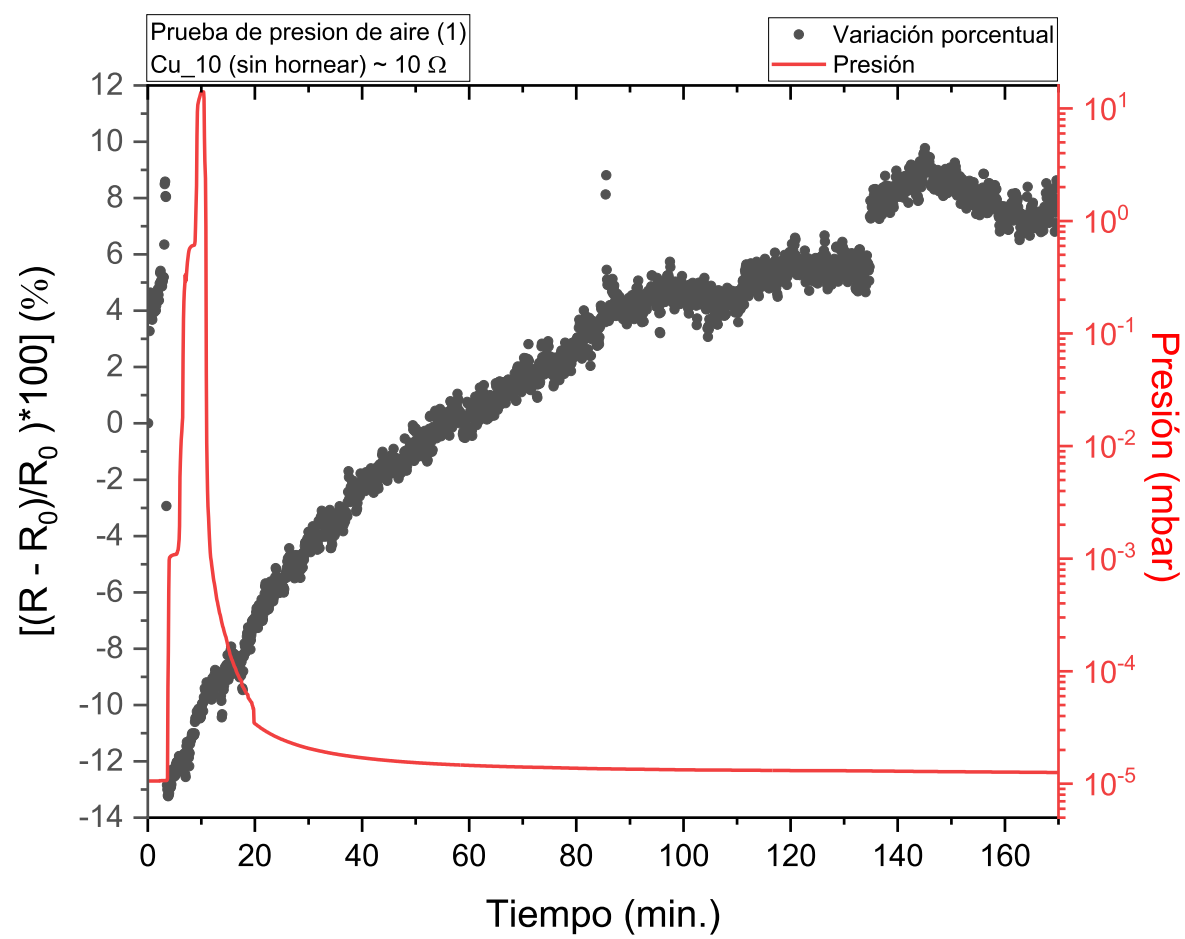
Los valores obtenidos para la Energía de activación,  $E_a$ , en las muestras con  $T_0$  de 200°C ( $E_a = 0.38$  eV) y  $T_0$  de 300°C ( $E_a = 0.47$  eV), son similares a las reportadas sobre todo para una películas de 20 nm de Cu fabricadas sobre sustrato de Zafiro con temperaturas de horneado entre 100°C y 200°C [32][37]. Esto nuevamente refuerza que al menos se logró una película compuesta principalmente de  $\text{Cu}_2\text{O}$  o que nos encontramos en una fase  $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ .

### 3.6.2 Resistencia eléctrica en función de la presión de gases y su relación con la Temperatura de Oxidación (modo Sensor).

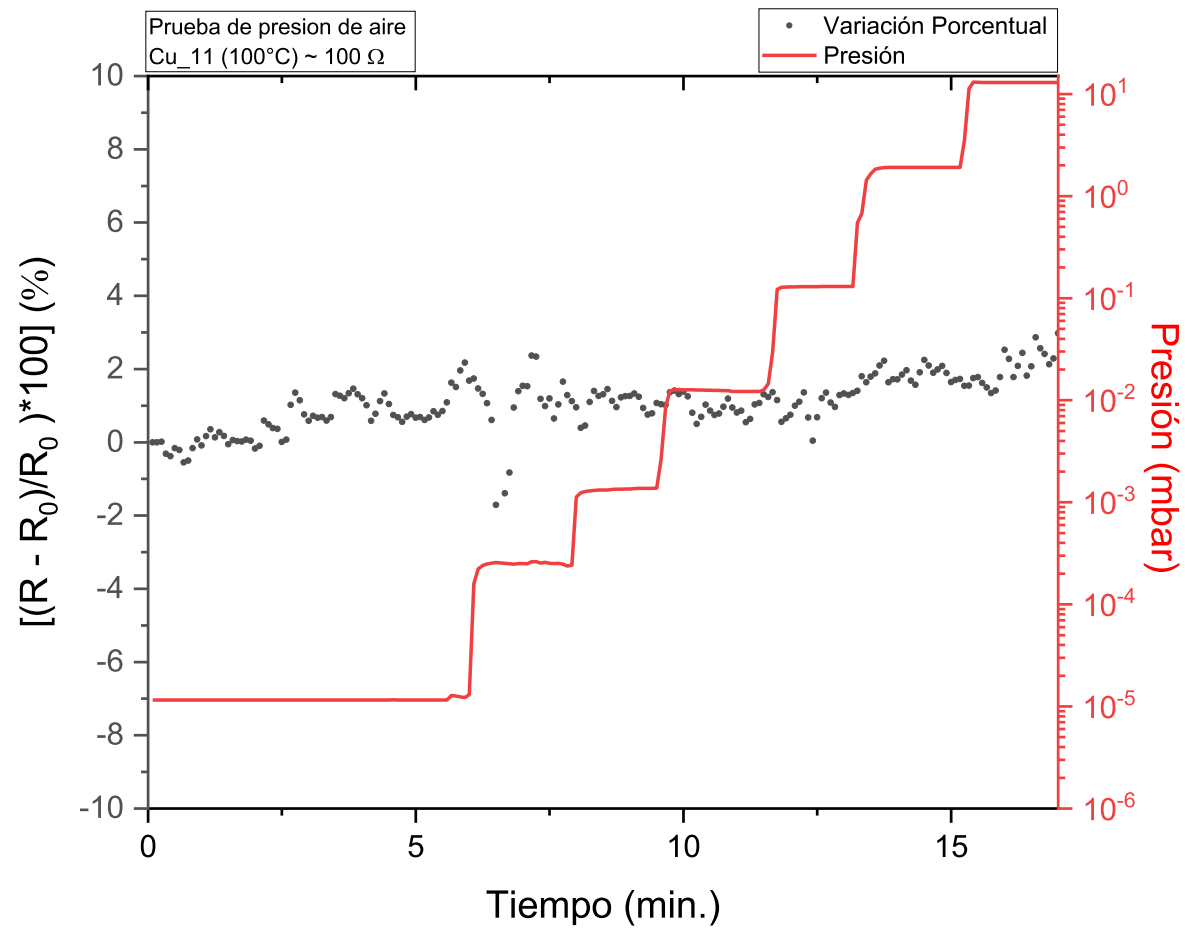
A continuación, las pruebas eléctricas realizadas a muestras de Cobre sobre Mica, en diferentes oxidaciones, cambiando la presión y el tipo de atmosfera a la que eran sometidas, manteniendo constante la temperatura ambiente al interior de la cámara de pruebas.

## 3.6.2.1 Resistencia eléctrica en función de la presión de Aire:

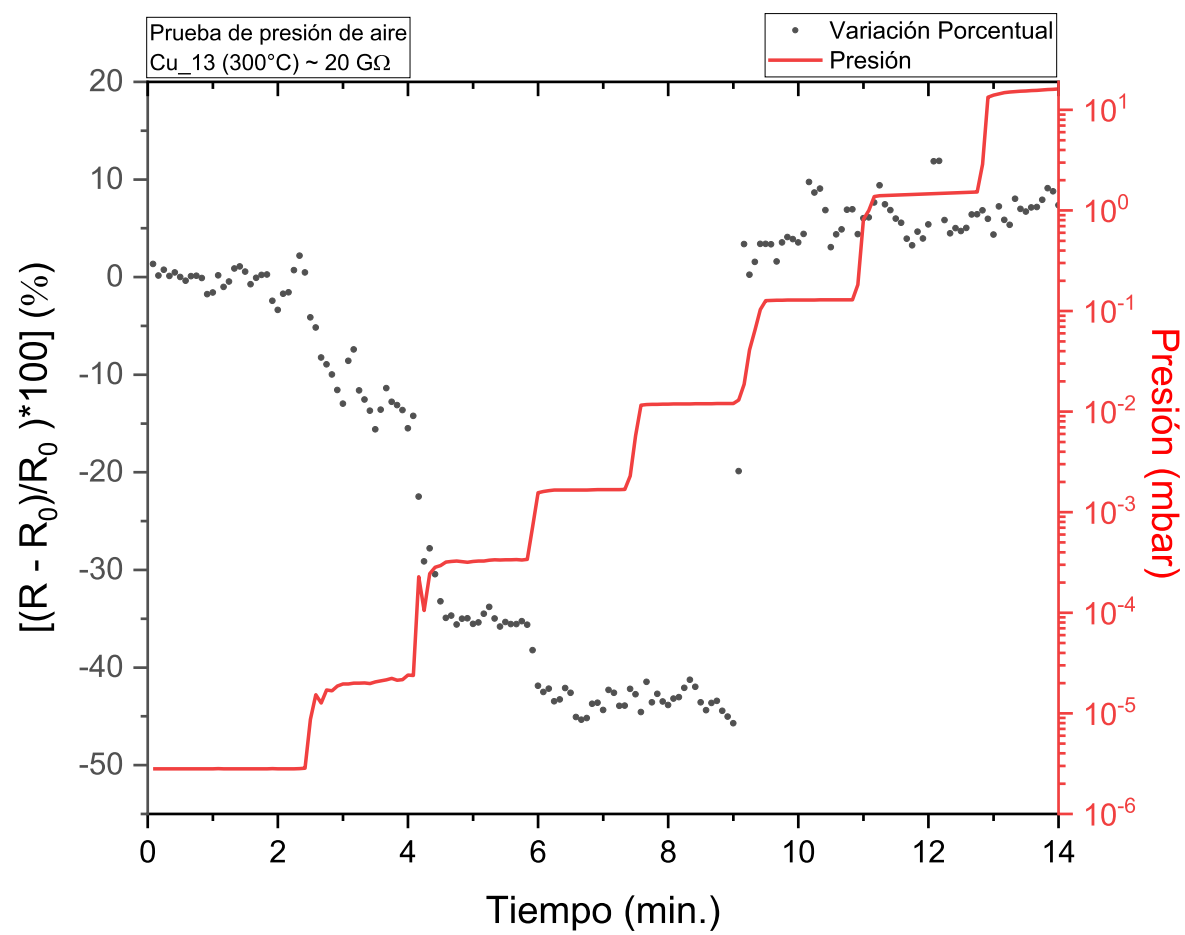
A continuación, las Figuras *lviii* a la *lx* presentan la Resistencia eléctrica y su dependencia con la presión de Aire para muestras de Cobre oxidadas a RT, T<sub>0</sub> de 100°C y 300°C.



**Figura lviii:** Resistencia eléctrica (eje izquierdo) y su dependencia en el tiempo con el cambio de presión de Aire (eje derecho) para la muestra **Cu/Mica oxidada RT**.



**Figura lx:** Resistencia eléctrica (eje izquierdo) y su dependencia en el tiempo con el cambio de presión de Aire (eje derecho) para una muestra **Cu/Mica con  $T_0$  100°C**.

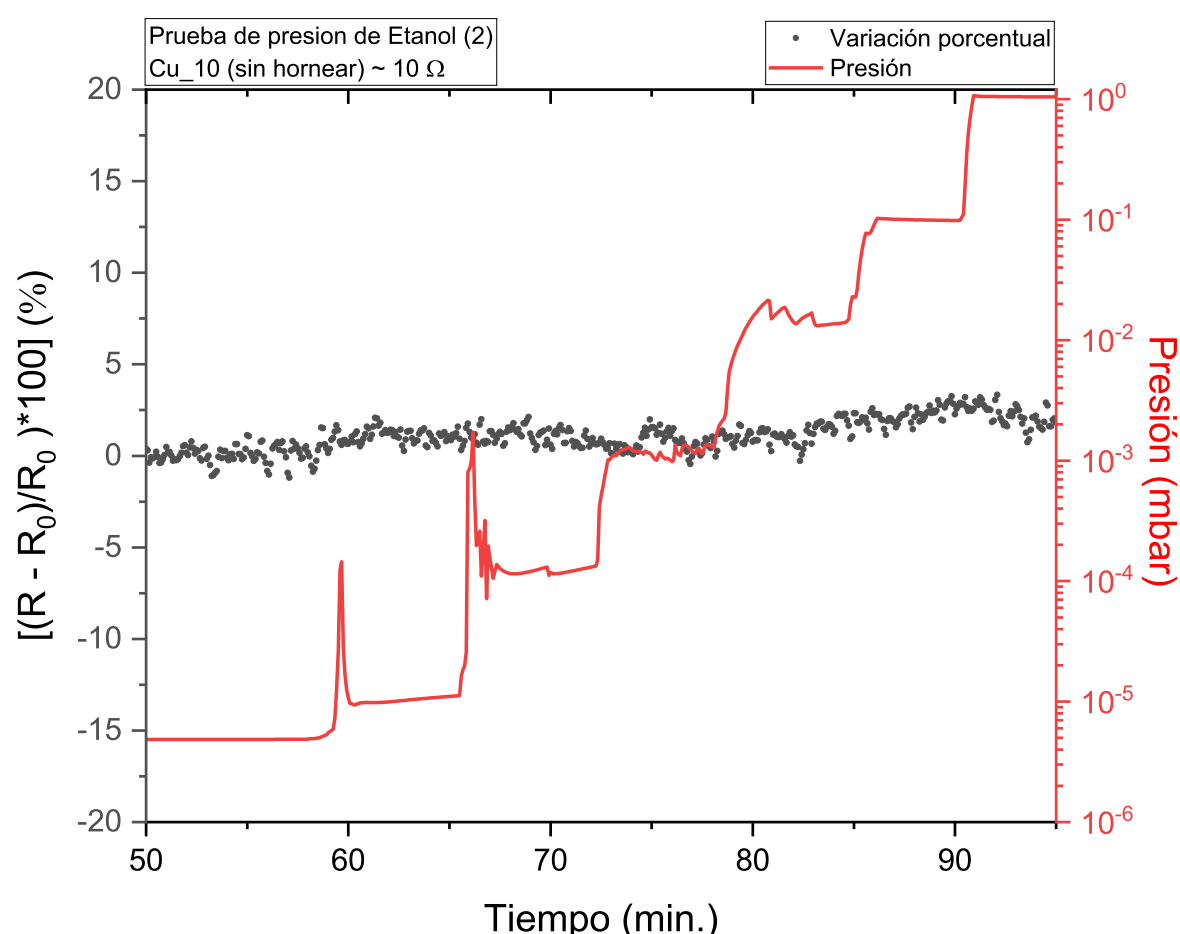


**Figura lx:** Resistencia eléctrica (eje izquierdo) y su dependencia en el tiempo con el cambio de presión de Aire (eje derecho) para una muestra **Cu/Mica con  $T_0$  300°C**.

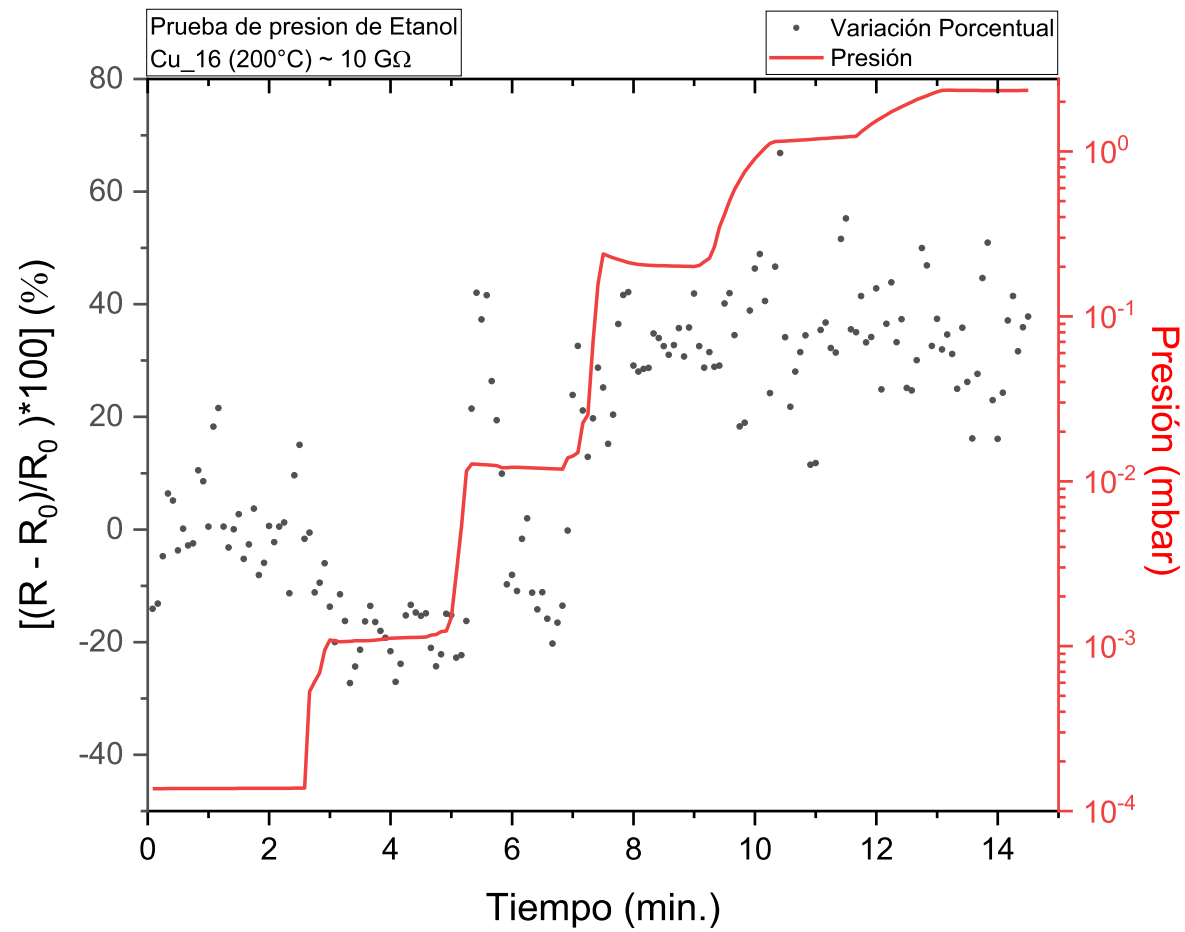
Los resultados evidencian que el mayor cambio en la resistencia se observa para la muestra oxidada en  $T_0=300^\circ\text{C}$ . Su dependencia de la presión de Aire no es monotónica, pero podemos resumirla en dos comportamientos: entre  $10^{-5}$  (mbar) y  $10^{-2}$  (mbar) la conducción mejora a medida que aumenta la presión de Aire; desde  $10^{-2}$  hacia arriba la resistencia satura a un valor ligeramente mayor al obtenido a  $10^{-6}$  (mbar). A considerar, la conducción a través de un semiconductor tipo p, como lo es el CuO, se entiende a que la presencia del Oxígeno del Aire, disociado y absorbido, genera una disminución en la barrera de potencial atrapando electrones de la banda de valencia y generando más huecos en la película, esto reduce la resistencia eléctrica superficial del material mejorando la conducción [53]. Sin embargo, al seguir aumentando dicha presión y re-obtener, prácticamente, el mismo valor correspondiente en  $10^{-6}$  (Pa), aparece un comportamiento no explicado y que no estaría basado completamente en este mecanismo.

### 3.6.2.2 Resistencia eléctrica en función de la presión de Etanol:

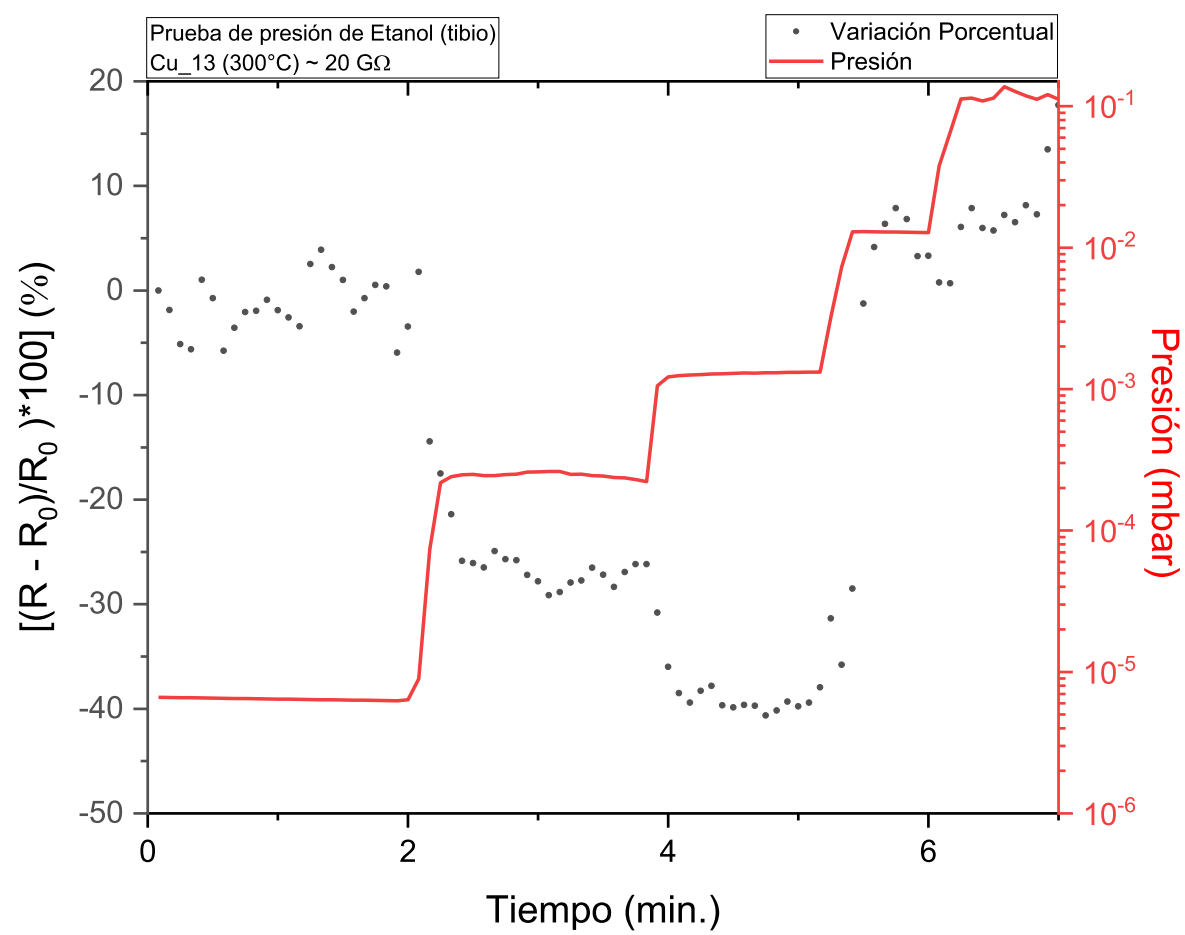
A continuación, las Figuras *lxi* a la *lxiii* presentan la Resistencia eléctrica y su dependencia con la presión de Etanol para muestras de Cobre oxidadas a RT,  $T_0$  de  $200^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ .



**Figura lxi:** Resistencia eléctrica (eje izquierdo) y su dependencia en el tiempo con el cambio de presión de Etanol (eje derecho) para la muestra Cu/Mica oxidada RT.



**Figura lxii:** Resistencia eléctrica (eje izquierdo) y su dependencia en el tiempo con el cambio de presión de Etanol (eje derecho) para una muestra **Cu/Mica con  $T_0$  200°C**.



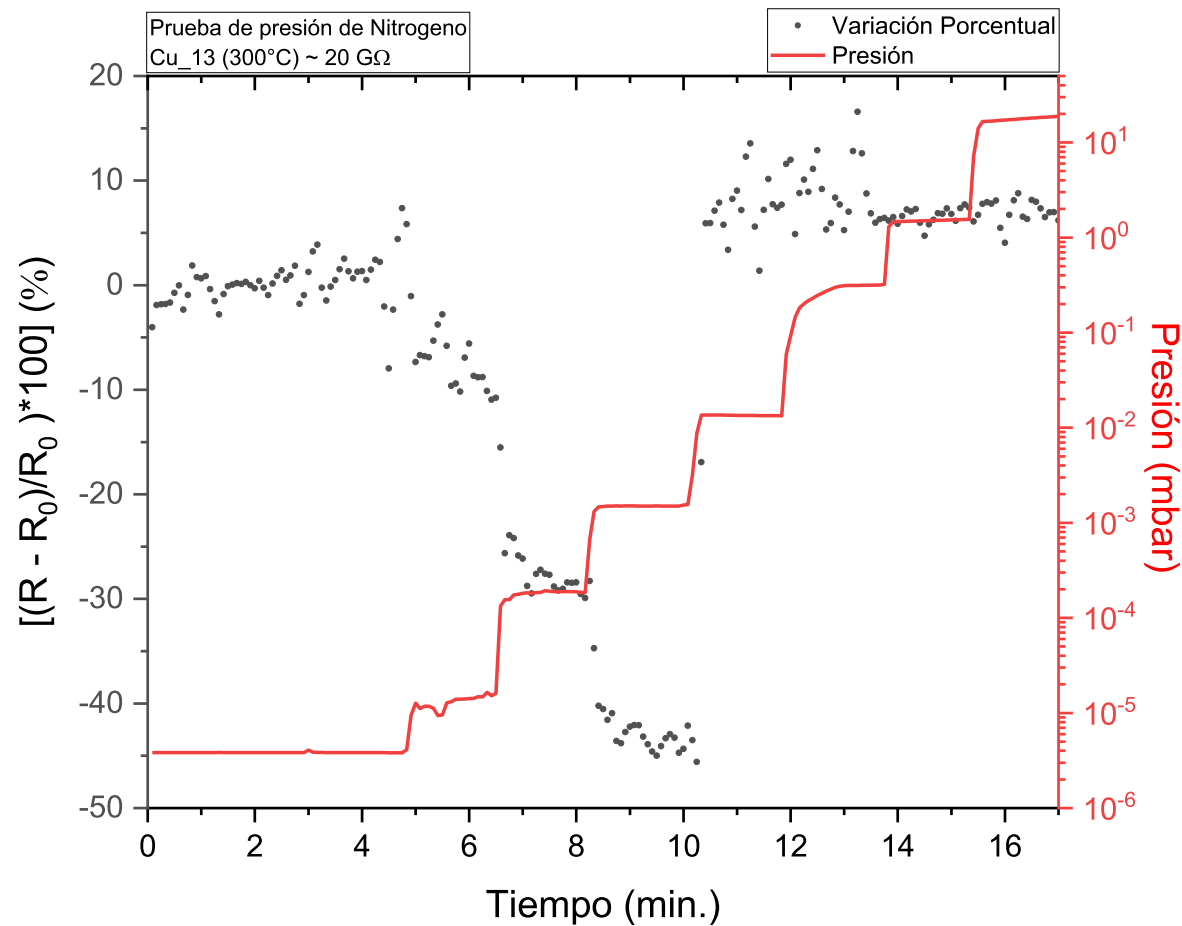
**Figura lxiii:** Resistencia eléctrica (eje izquierdo) y su dependencia en el tiempo con el cambio de presión de Etanol tibio a 60°C (eje derecho) para una muestra **Cu/Mica con  $T_0$  300°C**.

Nuevamente los resultados presentan que un mayor cambio en la resistencia sea para la muestra oxidada en  $T_O=300^\circ\text{C}$ . Su dependencia con la presión de etanol persiste en un comportamiento no monotónico y se pueden distinguir dos comportamientos: entre  $10^{-4}$  (mbar) y  $10^{-3}$  (mbar) la conducción mejora a medida que aumenta la presión de etanol; desde  $10^{-2}$  hacia arriba, nuevamente, la resistencia satura a un valor ligeramente mayor al obtenido a  $10^{-6}$  (mbar). No tenemos un modelo exclusivo ni explicativo para el cambio de resistencia frente al Etanol, como si lo hay para el Oxígeno.

### 3.6.2.3 Resistencia eléctrica en función de la presión de Nitrógeno:

Las pruebas eléctricas a las muestras de Cu/Mica, mostradas hasta ahora, nos han conducido a entender que podemos esperar la mejor y mayor respuesta en el cambio de resistencia eléctrica, ante las atmosferas de Aire y Etanol, de aquella con  $T_O$  de  $300^\circ\text{C}$ . Es por ese motivo que en esta última prueba de cambio de resistencia eléctrica frente a la presencia de Nitrógeno solo se usó dicha muestra, descartando las otras.

A continuación, la *Figura lxiv* presentan la Resistencia eléctrica y su dependencia con la presión de Nitrógeno para una muestra de Cobre oxidadas con  $T_O$  de  $300^\circ\text{C}$ .



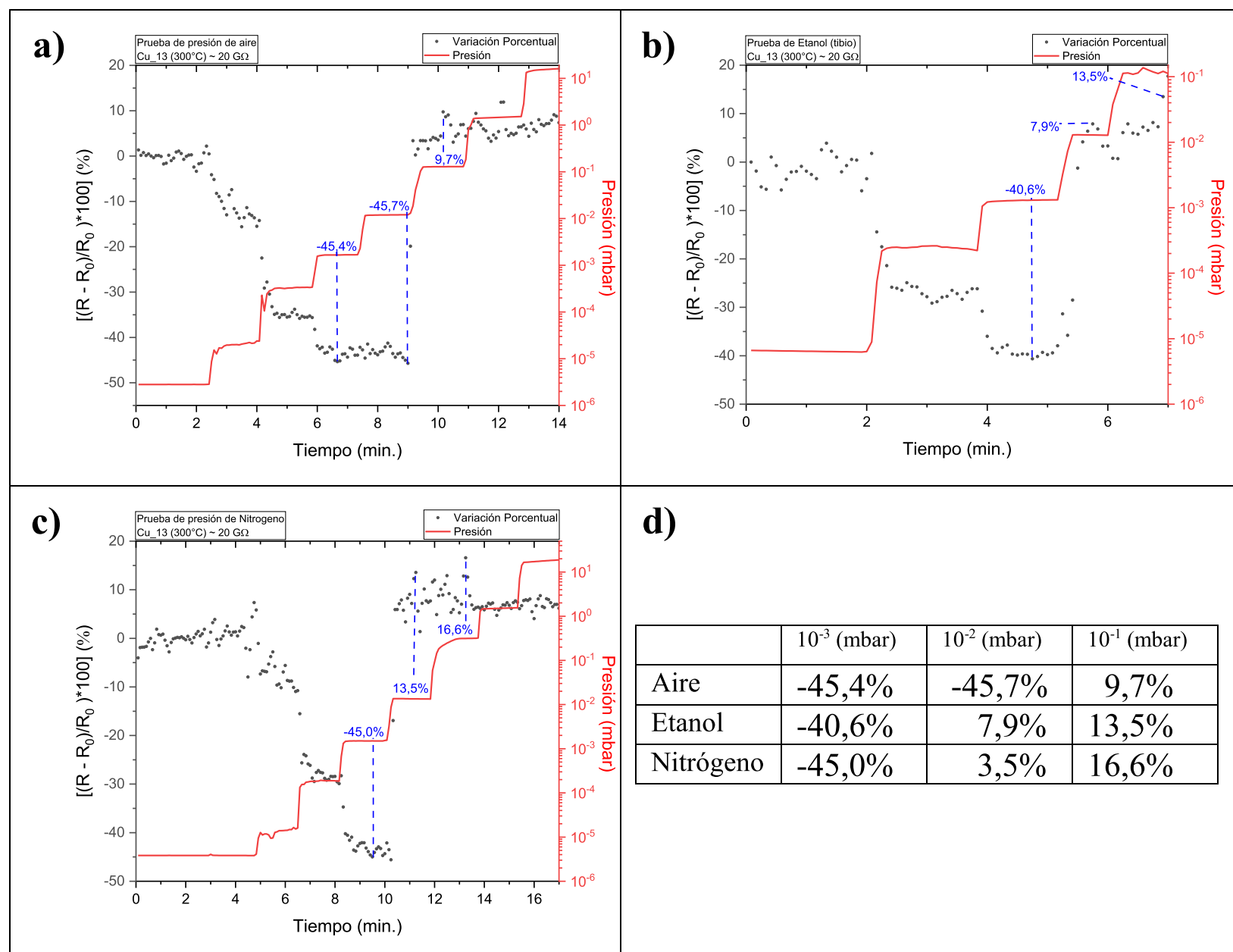
**Figura lxiv:** Resistencia eléctrica (eje izquierdo) y su dependencia en el tiempo con el cambio de presión de Nitrógeno (eje derecho) para una muestra **Cu/Mica con  $T_0$  300°C**.

Finalmente, podemos constatar la sensibilidad de la muestra oxidada en  $T_0=300^\circ\text{C}$  manifestada en el cambio de su resistencia eléctrica. Continúa la dependencia no monótona con la presión de Nitrógeno. Aun se pueden distinguir dos comportamientos: entre  $10^{-5}$  (mbar) y  $10^{-3}$  (mbar) la conducción mejora a medida que aumenta la presión de Aire; desde  $10^{-2}$  (mbar) hacia arriba, otra vez, la resistencia satura a un valor algo por encima al que se tenía en  $10^{-6}$  (mbar). No tenemos un modelo exclusivo ni explicativo para el cambio de resistencia frente al Nitrógeno, como si lo hay para el Oxígeno.

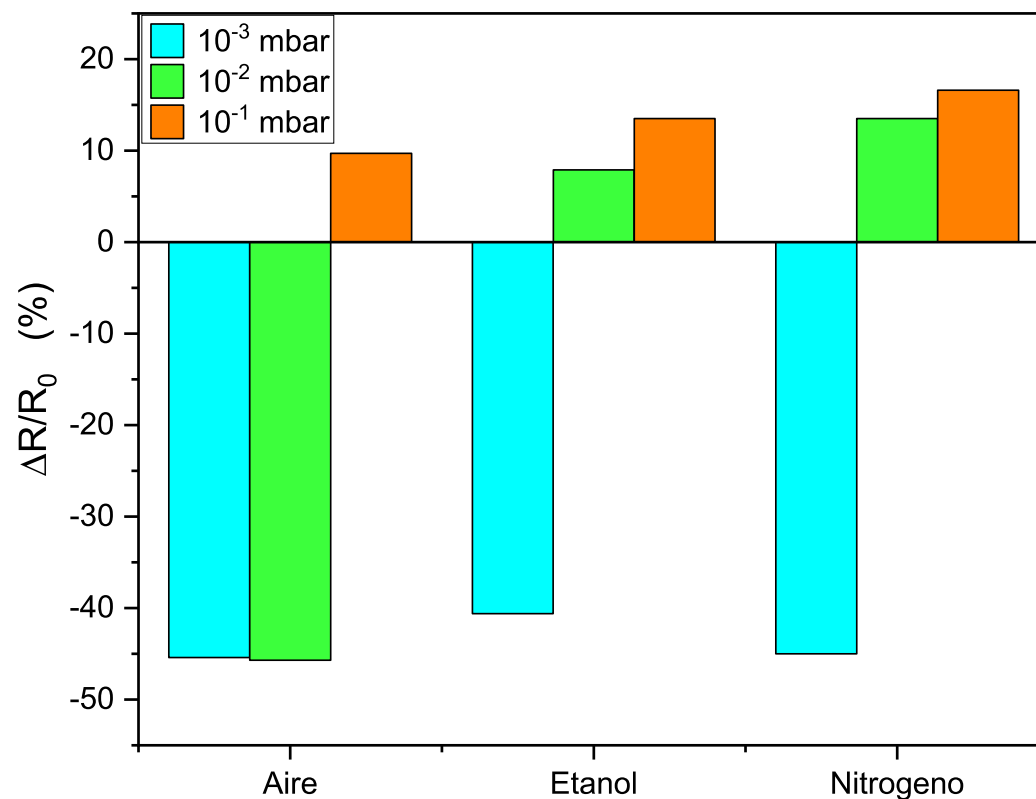
#### 3.6.2.4 Selectividad:

Ha quedado en evidencia que los mayores cambios de resistencia eléctrica ante la presencia de: Aire, Etanol y Nitrógeno, en distintas presiones, ha sucedido solo con la muestra de Cobre sobre Mica oxidada con  $T_0$  de  $300^\circ\text{C}$ .

La **Figura lxxv** presenta un resumen del comportamiento de la resistencia eléctrica para la muestra oxidada en  $T_O$   $300^\circ\text{C}$ , en la que se ha incluido valores de variaciones máximos ocurridas en las presiones  $10^{-3}$ (mbar),  $10^{-2}$  (mbar) y  $10^{-1}$  (mbar). La **Figura lxxvi** presenta una tabla de la selectividad, construida con los valores máximos recién señalados, que manifiesta la misma muestra.



**Figura lxxv:** Valores máximos de variación porcentual en la resistencia eléctrica para la muestra **Cu/Mica con  $T_O$   $300^\circ\text{C}$**  en presiones de  $10^{-3}$  (mbar),  $10^{-2}$  (mbar) y  $10^{-1}$  (mbar) en cada uno de los diferentes gases: a) Aire, b) Etanol y c) Nitrógeno. d) Resumen de dichos valores máximos alcanzados en los gases y presiones respectivas, para la muestra oxidada con  $T_O$   $300^\circ\text{C}$ .



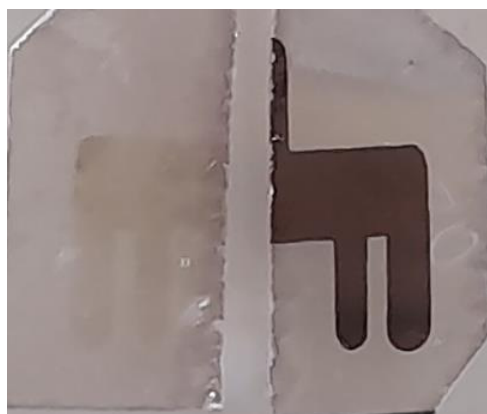
**Figura lxvi:** Selectividad de la muestra Cu/Mica con  $T_0$  300°C para los distintos tipos de gases en tres diferentes presiones.

Esta última grafica nos muestra lo que se obtiene como efecto de interacción del oxido metálico semiconductor con un gas, en el caso del Oxígeno el cual es absorbido, reduciendo así la resistencia y mejorando la conducción de la película semiconductor, pero solo hasta el valor de presión de  $10^{-2}$  (mbar), hecho que no podemos explicar aun ya que los modelos explican hasta ahora una reducción en la resistencia. En cuanto al comportamiento de la película ultradelgada frente a los gases Etanol y Nitrógeno esto queda de evidente un comportamiento similar a lo ocurrido con el Oxígeno solo en el valor de presión de  $10^{-3}$  (mbar) pero, luego, al aumentar la presión la resistencia de la película aumenta. No obstante, la experiencia nos permite observar la selectividad que la película realiza en la interacción con los tres distintos tipos de gases sobre todo en el rango de  $10^{-1}$  (mbar). Pese a lo anterior no tenemos un modelo explicativo para lo sucedido en la interacción de la película con los gases diferentes al Oxígeno o qué esperar de ello.

## Capítulo 4: Discusión

### 4.1 Cromo sobre Mica y Zafiro

En este trabajo, los protocolos de crecimiento y oxidación generaron películas ultradelgadas, de óxido metálico, con cualidades semiconductoras. Esto es, se logró detectar el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a través del pico de la señal del espectro Raman, alrededor de  $550 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ . Esta señal se intensifica junto al aumento de las  $T_{\text{O}}$ , indicando claramente la presencia, cada vez más significativa, de dicho óxido y sin cambio de especie [42]. Una inspección visual, deja ver que las películas recocidas con mayores  $T_{\text{O}}$  tienden a perder el brillo propio del Cromo metálico, volviéndose casi transparentes (*Figura lxvii*) y, de hecho, reflejando la luz de un modo similar a como lo hace el substrato, Mica o Zafiro, por sí solo (sin material depositado en él), según el análisis de Reflectancia. Todo lo anterior parece indicar que, en el esquema del mecanismo de oxidación intersticial (señalado en el capítulo de Oxidación), el metal pierde espacio frente al óxido.



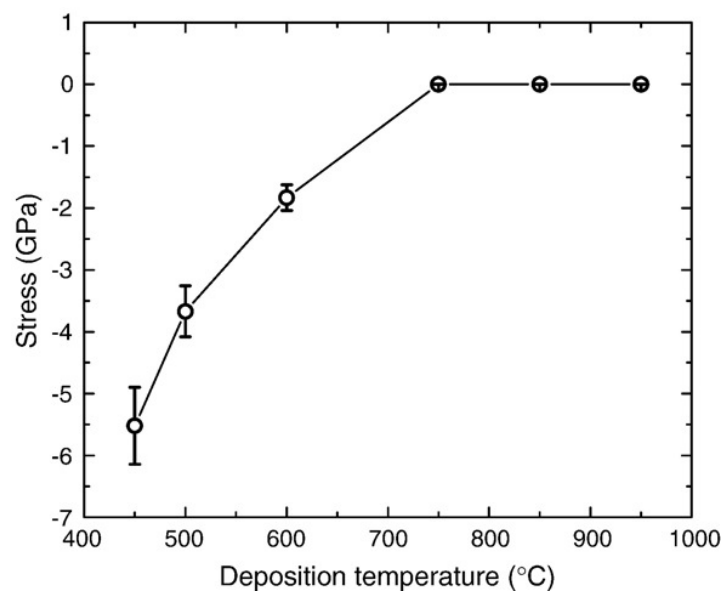
*Figura lxvii:* Muestra de Cromo sobre Mica cortada en dos. Trozo derecho sin horneado o con oxidación RT, con brillo característico del Cromo metálico. Trozo izquierdo recocido para oxidación con  $T_{\text{O}}$  de  $600^{\circ}\text{C}$ , con signos de evidente pérdida de brillo y película casi transparente.

Los análisis de fotoespectrometría y Raman revelan un aumento de la Energía de banda gap asociado con el incremento en la oxidación de la película ultradelgada, lo que nos indica la pérdida de su inicial influencia metálica y transformándose hacia una más de carácter semiconductor. Los valores de  $E_g$  hallados y su comportamiento, en las distintas muestras oxidadas del Cromo, y usando ambos substratos, son extraordinariamente similares entre sí. Ese aumento de la energía de la brecha prohibida es sustancialmente distinto al descrito en un trabajo previo [47] pero muy similar en comportamiento y

valores a otros reportes [50][52][51]. Las causas que expliquen este aumento de la brecha de energía gap no son del todo satisfactorias ni completas, pero podemos hallar en la literatura algunas posibles explicaciones. Por un lado, las  $T_O$  pueden estar generando aumento en el número de estados defectuosos en la estructura electrónica y que esto afecte el coeficiente de absorción. Por otro lado, no se ha contemplado un estudio detallado acerca de la formación granular a diferentes  $T_O$ , lo que también podría estar ligado a un cambio de la  $E_g$ . Y para finalizar esta ronda de posibilidades, la participación de electrones de otras bandas y/o la movilidad del nivel de Fermi producto de la aparición de impurezas durante el proceso térmico. Por lo pronto sorprende pensar que este incremento en la brecha no es más que el resultado de un mejoramiento en la cualidades cristalinas de la nanoestructura [52] y por ende un mejor comportamiento semiconductor, alejándose de sus características inicialmente metálicas.

Una característica muy interesante para considerar sobre la oxidación en distintas  $T_O$ , y sobre los distintos sustratos, consiste no solo en el incremento del pico de la señal del  $Cr_2O_3$  en el espectro Raman, sino además en el corrimiento que dicha señal experimenta. La señal del Óxido Crómico, en el análisis Raman, depositado en la Mica, muestra un corrimiento hacia los valores altos del espectro, mientras que en el Zafiro de expresa hacia la dirección opuesta (valores bajos del espectro). Se ha reportado que el proceso de fabricación y oxidación, en este tipo de películas, genera una estructura cristalina de características hexagonales [42]. Los procesos de horneado y la interacción de la película delgada con el sustrato serían los causantes de que la estructura esté transitando en una fase amorfo-cristalina y esté siendo sometida a fuerzas de tracción y compresión, y que pueden observarse como cambios en la posición de señal característica del óxido en el espectro Raman. Un corrimiento de la señal a frecuencias altas, como el que se observa en la película sobre un sustrato de Mica, sería un indicador de la presencia de tensiones por esfuerzos de compresión sobre la estructura cristalina. Por otro lado, un corrimiento del pico de la señal a frecuencias bajas, como el que se puede observar en la película sobre el sustrato de Zafiro, parece indicar tensiones por esfuerzos de tracción [54][55]. Estos cambios tensionales serían provocados por la  $T_O$ , por defectos estructurales y/o en la interacción térmica con los sustratos. También se ha reportado un cambio en la tasa de tensión dependiente de la

temperatura de depósito [52], *Figura lxviii*. Quizás la observación del corrimiento del pico de la señal de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (hacia la derecha e/o izquierda) no es más que esta evolución en la tensión de la estructura nanocrystalina con el incremento de la  $T_0$ .



*Figura lxviii:* Evolución de la tensión en muestras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como función de la temperatura de depósito [52].

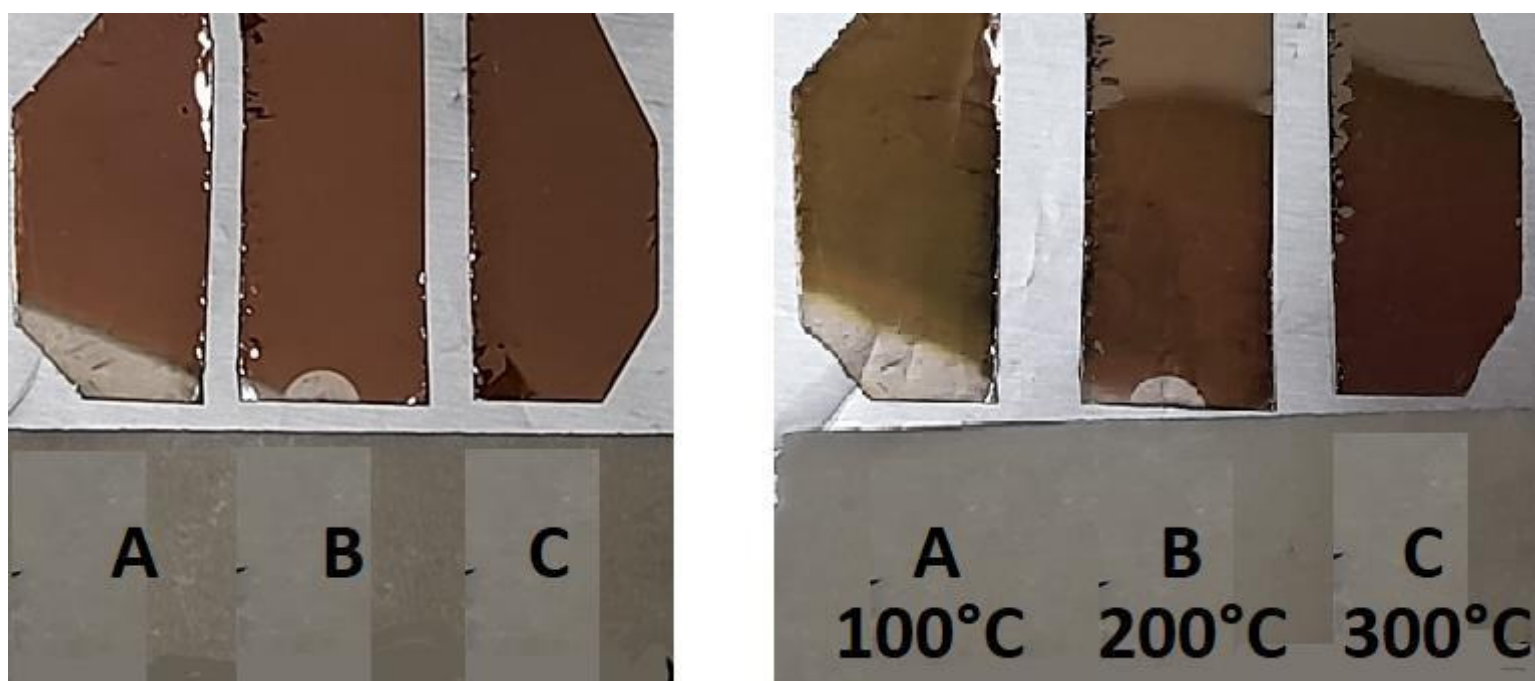
A estas muestras de Cromo, no les fue posible llevar a cabo pruebas eléctricas debido a la dificultad técnica que significó conseguir los contactos eléctricos necesarios en las películas recocidas. Las películas recocidas no adherían a los contactos de indio, con lo que se esperaba generar el circuito eléctrico necesario para estudiar su comportamiento eléctrico en condiciones controladas de ambiente y temperatura.

Es posible observar la formación granular en la película, esto acusa un efecto térmico, luego de aplicar  $T_0$ , sobre la morfología superficial de la película ultradelgada de Cromo que además se condice con el mecanismo de oxidación intersticial (en bordes de grano).

## 4.2 Cobre sobre Mica

Los protocolos de crecimiento y oxidación generaron películas ultradelgadas, de óxido metálico, con cualidades semiconductoras. En las películas analizadas nos encontramos con la presencia de dos tipos distintos de óxido: Cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y Cúprico ( $\text{CuO}$ ). El  $\text{Cu}_2\text{O}$  tiene una señal en Raman que nos indica que su procedencia es desde la extracción de la cámara de crecimiento. Dicha señal

mengua, en intensidad, a medida que la Temperatura de Oxidación aumenta. Simultáneamente, y mientras lo anterior sucede, emergen señales del CuO, cuya intensidad se incrementa en proporción con la  $T_O$ . Es decir, encontramos transición de al menos dos óxidos y que puede manifestarse además en el comportamiento eléctrico. Una rápida inspección visual nos permite ver que las películas recién extraídas poseen ese característico color y brillo cobrizo que relacionamos a ese material. Una vez horneadas, ese color cambia, ligeramente, hacia tonalidades más oscuras, incluso verdosas (*Figura lxix*).



*Figura lxix:* Muestra de Cobre sobre Mica cortada en trozos, A, B y C. Izquierda, los trozos dispuestos previo al horneado es decir con oxidación RT. A la derecha los trozos ya horneados a las  $T_O$  de 100°C, 200°C y 300°C. Se puede observar cambio en la tonalidad original.

Ha quedado de manifiesto que, en las muestras de Cobre, el óxido evoluciona de una especie a otra, mientras se incrementa las  $T_O$ , las señales del espectro Raman muestran cómo la presencia de  $Cu_2O$  se desvanece, lentamente, dando paso a la fase  $Cu_2O+CuO$  para, finalmente, quedar en un predominante CuO (lo cual sucede en  $T_O$  sobre los 300°C). Ninguna señal de ninguno de los óxidos, en este caso, evidencian corrimientos de los picos durante todo el proceso térmico. La espectrofotometría muestra que las energías de banda gap disminuyen conforme cambia el tipo de óxido en la muestra tal como indica la literatura [45].

Las pruebas eléctricas, resistencia en función de la temperatura, muestran muy claramente un comportamiento de fase metálica en la muestra con  $T_O$  de 100°C, esto podría deberse a su naturaleza mixta, donde coexisten tanto una influencia metálica como semiconductor. Bajo el mismo análisis, las películas recocidas

a 200°C y 300°C tienen el comportamiento semiconductor esperado. Esto, sobre todo, cuando el predominio lo tiene el óxido cúprico.

En cuanto al comportamiento de las películas oxidadas, en las pruebas eléctricas de cambio de resistencia ante la presencia de gases, se puede señalar que la película con  $T_0$  de 100°C no manifiesta sensibilidad alguna dada su fuerte naturaleza compartida metálica, mientras que la muestra con  $T_0$  200°C expresa un comportamiento de sensibilidad comparativamente mayor. Pero es evidente que la muestra con  $T_0$  de 300° es la más sensible de todas ellas, cuya responsable, según una discusión anterior, corresponde a la presencia predominante del CuO. Ante el aumento de la presión y hasta alrededor de los  $10^{-3}$  (mbar), dicha muestra mejora considerablemente su conductividad. Pero un comportamiento aun no explicado y que aparece como signo de aumento en la resistencia es cuando las presiones de atmosferas van, aumentando, por encima de los  $10^{-2}$  (mbar). No obstante, la mayor sensibilidad se muestra con el Aire y el Nitrógeno. Si bien es cierto el comportamiento de la respuesta eléctrica en presiones de Etanol son similares al del Nitrógeno, parece manifestar una tendencia a mantener valores de respuesta siempre inferiores.

# Capítulo 5: Conclusiones

## 5.1 Conclusiones

Las películas Cobre y Cromo fabricadas responden adecuadamente, según lo esperado, a los procesos de crecimiento, horneado y eventual oxidación. Se considera exitoso el tratamiento de horneado sobre las películas ultradelgadas, ya que estas son semiconductoras, cuyas variaciones en los valores de Energía de Banda Gap ( $E_g$ ) revelan el nivel y/o el tipo de oxidación obtenido.

Se confirma un único y predominante mecanismo de oxidación en el Cromo,  $Cr_2O_3$ , en donde la oxidación, la granulación y la  $E_g$  aumenta con cada incremento de la  $T_O$ . Mientras que, en el Cobre, el óxido evoluciona, en un mecanismo complejo y múltiple, de  $Cu_2O$  a  $CuO$  con cada aumento en la  $T_O$ , la morfología superficial cambia y la  $E_g$  disminuye. Las películas de Cobre oxidadas alrededor de los  $300^\circ C$  muestran excelente sensibilidad a ciertas presiones de gases, con mayor o menor intensidad, dependiendo del gas.

Todo lo anterior conduce a establecer que una mejoría en la respuesta del modo sensor del semiconductor tiene una directa relación con las condiciones de oxidación y esto, además, está estrechamente relacionado con las características morfológicas de la película ultradelgada, así como de la especie de óxido generado en ella.

## 5.2 Trabajos futuros

Los resultados obtenidos en este trabajo abrieron nuevas interesantes interrogantes las cuales deberían ser estudiadas en trabajos futuros. Éstas son:

1. Encontrar una solución técnica, que permita realizar pruebas eléctricas en las películas ultradelgadas con alto contenido de Óxido Crómico (con  $T_O$  elevadas). Para ello, es necesario generar conexiones eléctricas en tales películas, tal vez por vías de contacto mecánico, y de ese modo realizar estudios de: energía de activación, sensibilidad y selectividad del  $Cr_2O_3$  y así contrastar y comparar con lo obtenido en las películas ultradelgadas de Cobre.

2. Analizar detallada, sistemática y profundamente de los anchos de banda de las señales de los picos importantes de los óxidos metálicos en el espectro Raman, esto arrojaría luz sobre el confinamiento de fonones en la estructura cristalina (tema aún pendiente de estudio).
3. Confirmar o descartar la aparente  $T_O$  crítica que se observa en los análisis de reflectancia y/o absorbancia para las películas oxidadas (sugerido por Vicente de la Barra), en especial para la película de Cromo.
4. Confirmar los valores de Energía de banda gap usando de modo efectivo datos de Transmitancia.
5. Repetir métodos de fabricación y pruebas en otros tipos de óxidos que eventualmente puedan significar en otro tipo de señales de detección de gases, ya sea los mismo o diferentes.
6. Determinar la respuesta sensible de un semiconductor tipo p ante un gas reductor [56], a través de la expresión dada por:

$$S^p = \frac{R_g}{R_a}$$

Donde  $R_g$  y  $R_a$  son las resistencias eléctricas de los sensores semiconductores en la presencia del “gas” y del “Aire”, respectivamente.

## Referencias

- [1] M. Elizabeth Martínez-González, R. Balois-Morales, I. Alia-Tejacal, M. Alberto Cortes-Cruz, Y. Apatzingan Palomino-Hermosillo, and G. Guadalupe López-Gúzman, “Poscosecha de frutos: maduración y cambios bioquímicos\* Postharvest fruits: maturation and biochemical changes,” *Rev. Mex. Ciencias Agrícolas*, vol. 1, no. 12, pp. 2–11, 2017.
- [2] V. B. Kamble and A. M. Umarji, “Gas sensing response analysis of p-type porous chromium oxide thin films,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 48, pp. 8167–8176, 2013, doi: 10.1039/c3tc31830c.
- [3] C. S. Barry and J. J. Giovannoni, “Ethylene and fruit ripening,” *J. Plant Growth Regul.*, vol. 26, no. 2, pp. 143–159, 2007, doi: 10.1007/s00344-007-9002-y.
- [4] H. E. Balaguera-López, F. A. Salamanca-Gutiérrez, J. C. García, and A. Herrera-Árevalo, “Etileno y retardantes de la maduración en la poscosecha de productos agrícolas. Una revisión,” *Rev. Colomb. Ciencias Hortícolas*, vol. 8, no. 2, p. 302, 2015, doi: 10.17584/rcch.2014v8i2.3222.
- [5] Y. Dong, F. Li, and Y. Wang, “Low-Dimension Nanomaterial-Based Sensing Matrices for Antibiotics Detection: A Mini Review,” *Front. Chem.*, vol. 8, no. July, pp. 1–7, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00551.
- [6] U. Yaqoob, “Chemical Gas Sensors : Recent Developments , Challenges ,” *Sensors*, vol. 21, no. D, p. 2877, 2021.
- [7] S. Steinhauer, “Gas sensors based on copper oxide nanomaterials: A review,” *Chemosensors*, vol. 9, no. 3, pp. 1–20, 2021, doi: 10.3390/chemosensors9030051.
- [8] S. Kulkarni and R. Ghosh, “A simple approach for sensing and accurate prediction of multiple organic vapors by sensors based on CuO nanowires,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 335, no. February, p. 129701, 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.129701.
- [9] S. Zhang *et al.*, “An acetone gas sensor based on nanosized Pt-loaded Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 290, no. July 2018, pp. 59–67, 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.03.082.
- [10] X. Wang, C. Hu, H. Liu, G. Du, X. He, and Y. Xi, “Synthesis of CuO

- nanostructures and their application for nonenzymatic glucose sensing,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 144, no. 1, pp. 220–225, 2010, doi: 10.1016/j.snb.2009.09.067.
- [11] G. Neri and N. Donato, “Resistive Gas Sensors,” *Wiley Encycl. Electr. Electron. Eng.*, no. 3, pp. 1–12, 2016, doi: 10.1002/047134608x.w8337.
- [12] A. Rydosz, K. Dyndał, W. Andrysiewicz, D. Grochala, and K. Marszałek, “GLAD magnetron sputtered ultra-thin copper oxide films for gas-sensing application,” *Coatings*, vol. 10, no. 4, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3390/coatings10040378.
- [13] L. Ge, X. Mu, G. Tian, Q. Huang, J. Ahmed, and Z. Hu, “Current Applications of Gas Sensor Based on 2-D Nanomaterial: A Mini Review,” *Front. Chem.*, vol. 7, no. December, pp. 1–7, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00839.
- [14] R. A. Segura *et al.*, “Gold nanoparticles grown inside carbon nanotubes: Synthesis and electrical transport measurements,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–13, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-207.
- [15] J. S. Lee, A. Katoch, J. H. Kim, and S. S. Kim, “Effect of Au nanoparticle size on the gas-sensing performance of p-CuO nanowires,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 222, pp. 307–314, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.08.037.
- [16] R. Hao, J. Yuan, and Q. Peng, “Fabrication and sensing behavior of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers via in situ gelation and electrospinning,” *Chem. Lett.*, vol. 35, no. 11, pp. 1248–1249, 2006, doi: 10.1246/cl.2006.1248.
- [17] R. Henriquez, S. Bravo, R. Roco, V. Del Campo, D. Kroeger, and P. Häberle, “Electrical Percolation and Aging of Gold Films,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 1, pp. 493–503, 2019, doi: 10.1007/s11661-018-4979-3.
- [18] C. Argile and G. E. Rhead, “Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by Auger electron spectroscopy,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 10, no. 6–7, pp. 277–356, 1989, doi: 10.1016/0167-5729(89)90001-0.
- [19] E. Bauer, “Thin Solid Films-Elsevier Sequoia S.A., Lausanne-Printed in Switzerland 167 RECENT ADVANCES IN EPITAXY,” vol. 12, pp. 167–185, 1972.
- [20] N. Kaiser, “Review of the Fundamentals of Thin-Film Growth.pdf,” vol. 41, no. 16, 2002.

- [21] G. H. Gilmer and M. H. Grabow, “Models of Thin Film Growth Modes,” *Jom*, vol. 39, no. 6, pp. 19–23, 1987, doi: 10.1007/BF03258055.
- [22] M. H. Grabow and G. H. Gilmer, “Thin film growth modes, wetting and cluster nucleation,” *Surf. Sci.*, vol. 194, no. 3, pp. 333–346, 1988, doi: 10.1016/0039-6028(88)90858-8.
- [23] R. Henriquez *et al.*, “Electron grain boundary scattering and the resistivity of nanometric metallic structures,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 11, pp. 2–5, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.113409.
- [24] G. Palasantzas, Y. Zhao, G. Wang, and T. Lu, “Electrical conductivity and thin-film growth dynamics,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 16, pp. 11109–11117, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.11109.
- [25] R. Morris, “Spectrophotometry,” *Curr. Protoc. Essent. Lab. Tech.*, vol. 11, no. 1, pp. 2.1.1-2.1.30, 2015, doi: 10.1002/9780470089941.et0201s11.
- [26] D. F. Swinehart, “The Beer-Lambert law,” *J. Chem. Educ.*, vol. 39, no. 7, pp. 333–335, 1962, doi: 10.1021/ed039p333.
- [27] D. G. Mohan *et al.*, “Accepted Manuscript,” *Mater. Today Proc.*, vol. 27, no. xxxx, pp. 0–31, 2019, doi: 10.1080/14484846.2018.1432089.
- [28] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [29] V. Laue and X. Sin, “Capítulo tres técnicas de caracterización 3.1,” pp. 21–43, 1912.
- [30] B. Maack and N. Nilius, “Oxidation of polycrystalline copper films – Pressure and temperature dependence,” *Thin Solid Films*, vol. 651, no. December 2017, pp. 24–30, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.02.007.
- [31] I. Platzman, R. Brenner, H. Haick, and R. Tannenbaum, “Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 4, pp. 1101–1108, 2008, doi: 10.1021/jp076981k.
- [32] Y. Unutulmazsoy, C. Cancellieri, M. Chiodi, S. Siol, L. Lin, and L. P. H.

- Jeurgens, “In situ oxidation studies of Cu thin films: Growth kinetics and oxide phase evolution,” *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 6, 2020, doi: 10.1063/1.5131516.
- [33] O. Cortazar-Martínez, J. A. Torres-Ochoa, J. G. Raboño-Borbolla, and A. Herrera-Gomez, “Oxidation mechanism of metallic chromium at room temperature,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 542, no. November 2020, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148636.
- [34] F. Marín, G. Gray, C. Gonzalez-Fuentes, V. del Campo, P. Häberle, and R. Henríquez, “Electrical transport during growth, aging and oxidation of copper ultrathin films before percolation,” *Results Phys.*, vol. 19, pp. 0–8, 2020, doi: 10.1016/j.rinp.2020.103691.
- [35] A. S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, A. P. O’Mullane, and K. Kalantar-Zadeh, “Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 27, pp. 5247–5270, 2014, doi: 10.1039/c4tc00345d.
- [36] M. Mohammadtaheri, Y. Li, and Q. Yang, “Hard Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on SS316L substrates prepared by reactive magnetron sputtering technique: a potential candidate for orthopedic implants,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 20, pp. 25146–25154, 2021, doi: 10.1007/s11356-019-05006-3.
- [37] G. K. P. Ramanandan, G. Ramakrishnan, and P. C. M. Planken, “Oxidation kinetics of nanoscale copper films studied by terahertz transmission spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 12, pp. 10–16, 2012, doi: 10.1063/1.4729808.
- [38] R. M. Moor and L. E. A. Rowson, “February 1, 1964,” vol. 51, no. 4918, pp. 1963–1964, 1964.
- [39] E. W. Radoslovich, “The structure of muscovite, KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>,” *Acta Crystallogr.*, vol. 13, no. 11, pp. 919–932, 1960, doi: 10.1107/s0365110x60002259.
- [40] M. Kirubanithy, N. Sivanantham, N. Gopalakrishnan, and K. Balamurugan, “Effect of heat treatment on the optical properties of layered muscovite single crystal sheets,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1007/s12034-020-2049-0.
- [41] S. Deng, D. Loterie, G. Konstantinou, D. Psaltis, and C. Moser, “Raman imaging through multimode sapphire fiber,” *Opt. Express*, vol. 27, no. 2,

- p. 1090, 2019, doi: 10.1364/oe.27.001090.
- [42] M. Mohammadtaheri, Q. Yang, Y. Li, and J. Corona-Gomez, “The Effect of Deposition Parameters on the Structure and Mechanical Properties of Chromium Oxide Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering,” *Coatings*, vol. 8, no. 3, p. 111, Mar. 2018, doi: 10.3390/coatings8030111.
- [43] J. Mougin, T. Le Bihan, and G. Lucazeau, “High-pressure study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 62, no. 3, pp. 553–563, 2001, doi: 10.1016/S0022-3697(00)00215-8.
- [44] P. Bhardwaj, J. Singh, R. Kumar, D. Kumar, V. Verma, and R. Kumar, “Oxygen defects induced tailored optical and magnetic properties of Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.1) nanoparticles,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 128, no. 2, pp. 1–14, 2022, doi: 10.1007/s00339-021-05233-x.
- [45] W. J. Lee and X. J. Wang, “Structural, optical, and electrical properties of copper oxide films grown by the silar method with post-annealing,” *Coatings*, vol. 11, no. 7, 2021, doi: 10.3390/coatings11070864.
- [46] J. Kaur, A. Khanna, R. Kumar, and R. Chandra, “Growth and characterization of Cu<sub>2</sub>O and CuO thin films,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, no. 20, pp. 16154–16166, 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08506-0.
- [47] H. M. Kamari, N. M. Al-Hada, A. A. Baqer, A. H. Shaari, and E. Saion, “Comprehensive study on morphological, structural and optical properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle and its antibacterial activities,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 8, pp. 8035–8046, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01125-2.
- [48] M. D. Julkarnain, J. Hossain, K. S. Sharif, and K. A. Khan, “Temperature effect on the electrical properties of chromium oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 485–490, 2011.
- [49] K. P. Lillerud and P. Kofstad, “High Temperature Oxidation of Chromium,” *Int. Corros. Conf. Ser.*, no. November, pp. 155–161, 1983.
- [50] M. Julkarnain, K. A. Khan, and J. Hossain, “Optical properties of thermally evaporated Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films,” *Can. J. Chem. Eng. Technol.*,

vol. 3, no. 4, 2012.

- [51] T. Ivanova, K. Gesheva, A. Cziraki, A. Szekeres, and E. Vlaikova, “Structural transformations and their relation to the optoelectronic properties of chromium oxide thin films,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 113, no. 1, pp. 1–6, 2008, doi: 10.1088/1742-6596/113/1/012030.
- [52] M. Tabbal, S. Kahwaji, T. C. Christidis, B. Nsouli, and K. Zahraman, “Pulsed laser deposition of nanostructured dichromium trioxide thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1976–1984, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.08.010.
- [53] N. Barsan, C. Simion, T. Heine, S. Pokhrel, and U. Weimar, “Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors,” *J. Electroceramics*, vol. 25, no. 1, pp. 11–19, 2010, doi: 10.1007/s10832-009-9583-x.
- [54] D. Tuschel, “Stress, Strain, and Raman Spectroscopy,” *Spectroscopy*, vol. 34(9), pp. 10–21, 2019, [Online]. Available: <https://www.spectroscopyonline.com/view/stress-strain-and-raman-spectroscopy>.
- [55] M. M. Islam, T. Couvant, P. Marcus, and B. Diawara, “Stress Concentration in the Bulk Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effects of Temperature and Point Defects,” *J. Chem.*, vol. 2017, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1155/2017/7039436.
- [56] T. Samerjai *et al.*, “Flame-spray-made metal-loaded semiconducting metal oxides thick films for flammable gas sensing,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 171–172, pp. 43–61, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2012.05.052.

## Anexos

### Anexo A: Contacto de 4 puntas y uso de LIA

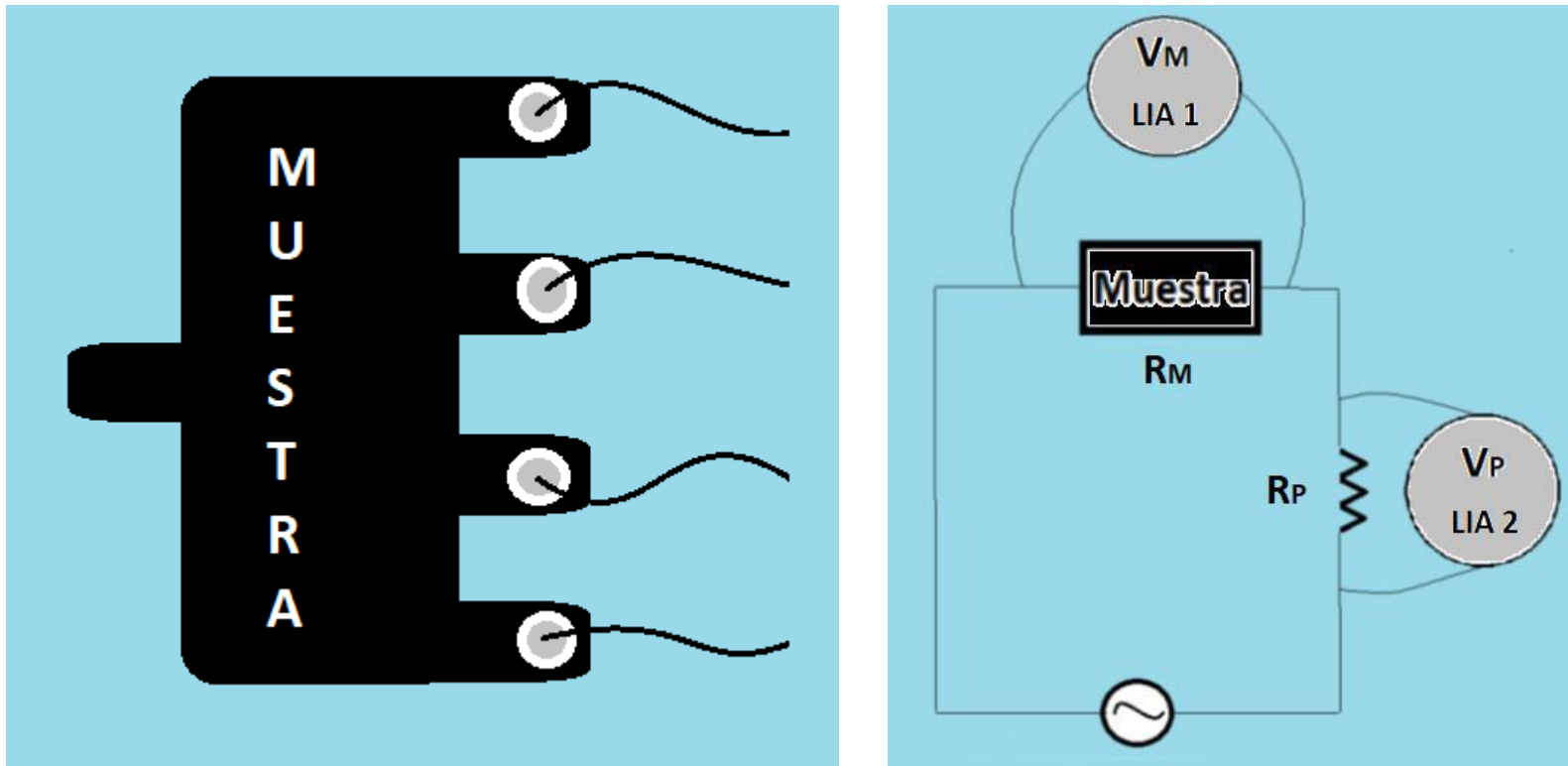
Cuando se desea determinar la resistencia eléctrica de una muestra, utilizando un multímetro o un óhmetro, la lectura que este arroja tiene en cuenta las resistencias del mismo instrumento y de la muestra, además del resto de las componentes que constituyen el sistema eléctrico, si es que los hay. Entre las componentes adicionales del circuito están, por ejemplo, el cableado y los contactos de las soldaduras que al ser de diferentes metales pueden agregar potenciales,  $\varepsilon$ , al circuito. La contribución, de estas componentes, para las mediciones de resistencias en películas ultradelgadas, puede generar lecturas muy poco precisas. El “contacto de 4 puntas” es un método para estudiar la resistencia eléctrica o impedancia de un sistema eléctrico y que busca, precisamente, descartar esas contribuciones no deseadas.

*Lock-In Amplifier, Lock-in*, o por sus siglas LIA, es un instrumento de medición de señales eléctricas de corriente alterna, a frecuencias fijas y en donde la amplitud de las señales puede ser del orden de los nano-Volt. Para el proceso de medición se requiere de una señal de referencia o patrón, igualmente AC, y cuya frecuencia sea igual a la de aquella que se va a medir. Este instrumento permite detectar la señal de interés (de la muestra) aun cuando esta se encuentra alterada por la presencia de otras señales no deseadas. Puede medir desfases entre la señal de la muestra y la señal patrón.

En el método empleado para contacto de 4, *Figura lxx*, puntas se recrea un circuito en serie formado por la Resistencia de la Muestra ( $R_M$ ), desconocida, y una Resistencia Patrón ( $R_P$ ), conocida. Se utiliza un Lock-In (LIA 1) para alimentar el circuito con CA a determinada frecuencia. Un segundo Lock-In (LIA 2) se conecta de modo que pueda detectar las señales eléctricas que circulan a través de la conexión en serie. A través de la Ley de Ohm análoga para CA se determina la  $R_M$  midiendo el potencial para la muestra y la corriente que circula por ella. Pero esa corriente que pasa a través de la muestra es la misma que circula a través de  $R_P$ . Dese modo se establece la siguiente relación:

$$R_M = \frac{V_M}{i_M} = \frac{V_M}{V_P/R_P}$$

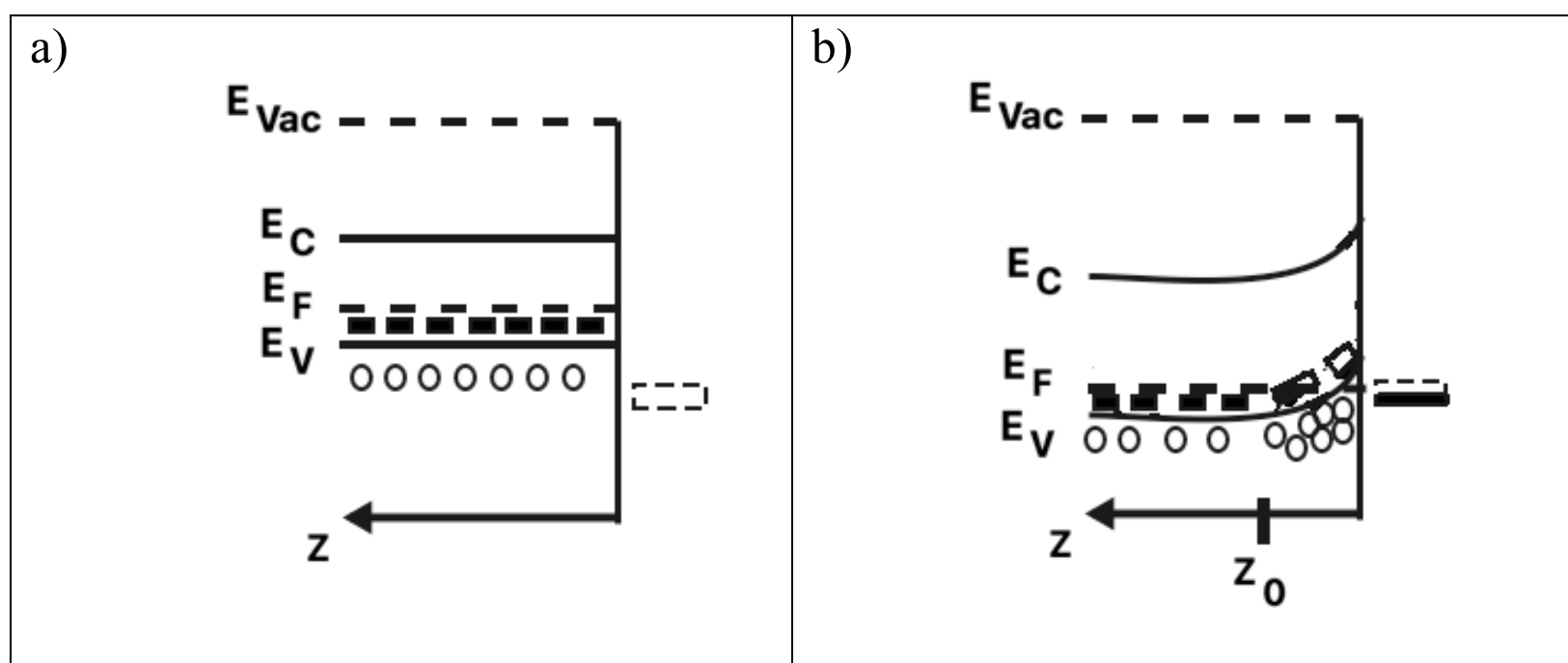
La que nos permite conocer el valor de la resistencia de la muestra pormenorizando las contribuciones no deseadas.



**Figura 1xx:** A la izquierda, patrón de grabado conseguido en laboratorio para establecer los 4 contactos en ella. Derecha, esquema de sistema eléctrico completo alimentado por AC y compuesto de dos LIA, la muestra ( $R_M$ ), el cableado y la resistencia patrón ( $R_P$ ).

## Anexo B: Funcionamiento sensor de gas

La siguiente explicación está basado en el modelo explicativo de Barsan *et al* [53] para el funcionamiento de la detección de gas en un semiconductor tipo p. La Figura *lxix* muestra un diagrama en que se representan las bandas de energía para un semiconductor tipo p, donde la proximidad entre la energía de Fermi y la energía de la banda de valencia dan lugar a un proceso de conducción eléctrica impulsado principalmente por agujeros. El cuadrado hueco representa los estados superficiales. Dependiendo del óxido de metal específico, en un cierto rango de temperatura, la adsorción de Oxígeno en el ambiente da como resultado la captura de electrones del semiconductor. La captura de los electrones de valencia en las trampas superficiales produce un aumento de la concentración de huecos en la vecindad de la superficie, generando una capa de acumulación, y una banda de flexión ascendente. La *Figura lxix-b)* representan esta nueva situación. En este caso, los estados de la superficie están "semillenos".



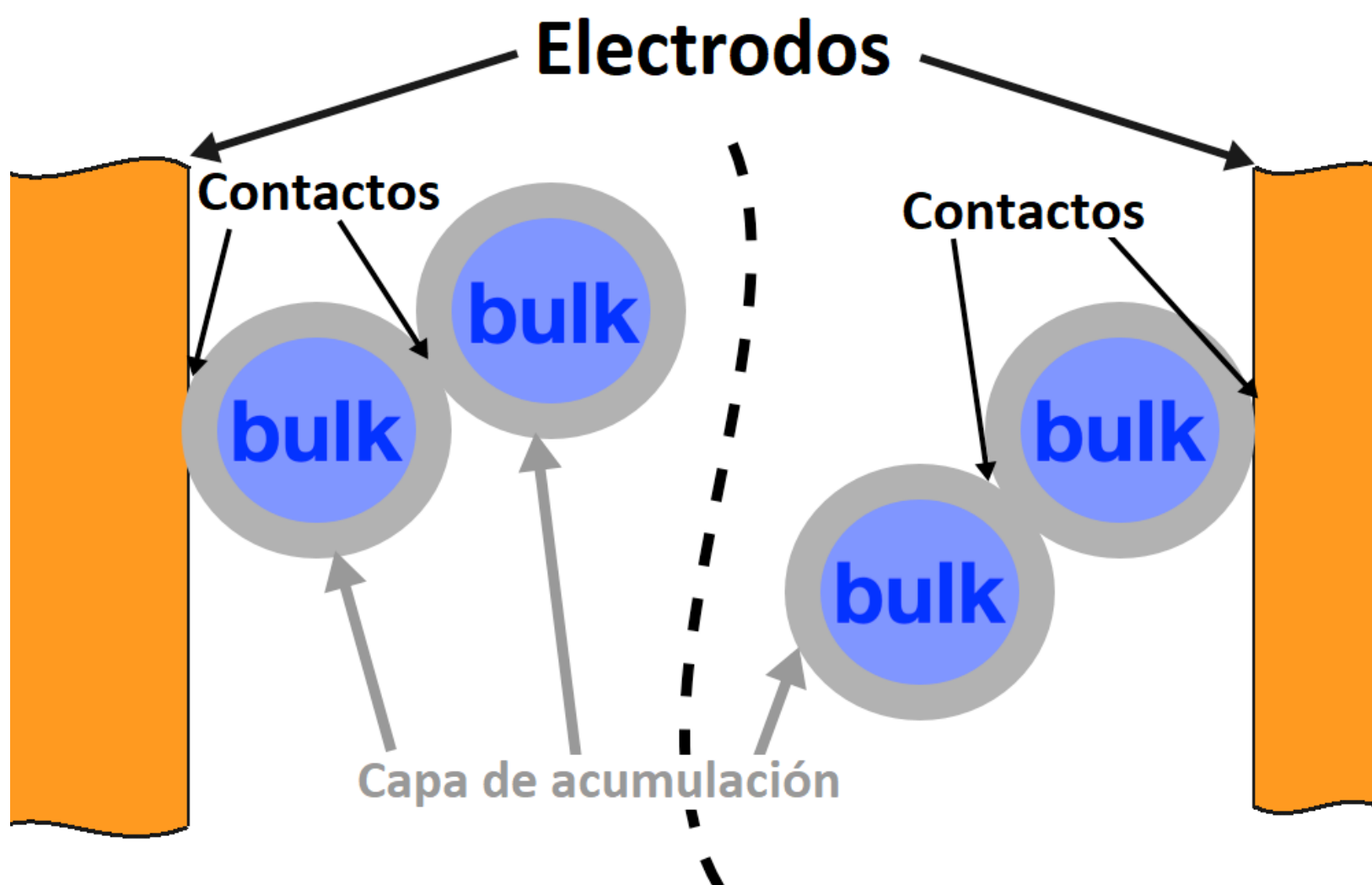
**Figura lxix:** Diagrama de Energía de bandas utilizado para explicar comportamiento sensor (cambio de resistencia) en presencia de gas reductor, donde  $E_V$  (Energía de la Banda de Valencia),  $E_C$  (Energía de Banda de Conducción),  $E_F$  (Energía de Fermi).

Comparando ambas representaciones, está claro que la disponibilidad de más portadores de carga en la capa de acumulación superficial da como resultado una menor resistencia que la que presenta el bulto (*bulk*). Desde el punto de vista del sensor, su resistencia eléctrica es menor en presencia de Oxígeno (o Aire) que en el vacío.

Por otro lado, con base en el modelo presentado anteriormente, el efecto de la presencia de un gas reductor en el aire se traduce en una disminución de la flexión de la banda hacia arriba y, por lo tanto, en un aumento de la resistencia del sensor.

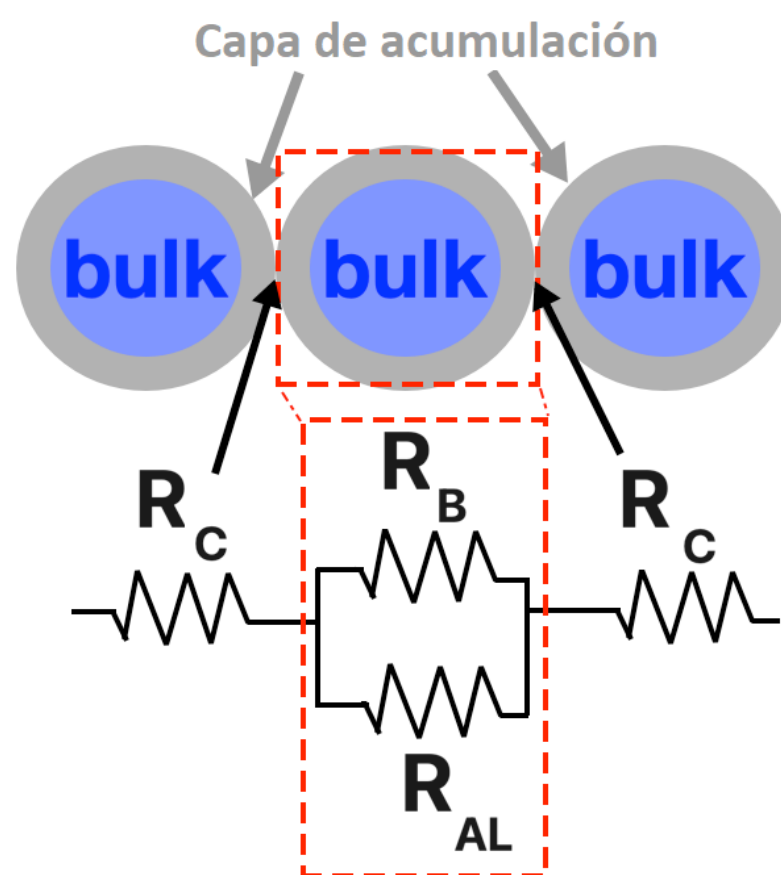
El mecanismo de detección de sensor de gas basado en óxido metálico semiconductor tipo p está controlado principalmente por los procesos que ocurren en la capa de acumulación. Por lo tanto, es importante entender cómo la resistencia eléctrica de esta zona contribuye a la resistencia total del sensor.

La mayoría de los sensores de gas basado en óxido metálico semiconductor tipo p se fabrican a partir de materiales nanoestructurados. Por lo tanto, un modelo razonable, está compuesto por una serie de estructuras individuales (posiblemente granos), con conexiones entre ellos. Entonces, la resistencia del sensor se puede separar en tres contribuciones principales debido a: los contactos electrodo-semiconductor, los contactos grano-grano y el mecanismo de resistencia intra-grano. La *Figura lxx* representa este modelo.



*Figura lxxii:* Diagrama representativo de las contribuciones de resistencia eléctrica al en el mecanismo sensor.

Mientras que la resistencia debida a los contactos electrodo-semiconductor se puede disminuir con electrodos interdigitados, las contribuciones generadas en los contactos grano-grano y en la zona intra-grano son los más relevantes para determinar el comportamiento resistivo del sensor. El modelo más simple de entender estas dos últimas contribuciones se muestra en la Figura *lxxiii*. En este circuito equivalente,  $R_C$  representa la contribución debido a los contactos grano a grano,  $R_B$ , la resistencia del bulto (*bulk*) del semiconductor, y  $R_{AL}$ , la entrada generada en la capa de acumulación (*Accumulation layer*).



**Figura lxxiii:** Diagrama representativo de Resistencia equivalente gracias a las contribuciones principales: de contacto grano-grano y a la zona intragranular.

Considerando granos cúbicos de borde “D”, “t” el espesor de la capa de acumulación, y  $D \gg t$ , entonces, la resistencia aparente del bulto  $R_B$  se puede calcular a partir de:

$$R_B \sim \frac{1}{q\mu h} \cdot \frac{1}{D}$$

donde  $q$ ,  $\mu$  y  $h$  son la carga, la movilidad y la densidad de los agujeros en la masa, respectivamente.

Del mismo modo,  $R_{AL}$  se puede obtener considerando los lados de la superficie cuadrada del cubo, y  $R_C$ , aquellos lados en contacto entre dos granos. Entonces:

$$R_{AL} \sim \frac{1}{q\mu h_{AL}} \cdot \frac{1}{4t}$$

$$R_C \sim \frac{1}{q\mu h_{AL}} \cdot \frac{t}{D^2}$$

donde,  $h_{AL}$  representa la concentración de huecos en la capa de acumulación. Resolviendo el circuito equivalente, la resistencia “R” determinada por este modelo es:

$$R = 2R_C + \frac{R_{AL}R_B}{R_{AL}+R_B}$$

$$R = R_B \left( \frac{t}{D_C} \frac{h}{h_{AL}} + \frac{1}{1 + \frac{t}{D_G} \frac{h_{AL}}{h}} \right)$$

A partir de este modelo, la contribución a la resistencia del sensor se puede separar en dos términos. La primera de ellas

$$\frac{t}{D_C} \frac{h}{h_{AL}}$$

presenta una baja influencia en el resultado, debido a que ambos cocientes son pequeños. Entonces, el segundo término controla la respuesta del sensor. Por lo tanto, en base a este modelo, para mejorar la sensibilidad del sensor, se pueden considerar dos direcciones: para aumentar

$$\frac{t}{D_G} \quad y \quad \frac{h_{AL}}{h}$$

Mientras que la primera relación se puede modificar cambiando la morfología de la muestra (por ejemplo, el tamaño de grano), el segundo está relacionado con la acumulación en capa, es decir, principalmente, con la banda doblada. La Mejora de la respuesta del sensor aumentando la concentración del portador de carga se conoce como sensibilización electrónica.

El mecanismo de sensor de otros gases reductores se basa en el hecho que ellos interactúan con el Oxígeno absorbido en la película reordenando el distribución de la capa de acumulación [2].

## **Anexo C: Ficha técnica en las distintas caracterizaciones**

### Caracterización Raman

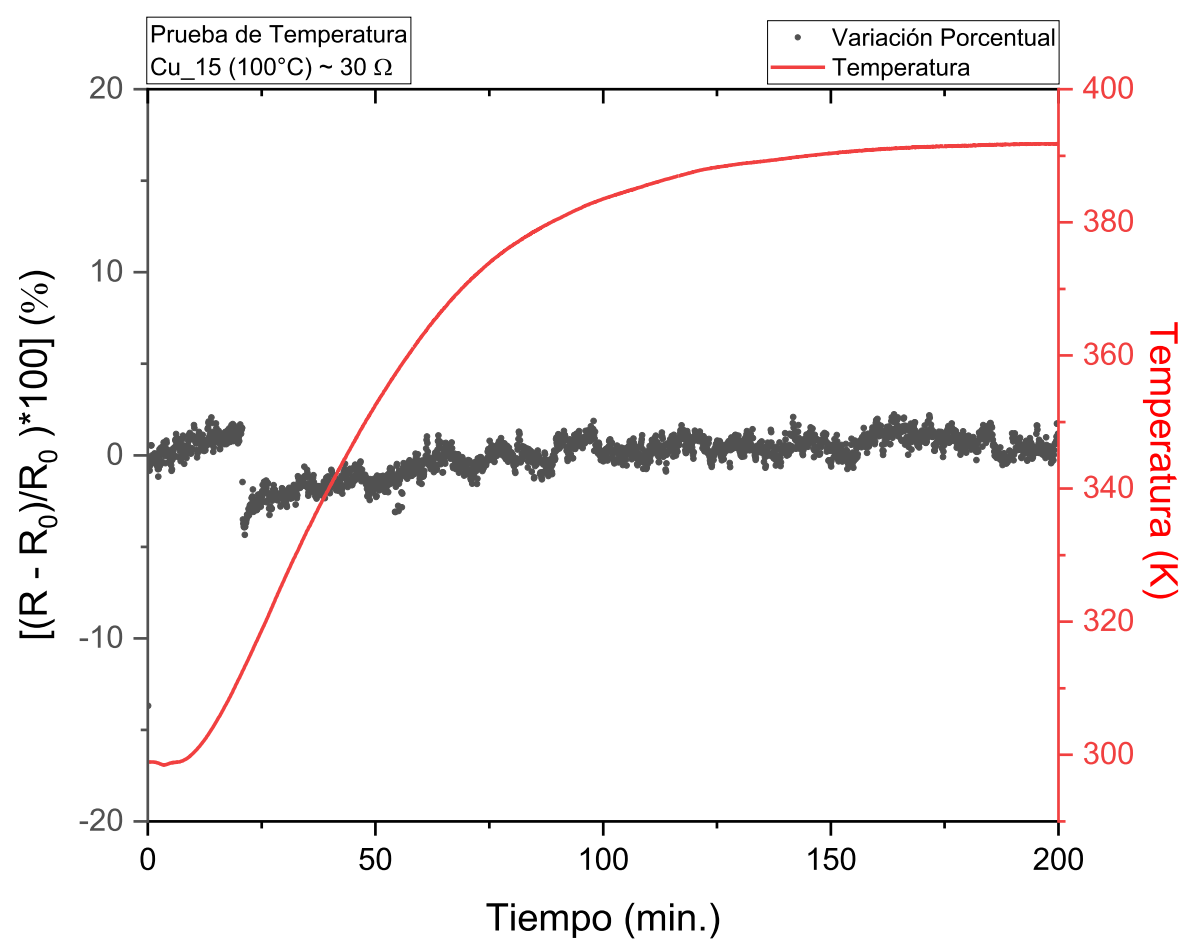
- RENISHAW, InVia Raman Microscope, laser de 532 [nm] (verde) y red de difracción de entre 1800 y 3000 l/mm (UTFSM).

### Caracterización Espectrofotometría, EDS e imágenes SEM

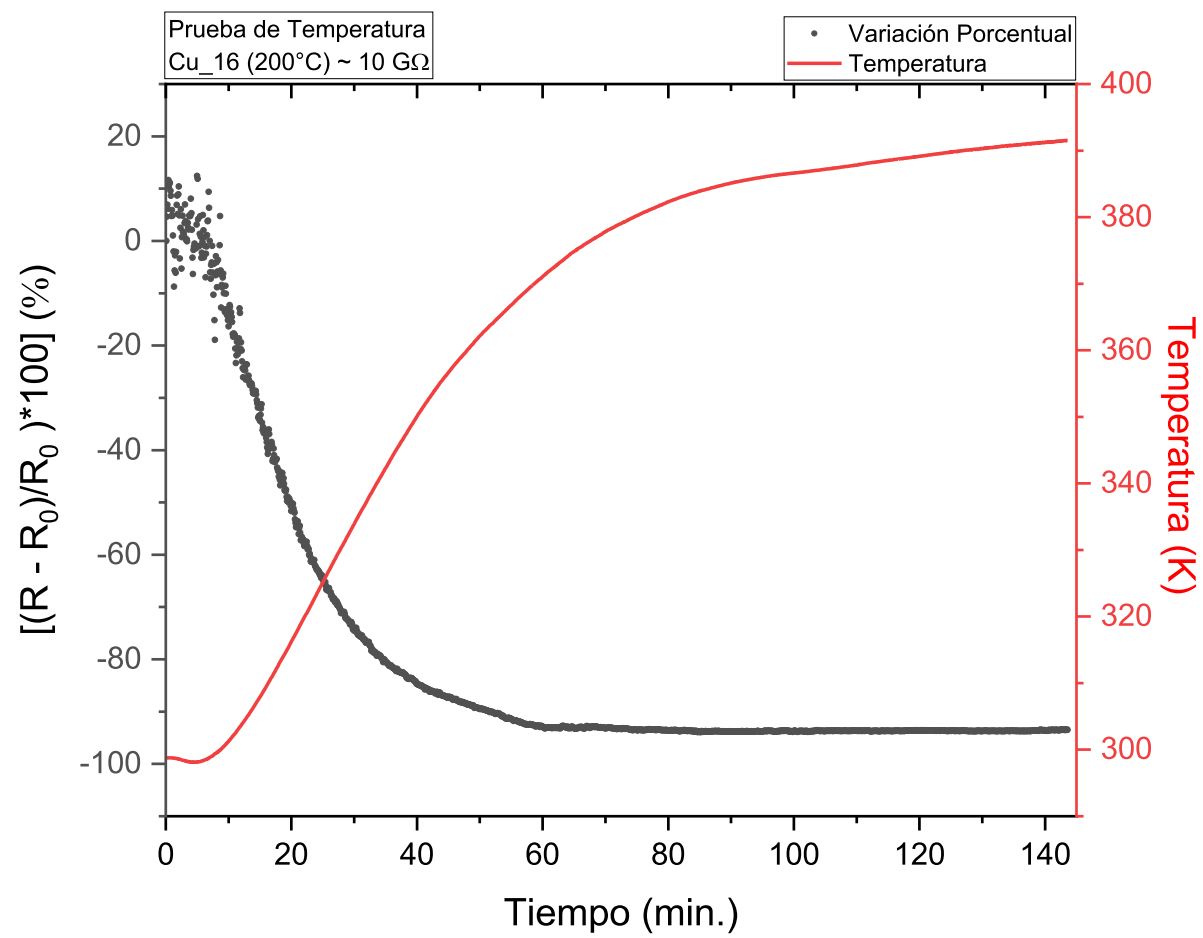
- Espectrofotometro Olis 14UV/VIS/NIP, red de difracción de 1200 l/mm.
- ESEM Quattro S, Thermo Fisher Scientific, mediciones efectuadas con detector de electrones secundarios ETD y voltaje de aceleración de 30 kV (Universidad de Valparaíso).
- Espectrofotometro UV-Vis Shimadzu, UV2600, equipado con esfera de integración (Universidad de Valparaíso).
- Espectrofotometro Hewlett Packard 8453 con transporte multicelular de 8 posiciones G1120A UV y computador ChemStation (UFTSM).
- UltraDry Thermo Fisher, 30 [mm<sup>2</sup>], mediciones efectuadas en 30 [kV] en el Cromo y 5 [kV] en el Cobre (Universidad de Valparaíso).
- Microscopio electrónico de barrido ZEISS EVO MA10 (UTFSM)
- Penta FetPrecision X-act (UFTSM).

## Anexo D: Pruebas eléctricas de muestras de Cobre

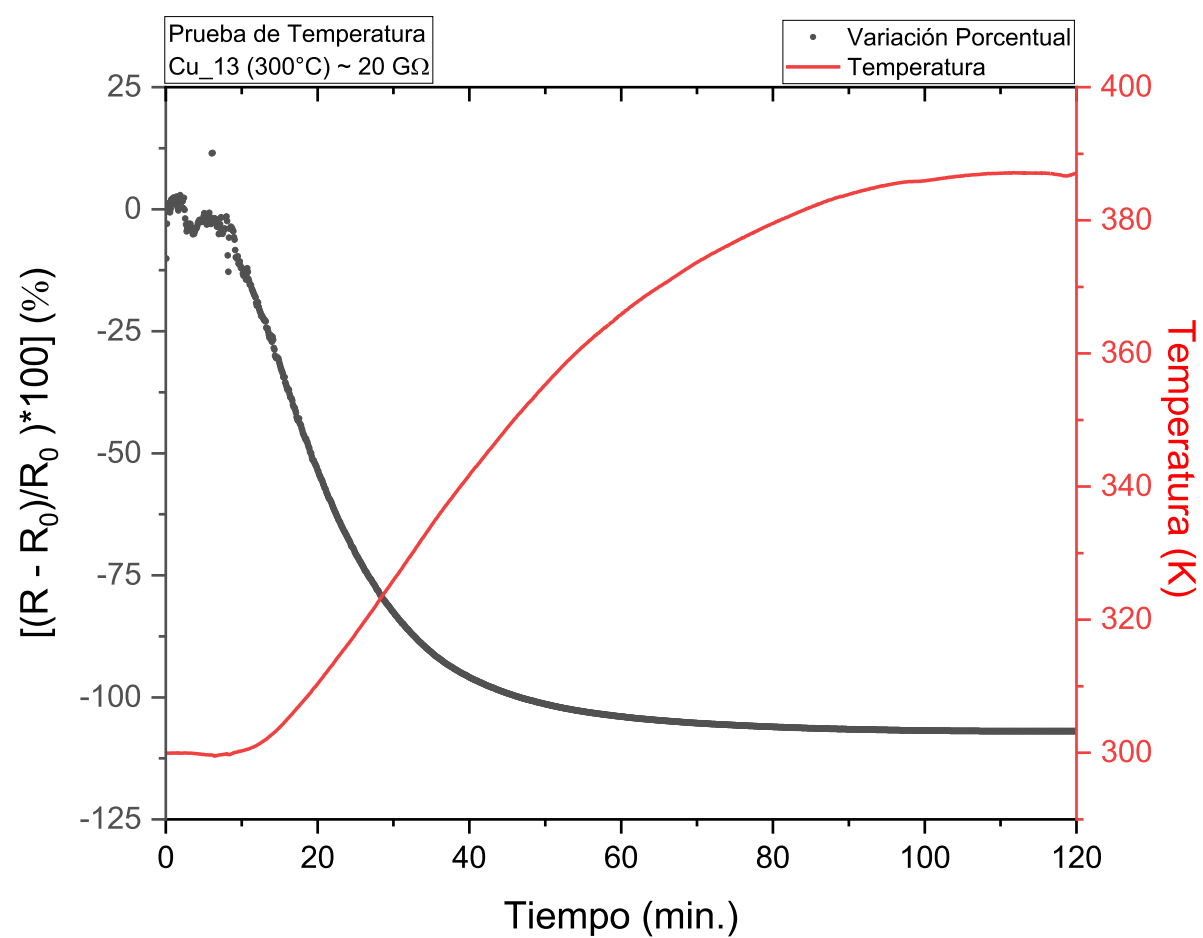
A continuación, se muestra una colección de resultados gráficos para pruebas eléctricas. En las Figuras de la *lxxiv*, *lxxv* y *lxxvi* se observan la dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura, en el tiempo, en muestras de Cobre sobre Mica oxidadas en  $T_0$  de  $100^\circ\text{C}$ , en  $T_0$   $200^\circ\text{C}$  y  $T_0$  de  $300^\circ\text{C}$ . En ellas se puede notar claramente el comportamiento semiconductor para las películas horneadas a  $200^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$  en contraste con la de  $100^\circ\text{C}$  que probablemente mantiene una naturaleza metálica o mixta.



**Figura lxxiv:** Resistencia eléctrica dependiente, en el tiempo, del aumento de la temperatura ambiente para una muestra de **Cobre sobre Mica con  $T_0$  de  $100^\circ\text{C}$** .



**Figura lxxv:** Resistencia eléctrica dependiente, en el tiempo, del aumento de la temperatura ambiente para una muestra de **Cobre sobre Mica con  $T_0$  de  $200^\circ\text{C}$** .



**Figura lxxvi:** Resistencia eléctrica dependiente, en el tiempo, del aumento de la temperatura ambiente para una muestra de **Cobre sobre Mica con  $T_0$  de  $300^\circ\text{C}$** .

**Anexo D: Asistencia a congresos y presentaciones.**

## a) Presentadas por Leonardo Vergara

- **L. Vergara**, R. Henríquez. *Óxidos de Cobre y Cromo: Transporte eléctrico y su comportamiento como sensores de gases* [poster]. XI Escuela de NanoEstructuras. Valparaíso, Chile. 18-20 de enero 2022.
- **L. Vergara**, R. Henríquez. *Óxidos de Cobre y Cromo: Transporte eléctrico y su comportamiento como sensores de gases* [poster]. XXXIII Simposio Chileno de Física (SOCHIFI). Valparaíso, Chile. 22-24 de noviembre 2022.
- **L. Vergara**, R. Henríquez. *Óxidos de Cobre y Cromo: Transporte eléctrico y su comportamiento como sensores de gases* [sesión de conferencia]. II Simposio “Avances recientes en Física de la Materia Condensada” (CEDENNA). Puerto Varas, Chile. 05-07 de diciembre 2022.

## b) Presentadas por Dr. Ricardo Henríquez:

- **R. Henríquez**, V. del Campo, C.A. González-Fuentes, P. Häberle, R. Segura, L. Vergara. *Copper oxide films as resistive gas sensors. XXI B-MRS Meeting (SBPMat-Brazilian Materials Research Society)*. Maceió-AL, Brazil. October 1<sup>st</sup> to 5<sup>th</sup>, 2023.