



BUAP

*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE HETEROUNIONES DE
Cu₂O/ZnO DE PELÍCULA DELGADA PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctora en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Laura Marcela Hill Pastor 216570766

Dirigida por:

Tomás Díaz Becerril
Director

Ramón Peña Sierra
Codirector Externo

Román Romano Trujillo
Codirector

©BUAP, noviembre 2020.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT # 304753

RESUMEN

Los óxidos semiconductores son materiales con aplicaciones tecnológicas potenciales ya que están disponibles en abundancia, no son tóxicos, son químicamente estables, además de que poseen un amplio rango de propiedades funcionales dependiendo de su estructura cristalina. Un ejemplo de estos óxidos semiconductores es la pareja del óxido cuproso (Cu_2O), y el óxido de zinc ZnO los cuales se les ha investigado por largo tiempo para aplicaciones fotovoltaicas. Esta pareja de óxidos se ha seleccionado para la fabricación y caracterización de heteroestructuras para su posible uso como dispositivos fotovoltaicos debido a que: a) Las propiedades ópticas y eléctricas de ambos materiales son favorables para su aplicación a dispositivos fotovoltaicos, b) la relativa facilidad de obtención y crecimiento de estos materiales y c) el desacople de red entre el Cu_2O y ZnO es relativamente pequeño con un 7.1% para la interfaz Cu_2O (111) / ZnO (001).

Se seleccionaron dos factores que influyen en los parámetros fotovoltaicos de la estructura, a saber: la resistividad eléctrica del material tipo p y el desacople de red en la interfaz de unión. Se proponen alternativas para minimizar y/o reducir el impacto de estos dos factores en las características eléctricas finales de la estructura $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Para mejorar la conductividad eléctrica en el Cu_2O , proponemos impurificar con sodio para reducir la resistividad del material. Y en cuanto al desacople de red, se plantea la introducción de una nano -capa buffer que permita la pasivación de estados interfaciales o la reducción de defectos interfaciales que actúan como centros de recombinación.

Uno de los resultados derivados de esta investigación es referente a la incorporación del sodio (Na) en el Cu_2O , el cual disminuye la resistencia eléctrica de estas películas

y aumenta la movilidad de los portadores mayoritarios. Esto es debido a que el Na actúa como estabilizador de los defectos aniquiladores de huecos. También se observó que, en condiciones de almacenamiento, el proceso de oxidación continua y puede crecer una nano-película de CuO sobre la superficie del Cu₂O. Así, la formación de compuestos activos químicamente debido a la interacción de los precursores de sodio con la superficie del Cu₂O ocasiona cambios en la morfología de estas superficies. En cuanto a las estructuras, se observaron diferencias en las propiedades eléctricas de las estructuras crecidas a partir de laminillas de cobre y las crecidas desde películas de cobre. Y finalmente, la introducción de una nano-capa buffer reduce los defectos interfaciales presentes en la unión.

Palabras claves: Oxidación térmica, óxido cuproso, sodio, heterounión, capa buffer y curvas corriente-voltaje.

Agradecimientos

El presente trabajo es la suma y esfuerzo de diferentes personas que a través de su constancia y paciencia hicieron posible esta propuesta.

Agradecer a México por recibirme y a CONACYT por su apoyo económico.

Muy especialmente, agradecer al Dr. Tomas Díaz y al Dr. Ramón Peña por sus enseñanzas, su inquebrantable paciencia, y su pronta motivación estos últimos seis años.

Agradecer a mi familia por su apoyo y confianza constante.

Agradecer a mis profesores, amigos, compañeros, técnicos de la BUAP y del CINVESTAV y todas aquellas personas que de una u otra forma hicieron posible esto.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
Agradecimientos	3
TABLA DE CONTENIDO	4
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	8
Capítulo 1: Introducción	9
1.1. Celdas solares de heterounión basadas en Cu ₂ O y ZnO.	10
1.2. Cu ₂ O: propiedades generales.	13
1.3. ZnO: propiedades generales	15
1.4. Heterounión Cu ₂ O/ZnO: factores limitantes y posibles soluciones	16
1.5. Propuesta de trabajo	21
1.6. Estructura propuesta para las heterouniones de Cu ₂ O/ZnO	22
1.7. Objetivos	23
2 Capítulo 2: Desarrollo de las heterouniones de Cu₂O/ZnO	24
2.1. Producción de películas de Cu ₂ O por oxidación térmica.....	24
2.2. Fabricación y caracterización de las películas de ZnO	36
2.3. Desarrollo de capas buffer	36
2.4. Propiedades eléctricas de las heterouniones: mecanismos de transporte	38
Capítulo 3: Desarrollo experimental y técnicas de caracterización	42
3.1. Obtención y crecimiento de las películas de Cu ₂ O por oxidación térmica	42
3.2. Obtención y crecimiento de las películas de ZnO.....	46
3.3. Fabricación de la estructura propuesta	47
3.4. Técnicas de caracterización	51
Capítulo 4: Resultados y análisis	63
4.1. Caracterización de las películas de Cu ₂ O intrínseco y dopadas con Na.....	63
4.2. Incorporación de Na en las películas de Cu ₂ O durante el crecimiento de las películas por oxidación térmica	77
4.3. Caracterización de las películas de ZnO.....	80
4.4. Caracterización de las heteroestructuras de Cu ₂ O/ZnO	83
Conclusiones	100
Trabajo a futuro	<i>¡Error! Marcador no definido.</i>

Referencias 103
Anexos 111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Esquema simple de la estructura cristalina cúbica del Cu_2O , b) vista perpendicular del plano Cu_2O (111), c) esquema simple de la estructura cristalina wurtzita del ZnO y d) vista perpendicular del plano ZnO (001).	14
Figura 2. Diagrama de bandas de energía para las heteroestructuras a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ y b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CB}/\text{ZnO}$ antes de entrar en contacto eléctrico.	17
Figura 3. Esquema básico de la estructura propuesta.	22
Figura 4. Diagrama de fase en equilibrio para el sistema Cu-O [42].	26
Figura 5. Esquema del mecanismo de crecimiento del Cu_2O propuesto en este trabajo.	27
Figura 6. Recopilación de los valores de concentración de huecos versus la movilidad de portadores para las películas de Cu_2O , reportados en diversos trabajos.	33
Figura 7. Mecanismos de transporte en una heterounión.	39
Figura 8. Esquema de la cámara de oxidación térmica con la configuración utilizada para obtener las películas de Cu_2O .	43
Figura 9. Esquema de cámara de oxidación térmica con la disposición utilizada para obtener las películas de Cu_2O y para el proceso de impurificación simultánea de las películas con Na .	44
Figura 10. Esquema básico de la técnica de Sputtering.	47
Figura 11. a) Esquema del modo de funcionamiento del SEM y b) partículas emitidas desde la interacción del haz primario con la muestra.	52
Figura 12. Esquema simple del modo de funcionamiento de un espectrómetro de masas.	53
Figura 13. a) Esquema simple del modo de funcionamiento de un difractor y b) interacción de los rayos X sobre un cristal, se representan los planos cristalográficos y el haz incidente y difractado.	54
Figura 14. a) Esquema del modo de funcionamiento de un espectrómetro Raman y b) representación de la dispersión Raman y Rayleigh.	55
Figura 15. Esquema simple del modo de funcionamiento de un espectrofotómetro.	56
Figura 16. Esquema básico para la medición de las propiedades eléctricas usando el efecto Hall.	57
Figura 17. Sistema de caracterización de semiconductores para obtener curvas I-V.	58
Figura 18. Morfología superficial SEM a) Película de Cu_2O sin dopar y b) Películas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$.	65
Figura 19. Resultados EDS a) Película de Cu_2O sin dopar y b) Películas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$.	67
Figura 20. Perfil de composición vs profundidad obtenida por SIMS para una película de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ crecida a 700°C .	68
Figura 21. Resultados DRX de las películas de Cu_2O sin dopar y las películas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$.	69
Figura 22. Espectros Raman de las películas de Cu_2O sin dopar y las películas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$.	71
Figura 23. Cálculo del band gap para las películas de Cu_2O sin dopar y las películas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$.	73
Figura 24. Resultados DRX de las oxidaciones realizadas a mayor tiempo para verificar la incorporación de Na en la red del Cu_2O .	76
Figura 25. Esquema simple de la incorporación de Na en el Cu_2O : a) Red del Cu_2O sin dopar y b) Red del Cu_2O dopado.	79
Figura 26. Patrones de DRX de las películas de ZnO y AZO.	81
Figura 27. Espectro de transmitancia UV-vis de las películas de ZnO y ZnO dopado con aluminio AZO.	82
Figura 28. Esquema del resumen experimental para la fabricación de las heteroestructuras.	84
Figura 29. Comparación de las características J-V de las heteroestructuras del grupo 1 en condiciones de oscuridad crecidas a partir de películas de cobre y de laminillas de cobre.	85

Figura 30. Comparación de las características J-V de las heteroestructuras del grupo 2 en condiciones de oscuridad crecidas a partir de películas de cobre y de laminillas de cobre. _____	87
Figura 31. Comparación de las características J-V de las heteroestructuras del grupo 3 en condiciones de oscuridad crecidas a partir de películas de cobre. _____	88
Figura 32. Características J-V obtenidas de las heteroestructuras basadas en Cu ₂ O crecido a partir de películas de cobre. _____	89
Figura 33. Esquema representativo de la no-uniformidad que introduce la película de Cu ₂ O:Na. _____	92
Figura 34. Características J-V obtenidas de las heteroestructuras basadas en Cu ₂ O crecido a partir de laminillas de cobre. _____	93
Figura 35. Esquema representativo del diagrama de bandas para la heteroestructura np. _____	95
Figura 36. Diagrama de bandas para una heterounión Cu ₂ O/ZnO considerando que ambos materiales presentan su nivel de Fermi en la mitad del ancho de banda. _____	96
Figura 37. Esquemas de los diagramas de banda de las heteroestructuras a) Cu ₂ O/ZnO, b) Cu ₂ O/ZnO: Al, c) Cu ₂ O/Ga ₂ O ₃ /ZnO y d) Cu ₂ O/ Ga ₂ O ₃ /ZnO: Al. _____	97
Figura 38. a) Gráfica $(\alpha hv)^2$ vs energía para ambos tipos de Cu ₂ O. Coeficiente de absorción para las películas de b) Cu ₂ O obtenido a partir de pCu y c) Cu ₂ O obtenido a partir de lCu. _____	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Heteroestructuras basadas en Cu_2O reportadas por Minami. _____	12
Tabla 2. Propiedades fundamentales del Cu_2O y ZnO . _____	15
Tabla 3. Algunas de las técnicas de obtención y aplicaciones del Cu_2O y ZnO . _____	15
Tabla 4. Datos relevantes durante el proceso de oxidación usado en este trabajo. _____	28
Tabla 5. Precursores utilizados para el dopaje de las películas de Cu_2O , así como el porcentaje de Na en estos y la pérdida de peso por hora a una temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$. _____	46
Tabla 6. Especificaciones de los equipos utilizados para la fabricación de la estructura. _____	49
Tabla 7. Resumen de las condiciones de depósito u obtención de la heteroestructura propuesta. _____	51
Tabla 8. Resumen de las cuatro gráficas utilizadas para determinar los parámetros de la unión np. _____	61
Tabla 9. Especificaciones de los equipos utilizados para la caracterización de la estructura y sus capas individuales. _____	62
Tabla 10. Frecuencias de vibración Raman para las películas Cu_2O sin dopar y $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$. _____	72
Tabla 11. Mediciones Hall-van der Pauw de las películas de Cu_2O . _____	74
Tabla 12. Valores calculados del tamaño de cristalito y el estrés de la red para el plano Cu_2O (111). _____	76
Tabla 13. Mediciones eléctricas por el método de Hall-van der Pauw de las películas de ZnO . _____	83
Tabla 14. Parámetros calculados de las curvas J-V en condiciones de oscuridad para las heteroestructuras crecidas sobre pCu (Nota: $A= 0.0314\text{ cm}^2$). _____	90
Tabla 15. Parámetros calculados de las curvas J-V en condiciones de oscuridad para las heteroestructuras crecidas sobre lCu (Nota: $A= 0.0314\text{ cm}^2$). _____	94
Tabla 16. Parámetros calculados desde los datos de transmitancia UV-vis. _____	98

Capítulo 1: Introducción

La Organización de Naciones Unidas (ONU) es un organismo internacional que fomenta el desarrollo y seguridad entre las naciones. Esta organización ha consolidado una serie de objetivos para el desarrollo sostenible que integran los desafíos globales a los que nos enfrentamos cada día, como la pobreza, la desigualdad, el clima, la degradación ambiental, la prosperidad, la paz y la justicia [1]. Entre estos objetivos se encuentra uno dirigido a la “Energía asequible y no contaminante”, ya que el acceso global a ésta es esencial para el alcance de otros objetivos de desarrollo sostenible. Es importante proponer y apoyar iniciativas académicas, de investigación, económicas y laborales que permitan un acceso más amplio a los servicios de energía modernos. Así también, como promover el uso extensivo de fuentes de energía renovables, con la finalidad de mitigar las problemáticas ambientales ocasionadas por el consumo descomunal de fuentes energéticas provenientes de combustibles fósiles.

Una de las fuentes de energía renovable que ha presentado notable interés en las últimas décadas es la energía solar y su aprovechamiento, ya sea por calor utilizando colectores térmicos o bien, por electricidad usando paneles fotovoltaicos. En la actualidad, el desarrollo e investigación de tecnologías fotovoltaicas es amplio y constante. El principal pionero en esta tecnología es el silicio, debido a que las celdas solares convencionales de este material exhiben una alta eficiencia de conversión. El silicio es un material abundante, pero los elevados costos de obtención y fabricación de módulos fotovoltaicos hacen necesario volcar la mirada hacia el desarrollo de nuevos materiales y/o estructuras que sean competitivas con la tecnología del silicio. Una primera alternativa es la reducción en coste del material empleado para la fabricación de las celdas solares. En este punto se propone la tecnología de películas delgadas para celdas, entre sus principales exponentes

tenemos las CIGS (Cobre, indio, galio y selenio) y las celdas policristalinas de multi-unión. Para darle un enfoque competitivo y amigable con el medio ambiente a este tipo de tecnología es necesario evitar el uso de materiales contaminantes como el arsénico, cadmio, entre otros o materiales costosos como el indio, germanio, etc.

Bajo esta perspectiva se escoge el óxido de cobre Cu_2O como capa activa para heterouniones basadas en $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Este tipo de heterouniones se han convertido en una atractiva alternativa para aplicaciones fotovoltaicas. Esta pareja de óxidos semiconductores tiene como ventajas que los materiales bases son abundantes, no tóxicos y los procesos de obtención son relativamente sencillos. Cabe resaltar que el Cu_2O presenta un alto coeficiente de absorción en la región del espectro visible y el ZnO es uno de los semiconductores que presenta alta transmitancia en el espectro visible y es ampliamente aprovechado en el área de la investigación. Se escoge esta pareja de óxidos semiconductores como potenciales para aplicación fotovoltaica, pero para esto es necesario un estudio sobre los factores que limitan su eficiencia de conversión como dispositivo fotovoltaico.

1.1. Celdas solares de heterounión basadas en Cu_2O y ZnO .

Los óxidos semiconductores son materiales con gran potencial para su aplicación tecnológica ya que están disponibles en abundancia, no son tóxicos, son químicamente estables, además de un amplio rango de propiedades funcionales dependiendo de su estructura cristalina [2]. El óxido cuproso Cu_2O , y el óxido de zinc ZnO son óxidos metálicos a los que se les ha investigado por largo tiempo para aplicaciones fotovoltaicas, entre otras aplicaciones atractivas. El Cu_2O con un ancho de banda E_g , aproximado de 2.0 eV y una eficiencia de conversión teórica del 20 % es un material prometedor para su uso como capa activa en celdas solares. En la misma línea, el ZnO es uno de óxidos más importantes de la familia II-VI, con un

amplio E_g de 3.3 eV, es usado como óxido conductor transparente [3]. A esta pareja de óxidos semiconductores se les ha seleccionado para la fabricación y caracterización de heteroestructuras para su posible uso como dispositivos fotovoltaicos debido a:

- Las propiedades ópticas y eléctricas de ambos materiales son favorables para su aplicación a dispositivos fotovoltaicos.
- La relativa facilidad de obtención y crecimiento de estos materiales.
- El desacople de red entre el Cu_2O y ZnO es relativamente pequeño con un 7.1% para la interfaz Cu_2O (111) / ZnO (001).

El interés en el semiconductor Cu_2O se remonta a 1951, cuando W. H. Brattain [4] realiza un estudio de las características del Cu_2O como rectificador. Luego, alrededor de los años de 1980, se reportan las primeras heterouniones basadas en Cu_2O . A principios de ese año, J. Herion et al. [5] obtuvieron una eficiencia de conversión del 0.14% en una heterounión de $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$, el efecto fotovoltaico observado fue atribuido a la barrera Schottky entre una película de cobre formada por la reducción de la superficie Cu_2O durante el depósito de ZnO por sputtering. J. Herion et al. concluyeron que una reacción química en la interfaz de unión fue la responsable de la respuesta fotovoltaica. Ese mismo año, Papadimitriou et al. [2,6] propusieron otros óxidos (In_2O_3 , SnO_2 , CdO y una mezcla de CdO y SnO_2) con el fin de evitar la reacción química en la interface sugerida por J. Herion. La mayoría de las celdas mostraron respuesta fotovoltaica pero la mejor estructura analizada fue la unión $\text{CdO}/\text{Cu}_2\text{O}$, con $V_{oc}=0.4$ V y $J_{sc}=2.0$ mA/cm². En esta heterounión no se observaron efectos de alguna reducción a cobre metálico en la interfaz. Concluyeron que una atmosfera de oxígeno y argón podría mejorar la estequiometría de los óxidos y así prevenir la reducción del Cu_2O .

Años después en el 2006, Mittiga et al. [7] reportaron una eficiencia de conversión del 2 % para la estructura $\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$, con $V_{oc}=0.59$ V y $J_{sc}=6.78$

mA/cm². Los valores de J_0 y R_{sh} mejoraron notablemente al introducir una película de 50 nm de ZnO entre la interfaz ITO/Cu₂O. Esto es debido a un alto potencial interconstruido ya que el valor de la afinidad electrónica χ del ZnO es menor que la del ITO ($\chi = 4.7$ eV), además, de un recubrimiento antireflectivo de MgF₂ que reduce las pérdidas ópticas.

Tabla 1. Heteroestructuras basadas en Cu₂O reportadas por Minami.

Estructura	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	Ref
AZO/Zn _{0.91} Mg _{0.09} O/Cu ₂ O	0.8	-	-	4.3	-
AZO/ZnO/Cu ₂ O	0.69	10.1	0.55	3.83	[8]
AZO/Ga ₂ O ₃ /Cu ₂ O	0.8	9.99	0.67	5.38	[9]
MgF ₂ /AZO/(Ga _{0.975} Al _{0.025}) ₂ O ₃ /Cu ₂ O:Na	0.84	10.95	0.66	6.1	[10]
MgF ₂ /AZO/Zn _{0.38} Ge _{0.62} O/Cu ₂ O:Na	1.16	11	-	8.1	[11]

Se ha demostrado que las propiedades fotovoltaicas de las estructuras basadas en Cu₂O dependen de las características superficiales y en bulto del semiconductor Cu₂O y además de la diferencia entre las afinidades electrónicas de los materiales que conforman la unión principal, más adelante, se abundará un poco más sobre la χ como factor limitante en las heterouniones. Considerando esta situación, en el 2013, Minami et al. [9] obtuvieron una eficiencia de conversión del 5.38% al usar una película de 75 nm de Ga₂O₃ como semiconductor tipo n en la heteroestructura con Cu₂O. Se seleccionó al Ga₂O₃ porque presenta una χ cercana a la del Cu₂O. En la búsqueda de materiales tipo n que permitan reducir la diferencia entre las afinidades, en el 2016, Minami et al. [11] proponen el uso de una película de 50 nm de un óxido multicomponente Zn_{1-x}Ge_xO y obtuvieron la máxima eficiencia de conversión reportada, hasta el momento, en las heterouniones basadas en Cu₂O. En la **Tabla 1** se muestran las propiedades fotovoltaicas de algunas de las estructuras

reportadas por Minami et al., quienes han realizado un trabajo relevante sobre las heteroestructuras basadas en Cu_2O para aplicaciones fotovoltaicas.

1.2. Cu_2O : propiedades generales.

El óxido de cobre (I) u óxido cuproso Cu_2O es un semiconductor tipo p, atractivo para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos debido a la abundancia del material de partida, y su facilidad de obtención [12]. El Cu_2O cristaliza en una estructura cúbica, con los iones de oxígenos localizados en una subred bcc, mientras que los iones de cobre están localizados en una subred fcc, como se muestra en la **Figura 1 a)**. Este óxido semiconductor tiene un E_g entre 1.7 - 2.0 eV el cual puede variar dependiendo de las condiciones de crecimiento del material.

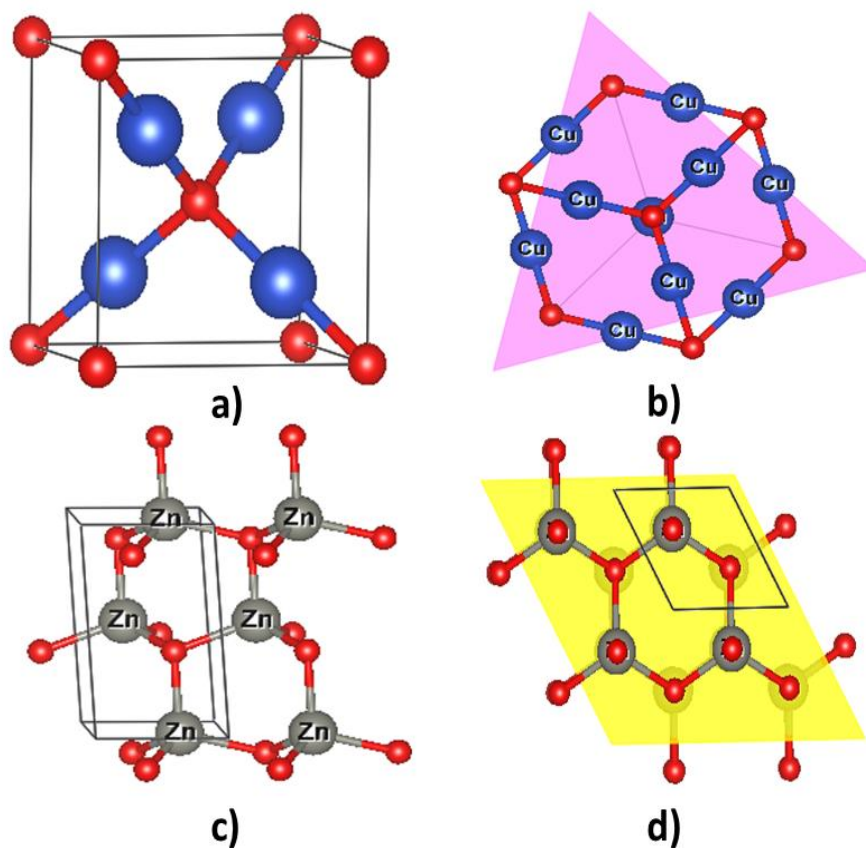


Figura 1. a) Esquema simple de la estructura cristalina cúbica del Cu_2O , b) vista perpendicular del plano Cu_2O (111), c) esquema simple de la estructura cristalina wurtzita del ZnO y d) vista perpendicular del plano ZnO (001).

En cuanto a sus propiedades eléctricas, el Cu_2O tiene como portadores mayoritarios a los huecos que presentan una alta movilidad en el material en bulto, aunque exhibe una alta resistividad eléctrica y dificultades para impurificar este tipo de óxido con la finalidad de controlar dichas propiedades. En la **Tabla 2**, se muestran las principales propiedades del Cu_2O , en la misma tabla se incluyen algunas de las propiedades características del ZnO . En la **Tabla 3**, se muestran algunas de las técnicas de obtención del Cu_2O y algunas de sus posibles aplicaciones.

Tabla 2. Propiedades fundamentales del Cu₂O y ZnO.

Propiedades	Cu₂O	ZnO
Estructura cristalina	Cuprita (Cúbica)	Wurtzita (hexagonal)
Constante de red (Å)	$a=4.269$	$A=3.24$ y $c=5.20$
E_g (eV)	2.0 (directo)	3.3 (directo)
χ (eV)	3.2	4.3
Nivel de Fermi para el nivel aceptor (eV)	~0.28	-
Nivel de Fermi para el nivel donador (eV)	~1.03	0.85
μ_H (cm²/V sec)	100 (huecos)	70 (película), 150-170 (bulto)

Tabla 3. Algunas de las técnicas de obtención y aplicaciones del Cu₂O y ZnO.

	Cu₂O	ZnO
Técnicas de crecimiento	Deposito por láser pulsado (PLD), sputtering [13], métodos de oxidación[14,15], electrodeposición[16], deposito químico[17], spray pirolisis[18], entre otros.	MOCVD[19], MBE[20], PLD[21], spray pyrolysis [22], sputtering[23], entre otros.
Aplicaciones	Catalíticas, fotovoltaicas y sensores [24].	Optoelectrónicas, catalíticas, sensor de gas, entre otros[25].

1.3. ZnO: propiedades generales

El óxido de zinc ZnO, es un semiconductor de la familia II-VI cuya fase más estable, en condiciones normales, es la wurtzita con una estructura cristalina

hexagonal (ver **Figura 1 c**), en la **Tabla 2** se muestran sus principales propiedades y en la **Tabla 3** algunas técnicas de obtención del material, así como algunas de sus aplicaciones. El ZnO presenta naturalmente una conductividad tipo n, la cual es atribuida a donadores intrínsecos producidos por defectos puntuales como vacancias de oxígeno V_o , o zinc intersticial, los cuales introducen niveles donadores profundos en la red del ZnO [26]. En cuanto a sus propiedades eléctricas, el ZnO ofrece una amplia literatura sobre el control de la resistividad eléctrica como un semiconductor tipo n así como una gran disponibilidad y conocimiento de los métodos de obtención de este material [25].

1.4. Heterounión Cu_2O/ZnO : factores limitantes y posibles soluciones

Una heterounión se forma al poner en contacto dos materiales semiconductores diferentes, en consecuencia, en el plano de unión entre ambos materiales se manifestarán efectos importantes por las diferencias de los parámetros de red, anchos de banda, afinidades electrónicas y otros. En la **Fig. 2** se presenta un esquema simple del diagrama de bandas en una sola dirección, (antes de entrar en contacto) de los principales materiales que conformaran la heteroestructura, este esquema ha sido adaptado de [27,28].

Estas diferencias en las características de los materiales introducen peculiaridades en las propiedades eléctricas de la heterounión. En este trabajo, estudiaremos dos de los factores limitantes que influyen en las propiedades eléctricas de la heterounión Cu_2O/ZnO y plantaremos formas factibles de minimizar sus posibles efectos sobre las propiedades eléctricas de las mismas.

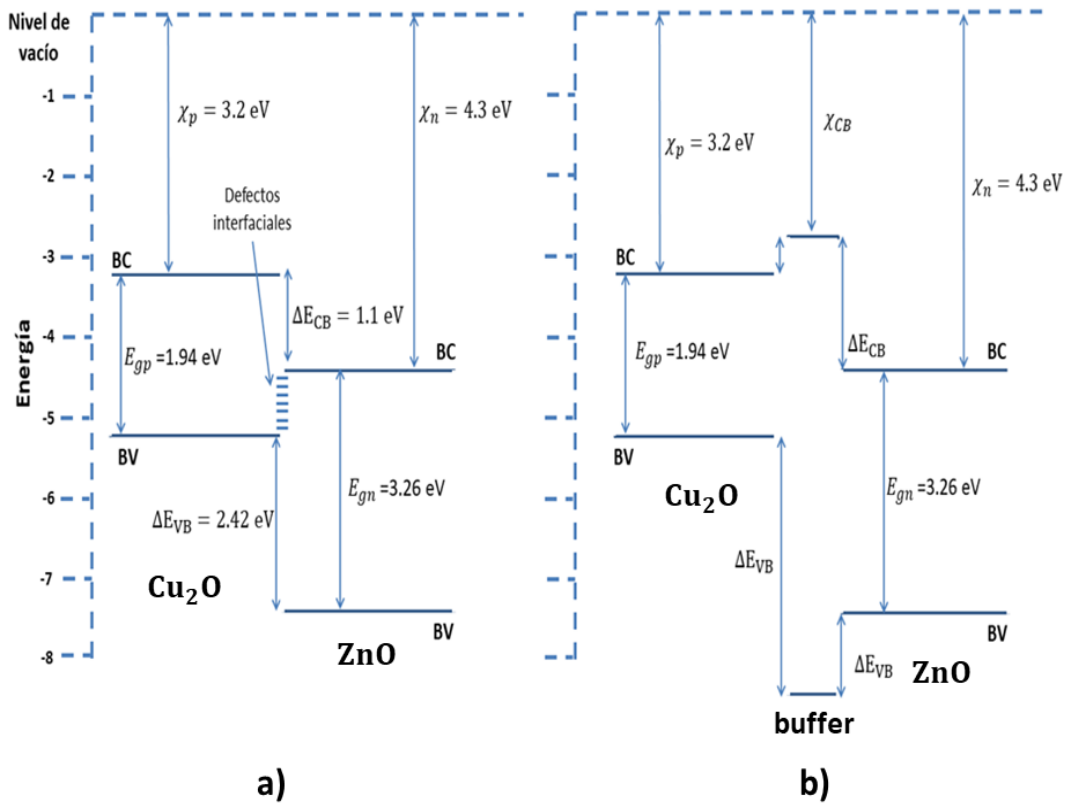


Figura 2. Diagrama de bandas de energía para las heteroestructuras a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ y b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CB}/\text{ZnO}$ antes de entrar en contacto eléctrico.

1.4.1 Factor limitante 1: desacople de red

Uno de los parámetros más importantes al abordar el tema de las heterouniones es el desacople de red entre los materiales. En general, la diferencia entre las estructuras cristalinas de los materiales introduce una alta densidad de defectos interfaciales en la heterounión, que actúan como centros de generación-recombinación (G-R) o como centros de atrapamiento de portadores. Esta recombinación disminuye la recolección de los portadores fotogenerados producidos al exponer la heteroestructura a la radiación solar incidente. Por lo tanto, buscar alternativas que minimicen el desacople de red conllevará a una mejora en la respuesta eléctrica deseada de la heteroestructura.

Otra propiedad que se presenta durante la fabricación de heterouniones es la diferencia entre las afinidades electrónicas de los materiales. Esta diferencia se manifiesta por la formación de una discontinuidad o pico, entre los niveles de las bandas de energía, esta situación no es favorable para aplicaciones fotovoltaicas porque el pico puede actuar como una barrera de potencial al paso de electrones de la región p a la región n , haciendo difícil que la región p contribuya a la fotocorriente de la heteroestructura. Por eso muchos trabajos en la literatura se enfocan en la búsqueda de materiales que posean afinidades electrónicas cercanas para fabricar heteroestructuras [9,11,29]

Existen formas de contrarrestar el desacople de red entre el Cu_2O y el ZnO . La forma deseable de utilizar al óxido de cobre es fabricar homouniones de Cu_2O , pero en el capítulo 2 se comentará sobre la dificultad de producir conductividad tipo n en el Cu_2O . Entonces la elección de una capa tipo n para la fabricación de heterouniones $\text{Cu}_2\text{O}/\text{tipo-}n$ introduce ciertas limitantes a la estructura. Para el caso de heterouniones se puede reducir el desacople al crecer ambos materiales en direcciones cristalográficas que minimicen la diferencia entre las redes cristalinas, así tenemos que el plano Cu_2O (111) y el ZnO (001) presentan el mínimo desacople posible de alrededor 7.1 %[30]. Otra opción es utilizar una capa buffer que permita compensar la transición entre ambos materiales. Además, la capa buffer puede seleccionarse para reducir los defectos interfaciales. En este trabajo se escogió la introducción de una capa buffer en la interfaz $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, a continuación, se abordarán más detalles sobre esto.

1.4.2 Solución propuesta para compensar el desacople de red: capa buffer

La introducción de una capa buffer (CB) es recomendable cuando se fabrican heterouniones ya que permite acoplar las redes entre diferentes estructuras cristalinas y en consecuencia, minimizar la densidad de estados interfaciales que se produce en el plano de contacto entre ambos materiales. La CB debe satisfacer algunas condiciones:

- a) **Espesor:** Desde el punto de vista del transporte eléctrico, la CB deber ser de mínimo espesor, de unos cuantos nanómetros, para que permita la corriente de tunelamiento, que es uno de los mecanismos de transporte presentes en las heteroestructuras. Además, el uso de la capa buffer favorece la disminución de la recombinación interfacial [31]. Es necesario que la CB no tenga espesores comparables a los de las capas adyacentes, debido a que podría contribuir a la resistencia eléctrica en serie de la heteroestructura ya que, generalmente, las capas buffers usadas en este tipo de estructuras exhiben alta resistividad [32]. Adicionalmente, una aproximación teórica para la recombinación interfacial en este tipo de estructuras reporta que un aumento en el espesor de la capa buffer incrementa el factor de idealidad de la estructura [33]; el factor de idealidad ofrece información acerca de los mecanismos de recombinación presentes en la estructura.
- b) **Parámetro de red:** La selección del parámetro de red de la CB debería escogerse para facilitar el acoplamiento entre los dos óxidos semiconductores, es decir, permitir una transición menos abrupta entre ambas estructuras cristalinas que forman la interfaz.
- c) **Ancho de banda de energía prohibida:** La CB formará parte de la capa ventana de la heteroestructura, por lo tanto, se requiere que su E_g sea amplio permitiendo el paso de la mayor parte de radiación solar hacia la capa activa.

El uso de una CB es una de las formas de optimizar las características eléctricas de la heterounión $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. En la **Fig. 2 a)** se muestra un bosquejo simple del diagrama de bandas de energía para la estructura propuesta utilizando una capa buffer.

1.4.3 Factor limitante 2: resistividad eléctrica del Cu_2O

El Cu_2O intrínseco es un óxido semiconductor que presenta una alta movilidad de huecos acompañado de una elevada resistividad eléctrica debido a su enlace iónico característico. Este es un factor que limita la eficiencia de conversión cuando el Cu_2O es utilizado como capa activa en una heteroestructura para celda solar. Por ello se hace necesario considerar formas de controlar la resistividad eléctrica del material manteniendo, de preferencia, una buena movilidad de huecos. La impurificación de las películas de Cu_2O se ha estudiado como alternativa para mejorar la conductividad eléctrica del material.

1.4.4 Solución propuesta para la capa de Cu_2O

Varios autores han investigado la impurificación de las películas de Cu_2O con elementos dopantes como el nitrógeno (N) [34], cloro (Cl) [35], manganeso (Mn) [36], níquel (Ni) [37], magnesio (Mg) [38], silicio (Si) [39], germanio (Ge) [40] o sodio (Na), entre otros, con diferentes resultados, en algunos casos se logró aumentar la concentración de huecos y, por consiguiente, reducir la resistividad eléctrica del material. En este trabajo se escogió al sodio como elemento dopante para las películas de Cu_2O debido a la similitud de los radios iónicos Cu^+ y Na^+ , y también por los resultados reportados recientemente [39]. En una primera aproximación para explicar el efecto del ion Na^+ es que puede sustituir un sitio de cobre o bien, ocupar un sitio intersticial en la red del Cu_2O . Esta simplificación se hace porque la literatura reporta una disminución considerable de la resistividad eléctrica cuando el Na se

incorpora en la red del Cu_2O [39,41]. Algunos de los compuestos de Na reportados en la literatura para el dopaje del Cu_2O son Na_2CO_3 [39], NaCl [39], NaOH [42], NaI [10] y NaF [43]. Sin embargo, debe señalarse que el papel que desempeña el Na en el control de la resistividad del Cu_2O está estrechamente ligado a la concentración de vacancias de cobre que determina la conductividad tipo p y la resistividad eléctrica de este óxido semiconductor.

Los detalles de los procesos tecnológicos utilizados para la obtención de los materiales y fabricación de la heteroestructura se encuentran en el capítulo 3 correspondiente a la parte experimental del trabajo.

1.5. Propuesta de trabajo

La hipótesis para el desarrollo de este trabajo es la posibilidad de realizar heterouniones basadas en Cu_2O con características eléctricas adecuadas para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Se identifican dos importantes factores limitantes de los parámetros fotovoltaicos de la heteroestructura $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, a saber, el desacople de red en la unión de ambos materiales que introduce una alta densidad de defectos electrónicos interfaciales, se propone entonces introducir un tercer material (capa buffer) con un espesor mínimo que permita optimizar el acople entre las dos estructuras cristalinas o bien reducir estados interfaciales en la región de unión. El segundo factor limitante es la alta resistividad del Cu_2O que produce alta resistencia en serie dentro de las estructuras, se propone el control de esta resistividad para mejorar la resistencia en serie de las heterouniones.

Para ambas soluciones propuestas se analizará la influencia de la capa buffer en los mecanismos de transporte de la heterounión y el mecanismo que controla la resistividad del Cu_2O por la presencia del Na, respectivamente.

1.6. Estructura propuesta para las heterouniones de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$

La estructura para la heterounión $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ que se propone estudiar en este trabajo se muestra en la **Figura 3**.

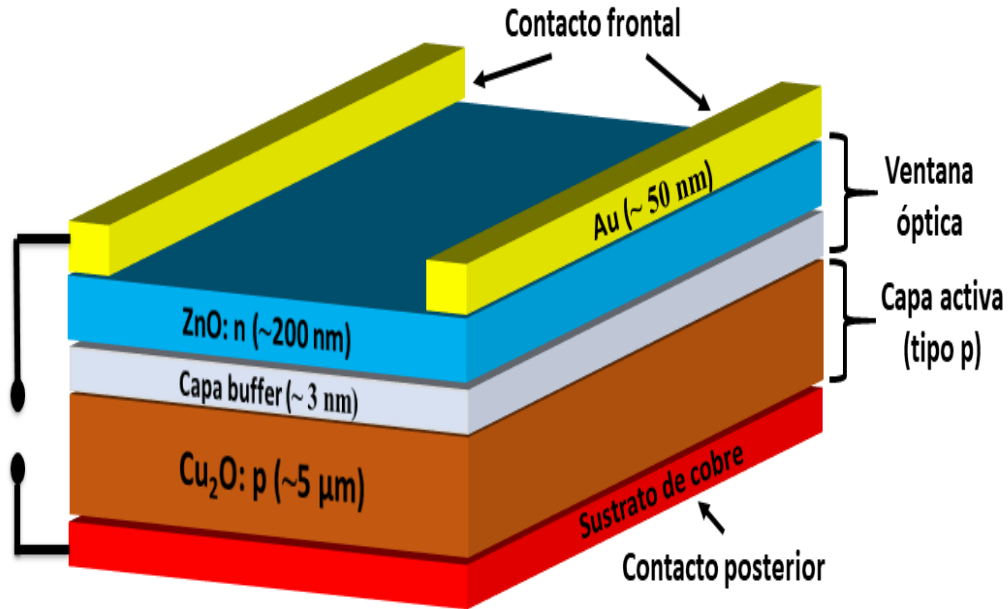


Figura 3. Esquema básico de la estructura propuesta.

Este tipo de estructuras se fabrican de forma estratificada, un material se deposita o crece encima del otro y generalmente están constituidas por: la capa absorbente o capa activa, la ventana óptica y dos contactos eléctricos. Se utilizarán dos sustratos de partida: laminillas de cobre y películas de cobre. Sobre los cuales se crecerán el óxido de cobre que constituye la capa activa de la estructura. Seguido a esto se depositará una capa buffer como los indica la figura. Y finalmente, se depositará la ventana óptica constituida de las películas de ZnO y AZO.

1.7. Objetivos

Para el desarrollo de la propuesta de trabajo se plantean los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL

Obtener heterouniones de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ de película delgada y caracterizar sus propiedades para aplicaciones fotovoltaicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener y caracterizar estructural, óptica y eléctricamente las películas de ZnO y ZnO: Al.
2. Obtener y caracterizar estructural, óptica y eléctricamente las películas de Cu_2O y Cu_2O dopado.
3. Fabricar y caracterizar heterouniones $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$: Al.
4. Fabricar y caracterizar heterouniones Cu_2O dopado/buffer/ZnO: Al.

Capítulo 2: Desarrollo de las heterouniones de Cu₂O/ZnO

Para el desarrollo de heterouniones basadas en Cu₂O y en especial, la heterounión Cu₂O/ZnO es necesario entender como las técnicas de obtención de estos materiales influyen en sus propiedades estructurales y eléctricas. Así mismo, se requiere conocer las características que deben tener estos materiales para observar una posible respuesta fotovoltaica cuando son utilizados para formar la heterounión.

2.1. Producción de películas de Cu₂O por oxidación térmica

2.1.1 Mecanismo de oxidación de cobre

La producción de películas de Cu₂O se hará por oxidación térmica de laminillas de cobre policristalino en una cámara de cuarzo con una concentración baja de oxígeno (O₂), con la finalidad de obtener películas con propiedades fisicoquímicas uniformes, especialmente con propiedades eléctricas semejantes y reproducibles. Los trabajos reportados en la literatura sobre las propiedades de las películas producidas por oxidación térmica no se enfocan necesariamente a la producción de películas de óxido de cobre para aplicaciones en electrónica.

Basándonos en la extensa literatura existente sobre el proceso de oxidación de cobre, el proceso se puede dividir en dos etapas que distinguiremos como: etapa inicial de oxidación y etapa de formación de la película de Cu₂O.

Etapa inicial: Formación de una capa nanométrica de Cu₂O.

La observación de la etapa inicial de formación de una película de óxido sobre una superficie de cobre puro en ambientes poco controlados es difícil, por ejemplo, la preparación de una superficie limpia de cobre en el entorno de laboratorio es muy

complicada por la alta concentración de O_2 en la atmósfera y por la gran afinidad química entre el cobre y el oxígeno. Por esta razón se puede considerar que al realizar el proceso de formación de la película de Cu_2O ya existe una película nanométrica de óxido de cobre cuyo espesor aumenta si la muestra de cobre se expone a la atmósfera ambiente del laboratorio por tiempos prolongados.

Un aspecto relevante de la oxidación de cobre es definir la fase del óxido que se produce durante esta etapa debido a que existen dos fases estables que se pueden producir a presión atmosférica a saber: CuO y Cu_2O . Diferentes autores han mostrado que la fase preponderante de óxido que se produce en condiciones de baja concentración de O_2 a temperaturas de oxidación superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ es la de Cu_2O [44–46]. Con base en esta información cabe considerar que el proceso de formación de las películas de óxido de cobre por la oxidación de laminillas de cobre se realiza desde sus etapas iniciales a través de una película de Cu_2O previamente existente sobre la superficie del cobre, a la que denominaremos *óxido inicial*.

Formación de las películas de Cu_2O por oxidación a baja concentración de oxígeno.

Las propiedades fisicoquímicas del óxido de cobre de pocas decenas de micrómetros producido por oxidación térmica de cobre se pueden controlar seleccionando adecuadamente los parámetros del proceso, especialmente la concentración de oxígeno y la temperatura. El espesor, la estequiometría y las propiedades generales del óxido semiconductor que tiene lugar en el proceso de oxidación dependerán de la temperatura (T) y la presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) durante el proceso, como se observa en el diagrama de fase del sistema cobre-oxígeno de la **Figura 4**.

El diagrama de la **Fig. 4** predice la formación de Cu_2O y CuO para procesos de oxidación en diferentes condiciones de equilibrio. En el mismo diagrama se

indican dos posibles condiciones de oxidación, una para la p_{O_2} en el aire y otra en una atmósfera con una presión de O_2 de 0.005 Torr, ambos a 700 °C. Las líneas azules a trazos indican las condiciones que los autores señalados utilizaron para producir Cu_2O estequiométrico. En este trabajo el proceso de oxidación se llevará a cabo a presión atmosférica bajo un flujo constante de nitrógeno que contiene 5 ppm de oxígeno (presión equivalente 0.005 Torr) para tener mejor control sobre las propiedades fisicoquímicas de las películas.

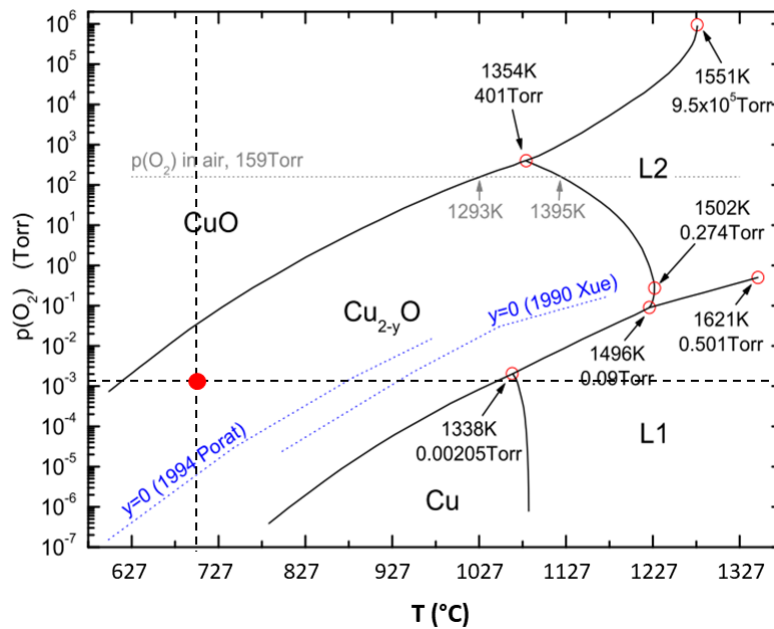


Figura 4. Diagrama de fase en equilibrio para el sistema Cu-O [42].

El proceso de oxidación térmica que se desarrollará en este trabajo no corresponde a un proceso en equilibrio, de tal forma que la oxidación del cobre estará controlada por la cinética de oxidación en donde los mecanismos de superficie y de difusión determinarán la velocidad del proceso.

A continuación, detallamos un posible mecanismo de crecimiento de las películas de Cu_2O bajo las condiciones de T y p_{O_2} en las que se lleva a cabo nuestro proceso.

El mecanismo de crecimiento del Cu_2O a partir de una película de cobre policristalino a una temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ y con bajo contenido de oxígeno, se divide en las siguientes etapas: **1.** Razón de impacto del oxígeno, **2.** Quimisorción del oxígeno, **3.** Difusión superficial de oxígeno, **4.** Difusión desde el cobre a través del Cu_2O por diferentes trayectorias, **5.** Formación y crecimiento de las islas de Cu_2O . Estas etapas se muestran en la **Figura 5**.

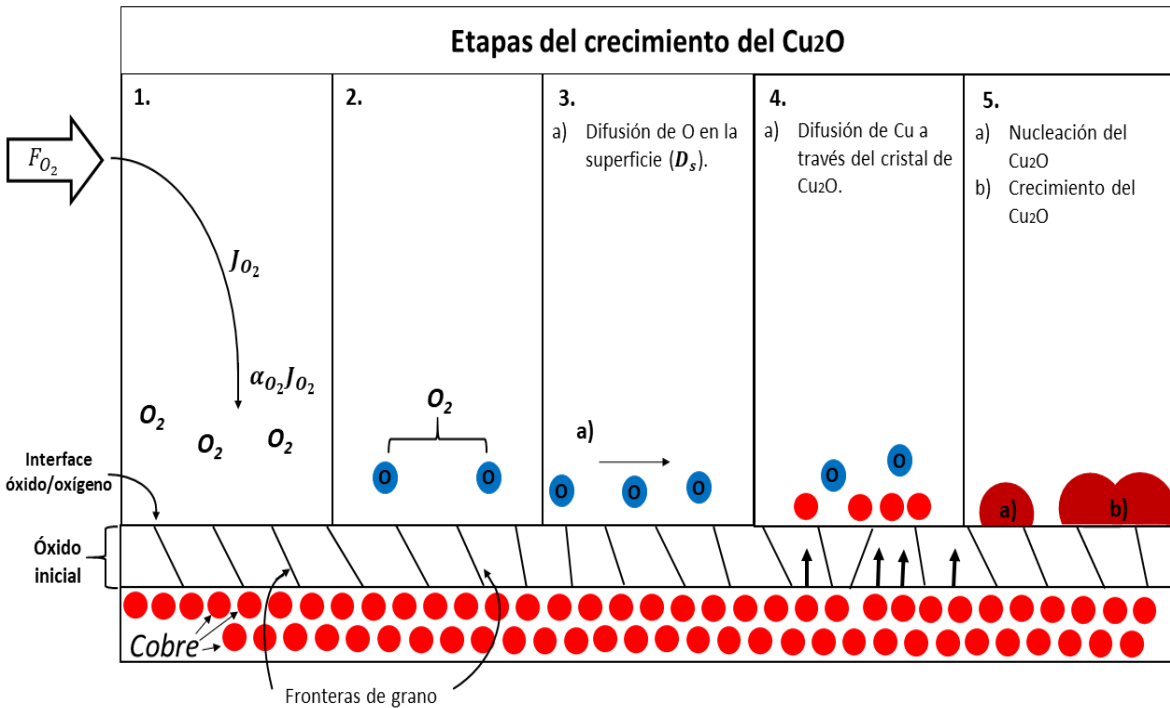


Figura 5. Esquema del mecanismo de crecimiento del Cu_2O propuesto en este trabajo.

1. Razón de impacto del oxígeno: En esta primera etapa, las moléculas de O_2 se difunden en fase vapor hacia la superficie de la capa inicial de Cu_2O . El número de moléculas del gas colisionando o que inciden sobre la superficie de Cu_2O por unidad de área (cm^2) por unidad de tiempo (s) es la *razón de llegada del oxígeno a una superficie*, J_{O_2} . Esta razón de llegada de átomos/moléculas desde un gas se puede calcular conociendo la presión parcial del gas, en este caso la del oxígeno, usando la relación Knudsen [47,48],

$$J_{gas} = p/\sqrt{2\pi mk_b T} \quad (1)$$

Donde p es la presión parcial del gas (en unidades de Pascales, Pa). Usando el valor de la p_{O_2} de nuestro proceso, calculamos J_{O_2} (Ver **Tabla 4**). Además de conocer el flujo de moléculas de O_2 incidiendo en la superficie, es necesario calcular la probabilidad de adherencia de las moléculas de O_2 a la superficie del Cu_2O . El *coeficiente de adherencia superficial del O_2 a la superficie del Cu_2O* , α_{O_2} (adimensional), presenta una dependencia con la orientación cristalográfica del Cu_2O [49]. Así se tiene que $\alpha_{O_2} \sim 0.2$ para la superficie de $Cu_2O(110)$ y $\alpha_{O_2} \sim 0.001$ para las superficies $Cu_2O(111)$ [49]. En nuestro caso se tomará este último valor de α_{O_2} . Así, para conocer el número de moléculas de O_2 que logran adherirse a la superficie de Cu_2O durante la llegada de dichas moléculas, se calcula el producto de $\alpha_{O_2} J_{O_2} = 10^7$ moléculas/m²s.

Tabla 4. Datos relevantes durante el proceso de oxidación usado en este trabajo.

Parámetro	Abreviatura	Valor
Temperatura del proceso de oxidación (°C)	T_{ox}	700
Tiempo de oxidación (min)	t_{ox}	60
Presión parcial de oxígeno (Torr)	p_{O_2}	0.005
Flujo de oxígeno (sccm)	F_{O_2}	0.005 (equivale a 2.2×10^{-7} mol O_2 /min)
Razón de impacto del oxígeno en la superficie (moléculas/m ² s)	J_{O_2}	1×10^{10}
Coeficiente de adherencia del oxígeno	α_{O_2}	0.001 para $Cu_2O(111)$ [49]
Razón de moléculas de oxígeno adheridas en la superficie (moléculas/m ² s)	$\alpha_{O_2} J_{O_2}$	10^7

Coeficiente de difusión del Cu en Cu ₂ O (cm ² s ⁻¹)	D_{Cu}	1.9×10^{-10}
---	----------	-----------------------

2. Quimisorción del oxígeno: En esta segunda etapa, las moléculas de O₂ que se adhieren a la superficie del Cu₂O deben disociarse para dar lugar a la formación de enlaces químicos del tipo sustrato-molécula. El óxido inicial servirá como medio de difusión de los iones de Cu provenientes del sustrato hacia la interfaz óxido/oxígeno, donde tendrá lugar la formación progresiva del Cu₂O.

El oxígeno es fuertemente reactivo con varios metales, por lo tanto, al llegar a la superficie metálica se adsorberá químicamente. Este proceso se conoce como *quimisorción disociativa directa*, característica de los gases diatómicos. Es denominada directa porque ocurre en la etapa inicial de la colisión del gas con la superficie metálica y no es necesario un precursor que facilite la disociación de la molécula del gas [47].

3. Difusión superficial del oxígeno: Una vez lograda la disociación de las moléculas de O₂, estas se difunden a través del óxido inicial y sobre la superficie del óxido. Esta primera aportación se considera despreciable a bajo contenido de oxígeno ya que la difusión de los átomos de cobre hacia la interfaz óxido inicial/oxígeno es más rápida comparada con la difusión de oxígeno hacia el sustrato de cobre [50]. Para la segunda situación se introduce el término de *coeficiente de difusión superficial del oxígeno* D_s que está dado por la expresión,

$$D_s = (1/4)a_j\nu_D e^{-\frac{\Delta E_s}{k_b T}} \quad (2)$$

en donde a_j , es la distancia por salto de las moléculas de O₂ a la superficie del Cu; ν_D , frecuencia de vibración superficial y ΔE_s , es la energía de activación para la

difusión superficial de moléculas de O₂. Podemos observar, que a altas temperaturas la distancia de difusión del O₂ sobre la superficie del cobre es grande. Permitiendo a los átomos de oxígeno migrar a largas distancias y así formar núcleos de óxido [51].

4. Difusión del Cu hacia el Cu₂O a través de diferentes mecanismos de difusión:

Para que tenga lugar la formación de las islas de Cu₂O, además de la difusión superficial del oxígeno, es necesario que los átomos de Cu migren desde el sustrato a la superficie óxido inicial/oxígeno para la formación progresiva de la película Cu₂O.

Existen diferentes mecanismos de difusión que dan lugar a la formación de películas delgadas a través de sitios de red, fronteras de grano, dislocaciones, sitios superficiales, entre otros. En nuestro caso consideraremos dos mecanismos de difusión:

- a) Difusión de Cu a través del Cu₂O, también conocido como auto difusión del Cu en Cu₂O.
- b) Difusión de Cu a través de las fronteras de grano.

Para el caso a), el coeficiente de difusión del Cu en Cu₂O, D_{Cu} , dado por la expresión (3) [52],

$$D_{Cu} = (1 + \alpha)^{-1} k_p = A k_p \quad ; A = (1 + \alpha)^{-1} \quad (3)$$

Donde α , es el grado de ionización de las vacancias (factor adimensional); k_p , es una constante de razón parabólica, dada por $k_p = k_p^0 p_{O_2}^{1/4} e^{-E_a/k_b T}$ (para altas presiones parciales de oxígeno); E_a , es la energía de activación y también representa la energía de la barrera (E_b) en el proceso de oxidación del cobre [53].

Algunos autores consideran que a bajas p_{O_2} , la constante parabólica k_p tiene una dependencia de $p_{O_2}^{1/7}$ [54]. En esta condición de baja presión de oxígeno se podría sugerir que el proceso de oxidación toma lugar por vacancias de oxígeno V_O. Pero a

altas temperaturas, el mecanismo de oxidación es dominado por la difusión de iones de cobre, a través de las V_{Cu} , hacia la interface óxido/oxígeno [42,55].

Reescribimos k_p , teniendo en cuenta su comportamiento a bajas p_{O_2} , esta constante nos ofrece información aproximada del valor de D_{Cu} como se indica en la siguiente ecuación,

$$D_{Cu} = Ak_p^0 p_{O_2}^{1/7} e^{-E_a/k_b T} \quad (4)$$

Se consideran constantes el prefactor $k_p^0 = 3.19 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1/4}$ y $E_a = 1.02 \text{ eV}$ [42,53].

$$D_{Cu} = (1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}) A \sim 1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

La aproximación en (5) (despreciando el valor de A, que ofrece información sobre las V_{Cu}) es válida, ya que el valor calculado de D_{Cu} es semejante a los valores de D_{Cu} reportados por otros autores en condiciones cercanas de temperatura y presión de oxígeno de nuestro proceso [56,57]. Observamos, que la razón de oxidación del Cu bajo ciertos parámetros de T y p_{O_2} se ve influenciada significativamente por el D_{Cu} .

Para el caso b), la difusión del Cu puede tener lugar a través de las fronteras de grano. En granos de gran tamaño $\sim 1 \text{ mm}^2$ no se considera el efecto de las fronteras de grano para temperaturas entre 800 - 1000 °C [42]. Para granos de menor tamaño y bajas temperaturas, la difusión del Cu a través de las fronteras de grano es el mecanismo dominante de difusión. Debido a que en las fronteras de grano es necesaria una menor energía de formación para las V_{Cu} (57 kJ/mol) que en el bulto (74 kJ/mol). Para muestras policristalinas y temperaturas intermedias como 700 °C ambas formas de difusión pueden ser consideradas [42].

5. Formación y crecimiento de las islas de Cu_2O : La nucleación se define como la formación de una nueva fase en un punto dado del sistema. La formación de núcleos

estables de Cu_2O tiene lugar cuando los iones de oxígeno que se están difundiendo sobre la superficie, según lo concluido en la etapa 3, coinciden con zonas de concentración de iones de cobre, o bien lugares con defectos superficiales. El tamaño del núcleo dependerá de la temperatura del sustrato, así como de la energía superficial de este. De esta manera, se forman núcleos de Cu_2O de tamaño y energía suficiente para estabilizarse que dan lugar al crecimiento progresivo de la película de Cu_2O .

2.1.2 Propiedades eléctricas del Cu_2O obtenido por oxidación

Uno de los métodos más usuales para obtener películas de Cu_2O es la oxidación térmica de laminillas o películas de cobre en un ambiente controlado de oxígeno. En el inciso anterior, expusimos las diferentes etapas que se llevan a cabo durante este proceso.

Es importante tener en cuenta que las propiedades de las películas de Cu_2O obtenidas por este método estarán determinadas por las condiciones del proceso de oxidación como la temperatura, el contenido de oxígeno en la atmósfera oxidante, el tiempo de oxidación y la cristalinidad del cobre de partida (monocristalino, policristalino o nano cristalino).

La cristalinidad del sustrato de cobre definirá, significativamente, la cristalinidad de las películas de Cu_2O crecidas a partir de la oxidación, así como sus propiedades eléctricas. Para películas de Cu_2O crecidas a partir de sustratos de cobre monocristalino se reportan resistividades entre 10^2 - $10^3 \Omega \text{ cm}$, movilidades de hasta $100 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ y concentraciones de huecos del orden de 10^{13} - 10^{14} cm^{-3} [58]. Para Cu_2O con cobre policristalino como material de partida se reportan resistividades del orden de 10^2 - $10 \Omega \text{ cm}$, movilidades menores a $80 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ y concentraciones de huecos entre 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} . En la **Fig. 6**, realizamos una breve recopilación de las

características eléctricas extraídas de algunos reportes representativos. Del conjunto de datos de movilidad y concentración de huecos es posible identificar tres regiones etiquetadas como A1, A2 y A3. La región A1 corresponde a los datos para muestras con altas movilidades medidas en muestras prácticamente monocristalinas o bien muestras epitaxiales sin dopar [59]. La región A2 concierne a los datos reportados para las películas policristalinas y nanocristalinas sin dopar, producidas por varios métodos de crecimiento como oxidación, electrodeposición, sputtering, ente otros [59]. Y la región A3 con los valores de movilidad más bajos es para las películas de Cu_2O altamente dopadas.

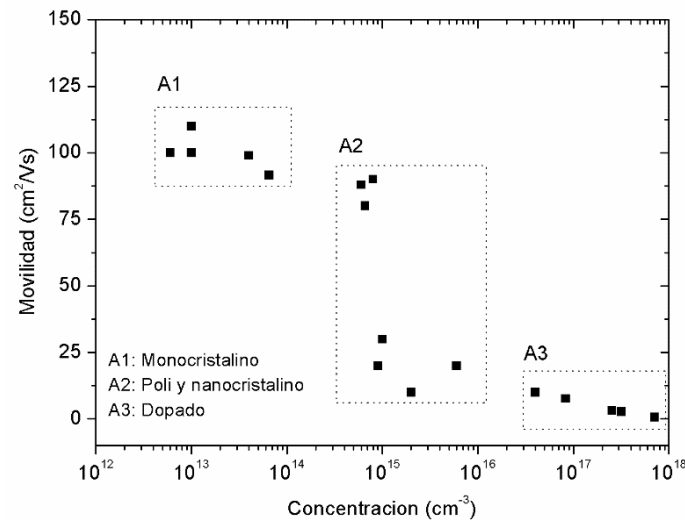


Figura 6. Recopilación de los valores de concentración de huecos versus la movilidad de portadores para las películas de Cu_2O , reportados en diversos trabajos.

Como se puede ver en la **Fig. 6**, las películas de Cu_2O con menor concentración de huecos presentan alta movilidad y esta disminuye a medida que aumenta la concentración de portadores. Sin embargo, debe observarse que los datos corresponden al material no dopado, por lo tanto, las propiedades eléctricas están controladas exclusivamente por defectos estructurales y no por impurezas.

Los datos mostrados en la región A2 sugieren que las propiedades eléctricas resultantes en el Cu_2O no dopado son controladas por la existencia de defectos estructurales, ya sea vacancias del metal y oxígenos intersticiales O_i que crean niveles aceptores o bien, V_O que producen niveles donadores en el material, estos defectos introducen centros de dispersión en las películas. Además, deben considerarse centros de dispersión en películas policristalinas y nanocristalinas debido a las fronteras de grano. Un conocimiento más amplio de los defectos estructurales intrínsecos debería proveer una explicación acerca de la dificultad de desarrollar técnicas de dopaje reproducibles en el Cu_2O .

Una breve revisión sobre los mecanismos de conducción que limitan la movilidad de huecos en las películas de Cu_2O indica que los mecanismos dominantes en el transporte de portadores son: *movilidad por dispersión de fronteras de grano, por dispersión de impurezas ionizadas y limitadas por trampas* [60].

La movilidad por dispersión de fronteras de grano es característica de las muestras policristalinas, donde se considera que entre grano y grano existe una región de transición entre las diferentes orientaciones de los cristalitos vecinos. Esta región se denomina *frontera de grano* y está conformada de unas pocas capas de átomos desordenados que introducen estados de trampas debidos a enlaces sueltos y defectos intrínsecos [61]. La movilidad por dispersión de impurezas ionizadas depende de la densidad de átomos de impurezas ionizadas. Así, a mayor número de impurezas ionizadas disminuye la movilidad dentro del material. Y finalmente, la movilidad limitada por trampas es debida a los estados interfaciales introducidos por estados electrónicos existentes cerca de los bordes de las bandas de valencia y conducción, los denominados estados de cola en las bandas.

2.1.3 Conductividad tipo p y auto compensación del Cu₂O intrínseco

Como ya se mencionó, el Cu₂O es naturalmente de conductividad tipo p, debido a que presenta una concentración estable de huecos que no superan los 10¹⁵ cm⁻³, y son generados por deficiencias de cationes como las V_{Cu}, O_i u otros defectos. La vacancia de cobre es el principal defecto en el Cu₂O intrínseco ya que presenta una baja energía de formación, comparada con la de los otros defectos [42,55]. A pesar de que la V_{Cu} asociada a la concentración intrínseca de huecos es el defecto dominante en el Cu₂O, también se presentan defectos intrínsecos con comportamiento donador que son atribuidos a las V_O, pero este tipo de defectos no superan a las V_{Cu}, por lo que no es posible obtener conductividad tipo n en este óxido. Algunos autores han concluido que cuando se introducen niveles donadores profundos en la banda prohibida del Cu₂O ($E_d \sim 1.03 \text{ eV}$), la energía requerida para crear una vacancia del metal es muy pequeña. Por lo tanto, el cristal opta por compensar el incremento del nivel de Fermi produciendo V_{Cu} [42]. Este mecanismo es conocido como *auto compensación* y es característico de semiconductores iónicos de amplia banda prohibida y con baja afinidad electrónica [62]. Esta situación se considera como la principal razón de la dificultad del dopaje tipo n en el Cu₂O [42,63,64].

A pesar de esta limitación, varios investigadores han trabajado en la fabricación de homouniones de Cu₂O con películas crecidas utilizando procesos con soluciones químicas. Sus reportes sugieren que el pH de una solución puede controlar la cantidad de oxígeno que se incorpora en las películas de óxido de cobre durante el depósito químico. De esta forma, al reducir los niveles de oxígeno durante el proceso de crecimiento de las películas, las V_O superarán los niveles de V_{Cu} y se obtendrá una película de Cu₂O con conductividad tipo n [63,65,66].

2.2. Fabricación y caracterización de las películas de ZnO

El método más común para depositar películas de ZnO es por la técnica de erosión catódica, sputtering; ya sea utilizando corriente directa (d. c. por sus siglas en inglés) o radio frecuencia (r. f. por sus siglas en inglés) [67]. Las propiedades de las películas de ZnO obtenidas por esta técnica dependen de las condiciones de depósito como la potencia, presión, temperatura del sustrato y el gas de la atmósfera [68].

Las películas de ZnO sin dopar presentan una conductividad intrínseca tipo-n con una alta resistividad, como la mayoría de los óxidos conductores transparentes. El ZnO puede ser dopado con la incorporación de elementos del grupo III (como Al, Ga o In) o del grupo VII (como el F) [69]. Las películas de ZnO dopadas con aluminio (ZnO: Al o AZO) presentan una baja resistividad eléctrica, son transparentes en el rango de luz visible y tienen aceptable estabilidad térmica [70]. Las películas de AZO se escogerán para el desarrollo de nuestra heteroestructura basada en Cu₂O. El espesor de la película AZO no sobrepasará los 200 nm, con el fin de que la resistividad eléctrica de esta capa no contribuya significativamente en la resistividad total de la estructura [71]. También, se desea que la película de AZO sea altamente dopada permitiendo que la región de carga espacial se extienda mayormente en la capa activa (tipo-p), cuando se efectuó la heterounión.

2.3. Desarrollo de capas buffer

Las características eléctricas de un diodo se ven afectadas por la calidad de la unión y por las propiedades, en forma individual, de los materiales que la forman. Como mencionamos en el capítulo anterior, al utilizar heterouniones y en nuestro caso, la interfaz Cu₂O (111) /ZnO (001) es necesario la utilización de una capa buffer

que disminuya el porcentaje de desajuste entre las redes y actúe como capa reductora de enlaces sueltos en la superficie del Cu_2O , ya que se introducen defectos interfaciales por la diferencia entre las estructuras cristalinas, las afinidades electrónicas y el ancho de banda de ambos materiales. En el estudio y desarrollo de capas buffer óptimas para mejorar el acople entre las heteroestructuras basadas en Cu_2O se debe tener en cuenta las siguientes consideraciones: la elección del semiconductor tipo-n, así como el método de depósito de esta capa sobre la capa tipo-p (capa activa); el ordenamiento cristalino del buffer (amorfo o cristalino), su afinidad electrónica (χ), el E_g , el espesor y la estabilidad química del buffer con respecto a los materiales que acoplará.

Teniendo en cuenta estos parámetros, para la heteroestructura de una celda solar basada en Cu_2O se escoge el ZnO como capa tipo-n. Debido a que la interfaz Cu_2O (111) / ZnO (001) presenta un desacople de red Δa de aproximadamente 7.1% [72].

El ordenamiento cristalino de la capa buffer es importante, ya que definirá el nivel de acople que se puede obtener entre ambos materiales. La heteroestructura $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ha reportado altas eficiencias de conversión con el uso de capas buffer de óxidos semiconductores amorfos, OSA [11,32]. Los OSA presentan una estructura desordenada de la red, así como una alta concentración de portadores, alta movilidad, flexibilidad y térmicamente estables.

Debido a la naturaleza iónica, las propiedades eléctricas de la mayoría de las películas de OSA no son demasiado sensibles al ángulo de enlace entre cationes-M e iones-O en la red amorfa [73]. Por lo tanto, no se afecta significativamente la masa efectiva (movilidad) o el ancho de banda con respecto a los valores correspondientes de su contraparte cristalina. Además, las películas fabricadas a baja temperatura funcionan como semiconductores con alta movilidad de electrones.

Se desea que la afinidad electrónica de la capa buffer sea cercana a la afinidad electrónica de la capa tipo-p para minimizar la formación de picos entre las bandas. Como se mencionó en el capítulo anterior, estos picos limitan la respuesta fotovoltaica de la unión. En esta línea, se escoge al óxido de galio Ga_2O_3 , fase β ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$), por ser la fase química y térmicamente más estable a temperatura ambiente, con una χ de 3.5 eV, cercana a la del Cu_2O .

En cuanto al E_g de la capa buffer este debe permitir el paso de la mayor cantidad de radiación visible hacia el absorbedor. El $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ tiene un E_g de aproximadamente 5 eV el cual depende de las condiciones de depósito.

El espesor de la película de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ debe ser menor a 10 nm [33], permitiendo el tunelamiento de los portadores, y poca contribución de la resistencia de la capa buffer a la resistencia total de la heteroestructura, como se detalló en el capítulo anterior acerca de las características generales de una capa buffer.

Y finalmente es importante conocer lo significativo o relevante que puede llegar a ser para las propiedades eléctricas de la heterounión una posible actividad química entre la capa buffer y los materiales a acoplar. El $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ tiene una conductividad tipo-n debida a las V_o en la estructura. Por lo tanto, los metales-cationes de los óxidos semiconductores adyacentes (Cu y Zn) pueden ser reactivamente químicos con el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

2.4. Propiedades eléctricas de las heterouniones: mecanismos de transporte

Una vez que se forma la heterounión antes descrita queda establecida una barrera de energía en la región de contacto con las características deseables para la aplicación que se desea. En nuestro caso es requisito que en la región de contacto entre los dos materiales se establezca el campo eléctrico necesario para separar los pares electrón-hueco producidos por la radiación solar incidente. Por otra parte, las

características de la barrera de energía de la heterounión determinarán los mecanismos de transporte propios de la misma.

Adicionalmente el transporte de portadores a través de heterounión estará influenciado por la densidad de defectos electrónicos en la interfaz generados por los enlaces sueltos, defectos puntuales y estructurales localizados en la trayectoria de los portadores. Los mecanismos de transporte más relevantes en las heterouniones se ilustran en la **Figura 7** y se describen a continuación:

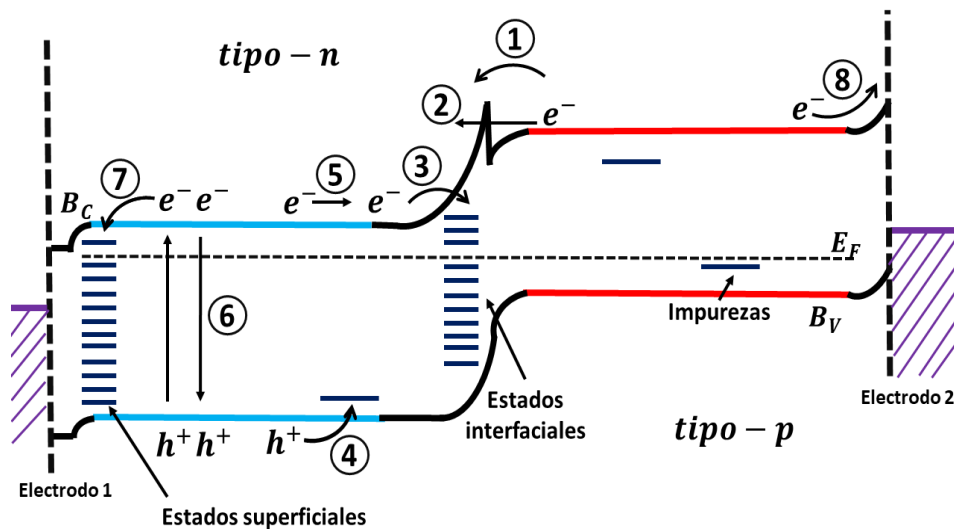


Figura 7. Mecanismos de transporte en una heterounión.

1. Emisión termoiónica sobre la barrera, este mecanismo es característico de la mayoría de las heterouniones. Corresponde a la corriente que se establece por los portadores que poseen energía cinética mayor a la diferencia de energía entre las bandas de conducción y de valencia que se producen al formarse la heterounión. Las diferencias entre las bandas de conducción y de valencia se producen por las discontinuidades que existen en los materiales que se usan para realizar la heterounión.

2. Corriente túnel a través de la barrera, este mecanismo de transporte es también muy usual en heterouniones y depende de la configuración de la barrera de energía.

La corriente túnel se establece por los portadores con energía suficiente para atravesar o tunear la barrera de potencial del material de mayor E_g (capa tipo-n). La corriente de tunelamiento es más probable en el caso de que la barrera sea estrecha en relación con la trayectoria libre media de los portadores. La configuración de la barrera cambia por el doblamiento de las bandas de conducción y de valencia al momento de formarse la heterounión; la corriente se establece siempre que existan niveles de energía disponibles al otro lado de la barrera. Además de la corriente túnel entre bandas, esta se puede producir por intermedio de los estados electrónicos debido a los defectos formados durante la fabricación de la estructura, impurezas y/o dislocaciones en los materiales [6].

3. Recombinación interfacial, este tipo de corriente de recombinación es debida al atrapamiento de portadores en estados que surgen en la interfaz. Este mecanismo también es típico en las heterouniones, debido a que el alineamiento entre las bandas de los materiales tipo-p/ tipo-n introduce una alta densidad de trampas en la región de la interface de la unión [74].

Esta corriente de recombinación puede reducirse introduciendo una capa buffer que actúe reduciendo los estados de defectos interfaciales o bien, que disminuya el desacople de red interfacial [31].

La corriente de recombinación interfacial está dada por [71],

$$J_{ri} = q s_i p_i \exp(qV/kT) \quad (6)$$

Donde s_i es la velocidad de recombinación y p_i es la concentración de huecos en la interfaz. La concentración de huecos en la interfaz de unión es debida a los huecos que pueden superar la barrera establecida por el doblamiento de las bandas, está dado por:

$$p_i = N_v \exp(-q\phi_D/kT) \quad (7)$$

Donde N_v es la densidad efectiva de estados en la banda de valencia y ϕ_D es el potencial de difusión definido como $\phi_D = (E_F - E_V)/q$, debido a la diferencia entre el nivel de Fermi y el borde de la banda de valencia en la interfaz.

4. Recombinación por impurezas, este mecanismo de transporte de portadores tiene lugar por los niveles de energía introducidos por impurezas en el ancho de banda del material.

5. Difusión, este mecanismo de transporte es debido a la diferencia de concentración de portadores.

6. Recombinación en el volumen, se debe a la recombinación de pares electrón-hueco en el bulto del material, especialmente cuando la extensión de las regiones semiconductoras es amplia.

7. Recombinación superficial, este proceso de recombinación se presenta por los estados superficiales debidos a enlaces sueltos en las superficies propias de los materiales que forman la heterounión.

8. Finalmente, en los extremos de la unión observamos la transferencia de portadores al circuito exterior a través de la **unión metal-semiconductor**. Se crea una barrera por la diferencia de concentración de portadores libres entre ambos materiales, siendo estos (electrones) responsables de la conducción. Además, la barrera de potencial de este tipo de uniones presenta una menor altura con respecto al diodo común (alturas de aproximadamente 0.3 V para barreras Schottky frente a unos 0.6 V de los diodos comunes).

Capítulo 3: Desarrollo experimental y técnicas de caracterización

En este capítulo se describen los detalles experimentales que se siguieron en la obtención de las películas de Cu_2O y ZnO , el proceso utilizado para impurificar las películas de Cu_2O con sodio, y el proceso de fabricación de las heteroestructuras tipo $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. También se exponen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis estructural, óptico y eléctrico de las películas y de la heterounión.

3.1. Obtención y crecimiento de las películas de Cu_2O por oxidación térmica

Las películas de Cu_2O se produjeron mediante una simple oxidación térmica partiendo de películas de cobre depositado en sustratos de cuarzo o laminillas de cobre, con el propósito de valorar la conveniencia de uno u otro material para realizar las heterouniones orientadas a la aplicación que se desea.

Para realizar el proceso de oxidación se usó un sistema que consiste en una cámara de cuarzo con dos zonas de temperatura, la configuración del sistema se muestra en la **Figura 8**. Para la obtención de películas de Cu_2O , las muestras de cobre se introducen en la cámara cuya atmosfera se establece al hacer pasar un flujo constante de 1 l/m (litros por minutos) de nitrógeno (N_2) grado cromatográfico con un contenido de oxígeno de 5 ppm (0.0005 %).

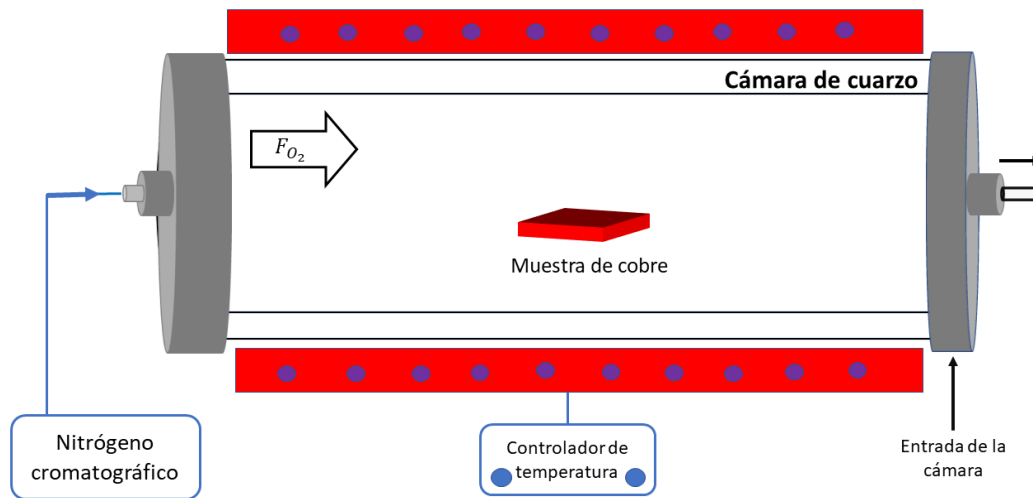


Figura 8. Esquema de la cámara de oxidación térmica con la configuración utilizada para obtener las películas de Cu_2O .

A.- Preparación de Cu_2O a partir de películas de Cu sobre sustratos de cuarzo.

El proceso de obtención y crecimiento de las películas de Cu_2O a partir de la oxidación de películas de cobre (crecidas sobre sustratos de cuarzo) se realizó también para confirmar los modelos de oxidación reportados en la literatura, y para facilitar el estudio del proceso de impurificación con sodio (Na) usando películas de Cu_2O de espesores aproximados a 500 nm. El estudio se hizo necesario porque los resultados descritos en la literatura no son concluyentes sobre los mecanismos responsables del incremento en la concentración de huecos en el Cu_2O .

Inicialmente, se depositan las películas de cobre de 200 nm de espesor sobre sustratos de cuarzo por medio de la técnica de pulverización catódica, también conocida como sputtering, la cual será explicada más adelante. La temperatura de oxidación se eligió en base al diagrama mostrado en la **Fig. 4** del capítulo 2, en esta figura se señala con la línea a trazos la presión parcial equivalente de oxígeno para el flujo de N_2 señalado, de manera que para producir Cu_2O se puede seleccionar la temperatura en el rango de 627 a 1027 °C. Basándonos en los resultados previos, el proceso de oxidación se realizó a 700 °C para obtener películas con características

superficiales favorables; el tiempo necesario para transformar el cobre a la fase Cu_2O fue de 60 minutos.

B.- Obtención de Cu_2O a partir de laminillas de Cu policristalino.

En este caso se utilizaron laminillas de cobre de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ con espesor de $500 \mu\text{m}$ y 99.99 % de pureza química. Las superficies de las laminillas se sometieron a un proceso de pulido mecánico, luego fueron limpiadas con xileno, acetona y propanol en baño ultrasónico. Finalmente, las laminillas son enjuagadas con agua desionizada y secadas con un flujo de nitrógeno. El proceso de oxidación de las laminillas de cobre se realizó de forma similar a 700°C de 1-8 horas.

3.1.1 Metodología de impurificación del Cu_2O

Para la impurificación de las películas de Cu_2O , se utilizó un proceso de oxidación/impurificación simultánea usando el sistema experimental antes descrito el cual se ilustra en la **Figura 8**.

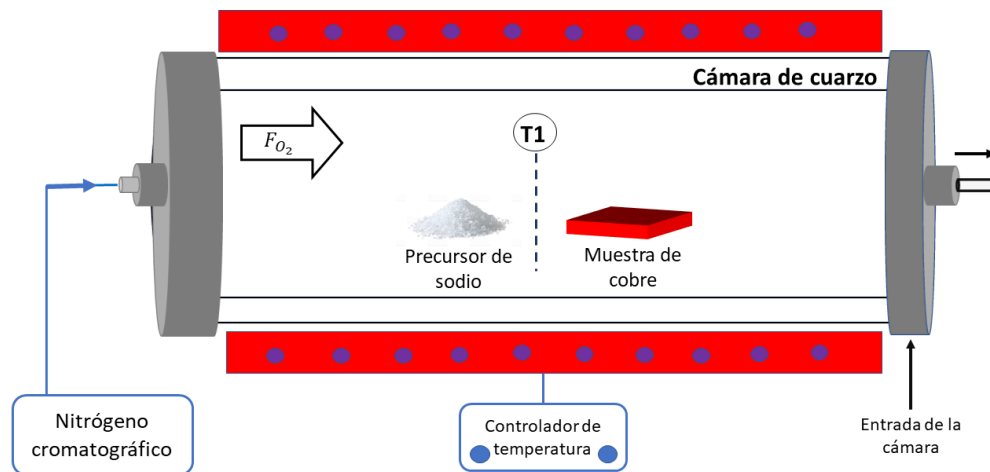


Figura 9. Esquema de cámara de oxidación térmica con la disposición utilizada para obtener las películas de Cu_2O y para el proceso de impurificación simultánea de las películas con Na.

En la **Fig. 9** se observa la disposición del precursor de Na y la película de cobre. Donde T1 indica la temperatura medida entre el precursor de Na y la película de Cu, la cual fue de 700 °C. El polvo del precursor fue colocado en un porta-muestra de cuarzo. De forma similar, la película de Cu/cuarzo también fue colocada en un porta-muestra en cuyo extremo tiene unido un delgado tubo de cuarzo para favorecer su manipulación durante el proceso. Durante todo el proceso se mantiene un flujo constante de 1 l/m de N₂ a través de la cámara de cuarzo.

La cantidad de sodio se controló variando la temperatura a la cual se encontraba la fuente de sodio. Se utilizaron tres tipos de compuestos de sodio en forma de polvo en un contenedor de cuarzo colocándolo a 1cm de las películas o las laminillas de cobre. Como precursores de sodio se usaron cloruro de sodio NaCl, hidróxido de sodio NaOH y carbonato de sodio Na₂CO₃.

Los mejores resultados obtenidos fueron utilizando el NaCl y NaOH como precursores de sodio. Con ambos precursores se obtuvieron notables mejoras en las propiedades eléctricas de las películas de Cu₂O dopadas. Además, se observaron cambios en la morfología superficial de las películas posterior a los tratamientos llevados a cabo. Y se resalta, también, la eliminación parcial de una posible nanocapa de óxido cúprico CuO, formada por la oxidación natural del Cu₂O durante su almacenamiento. Estos resultados fueron reportados [75].

Se propuso el Na₂CO₃ como tercer precursor para impurificar el Cu₂O, ya que es un compuesto inorgánico de color blanco con un punto de fusión de 851 °C. La finalidad de usar este precursor fue obtener morfologías superficiales uniformes en las películas de Cu₂O, así como reproducibilidad en sus propiedades estructurales y eléctricas.

Para obtener información relacionada con la cantidad efectiva del precursor de sodio presente durante el proceso de oxidación/impurificación de las películas de

Cu, se midió la pérdida de peso de los precursores en particular a la temperatura de 700 °C. Los resultados son mostrados en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Precursores utilizados para el dopaje de las películas de Cu₂O, así como el porcentaje de Na en estos y la pérdida de peso por hora a una temperatura de 700 °C.

Precursor de sodio	Porcentaje de Na (%) en el precursor	Pérdida de peso del precursor (%/hr)	Pérdida de peso del precursor (%/m)
NaCl	40	0.31	5.2×10 ⁻³
Na ₂ CO ₃	43	0.12	2×10 ⁻³
NaOH	57	-	-

La segunda columna de la **Tabla 5** indica el porcentaje de Na en cada precursor, este valor se calcula dividiendo el peso atómico del Na presente en el precursor entre el peso atómico del precursor. En la tercera columna se muestra el porcentaje de pérdida de peso por hora a la temperatura mencionada. A partir de estos resultados, se escoge el NaCl como precursor de Na para la impurificación de las películas de Cu₂O. Debido a que se concluye que el NaCl tiene mayor presión de vapor a las temperaturas de trabajo, permitiendo trabajar con tiempos de oxidaciones más cortos, con respecto a la presión de vapor del NaOH y del Na₂CO₃. Los resultados descritos son consistentes con los valores reportados para las presiones de vapor de los tres compuestos de sodio que se utilizaron [75].

3.2. Obtención y crecimiento de las películas de ZnO

Pulverización catódica o sputtering

La técnica de pulverización catódica (sputtering) es utilizada para el depósito de las películas de Cu, Ga₂O₃, ZnO y AZO (ZnO dopado con Al). De forma general, en esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados por un campo

eléctrico hacia el blanco del material que se desea depositar en el sustrato, como se muestra en la **Figura 10**. El plasma está formado por los gases del proceso (en este caso argón) ionizados por un fuerte campo eléctrico. Entre el cátodo y el ánodo se genera un alto voltaje que provoca que los iones del gas de proceso erosionen el blanco con la energía suficiente para arrancar los átomos de la superficie de éste.

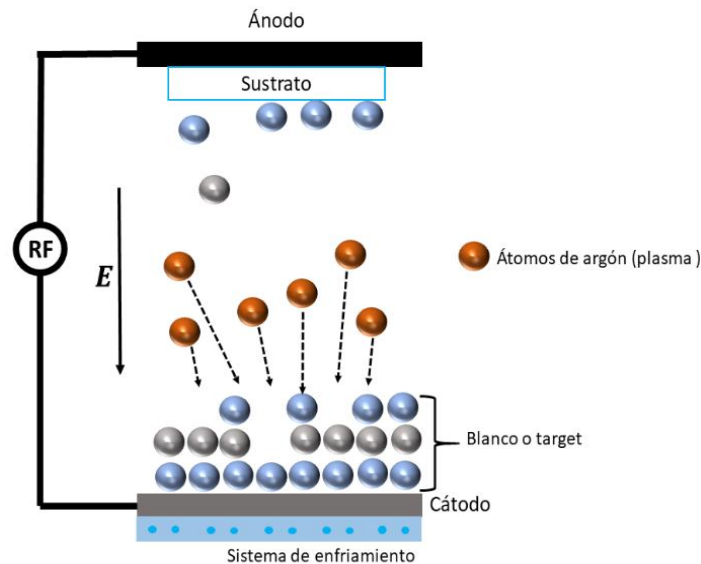


Figura 10. Esquema básico de la técnica de Sputtering.

Cuando los iones del gas golpean la superficie del blanco, transfieren parte de su energía a los demás átomos que conforman la superficie del blanco, entonces, se produce una colisión en cascada. Estas múltiples colisiones hacen posible que varios átomos del blanco adquieran la energía suficiente para desprenderse de la superficie, llegar al sustrato y adherirse a él.

3.3. Fabricación de la estructura propuesta

Una vez obtenidas y caracterizadas las películas, individualmente, se procede a la fabricación de las heteroestructuras. A continuación, se justifica brevemente el espesor de cada una de las capas que conformaran la heterounión:

-La película de Cu_2O (tipo-p) funcionará como capa activa en la estructura propuesta con anterioridad. Debido a que la longitud de difusión de los portadores minoritarios en este material es del orden de $10 \mu\text{m}$ [76], con lo que podríamos crecer capas de Cu_2O un poco menores a este espesor, la longitud de colección de carga es menor a $1 \mu\text{m}$ [77]. Por lo tanto, se manejarán espesores alrededor de $1 \mu\text{m}$ para la capa de Cu_2O .

-La capa buffer (tipo-n) debe permitir el transporte de portadores por tunelamiento, por lo tanto, su espesor será menor a 10 nm . Además, generalmente las capas buffer presentan alta resistividad eléctrica, con lo que menores espesores disminuirá su contribución a la resistividad total de la estructura. En el capítulo 2 se expusieron más ampliamente las características de la capa buffer.

-La película de ZnO (tipo-n) debe permitir el paso de la mayor cantidad de radiación visible la cual se absorberá en la capa activa. Y es deseable que su resistividad no contribuya significativamente, a la resistividad total de la estructura, por lo tanto, esta capa tendrá espesores de alrededor de 200 nm .

-La película de AZO (tipo- n^+) se caracteriza por ser un TCO, óxido conductor transparente, y actúa como contacto frontal de la estructura permitiendo el paso de la radiación visible. Sus espesores deben ser de alrededor de 100 nm .

En la **Tabla 6**, se resumen los equipos utilizados para el crecimiento o depósito de los materiales usados en la fabricación de la estructura y se muestran algunas de las especificaciones de estos equipos.

Tabla 6. Especificaciones de los equipos utilizados para la fabricación de la estructura.

Técnica de depósito	Características del equipo
Evaporación	Evaporador de metales con cañón de electrones: Leybold systems vacuum Univex 300.
Sputtering	Intercovamex V1 sistema de depósito de alto vacío.
Oxidación térmica	Cilindro de cuarzo calentado por resistencias, cuenta con un controlador de temperatura.

La fabricación de las heteroestructuras se resume en cuatro etapas, a saber:

Etapa 1. Películas de cobre

Inicialmente los sustratos de cuarzo se limpiaron con xileno, acetona y propanol en baño ultrasónico, para posteriormente ser enjuagados con agua desionizada y secados con nitrógeno. Estos sustratos se utilizaron para depositar las películas de Cu por medio de la técnica de pulverización catódica (sputtering). Las condiciones de depósito de esta película se encuentran en la **Tabla 7**. Al retirar las muestras de la cámara de sputtering estas fueron seccionadas en dimensiones de 1×1 cm². Antes de iniciar el proceso de oxidación, los sustratos de cobre se colocaron en la entrada del reactor de cuarzo para mantenerlas a temperatura ambiente y en un entorno inerte.

Etapa 2. Obtención/impurificación de las películas de Cu₂O

La oxidación térmica se lleva a cabo en una cámara de cuarzo cilíndrica calentada por elementos resistivos, como se observa en la **Fig.8**. Antes de iniciar el proceso de oxidación, es necesario purgar la cámara del reactor de cuarzo de cualquier rastro de impurezas. Para esta limpieza y para el proceso de oxidación se utiliza nitrógeno cromatográfico que contiene 5 ppm de H₂O y 5 ppm de O₂ [78]. Se introduce el valor de temperatura en el controlador y con ayuda de un termómetro

medimos la temperatura a cierta posición dentro de la cámara de cuarzo. Una vez alcanzada la temperatura y fijada la posición se introducen en el reactor el polvo de NaCl seguido de la película de cobre. Todo el proceso descrito se mantiene en atmosfera de nitrógeno cromatográfico.

Etapa 3. Depósito de la nano-capas buffer

Luego de la obtención de la película de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$, se procede al depósito de la nano-capas buffer. Se introducen las muestras de Cu_2O dopado en la cámara del sputtering. Una vez alcanzado el vacío dentro de esta y bajo una atmosfera de argón (Ar), la fuente del blanco de Ga_2O_3 fue encendida y llevada a una potencia de 125 watts a una presión de alrededor 10^{-3} Torr y un tiempo de depósito de 6 minutos para obtener espesores de alrededor 5 nm sobre la película de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$. Al finalizar el depósito, se rompe el vacío dentro de la cámara y se abre para colocar los dos últimos blancos faltantes.

Etapa 4. Depósito de la película de ZnO y AZO

Finalmente, el depósito de la película de ZnO y AZO se realizó en una atmosfera de Ar y sin romper vacío dentro de la cámara del sputtering. Se colocaron ambos blancos dentro de la cámara, en primer lugar, la fuente del blanco de ZnO fue encendida y llevada a una potencia de 125 watts a una presión de alrededor 10^{-3} Torr y un tiempo de depósito de 100 minutos, aproximadamente. Posteriormente, el shutter asignado al blanco de ZnO fue cerrado y se abre el shutter correspondiente al blanco de AZO, manteniendo las mismas condiciones de potencia y presión. El tiempo de depósito para la película de AZO fue un poco más de 1 hora para obtener un espesor de alrededor de 100 nm.

A continuación, en la **Tabla 7** se resumen las condiciones de crecimiento de cada una de las capas que conforman la heteroestructura.

Tabla 7. Resumen de las condiciones de depósito u obtención de la heteroestructura propuesta.

Parámetro	Cu	Cu₂O:Na	Ga₂O₃	ZnO/AZO
Técnica de depósito	Sputtering	Oxidación térmica	Sputtering	Sputtering
Espesor medido (nm)	200	500 (aprox)	5	200/100
Temperatura (°C)	Ambiente	700	Ambiente	Ambiente
Tiempo (min)	73	60	6	100/70
Fuente	DC	-	RF	RF
Potencia (W)	50	-	125	125
Ambiente	Ar al 10 %	Nitrógeno cromatográfico (5 ppm O ₂)	Ar al 10 %	Ar al 10%
Vacío (× 10⁻³Torr)	5.2	-	7.1	5.8

3.4. Técnicas de caracterización

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La imagen de la microestructura superficial de las muestras fue obtenida usando un microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope). Esta técnica de caracterización morfológica es ampliamente utilizada para la detección y procesamiento de imágenes topográficas, textura superficial o bien composición química de la muestra bajo estudio. El principio básico consiste en que un haz de electrones de alta energía incide sobre la superficie de la muestra a

estudiar y diferentes señales son generadas ya sea a partir de fotones, fonones o electrones (ver Fig. 11 a)).

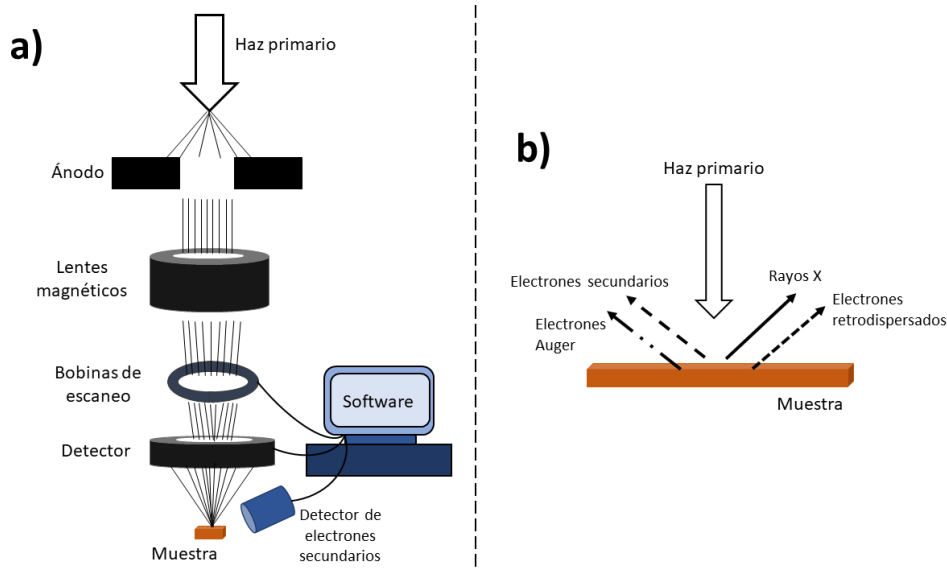


Figura 11. a) Esquema del modo de funcionamiento del SEM y b) partículas emitidas desde la interacción del haz primario con la muestra.

Para el caso de electrones dispersados tenemos: electrones secundarios, electrones Auger, electrones retro dispersados y rayos X. Las señales de estos electrones son recolectadas por diferentes detectores para luego ser procesadas y construir una imagen virtual de la muestra bajo estudio (ver Fig. 11 b)).

Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)

Para analizar la composición de las películas en función de la profundidad se utilizó una técnica destructiva de análisis de superficies denominada espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS). El principio básico consiste en bombardear la superficie con iones de alta energía, como iones de argón o de metales alcalinos, como se muestra en la Fig. 12. Estos iones erosionan la superficie y al perder su energía debido a las múltiples colisiones, los iones primarios desplazan los átomos

superficiales. Los iones secundarios de ambas especies neutras y cargadas son expulsados desde la superficie y extraídos para su análisis mediante un espectrómetro de masas según su relación masa/carga.

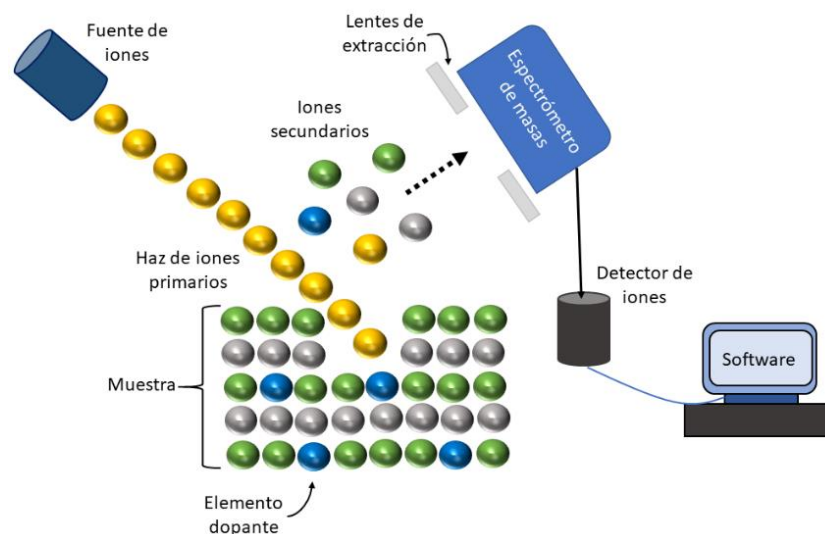


Figura 12. Esquema simple del modo de funcionamiento de un espectrómetro de masas.

La técnica de SIMS permite obtener un perfil en profundidad de la composición y homogeneidad de la muestra recopilando espectros sucesivos a medida que es bombardeada la superficie bajo estudio.

Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de la estructura cristalina de las películas fue llevado a cabo por difracción de rayos X (DRX). El principio físico en el que se basa esta técnica de caracterización estructural es que al incidir un haz de rayos X sobre un arreglo cristalino se obtienen un conjunto de haces difractados, producto de las interferencias constructivas y destructivas (como se muestra en la **Fig. 13**), debidas a los planos de crecimiento característicos del material, estas interferencias nos proporcionan un patrón de haces difractados representado en un patrón de picos

cuya posición, intensidad máxima, ancho y área bajo la curva ofrecen información sobre la composición, fases cristalógraficas, tamaño de cristal y tensiones de red.

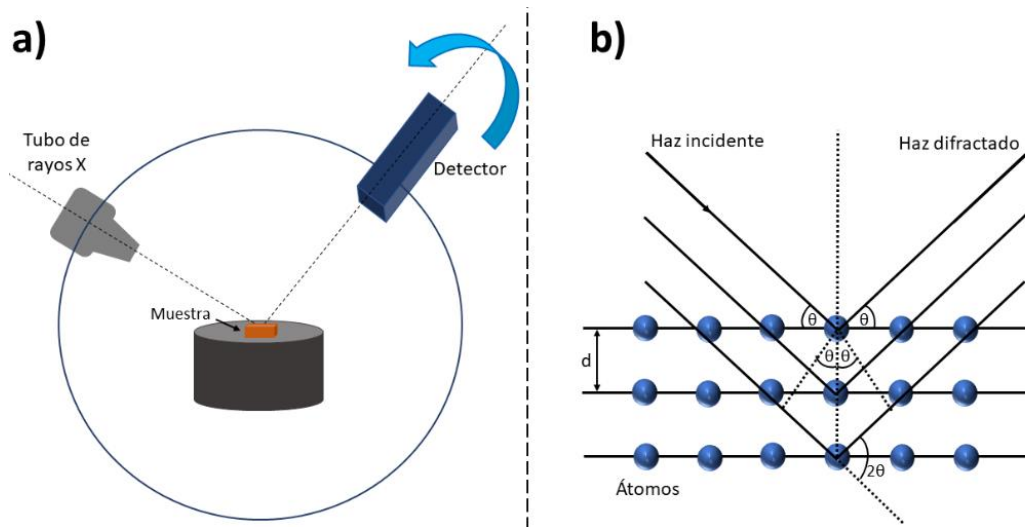


Figura 13. a) Esquema simple del modo de funcionamiento de un difractómetro y b) interacción de los rayos X sobre un cristal, se representan los planos cristalógraficos y el haz incidente y difractado.

El tamaño de cristal se puede calcular con la ecuación de Debye-Scherrer, la cual nos indica que existe una relación entre el ancho de la altura media del pico (FWHM, full width at half maximum) de difracción con el tamaño del cristal L [79]:

$$L = \frac{K\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (8)$$

Donde K es el factor de forma, λ es la longitud de onda con la cual se excita la muestra ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), FWHM se mide en radianes y θ es el ángulo de difracción de la reflexión (radianes).

Espectroscopia Raman

Para estudiar los modos vibracionales que caracterizan a un material se utiliza una técnica de análisis no destructivo conocida como espectroscopia Raman. Esta

técnica consiste en que un haz de luz monocromático incide sobre la muestra de estudio produciendo una colisión inelástica que resulta en una excitación vibracional y una pequeña fracción de luz dispersada que genera cambios de frecuencia de vibración característicos de la muestra e independientes de la frecuencia de la luz incidente, como se muestra en la **Fig. 14**.

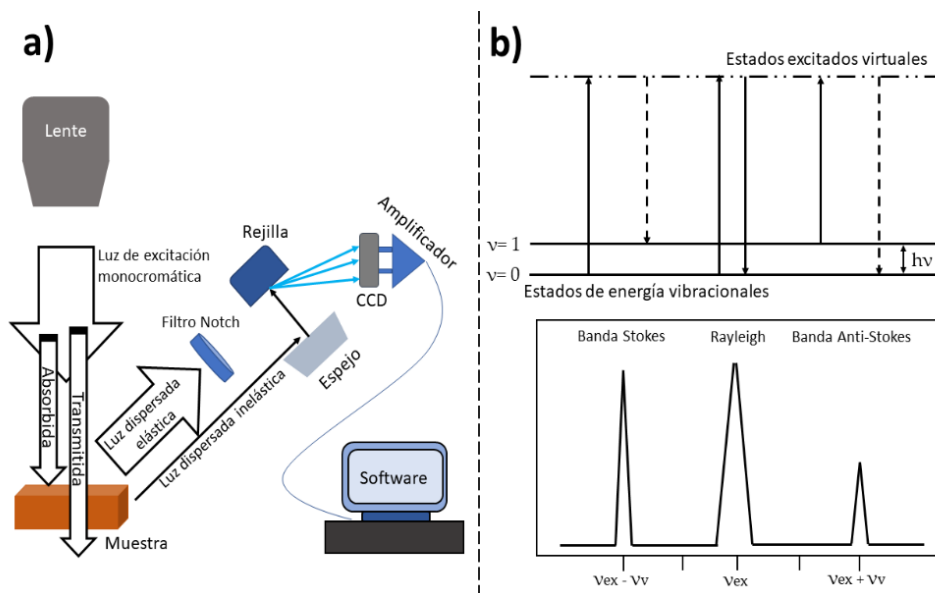


Figura 14. a) Esquema del modo de funcionamiento de un espectrómetro Raman y b) representación de la dispersión Raman y Rayleigh.

Es importante resaltar que la mayor parte de la luz dispersada corresponde al haz monocromático incidente y solo la pequeña fracción que presenta una variación frecuencial diferente a la frecuencia incidente, denominada dispersión Raman, es la que nos ofrece información de los movimientos vibracionales y rotacionales del material estudiado. La dispersión correspondiente a la frecuencia incidente es conocida como dispersión Rayleigh y no aporta información sobre la muestra bajo estudio.

UV-Vis: Transmitancia

En general, esta caracterización óptica se utiliza para determinar la cantidad de radiación visible que se transmite o se refleja a través de una muestra. La luz absorbida se calcula por la diferencia entre la radiación que incide a la muestra y la radiación transmitida por esta, como se esquematiza en la Fig. 15.

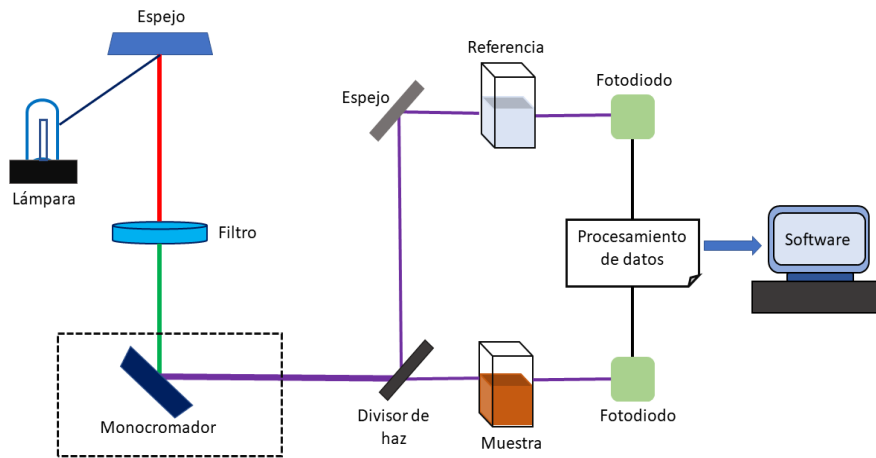


Figura 15. Esquema simple del modo de funcionamiento de un espectrofotómetro.

Los parámetros que nos ofrecen información de las propiedades ópticas de los materiales bajo estudio son: el índice de refracción (n_r), el coeficiente de absorción (α) y el ancho de banda prohibida del material (E_g). Podemos determinar el valor del ancho de banda a partir de la transmitancia espectral y algunos cálculos teóricos, utilizando la expresión propuesta por Tauc, Davis y Mott [80].

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (9)$$

Donde $hv = E(eV) = 1239.7/\lambda(nm)$, α es el coeficiente de absorción y A es una constante de proporcionalidad ya definida. El coeficiente α se puede calcular a partir de:

$$\alpha(hv) = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T(hv)} \quad (10)$$

Donde d es el espesor de la película medida y $T(h\nu)$ son los valores de transmitancia espectral en función de la longitud de onda λ . Finalmente, se obtiene el valor del ancho de banda prohibida extrapolando la parte lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ hasta cero.

Método Hall-Van der Pauw

Las propiedades eléctricas como la concentración de portadores, la movilidad Hall y la resistividad eléctrica de las películas de Cu_2O y ZnO fueron medidas por efecto Hall usando la configuración de cuatro puntas de Van der Pauw.

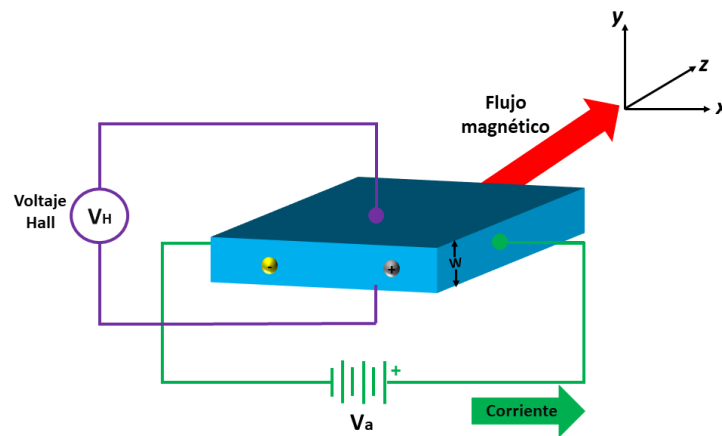


Figura 16. Esquema básico para la medición de las propiedades eléctricas usando el efecto Hall.

Para determinar la movilidad, se mide el voltaje Hall (V_H) utilizando un campo magnético perpendicular a la muestra y una corriente a través de esta, como se observa en la Fig. 16. La combinación del flujo de corriente y el campo magnético origina una corriente transversal y se mide una caída de potencial V_H a lo largo de la muestra. La resistividad eléctrica y la movilidad de los portadores se calcula a partir de [81]:

$$I = \frac{V}{R} = \frac{VA}{\rho L} = \frac{qn\mu VA}{L} \quad (11)$$

Donde I , V , R , A y L es la corriente, voltaje, resistencia de la muestra, área de la sección transversal y longitud de la muestra, respectivamente. Para un semiconductor dopado $\rho = 1/qn(p)\mu$, donde q , $n(p)$ y μ es la carga del electrón, la concentración de portadores (n para electrones y p para huecos) y la movilidad del portador, respectivamente.

Características Corriente-Voltaje (I-V)

Para la medición de las curvas corriente-voltaje se utiliza un sistema de caracterización de semiconductores que permite también mediciones de capacitancia-voltaje. El sistema proporciona un trazado en tiempo real, mediciones en bucle, trazar múltiples curvas, análisis de esfuerzo, datos integrados y un análisis con alta precisión.



Figura 17. Sistema de caracterización de semiconductores para obtener curvas I-V.

En la **Figura 17** se muestra el sistema usado para extraer las curvas I-V, para esto se configuran los barridos de voltaje con una computadora y se adquieren los valores desde el sistema de caracterización, el cual funciona como un generador voltaje/corriente y medir estas características usando dos o cuatro puntas.

La caracterización de las curvas Densidad de corriente-Voltaje (J-V) permite calcular los parámetros fundamentales de la heterounión np a través de la ecuación del diodo (ver Ecuación 12). Se puede utilizar esta ecuación considerando que la región de carga espacial (RCE), se extenderá mayormente en la capa activa de la estructura propuesta.

$$J = J_0 \exp \left[\frac{q}{nkT} (V - JR_s) \right] + GV - J_L \quad (12)$$

Donde, J_0 es la densidad de corriente de saturación que ofrece información de la calidad de la interfaz de unión; el factor de idealidad n , permite identificar los mecanismos de transporte de corriente, propiedades interfaciales y procesos de G-R en la heterounión; la resistencia en serie R_s , debida a la resistencia eléctrica de los materiales que forman la unión np ; la conductancia shunt G , brinda información del flujo de corriente de fuga entre los conductores, alrededor del borde de la celda y en regiones no periféricas por la presencia de defectos o impurezas externas en la región de unión, su inverso es la resistencia shunt o resistencia en paralelo R_{shunt} y finalmente, la densidad de corriente de iluminación J_L , es la densidad de corriente generada por la iluminación y depende de la absorción de fotones incidentes para la creación de pares electrón-hueco y la recolección de estos portadores en los extremos de la unión np .

La densidad de corriente de saturación J_0 se puede expresar en términos de la energía de activación E_A y n :

$$J_0 = J_{00} \exp \left(- \frac{E_A}{nkT} \right) \quad (13)$$

Con J_{00} como prefactor dependiente de los mecanismos de recombinación que dominan J_0 . Cuando la corriente a través de la unión es cero se puede obtener

el máximo voltaje conocido como voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y se expresa de la siguiente forma:

$$V_{oc} = \frac{E_A}{q} - \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_{sc}} \right) \quad (14)$$

Así para maximizar el valor de V_{oc} , es necesario aumentar E_A y minimizar n , es decir, determinar los mecanismos que limitan V_{oc} . Estos mecanismos son corrientes de recombinación ya sea en región de carga espacial, en regiones neutras en la capa absorbente y en interfaces críticas.

Un procedimiento práctico para estudiar el comportamiento de la unión np y determinar los parámetros del diodo es usar un conjunto de cuatro gráficas sucesivas con los datos medidos en condiciones de oscuridad e iluminación. Estas cuatro graficas son:

Gráfica #1: Curva estándar J-V, esta es la curva característica que se obtiene a partir del equipo de medición Corriente (I)-Voltaje (V). Los datos de corriente se dividen entre el área del motivo de la heteroestructura medida, obteniendo así los valores para la densidad de corriente.

Gráfica #2: Curva dJ/dV vs V , con $g(V) = dJ/dV$

Bajo condiciones de oscuridad, $J_L = 0$, y el intercepto de la gráfica dJ/dV vs V con el valor en polarización inversa es igual G . Con $G = 1/R_{shunt}$ y $[S] = [\Omega^{-1}]$

Gráfica #3: Curva $r(J) = dV/dJ$ vs $(J + J_{sc})^{-1}$, con $J_L = J_{sc}$ e independiente del voltaje.

Para análisis en la oscuridad se tiene que $J_L = J_{sc} = 0$

$$g(V) = dJ/dV = R_s + \frac{nkT}{q} (J + J_{sc})^{-1} \quad (15)$$

Donde el intercepto de la gráfica da el valor de R_s y de la pendiente m se puede calcular el factor de idealidad n :

$$m = \frac{nkT}{q} \rightarrow n = \frac{mq}{kT} \quad (16)$$

Se realiza una corrección para el caso en el que G no es despreciable usando $(J + J_{sc} + GV)^{-1}$

Gráfica #4: Y, por último, una curva semilogarítmica $(J + J_{sc})$ vs $(V - R_s J)$, usando el valor de R_s obtenido a partir de la gráfica #3.

Despreciando el valor de G , la ecuación 12 se reescribe:

$$J - J_L = J_0 \exp \left[\frac{q}{nkT} (V - J R_s) \right]$$

$$\ln(J - J_L) = \ln(J_0) + \frac{q}{nkT} (V - J R_s) \quad (17)$$

Donde el intercepto de la gráfica de la ecuación (17) da el valor de $\ln(J_0)$. Y de la pendiente se puede extraer el valor del factor de idealidad y verificar con el valor de n obtenido desde la gráfica #3, $m = q/nkT \rightarrow n = q/mkT$. Se realiza una corrección para el caso en el que G no es despreciable: $J - J_L - GV$ en el eje y.

Finalmente, en la **Tabla 8** se muestra un resumen de las gráficas para el análisis de las curvas J vs V y el parámetro que se determina a partir de este.

Tabla 8. Resumen de las cuatro gráficas utilizadas para determinar los parámetros de la unión np.

Gráfica		Parámetro por determinar
#1	J vs V	Observación del comportamiento de la curva J-V
#2	dJ/dV vs V ,	$G = 1/R_{shunt}$
#3	dV/dJ vs $(J + J_{sc})^{-1}$,	R_s y n
#4	$(J + J_{sc})$ vs $(V - R_s J)$	J_0 y n

En la **Tabla 9**, se muestran algunas especificaciones de los equipos utilizados para la caracterización individual de cada una de las capas que forman la estructura, así como para caracterizar eléctricamente la heteroestructura propuesta.

Tabla 9. Especificaciones de los equipos utilizados para la caracterización de la estructura y sus capas individuales.

Técnica de caracterización	Características del equipo
Perfilometría	KLA Tencor P-15
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)/ Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)	Microscopio SEM, AURIGA 3916 operado a 20 kV a diferentes magnificaciones, equipado con detector EDS para análisis composicional
Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)	IONTOF.SIMS 5
Difracción de rayos X (DRX)	Difractómetro PANalytical X Pert PRO, el cual utiliza radiación $Cu_{K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$, con 45 kV y corriente de 40 Ma
Espectroscopia Raman	Espectrómetro Horiba-Jobin Yvon modelo LabRAM HR 800 con un láser He-Ne ($\lambda=632.8 \text{ nm}$).
Transmitancia UV-Vis	Espectrofotómetro JASCO V-67 UV-VIS-NIR
Hall- van der Pauw	NMR technologies, Inc and Hall, Vander Pauw Controllerm H-50
Características corriente-voltaje (I-V)	Semiconductor characterization system 4200-SCS

Capítulo 4: Resultados y análisis

En este capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos del desarrollo del trabajo. Primero se analizan y discuten los resultados de las caracterizaciones realizadas a las películas de Cu_2O (sin dopar y dopadas) y ZnO (sin dopar y dopadas) de forma separada. Iniciando con la discusión de la morfología de sus superficies, su composición química, características estructurales, ópticas y finalmente, las propiedades eléctricas. Se analiza la incorporación de Na, como posible elemento dopante, en las películas de Cu_2O teniendo en cuenta las condiciones durante el proceso de crecimiento descrito con anterioridad. Posteriormente, se presentan los resultados de la caracterización eléctrica, en condiciones de oscuridad, de las heteroestructuras fabricadas. Se determinan los parámetros eléctricos de funcionamiento de la heterounión, teniendo en cuenta las características del sustrato de partida.

4.1. Caracterización de las películas de Cu_2O intrínseco y dopadas con Na

Después de obtener las películas de Cu_2O y $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ por medio del proceso experimental, descrito en el capítulo anterior, se realizaron las caracterizaciones de cada tipo de película. Es importante resaltar que se obtuvieron películas de Cu_2O intrínsecas y dopadas a partir de la oxidación térmica de películas de cobre y de laminillas de cobre, con la finalidad de reunir información que sustente el rol de la incorporación de Na en la red del Cu_2O . A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

4.1.1. Películas de Cu₂O intrínseco y dopadas producidas por oxidación térmica de películas de cobre

Las películas de Cu₂O intrínsecas y dopadas fueron caracterizadas en morfología superficial por medio de un microscopio óptico. Las películas de Cu₂O intrínsecas presentan una tonalidad rojiza característica de esta fase de óxido de cobre y para las películas dopadas se observa, también, un tono rojizo pero brillante en comparación con las películas sin dopar. Para ambos tipos de películas no se observan cambios notables en la morfología superficial de estas. Por lo que se hace necesario utilizar un microscopio electrónico con mayor resolución que nos permita distinguir los efectos de los dopantes en las morfologías superficiales de las películas de óxido.

4.1.1.1. Microscopía SEM y análisis composicional en películas de Cu₂O

Se analizaron los cambios morfológicos superficiales de las películas de óxido de cobre sin dopar y dopadas por medio de microscopía SEM, los resultados se presentan en la **Figura 18**. En la **Fig. 18 a)**, se observa la morfología superficial del óxido de cobre obtenido por la oxidación de películas de cobre depositadas sobre porta objetos de cuarzo. Se observa una superficie característica de un material policristalino para la película de Cu₂O intrínseco, dicha superficie está compuesta de granos con formas irregulares, aunque es posible distinguir algunas formas hexagonales y triangulares, además de presentar bordes de grano poco definidos. Resaltamos las formas triangulares (mostradas en triángulos vacíos de color azul) y hexagonales presentes en gran parte de la superficie, lo cual nos sugiere la existencia de cristales orientados en cierto plano preferente, esta premisa se verificará más adelante mediante mediciones de difracción de rayos X.

El aspecto de la superficie de las películas de óxido crecidas en presencia del vapor del precursor de sodio (NaCl), se presenta en la **Fig. 18 b)**. Se observan cambios notables con respecto a la superficie del óxido sin dopar. Se distinguen claramente bordes granulares más definidos, con formaciones escalonadas (ver círculos vacíos de color rojo) en su superficie.

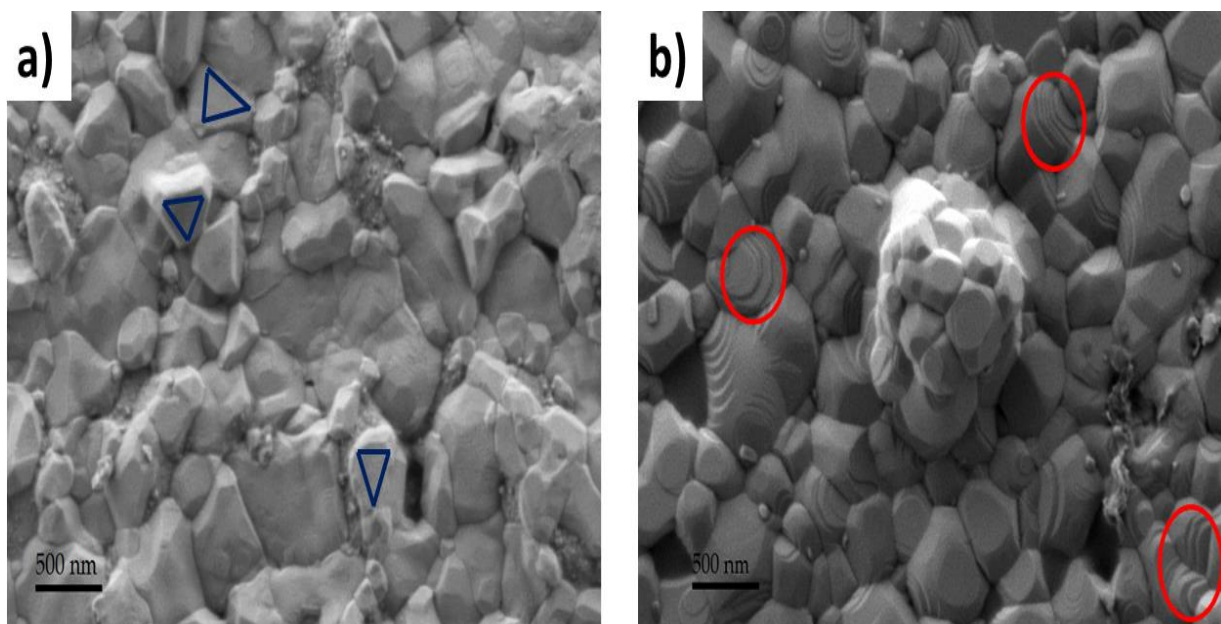
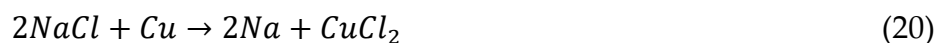
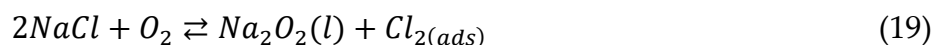


Figura 18. Morfología superficial SEM a) Película de Cu_2O sin dopar y b) Películas de $Cu_2O:Na$.

Estas formaciones escalonadas son el resultado de los productos generados por la reacción química que ocurre cuando el vapor de NaCl entra en contacto con la película de Cu_2O en formación, en presencia del oxígeno en la cámara de procesamiento.

Las posibles reacciones que tienen lugar sobre la superficie del óxido en formación cuando se expone al vapor del NaCl son:





La ecuación (18) indica la formación del Cu_2O . Las ecuaciones (20), (21), (23) y (24) señalan la formación de compuestos de cloruro de cobre (Cu-Cl) que indican la existencia de un proceso de disolución que compite con la formación del Cu_2O debido a la formación de compuestos de cloruro cuproso CuCl y cloruro cúprico CuCl_2 . La formación de estos compuestos explica los cambios que se observan en la película del óxido de cobre de acuerdo a la **Fig. 18 b)** [75,83].

Las ecuaciones (19), (21) y (25) indican la formación de enlaces de Na-O en la película del óxido en crecimiento, y en consecuencia la incorporación de Na en la red del Cu_2O . La ecuación (22) indica la interacción del vapor de NaCl con la superficie vía la formación de iones Na^+ y de iones Cl^- .

Para determinar la composición química porcentual de los elementos que componen ambos tipos de películas de óxido de cobre se hicieron análisis por Espectroscopia de Dispersión de Electrones (EDS); los resultados se muestran en la **Fig. 19**. El porcentaje atómico de Na resultó menor al 1 % en las películas de óxido dopadas. Es importante resaltar, que el valor determinado a partir de este tipo de caracterizaciones no debe tomarse como valor absoluto de la cantidad de Na que se encuentra en las películas de óxido. Las mediciones realizadas demuestran, indiscutiblemente, que el Na se incorpora a la película de Cu_2O en una cantidad aproximada a la señalada, para dar un valor preciso se requieren patrones de calibración, que por el momento no se tienen. Además, se debe tener en cuenta

ciertos aspectos al considerar un determinado dopante como son su límite de solubilidad, la temperatura de procesamiento y la presión parcial de oxígeno durante el proceso. Estos aspectos serán ampliados más adelante.

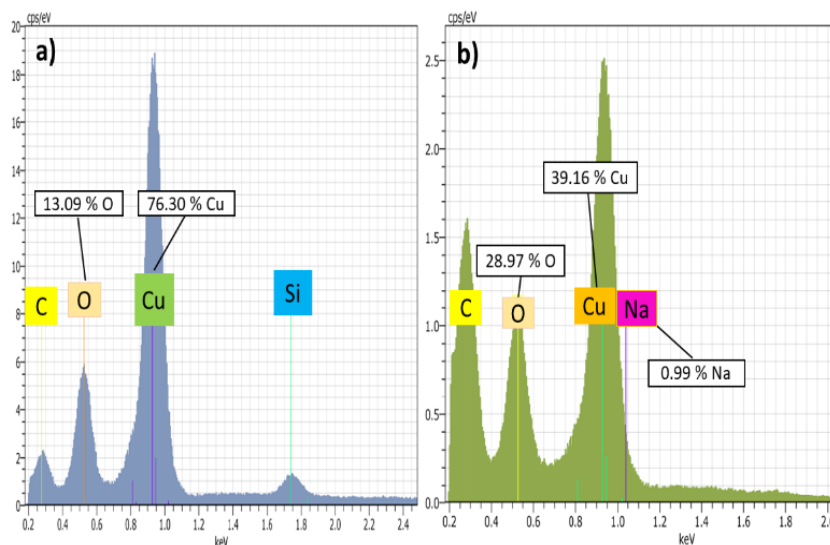


Figura 19. Resultados EDS a) Película de Cu_2O sin dopar y b) Películas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$.

Para complementar la información de los porcentajes composicionales de las películas de Cu_2O dopadas, se realizaron mediciones por espectroscopía de iones secundarios (SIMS) obteniéndose el perfil composicional de los elementos que conforman el material. Los resultados son mostrados en la **Fig. 20**.

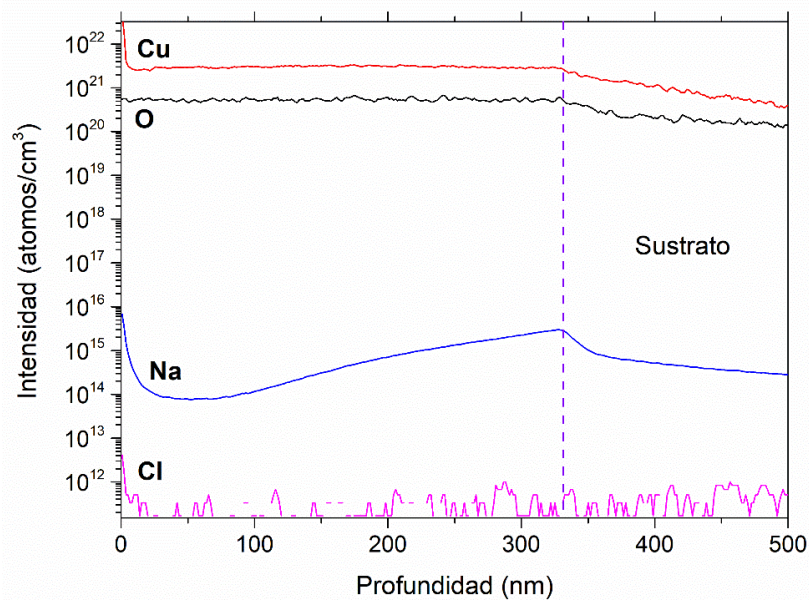


Figura 20. Perfil de composición vs profundidad obtenida por SIMS para una película de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ crecida a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados SIMS muestran una distribución uniforme de la concentración de cobre y oxígeno a través de la película. En la **Fig. 20** se confirma la concentración de iones de cobre y oxígeno, los cuales no exceden los $5 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ para ambos casos [42]. Recordemos que la cantidad de oxígeno presente en el crecimiento de la película es de 5 ppm del flujo de nitrógeno, por lo que se observa una menor concentración de iones de O con respecto a la concentración de iones de Cu. La línea vertical a trazos señala la separación entre el espesor de la película y el sustrato. El perfil de sodio indica la difusión de este a través de la película de Cu_2O . Se observa una mayor concentración de sodio en la superficie de la película sugiriendo que los procesos de difusión de los gases dentro de la cámara de cuarzo permiten la adhesión del Na en la superficie de la película del óxido. La forma particular que presenta el perfil de sodio a través de la película puede ser debido a las interacciones de los iones de Na con la red del Cu_2O y los defectos intrínsecos propios del proceso de crecimiento de la película. Por último, la acumulación de sodio en la interfaz

indica que la cantidad de sodio difundido a través de una delgada película de Cu_2O es suficiente para llegar a la región de la interfaz con el sustrato de cuarzo.

4.1.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización estructural de las películas de óxido de cobre se realizó por difracción de rayos X para identificar la fase obtenida bajo las condiciones experimentales señaladas en el capítulo 3. En la **Fig. 21** se muestran los resultados de DRX para ambos tipos de películas de óxido de cobre.

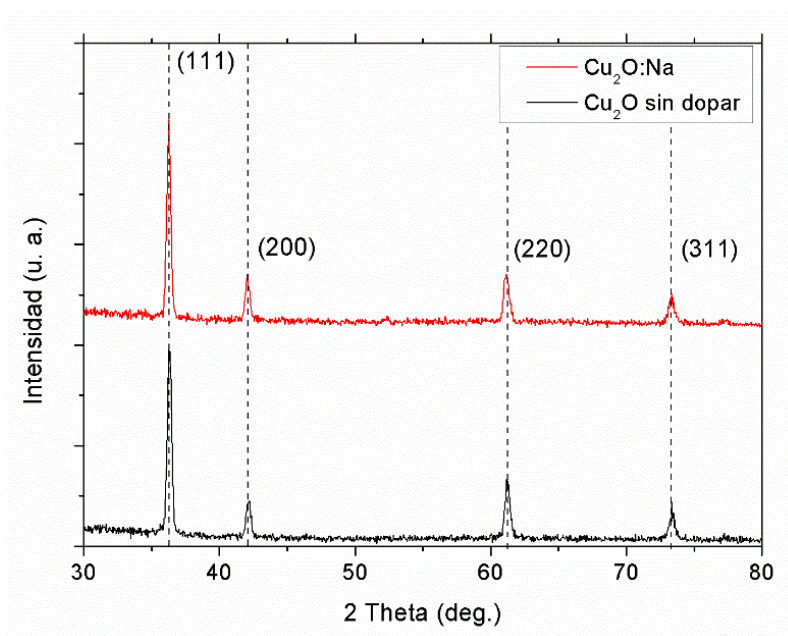


Figura 21. Resultados DRX de las películas de Cu_2O sin dopar y las películas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$.

En las dos películas de óxido de cobre dopadas y sin dopar se observaron picos de difracción correspondientes a la fase cuprita Cu_2O (JCPDS NO. 00-005-0667), siendo el plano (111) a $2\theta=36.3^\circ$ la orientación principal de la mayoría de los cristalitos que forman la película, confirmando las superficies granulares con formas geométricas triangulares y hexagonales que se mostraron en los resultados de morfología por SEM. Es importante resaltar que las formas hexagonales vistas

perpendicularmente al plano del sustrato se esbozan por la superposición de granos con superficies triangulares. Los picos observados a $2\theta=42.2^\circ$, $2\theta=61.2^\circ$, y $2\theta=73.5^\circ$ corresponden a los planos (200), (220) y (311) de la fase cúbica del Cu_2O , respectivamente.

Los resultados de DRX para las películas $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ no mostraron picos relacionados a sodio o compuestos de Na, u otra clase de impurezas. Además, no se observaron cambios significativos en el ancho de la intensidad media FWHM de las líneas de difracción dominantes, en ambos tipos de películas, confirmando que la cantidad de Na incorporada en las películas de Cu_2O es menor al 1 % atómico, cantidad insuficiente para modificar la estructura cristalina de las películas de Cu_2O [36,84]. Más adelante, se completará la información que confirma el porcentaje de Na que se incorpora a la red del Cu_2O .

4.1.1.3. Espectroscopia Raman

Se realizaron mediciones de espectroscopia Raman para verificar la fase del óxido de cobre obtenido y posibles efectos por la presencia de sodio en las películas de Cu_2O , a partir de los modos vibracionales característicos de las redes de las películas.

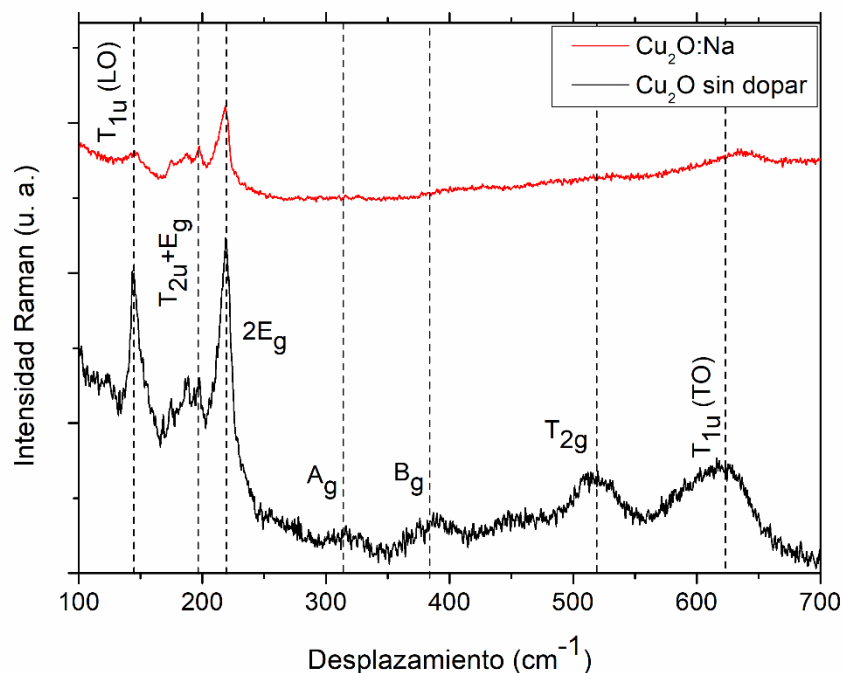


Figura 22. Espectros Raman de las películas de Cu_2O sin dopar y las películas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$.

La **Fig. 22** muestra los espectros Raman de las películas de Cu_2O y $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$. Las frecuencias vibracionales para los compuestos identificados están en la **Tabla 10**. Las bandas etiquetadas como T_{1u} (LO, TO), $2E_g$, y T_{2g} corresponden a la fase cuprita Cu_2O [15,85–87]. La señal próxima a 400 cm^{-1} se atribuye a la fase Cu_2O y es producida por una dispersión multifonónica. Las señales débiles observadas a 320 y 388 cm^{-1} corresponden a la fase tenorita CuO . Las bandas asignadas a la fase monoclinica CuO son debidas a la oxidación normal del Cu_2O a CuO durante los periodos habituales de almacenamiento en atmósfera ambiente. De esta fase de CuO solo se forma una película superficial de pocos nanómetros, por lo que no se observan sus líneas de difracción características de la fase CuO en los patrones de DRX.

Tabla 10. Frecuencias de vibración Raman para las películas Cu₂O sin dopar y Cu₂O:Na.

Simetría asociada	Cu ₂ O sin dopar (cm ⁻¹)	Cu ₂ O:Na (cm ⁻¹)
T _{1u} (LO)	199	145
2E _g	220	218
A _g	320	
B _g	388	
Procesos multifonónicos		408
T _{2g}	520	
T _{1u} (TO)	625	619

Anteriormente se había indicado que la formación de enlaces Cu-Cl produce cambios superficiales en las películas de Cu₂O dopadas. La formación de compuestos de cloruro de cobre actúa reduciendo las fases de óxido de cobre. Por lo tanto, la nano-película de CuO formada por la oxidación superficial natural del óxido se reduce a Cu₂O. En la **Fig. 22** se observa la disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a la fase CuO en el espectro Raman de las películas de Cu₂O:Na.

4.1.1.4. Transmitancia UV-visible

Luego de confirmar la formación de la fase cristalina de Cu₂O bajo las condiciones usadas en el proceso experimental, se realizaron mediciones de transmitancia en ambos tipos de películas.

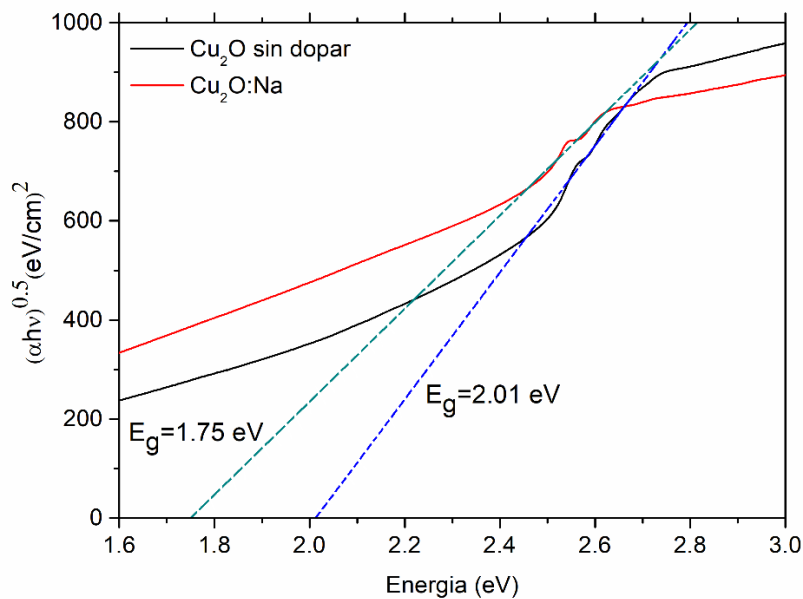


Figura 23. Cálculo del band gap para las películas de Cu_2O sin dopar y las películas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$.

Utilizando los datos obtenidos para la transmitancia y con base en la ecuación 10, se obtiene la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para ambos tipos de películas de Cu_2O , para determinar su comportamiento óptico como se muestra en la **Fig. 23**. Por extrapolación lineal se determinó el E_g para las películas de Cu_2O y $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$. Los valores de E_g indican un decremento normal en la transmitancia para las películas dopadas con Na [41,45]. Las energías E_g calculadas indican un cambio en la cinética de crecimiento del Cu_2O durante el proceso de impurificación en presencia del NaCl .

4.1.1.5. Mediciones eléctricas por el método de Hall-van der Pauw

Las propiedades eléctricas de las películas de Cu_2O y $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ fueron medidas por el método Hall van der Pauw, los resultados se muestran en la **Tabla 11**. Los resultados obtenidos en las muestras impurificadas indican un notable decremento en la resistividad eléctrica, la movilidad de huecos aumenta y la concentración de portadores aumenta ligeramente con respecto a las películas sin dopar.

Tabla 11. Mediciones Hall-van der Pauw de las películas de Cu₂O.

Película	Espesor (nm)	Resistividad eléctrica (Ω cm)	Concentración de portadores (cm⁻³)	Movilidad Hall (cm²/V s)
Cu₂O	500	896.3	(+) 5.8 × 10 ¹⁵	1.2
Cu₂O:Na	500	86.4	(+) 7 × 10 ¹⁵	12.3

La notable disminución en la resistividad eléctrica de las películas de Cu₂O:Na corresponde a un incremento en la movilidad de los portadores mayoritarios. Los resultados para las caracterizaciones descritas previamente confirman esta tendencia en las mediciones eléctricas. La confirmación de la presencia de Na en la red del Cu₂O puede actuar de diversas formas, no solo del sodio sino de los compuestos de cobre que se producen durante el proceso de crecimiento-impurificación de la película, por ejemplo, pasivando a los estados de defectos en los cristalitos, en las fronteras y en las fronteras intergranulares del Cu₂O. Este hecho se confirma con el aumento en el valor de la movilidad debido a la reducción de centros de dispersión por la formación de compuestos surfactantes (Cu-Cl) durante el proceso de dopaje de las películas. Por lo tanto, la incorporación de Na por medio del NaCl reduce los defectos a lo largo de las fronteras de grano [39,41]. El leve aumento que se observa en la concentración de huecos se puede justificar porque el Na presenta un bajo límite de solubilidad en el Cu₂O [88], sin embargo el resultado en conjunto es relevante y cumple con la hipótesis de que el Na actúa incrementando la concentración de huecos en Cu₂O. Con base en estos resultados a continuación, se describe con más de detalle el rol del Na en la red del Cu₂O.

4.1.2. Películas de Cu_2O intrínseco y dopadas producidas por oxidación térmica de laminillas de cobre

Para entender la forma en que el sodio se incorpora en la red del Cu_2O , realizamos procesos de oxidación a laminillas de cobre. El proceso de oxidación se lleva a cabo en la cámara de cuarzo descrita en el capítulo 3. Para la obtención de las películas de Cu_2O intrínsecas y dopadas se fijó la temperatura del horno a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y el crecimiento de las películas fue por 6 horas. En el caso de las películas de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ el proceso de oxidación-impurificación se mantuvo con las mismas condiciones ya mencionadas, a la vez que se colocó el precursor de Na.

Previo a los experimentos de oxidación-impurificación se confirmó la pérdida de peso que se había medido en la oxidación-impurificación de las películas de cobre depositadas en sustratos de cuarzo. Con los cambios de peso medidos del polvo de NaCl estimamos el porcentaje de Na que se incorpora a las películas de Cu_2O . El análisis de esta información se expondrá en la siguiente subsección.

Luego de esto, se realizaron mediciones de DRX a ambos tipos de películas con la finalidad de observar cambios en la estructura cristalina de las películas de Cu_2O dopadas obtenidas por oxidación de laminillas de cobre. En la **Fig. 24 a)**, se muestra el patrón de DRX de las películas de Cu_2O y $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$, obtenidas a partir de la oxidación térmica de laminillas de cobre por un tiempo de 6 horas.

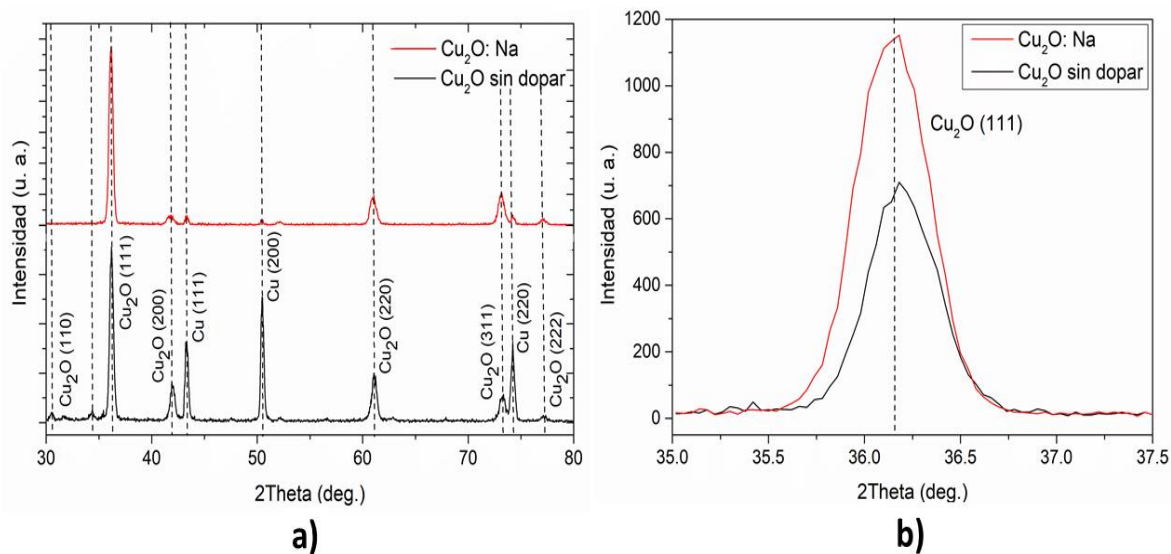


Figura 24. Resultados DRX de las oxidaciones realizadas a mayor tiempo para verificar la incorporación de Na en la red del Cu₂O.

Se puede observar que para ambos tipos de muestras el plano Cu₂O (111) se mantiene como la orientación predominante. También se observan picos de difracción de menor intensidad correspondientes a los planos (110), (200), (220), (311) y (222) asignados a la fase cuprita Cu₂O. En este caso también se pueden ver los picos correspondientes al sustrato de cobre que produce las líneas (111) y (220) de acuerdo con JCPDS NO. 00-003-1005.

Tabla 12. Valores calculados del tamaño de cristalito y el estrés de la red para el plano Cu₂O (111).

Muestra	2θ (°)	FWHM	Tamaño del cristal (nm)	Estrés de la red (%)
Cu	43.25	0.13	64.9	0.151
Cu ₂ O	36.16	0.19	44.9	0.255
Cu ₂ O:Na	36.10	0.51	16.5	0.685

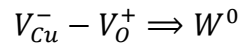
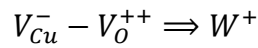
Los picos asignados al sustrato de Cu decrecen, considerablemente, en las muestras de Cu_2O crecidas junto al NaCl, indicando la formación de compuestos de cloruro de cobre CuCl que devastan la superficie de la película. Para cortos tiempos de oxidación se obtienen las formaciones escalonadas observadas en las superficies granulares mostradas en los resultados SEM de las películas de Cu_2O dopadas producidas a partir de películas de cobre.

En la **Fig. 24 b)** se muestra un acercamiento de la región entre 35.0° - 37.5° para ambos tipos de películas. Notamos, que el pico asignado al plano (111) presenta un FWHM más amplio para las películas de Cu_2O procesadas con el precursor de NaCl (ver **Tabla 12**). El incremento en el valor del FWHM es debido a la disminución en el tamaño del cristal, el cual causa un incremento en el estrés interno de la red del Cu_2O . Una disminución en el tamaño del cristal indica niveles de dopaje menores al 3% [84], en este caso una reducción del 63 % del tamaño del cristal de las películas dopadas con respecto a las no dopadas podría referirse a niveles de dopaje alrededor del 1 %.

4.2. Incorporación de Na en las películas de Cu_2O durante el crecimiento de las películas por oxidación térmica

En el capítulo 2, se indicó que el Cu_2O es un semiconductor que exhibe, naturalmente, una conductividad tipo-p debida a la deficiencia de cationes (estados aceptores) productores de huecos. La deficiencia de catión dominante en el Cu_2O es la, ya mencionada, vacancia de cobre, V_{Cu} . También, cabe mencionar que el Cu_2O es un semiconductor compensado, que presenta defectos puntuales donadores que no exceden la densidad de V_{Cu} y serán mayormente, debidos a las vacancias de oxígeno, V_{O} . De forma general, tenemos que los defectos puntuales dominantes durante la obtención del Cu_2O compensado son: V_{Cu} , debidas a enlaces sueltos de oxígeno y V_{O} , debidas a enlaces sueltos de cobre que actúan como trampas de huecos. La existencia

de estos defectos dominantes en la red del Cu_2O da lugar a que estos o más defectos se asocien para formar un defecto complejo W . En la literatura se reportan dos configuraciones estables en las que participan la V_{Cu} y la V_{O} [42],



En el apéndice A1, se determina la fracción de estos pares complejos a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de oxidación) que indican la estabilidad de estos defectos a la temperatura de trabajo. Los resultados muestran que el par complejo W^+ es más estable que el par W^0 . Es decir, en el Cu_2O intrínseco el par complejo W^0 tiene una baja probabilidad de formación a menos que capture un hueco h^+ y se convierta en W^+ [42]. En el presente trabajo, se propone que la incorporación de Na^+ en el Cu_2O estabilice el par W^0 para evitar la captura de huecos dentro de la red. Es decir, que el Na actúe como estabilizador de los defectos aniquiladores de huecos. En la **Figura 25** se ilustra lo planteado,

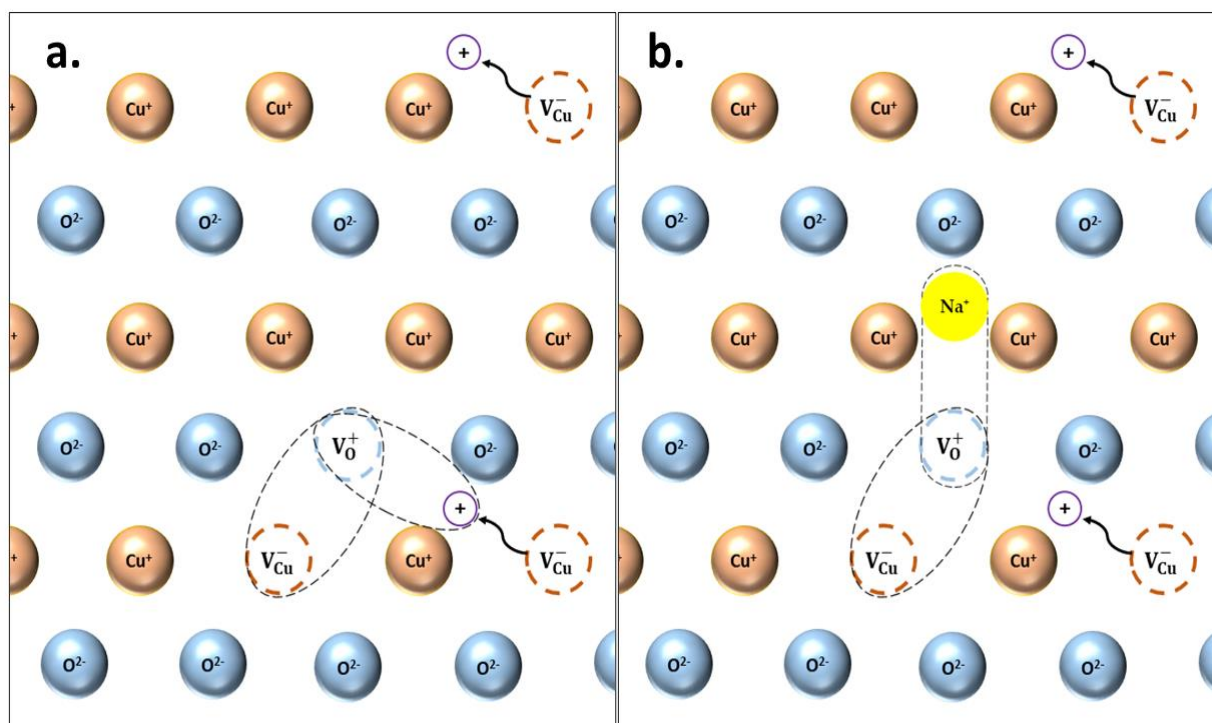


Figura 25. Esquema simple de la incorporación de Na en el Cu_2O : a) Red del Cu_2O sin dopar y b) Red del Cu_2O dopado.

Ahora revisaremos las condiciones del proceso de oxidación/dopaje del Cu_2O . El proceso de oxidación térmica se llevó a cabo en una atmosfera de nitrógeno cromatográfico, que contiene 5 ppm (0.0005 %) de O_2 y 5 ppm de H_2O [78]. El nitrógeno es un gas ideal cuya función es la de servir como gas de arrastre del oxígeno en la cámara de procesamiento. El O_2 permite la formación y crecimiento del óxido, como se expuso en el capítulo 3. La cantidad de vapor de agua presente en la atmósfera de nitrógeno no contribuye significativamente, ya que las temperaturas de oxidación a las cuales trabajamos son mayores a 400 °C [89].

Cuando se presentaron los resultados de DRX se indicó que se realizaron oxidaciones junto al polvo de NaCl a tiempos más largos para verificar la incorporación de Na en las películas de Cu_2O y estimar el porcentaje de Na en las películas de óxido. Después de realizar oxidaciones a varios tiempos se calculó una

pérdida de peso del NaCl a 700 °C de 0.31 %/hr. De este porcentaje un 0.12 %/hr (40 %) le corresponde a los iones de Na.

Supongamos, que idealmente todo este porcentaje de Na que pierde el precursor durante el proceso experimental reacciona con el Cu₂O, entonces consideramos un límite de solubilidad del Na en el Cu₂O a 700 °C de aproximadamente 0.12 %, como un límite superior. Pero en condiciones no ideales se deben considerar algunos factores al elegir un dopante como el lugar que ocupará el dopante en la red huésped, el límite de solubilidad, la presión parcial de oxígeno, la temperatura y el tiempo del proceso experimental. También es válido considerar que parte del precursor puede quedarse en las paredes del tubo de cuarzo. Así, los límites calculados del porcentaje de Na en el Cu₂O son aproximados al 1 % [88].

4.3. Caracterización de las películas de ZnO

Después de obtener las películas de ZnO sin dopar y dopadas por medio de la técnica de pulverización catódica cuyas condiciones de depósito fueron descritas en el capítulo anterior se realizaron las caracterizaciones individuales de cada tipo de película. Las caracterizaciones realizadas a las películas de ZnO no fueron tan amplias como las llevadas a cabo en las películas de Cu₂O debido a que el desarrollo del trabajo se concentró en las propiedades de estas últimas y su influencia en los parámetros de las heterouniones. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

4.3.1. DRX

De forma similar, para determinar la fase cristalina de las películas de ZnO se realizaron caracterizaciones estructurales.

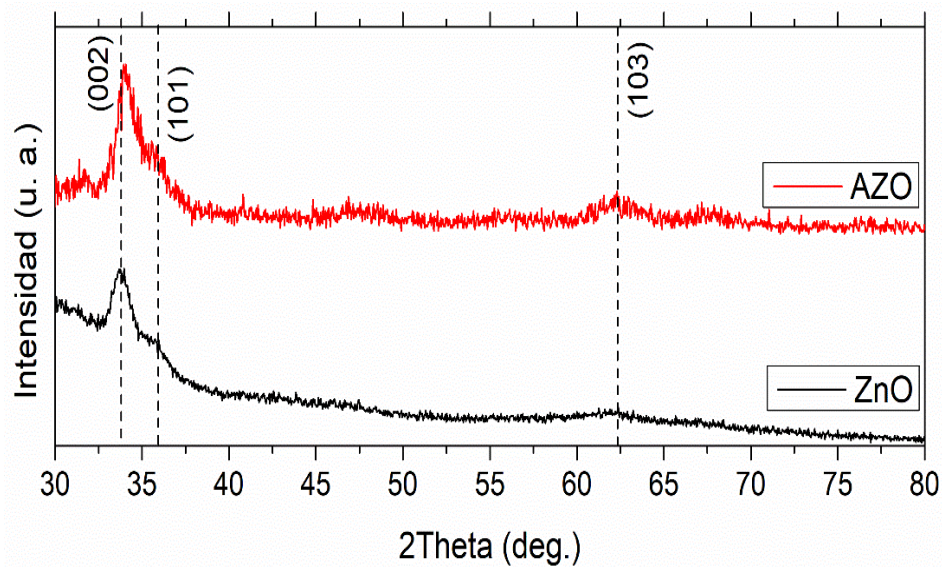


Figura 26. Patrones de DRX de las películas de ZnO y AZO.

La **Figura 26** muestra los resultados de DRX para las películas ZnO y AZO. Para ambas películas se observaron picos de difracción asignados a los planos (002), (101), y (103) que corresponden a la fase hexagonal del ZnO (00-036-1451). En esta figura se puede observar el plano de orientación preferente (002) característico para las películas de ZnO crecidas por sputtering. También es posible observar un ensanchamiento, no calculado, del FWHM en el pico de este plano debido a la incorporación de aluminio en la red del ZnO. Finalmente, el plano (002) del ZnO garantiza el mínimo desacople de red posible en heteroestructuras basadas en Cu₂O (111) /ZnO (002).

4.3.2. UV-visible

Para la caracterización óptica de estas películas se realizaron mediciones de transmitancia y los resultados se muestran en la **Figura 27 a)**. Donde se indica un porcentaje de transmitancia mayor al 70 % para ambas películas y se observa que el material es transparente a partir de los 360 nm.

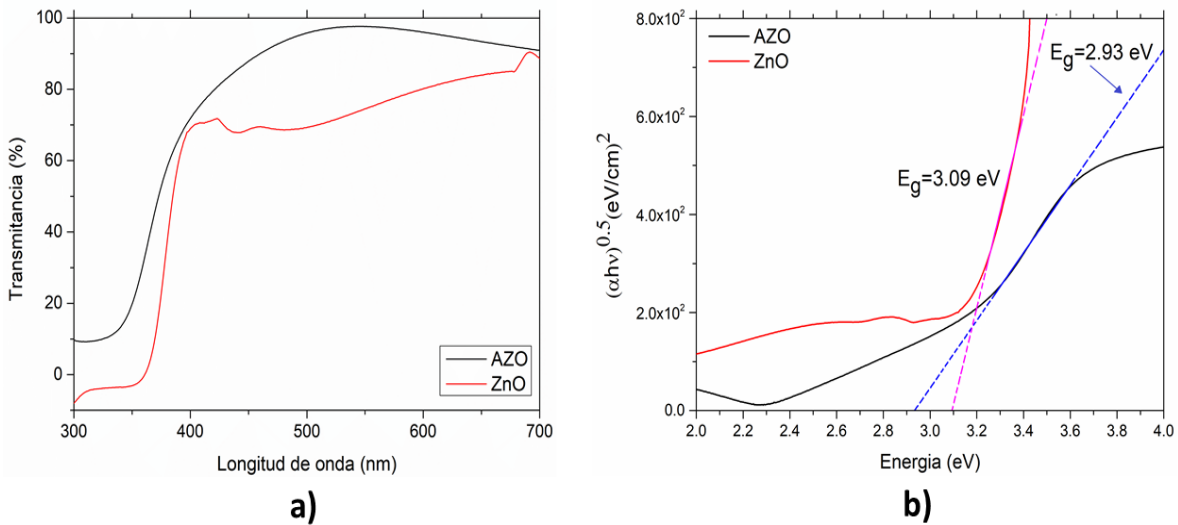


Figura 27. Espectro de transmitancia UV-vis de las películas de ZnO y ZnO dopado con aluminio AZO.

Realizando los tratamientos correspondientes a los datos de transmitancia para estimar el valor del E_g , la extrapolación lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ nos indica un E_g de 3.09 y 2.93 eV para las películas de ZnO y AZO, respectivamente. Estos E_g representan valores aceptables para las capas tipo n que conforman la heteroestructura basada en Cu_2O . Es importante resaltar que los valores de E_g dependen de la rugosidad de la película así como su espesor, la potencia utilizada durante el crecimiento y la razón de deposición [70].

4.3.3. Mediciones eléctricas

Las propiedades eléctricas de las películas de ZnO y AZO se determinaron a partir del efecto Hall van der Pauw, los resultados de resistividad, concentración y movilidad de portadores se muestran en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Mediciones eléctricas por el método de Hall-van der Pauw de las películas de ZnO.

Película	Espesor (nm)	Resistividad eléctrica (Ω cm)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad Hall ($\text{cm}^2/\text{V s}$)
ZnO	200 nm	-	-	-
AZO	100 nm	4.7	$(-) 3 \times 10^{18}$	3.34

La alta resistividad eléctrica de las películas de ZnO limitaron su caracterización eléctrica. La película de AZO presenta una resistividad relativamente baja, una concentración de electrones (-) del orden de 10^{18} cm^{-3} y una baja movilidad, estos resultados están acorde con los reportados [90]. Al igual que las propiedades ópticas, las propiedades eléctricas de las películas dependen de las condiciones de crecimiento de esta.

4.4. Caracterización de las heteroestructuras de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$

Posteriormente a la caracterización individual de las películas de Cu_2O y ZnO , se llevó a cabo la caracterización eléctrica de las diferentes heteroestructuras tipo $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ fabricadas a lo largo de este trabajo. En la **Figura 28** se muestra un breve esquema de los pasos seguidos para la fabricación de las heteroestructuras.

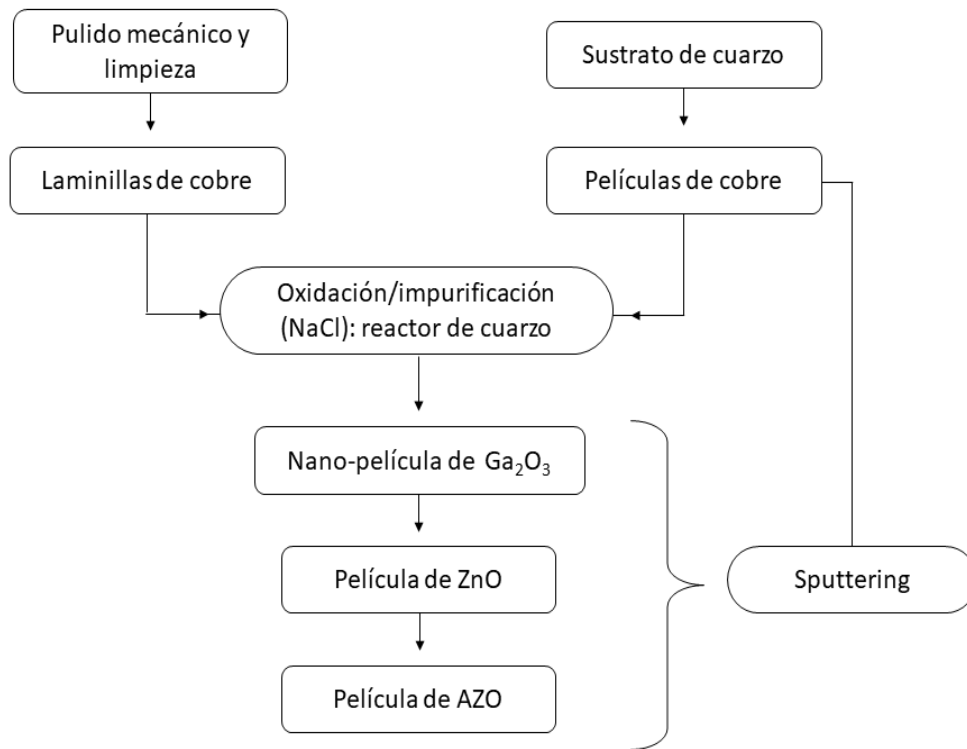


Figura 28. Esquema del resumen experimental para la fabricación de las heteroestructuras.

Se fabricaron tres grupos de heteroestructuras tipo $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, a saber: **grupo 1:** $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, **grupo 2:** $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ y **grupo 3:** $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. Todas las estructuras fueron crecidas sobre Cu_2O obtenido desde películas de cobre depositadas sobre sustratos de cuarzo, así como sobre laminillas de cobre para observar el comportamiento eléctrico de estas estructuras desde diferentes sustratos de inicio. A partir de ahora, para abreviar se utilizará en el texto pCu para películas de cobre y lCu para laminillas de cobre.

4.4.1. Características densidad de corriente – voltaje (J – V) de las estructuras en condiciones de oscuridad

A continuación, se estudiarán las curvas J-V obtenidas de las heteroestructuras de los diferentes grupos mencionados con anterioridad. Inicialmente, analizaremos cada grupo de heteroestructura comparando los

resultados observados para Cu_2O crecido a partir pCu y lCu. Más adelante se agruparán y presentarán las curvas J-V de los tres grupos heteroestructuras obtenidas desde pCu y de lCu, respectivamente. Esto se indicará con más detalle en el desarrollo del texto.

Grupo 1: Curvas J-V de las estructuras $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$

En la **Figura 29** se muestran las características J-V de la heteroestructura $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ para Cu_2O crecido a partir pCu y lCu.

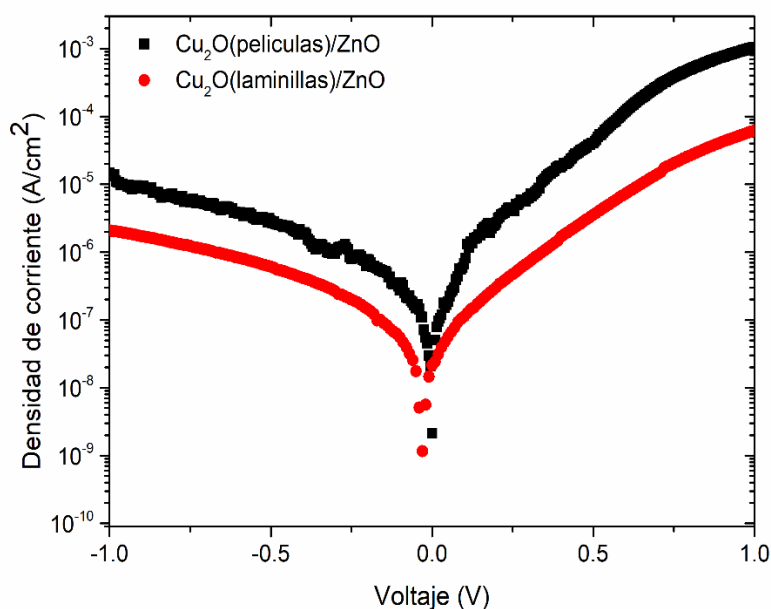


Figura 29. Comparación de las características J-V de las heteroestructuras del grupo 1 en condiciones de oscuridad crecidas a partir de películas de cobre y de laminillas de cobre.

En las **Tablas 14 y 15** se presentan los parámetros eléctricos calculados para cada tipo de heteroestructura basada en Cu_2O obtenido a partir de pCu y lCu, respectivamente. Las estructuras del grupo 1 se asumen como estructuras de referencia con la finalidad de analizar los efectos del sustrato de partida, la introducción de una capa buffer y la impurificación del Cu_2O .

En la **Fig. 29**, se observa que la estructura crecida sobre lCu presenta una mayor resistencia en serie en comparación con la estructura obtenida a partir de pCu (ver **Tablas 14 y 15**). Esto es debido a que las propiedades eléctricas del Cu₂O dependen del sustrato de partida. Para sustratos como lCu se obtiene un Cu₂O con baja concentración de huecos ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) y alta resistividad eléctrica, viéndose reflejado en las propiedades eléctricas finales de la estructura Cu₂O(lCu)/ZnO. En cambio, para sustratos como pCu se obtiene un Cu₂O con una concentración de huecos mayor a la obtenida con lCu ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), así como una resistividad eléctrica menor.

También, se percibe una menor J_0 para la estructura crecida sobre lCu en comparación con la estructura crecida sobre pCu. Esto es debido a que el Cu₂O obtenido a partir de lCu crece desde granos de mayor tamaño, minimizando así los estados de defectos interfaciales presentes en la superficie del material. En contraste, con el Cu₂O obtenido a partir de pCu policristalinas que introducen más defectos interfaciales en la superficie de la película del Cu₂O crecido, debido a que existen más fronteras intergranulares.

Grupo 2, curvas J-V de las estructuras Cu₂O/Ga₂O₃/ZnO

En la **Figura 30** se muestran las características J-V de la heteroestructura Cu₂O/Ga₂O₃/ZnO para Cu₂O crecido a partir de pCu y lCu.

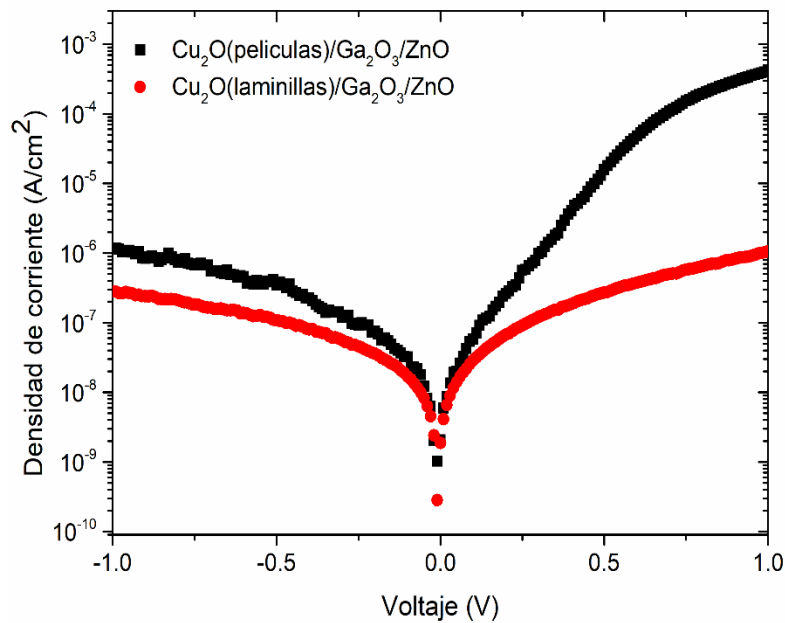


Figura 30. Comparación de las características J-V de las heteroestructuras del grupo 2 en condiciones de oscuridad crecidas a partir de películas de cobre y de laminillas de cobre.

Para este segundo grupo de heteroestructuras se introdujo una nano-película amorfa de Ga_2O_3 , con la finalidad de disminuir la densidad de defectos interfaciales presentes en la unión $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Estos estados interfaciales son característicos de las heteroestructuras, como ya se señaló anteriormente.

En la **Fig. 30** se sigue observando una notable influencia de la resistencia en serie en la estructura crecida a partir de lCu , esto es debido a la contribución de la resistividad eléctrica del Cu_2O y de la introducción de la nano-capa buffer. Se indicó, anteriormente, que los materiales utilizados como buffers en este tipo de estructuras suelen tener altas resistividades eléctricas, por lo que se sugiere trabajar con espesores nanométricos. Para el caso de la estructura del grupo 2 obtenida a partir de lCu se usó una nano-capa de 5 nm de Ga_2O_3 , para la estructura obtenida a partir de pCu se utilizaron 3 nm de Ga_2O_3 , la contribución de este espesor no es apreciable cuando detallamos la curva J-V de la estructura del grupo 2, pero podemos revisar

las **Tablas 14 y 15** para corroborar los valores eléctricos calculados para cada estructura.

La J_0 disminuye, ligeramente, para ambas estructuras del grupo 2 indicando que la introducción de una capa amorfa de Ga_2O_3 actúa reduciendo defectos interfaciales. Se ampliará la función de la nano-capa buffer más adelante.

Grupo 3, curvas J-V de las estructuras $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

En la **Figura 31** se muestran las características J-V de la heteroestructura $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ para Cu_2O crecido a partir de 1Cu . Para este tercer grupo de heteroestructuras se implementó un arreglo experimental para dopar al Cu_2O en crecimiento con sodio, con la finalidad de disminuir la resistividad eléctrica en las películas de Cu_2O .

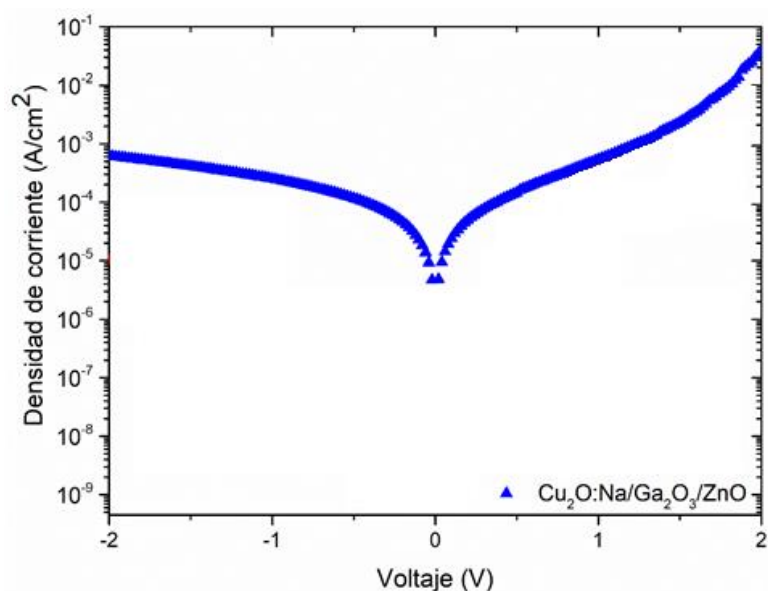


Figura 31. Comparación de las características J-V de las heteroestructuras del grupo 3 en condiciones de oscuridad crecidas a partir de películas de cobre.

La incorporación de sodio al Cu_2O no mostró un aumento significativo de la concentración de huecos en este, pero si se observó una disminución en la resistencia eléctrica del material y de la estructura. Un análisis más detallado de este tercer grupo se muestra a continuación

4.4.2. Resumen de las heteroestructuras basadas en Cu_2O crecido sobre películas de cobre.

En la **Figura 32**, se resumen las características J-V de las heteroestructuras basadas en Cu_2O obtenido a partir de pCu depositadas en sustrato de cuarzo.

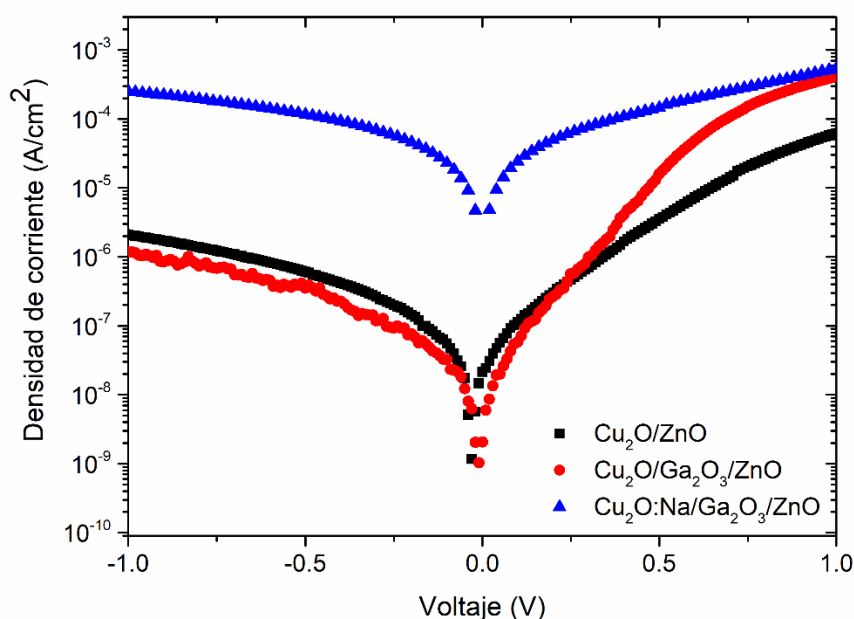


Figura 32. Características J-V obtenidas de las heteroestructuras basadas en Cu_2O crecido a partir de películas de cobre.

Los parámetros de las heterouniones obtenidas a partir de pCu se detallan en la **Tabla 14**. Los valores de corriente y voltaje obtenidos fueron analizados utilizando el software *OriginPro 9.0* y el procedimiento descrito en el capítulo 3 (Ver Análisis de las curvas densidad de corriente-voltaje).

Tabla 14. Parámetros calculados de las curvas J-V en condiciones de oscuridad para las heteroestructuras crecidas sobre pCu (Nota: $A= 0.0314 \text{ cm}^2$).

Parámetros	Grupo 1: Cu ₂ O/ZnO	Grupo 2: Cu ₂ O/Ga ₂ O ₃ /ZnO	Grupo 3: Cu ₂ O:Na/Ga ₂ O ₃ /ZnO
G ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2$)	3.81×10^{-7}	2.45×10^{-7}	2.17×10^{-6}
Rsh ($\Omega \text{ cm}^2$)	2.6×10^6	4.1×10^6	4.6×10^5
Rs ($\Omega \text{ cm}^2$)	260.98	508.59	38.63
n (adimensional)	3.34	2.64	10.25
J ₀ (A/cm ²)	2.05×10^{-7}	1.14×10^{-8}	2.35×10^{-5}

Inicialmente, observamos que las curvas J-V basadas en Cu₂O intrínseco presentan altas J₀ debido al desacople de red propio entre los dos materiales, ya mencionado anteriormente. Cuando se introduce una nano-capa amorfa de Ga₂O₃ en la interfaz de unión, la J₀ disminuye en un factor, como se observa en la **Tabla 14**. El uso de una capa buffer amorfa de Ga₂O₃ cuyo ordenamiento cristalino desordenado es característico de estas películas crecidas por sputtering, permite una reducción en la densidad de defectos interfaciales que actúan como centros de recombinación de portadores. Esta disminución de defectos interfaciales es atribuida a que a corto alcance el Ga₂O₃ presenta un grado menor de amorficidad (pérdida de la estructura cristalina), es decir, que actúa como capa de acople entre las dos redes (Cu₂O/ZnO). Y a largo alcance posee un alto grado de desorden cristalino que permite la reducción de enlaces sueltos en la superficie de la película de Cu₂O.

Esta disminución de defectos, o bien pérdidas de energía, en la región de unión también se puede apreciar en el aumento de Rsh para la estructura del grupo

2 con respecto a la del grupo 1. Un mayor valor de R_{sh} indica la reducción de corrientes de fuga.

El notable aumento de la R_s de la estructura del grupo 2, es atribuido a la alta resistividad eléctrica con la que contribuye la presencia de la tercera capa de Ga_2O_3 . Por esto, volvemos a resaltar, que es conveniente el uso de capas nanométricas de acople o buffer, cuya función sea la de reducir estados interfaciales en la región de unión y cuyo valor de resistividad eléctrica no afecte, considerablemente, a la R_s de la estructura.

El factor de idealidad (o de calidad) del diodo n , ofrece información del mecanismo de transporte de los portadores a través de la unión. Observamos, para las heteroestructuras basadas en Cu_2O no dopado, un factor de idealidad mayor a 2, que es atribuido a un mecanismo de tunelamiento asistido por trampas y a una alta recombinación en la interfaz [91]. Estos mecanismos de transporte son característicos de las heterouniones, ya que la existencia de defectos interfaciales, introducidos por la diferencia entre los materiales que conforman la unión, actúan como centros de recombinación. Del cálculo de estos dos valores de n podemos resaltar lo siguiente: una disminución de n para la estructura del grupo 2, indica una reducción de la recombinación en la interfaz debido a la disminución de defectos en esta por la introducción de una delgada capa buffer.

Para la estructura del grupo 3, se utilizó un procedimiento sencillo para dopar las películas de Cu_2O (cuyos detalles se expusieron en el capítulo 3), con la finalidad de disminuir la alta resistencia eléctrica de estas películas. La curva J-V (color azul) correspondiente a esta estructura, muestra claramente un aumento en la J_0 , con respecto a los dos grupos de estructuras anteriores. Debido, posiblemente, a que después del proceso de dopaje la morfología superficial de la película de Cu_2O presentó formas semejantes a escalones sucesivos en los granos observados. Estos

escalones introducen una superficie no uniforme en la película de Cu_2O dopado, como se esquematiza en la **Figura 33**. La rugosidad en la superficie del $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ afecta la uniformidad de la nano-capa de Ga_2O_3 y también de la película de ZnO . Estos escalones introducen defectos interfaciales, así como corrientes de fuga, aumentando el número de portadores recombinados en la interfaz y evidenciando un aumento en el valor de la J_0 . Como ya habíamos mencionado, un aumento en J_0 se ve reflejado en una disminución del valor de R_{sh} verificando así un incremento en la densidad de defectos interfaciales.

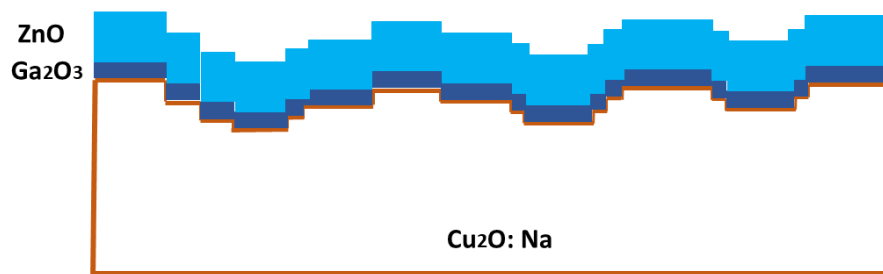


Figura 33. Esquema representativo de la no-uniformidad que introduce la película de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$.

La disminución en un orden del valor de R_s con respecto a las estructuras con Cu_2O no dopado, indica la incorporación de Na en las películas de Cu_2O . También, se observa en la tercera curva un aumento en la densidad de corriente J , con respecto a la segunda curva, para valores de polarización directa. Esto nos muestra, que la introducción de Na en el Cu_2O mejora considerablemente, la conductividad eléctrica la película.

El aumento en el valor del factor de idealidad para la tercera curva es debido a la alta recombinación en la región de unión que se produce por los cambios superficiales de la película de Cu_2O después del proceso de dopaje. Y la introducción de una delgada capa buffer no es suficiente para aminorar la densidad de defectos interfaciales debido a esta situación. Es necesario asegurar una uniformidad en la superficie del Cu_2O dopado. Para esto es necesario escoger un precursor que no

cause cambios significativos a la superficie de la película de Cu_2O y, además disminuya la resistividad eléctrica de la película.

4.4.3. Resumen de las heteroestructuras basadas en Cu_2O crecido sobre laminillas de cobre

En la **Figura 34**, se muestran las características densidad de corriente-voltaje (J-V) de las heteroestructuras basadas en Cu_2O obtenido a partir de laminillas de cobre. Los parámetros eléctricos de las heterouniones al analizar los datos obtenidos de la caracterización corriente-voltaje (I-V) se detallan en la **Tabla 15**.

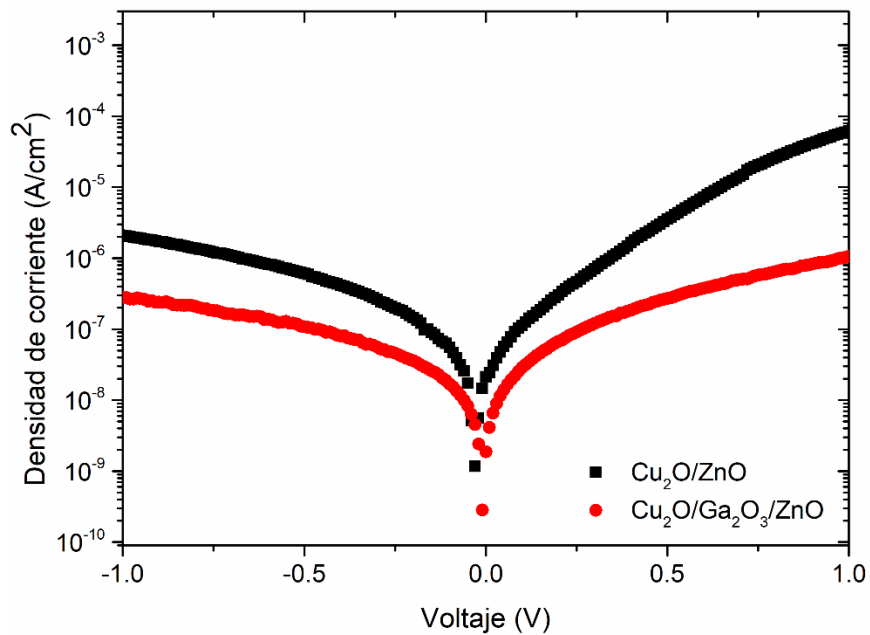


Figura 34. Características J-V obtenidas de las heteroestructuras basadas en Cu_2O crecido a partir de laminillas de cobre.

Similarmente, a lo observado con las estructuras basadas en Cu_2O obtenido a partir de pCu, en la **Fig. 32** notamos una disminución de la J_0 cuando se introduce la nano-capa buffer amorfa. Indicando la reducción de defectos en la interfaz de unión. Esta disminución en la recombinación interfacial también se puede notar en el valor

de n de la estructura del grupo 2 con respecto a la del grupo 1. El aumento de la resistencia en serie es bastante significativo en este tipo de estructuras crecidas desde ICu .

Tabla 15. Parámetros calculados de las curvas J-V en condiciones de oscuridad para las heteroestructuras crecidas sobre ICu (Nota: $A= 0.0314 \text{ cm}^2$).

Parámetros	Grupo 1: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$	Grupo 2: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$
G ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2$)	4.80×10^{-7}	1.92×10^{-7}
Rsh ($\Omega \text{ cm}^2$)	2.1×10^6	5.2×10^6
Rs ($\Omega \text{ cm}^2$)	2436.98	1.55×10^6
n (adimensional)	6.2	1.91
J_0 (A/cm^2)	2.50×10^{-8}	1.91×10^{-9}

Para complementar la discusión de las curvas J-V de los tres grupos de heteroestructuras ya mencionados, se agregará una breve discusión de las estructuras con respecto a su diagrama de bandas. Confirmando los resultados ya analizados en las estructuras, pero desde el enfoque de sus diagramas de bandas.

4.4.4. Análisis del diagrama de bandas para las heteroestructuras

En la **Fig. 35** se presenta un esquema del diagrama de bandas para una heteroestructura np . El límite inferior de la banda de conducción se abrevia con BC y el límite superior de la banda de valencia con BV. La línea azul a trazos indica el nivel de Fermi. Las flechas de color rojo indican el transporte de portadores por difusión y las flechas de color verde indican el transporte de portadores por arrastre.

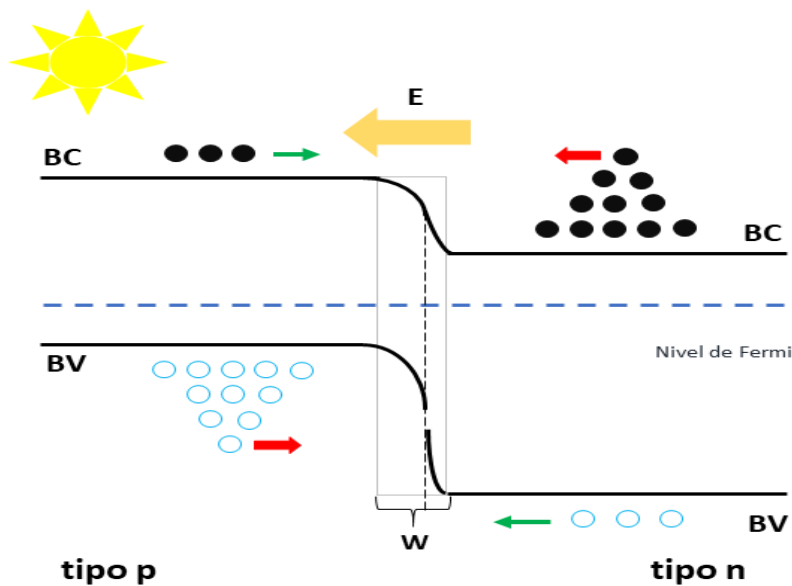


Figura 35. Esquema representativo del diagrama de bandas para la heteroestructura np.

En la **Figura 36**, se muestra el diagrama de bandas para la heterounión $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ considerando que ambos materiales son intrínsecos, es decir, que su nivel de Fermi se localiza a mitad del E_g (nivel de Fermi intrínseco). Se observa que el pico que se establece por el doblamiento entre las bandas de conducción de ambos materiales intrínsecos, debido a la diferencia entre sus afinidades electrónicas, es una limitante para el transporte por difusión de los electrones del lado n al lado p. En este caso, los mecanismos de transporte dominantes serían por emisión termiónica, superación de la barrera potencial; por tunelamiento, o bien, por recombinación en la interfaz de unión. Todos estos son mecanismos de transporte típicos en una heterounión.

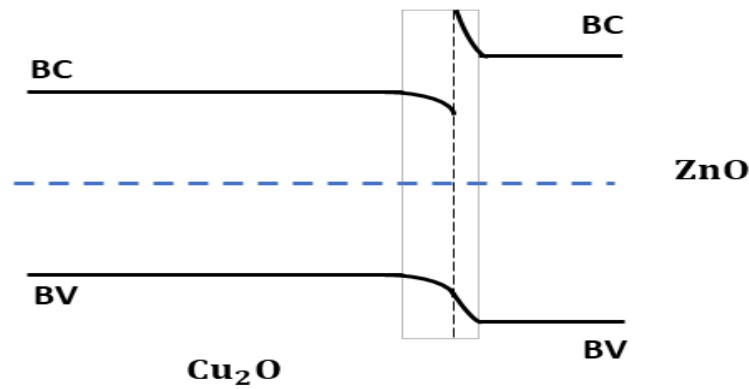


Figura 36. Diagrama de bandas para una heterounión $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ considerando que ambos materiales presentan su nivel de Fermi en la mitad del ancho de banda.

Teniendo en cuenta los resultados de las mediciones eléctricas de las películas de Cu_2O y ZnO , se considera que ambos materiales presentan niveles aceptores y donadores, respectivamente, alejados del nivel de Fermi intrínseco. En la **Figura 37** se muestran los esquemas de los diagramas de banda correspondientes a los heteroestructuras basadas en Cu_2O .

En la **Fig. 37 a) y b)** se esquematiza el diagrama de bandas de la heteroestructuras $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ sin la incorporación de una capa buffer. Para este caso se determinó que la región de carga espacial se extiende mayormente en el material tipo p con un valor de 0.1 a 0.2 μm . En la **Fig. 37 c) y d)** se presenta el diagrama de bandas de las heteroestructuras $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, en donde se propone la introducción de un tercer material que actúa como capa buffer. El objetivo de incorporar una nano-capa amorfa de Ga_2O_3 es reducir la densidad de estados interfaciales presentes en la superficie no uniforme del Cu_2O cuando entra en contacto con la película de ZnO . Por lo tanto, la nano-capa de Ga_2O_3 no debe interferir ni con la absorción de la radiación, ni con otros efectos dentro del material, solo debe facilitar el transporte de los portadores al reducir centros de recombinación en la interfaz de la unión.

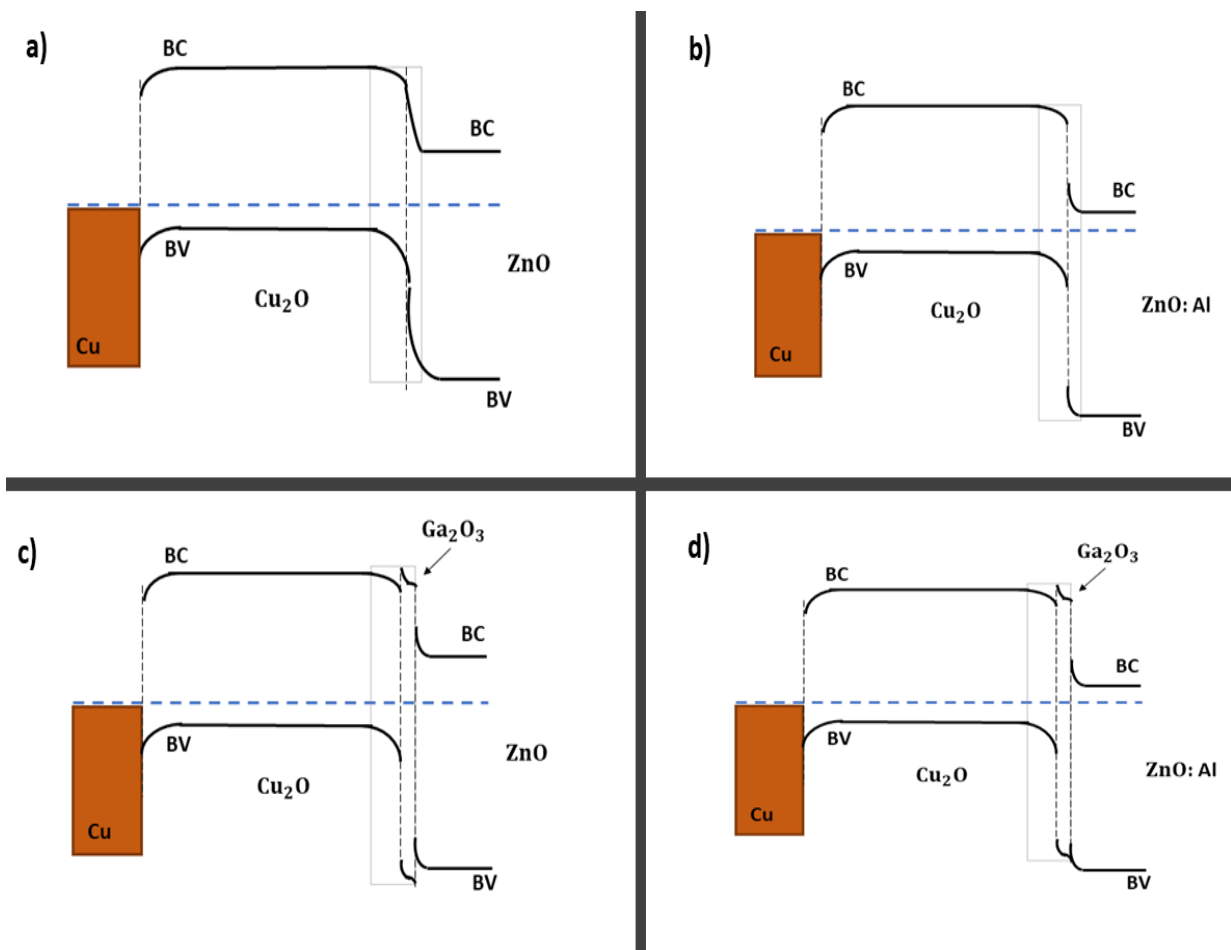


Figura 37. Esquemas de los diagramas de banda de las heteroestructuras a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO: Al}$, c) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ y d) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO: Al}$.

Es importante resaltar que el espesor del Cu_2O obtenido a partir de pCu y de lCu influye en el funcionamiento del dispositivo. Esto lo analizaremos a partir de la información extraída de las mediciones de transmitancia en el espectro visible de ambos tipos de Cu_2O . La **Fig. 38 a)** muestra las gráficas $(\alpha h\nu)^2$ vs energía para ambos tipos de Cu_2O y la **Fig. 38 b) y c)** muestran las gráficas del coeficiente de absorción para ambos casos.

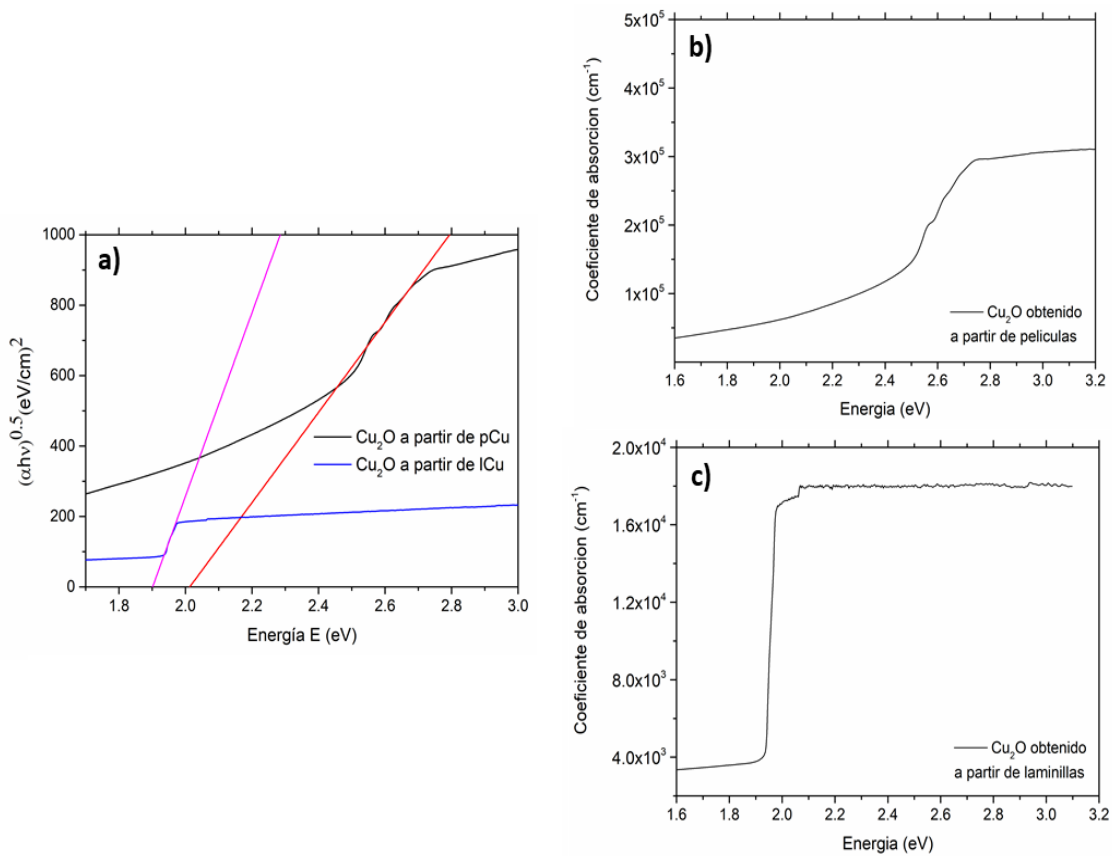


Figura 38. a) Gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs energía para ambos tipos de Cu₂O. Coeficiente de absorción para las películas de b) Cu₂O obtenido a partir de pCu y c) Cu₂O obtenido a partir de lCu.

En la **Tabla 16**, se muestran algunos parámetros del Cu₂O relacionados con el coeficiente de absorción α (cm⁻¹) calculado para cada tipo de muestra, donde $1/\alpha$ es la profundidad de absorción.

Tabla 16. Parámetros calculados desde los datos de transmitancia UV-vis.

Cu ₂ O obtenido a partir de	Espesor del Cu ₂ O obtenido	Eg calculado (eV)	α (cm ⁻¹)	$1/\alpha$ (cm)	$1/\alpha$ (μm)
Películas de Cu	500 nm	2.01	3×10^5	3.3×10^{-6}	0.03
Laminillas de Cu	5 μm	1.9	1.8×10^4	5.5×10^{-5}	0.55

Teniendo en cuenta que la longitud de transporte (o longitud de colección de carga) de los portadores minoritarios en el Cu_2O es de $\sim 0.43 \mu\text{m}$ (430 nm). Es decir, que portadores fotogenerados a distancias mayores a $0.43 \mu\text{m}$ desde la interfaz de unión se recombinaran antes de llegar a esta. Mencionamos que la región de carga espacial calculada para nuestras heteroestructuras fue de aproximadamente $0.2 \mu\text{m}$. Por lo tanto, los portadores fotogenerados en las películas de Cu_2O tendrán más posibilidad de ser recolectados a través del dispositivo antes de recombinarse. Este hecho debería verse reflejado en una mayor densidad de corriente de la heteroestructura Cu_2O (pCu)/ZnO con respecto a la heteroestructura Cu_2O (lCu)/ZnO, como se observa en la **Fig. 29**. En el Cu_2O (lCu), al tener una mayor extensión, la posibilidad de recolectar portadores fotogenerados sería menor.

La introducción de una nano-capa amorfa buffer reduce los estados de defectos en la interfaz de unión, por lo tanto, favorece el transporte de portadores del lado n al lado p. Esto debería verse reflejado en un aumento de la densidad de corriente para la heteroestructura con capa buffer con respecto a la estructura sin capa buffer, como se muestra en la **Fig. 32** para las heteroestructuras basadas en Cu_2O (pCu). Este aumento en la densidad de corriente no se aprecia en la **Fig. 34** para las heteroestructuras basadas en Cu_2O (lCu). Para estas heteroestructuras se observa una influencia significativa de la resistencia eléctrica al introducir la nano-capa buffer. Esto es debido a que la alta resistencia eléctrica del Cu_2O (lCu) predomina cuando se introduce un tercer material (buffer) que también se caracteriza por tener una alta resistencia.

Se propuso la impurificación con sodio con la finalidad de reducir la resistencia en el material permitiendo un mejor transporte de los portadores a través del dispositivo. En las heteroestructuras basadas en Cu_2O (pCu) se observa un aumento de la densidad de corriente para la estructura con Cu_2O dopado. Indicando que la incorporación de sodio reduce la resistencia eléctrica a través del material.

Conclusiones

Sobre las películas de Cu_2O intrínsecas y dopadas:

- Se estableció el proceso de crecimiento de películas intrínsecas de óxido de cobre de fase cúbica pura (Cu_2O) por el método de oxidación térmica, desde laminillas policristalinas de cobre y películas de cobre de algunos cientos de nanómetros. El proceso se realizó a una temperatura de 700 °C en un ambiente de N_2 cromatográfico con un contenido de 5 ppm de O_2 . La técnica de crecimiento del Cu_2O permite controlar la fase de óxido de cobre deseada.
- ✓ Se estableció el proceso de impurificación de Cu_2O con sodio ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$) por el método de impurificación utilizando un arreglo experimental combinado de oxidación/impurificación usando NaCl como precursor en fase vapor.
- ✓ Las películas policristalinas de Cu_2O intrínsecas y dopadas obtenidas a partir de películas de cobre, presentaron una estructura cristalina cúbica con orientación preferencial, principalmente en la dirección (111).
- ✓ El ancho de banda óptico de las películas de Cu_2O y $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$ obtenido por mediciones de transmitancia fue de 2.01 y 1.75 eV, respectivamente. En el caso de Cu_2O intrínseco obtenido a partir de laminillas de cobre, el ancho de banda óptico medido fue de 1.9 eV.
- ✓ EL proceso de incorporación de Na en la red del Cu_2O , por medio del precursor NaCl , indica una reducción notable de la resistencia eléctrica de las películas, con un aumento sensible en la movilidad de huecos. De acuerdo con otros autores, en la red del Cu_2O el Na actúa estabilizando los defectos aniquiladores de huecos y reduce simultáneamente los defectos estructurales. Además, la presencia de iones cloro (Cl) produce compuestos de cloruro de cobre que reducen la presencia de CuO superficial y por tanto modifican la morfología superficial de las muestras.

Sobre las heterouniones tipo $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$:

- ✓ Para realizar las heterouniones de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, las películas de ZnO y AZO se obtuvieron por la técnica de erosión catódica (Sputtering) a temperatura ambiente con espesores del orden de 200 nm. Las películas obtenidas presentan una estructura cristalina hexagonal orientada preferentemente en la dirección (002). Sus anchos de banda óptica, medidos por transmitancia óptica, fueron de E_g de 3.09 y 2.93 eV para las películas de ZnO y AZO, respectivamente.
- ✓ Se realizaron tres tipos de heteroestructuras $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, a saber: **grupo 1:** $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, **grupo 2:** $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ y **grupo 3:** $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ para estudiar el efecto de la capa buffer, así como el efecto del dopaje con sodio de las películas de Cu_2O en las heteroestructuras finales.
- ✓ La capa buffer de Ga_2O_3 se creció por la técnica de erosión catódica (Sputtering) a temperatura ambiente, produciéndose una película amorfa de espesor nanométrico adecuada para reducir los defectos interfaciales.
- ✓ La introducción de una nano-capas amorfa de Ga_2O_3 en la interfaz de unión de la heteroestructura $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ disminuye el valor de la corriente de fuga y el factor de idealidad indicando la reducción de defectos interfaciales.
- ✓ La incorporación de sodio en las películas de Cu_2O permitió reducir la resistencia en serie de las heteroestructuras.

Recomendaciones

En base a los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo, a continuación, se plantean algunos ítems para continuar la investigación de heteroestructuras basadas en Cu_2O :

- Optimizar el proceso de impurificación de las películas de Cu_2O que permita superficies finales uniformes, para determinar el mecanismo de la reducción de la resistividad eléctrica y el aumento en la movilidad de huecos.
- Estudiar otros posibles materiales para su utilización como capa buffer en las heteroestructuras basadas en Cu_2O . Teniendo en cuenta que deben cubrir como características: tener una afinidad electrónica cercana a la del material activo y presentar conductividad tipo n, así como espesor nanométrico y una estructura amorfa.
- Estudiar otros posibles materiales tipo n para las heteroestructuras basadas en Cu_2O . Teniendo en cuenta que deben presentar afinidades electrónicas relativamente cercanas al material activo. Y en lo posible, que el material tipo n escogido presente valores aceptables de la movilidad de huecos.

Referencias

- [1] ONU: Objetivos de desarrollo sostenible, (n.d.).
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-development-goals/>.
- [2] T. Dimopoulos, *All-Oxide Solar Cells*, Elsevier Inc., 2018. doi:10.1016/B978-0-12-811165-9.00011-9.
- [3] W. Gao, Z. Li, ZnO thin films produced by magnetron sputtering, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1155–1159. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.197.
- [4] W. H. Brattain, The Copper Oxide Rectifier, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 203.
- [5] J. Herion, E.A. Niekisch, G. Scharl, Investigation of metal oxide/cuprous oxide heterojunction solar cells, *Sol. Energy Mater.* 4 (1980) 101–112. doi:10.1016/0165-1633(80)90022-2.
- [6] L. Papadimitriou, N.A. Economou, D. Trivich, Heterojunction solar cells on cuprous oxide, *Sol. Cells.* 3 (1981) 73–80. doi:10.1016/0379-6787(81)90084-3.
- [7] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 4–6. doi:10.1063/1.2194315.
- [8] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, J.-I. Nomoto, High-efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu₂O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu₂O sheets, *Appl. Phys. Express.* 4 (2011) 62301. <http://iopscience.iop.org/1882-0786/4/6/062301>.
- [9] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, High-Efficiency Cu₂O-Based Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Ga₂O₃ Thin Film as N-Type Layer, *Appl. Phys. Express.* 6 (2013) 44101. doi:10.7567/APEX.6.044101.
- [10] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata., Heterojunction solar cell with 6% efficiency based on an n-type aluminum–gallium–oxide thin film and p-type sodium-doped Cu₂O sheet., *Appl. Phys. Express.* 8 (2015) 1–4. doi:10.7567/APEX.8.022301.
- [11] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, Efficiency enhancement using a Zn_{1-x}Gex -O thin film as an n-type window layer in Cu₂O-based heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Express.* 9 (2016) 52301. <http://stacks.iop.org/1882-0786/9/i=5/a=052301>.
- [12] L.C. Olsen, R.C. Bohara, M.W. Urie, Explanation for low-efficiency Cu₂O Schottky-barrier solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 47–49. doi:10.1063/1.90593.
- [13] Y.S. Lee, M.T. Winkler, S.C. Siah, R. Brandt, T. Buonassisi, Hall mobility of cuprous oxide thin films deposited by reactive direct-current magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 96–99. doi:10.1063/1.3589810.
- [14] J. Liang, N. Kishi, T. Soga, T. Jimbo, M. Ahmed, Thin cuprous oxide films prepared by thermal oxidation of copper foils with water vapor, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 2679–2682. <http://www.elsevier.com/copyright>.

- [15] H. Solache-Carranco, G. Juárez-Díaz, J. Martínez-Juárez, R. Peña-Sierra, Estudio de la cristalización de Cu₂O y su caracterización por difracción de rayos X, espectroscópica Raman y fotoluminiscencia, *Rev. Mex. Fis.* 55 (2009) 393–398.
- [16] K. Fujimoto, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki, Fabrication and characterization of copper oxide-zinc oxide solar cells prepared by electrodeposition, *J. Phys. Conf. Ser.* 433 (2013) 12024. <http://iopscience.iop.org/1742-6596/433/1/012024>.
- [17] Y. Hameş, S.E. San, CdO/Cu₂O solar cells by chemical deposition, *Sol. Energy.* 77 (2004) 291–294. doi:10.1016/j.solener.2004.05.014.
- [18] M. Pavan, S. Rühle, A. Ginsburg, D.A. Keller, H.N. Barad, P.M. Sberna, D. Nunes, R. Martins, A.Y. Anderson, A. Zaban, E. Fortunato, TiO₂/Cu₂O all-oxide heterojunction solar cells produced by spray pyrolysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 132 (2015) 549–556. doi:10.1016/j.solmat.2014.10.005.
- [19] A. Hongsingthong, I. Afdi Yunaz, S. Miyajima, M. Konagai, Preparation of ZnO thin films using MOCVD technique with D₂O/H₂O gas mixture for use as TCO in silicon-based thin film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 171–174. doi:10.1016/j.solmat.2010.04.025.
- [20] M. Opel, S. Geprägs, M. Althammer, T. Brenninger, R. Gross, Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47 (2014). doi:10.1088/0022-3727/47/3/034002.
- [21] M.G. Tsoutsouva, C.N. Panagopoulos, D. Papadimitriou, I. Fasaki, M. Kompitsas, ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 176 (2011) 480–483. doi:10.1016/j.mseb.2010.03.059.
- [22] N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 1283–1287. doi:10.1016/j.cap.2012.03.012.
- [23] Z.C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist, Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 5117–5131. doi:10.1063/1.342419.
- [24] M. Yang, L. Zhu, Y. Li, L. Cao, Y. Guo, Asymmetric interface band alignments of Cu₂O/ZnO and ZnO/Cu₂O heterojunctions, *J. Alloys Compd.* 578 (2013) 143–147. doi:10.1016/j.jallcom.2013.05.033.
- [25] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide-from synthesis to application: A review, *Materials (Basel).* 7 (2014) 2833–2881. doi:10.3390/ma7042833.
- [26] SeongHo Jeong, Thin zinc oxide and cuprous oxide films for photovoltaic applications, University of Minnesota, 2010.
- [27] Z. Zang, Efficiency enhancement of ZnO/Cu₂O solar cells with well oriented and micrometer grain sized Cu₂O films, *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018) 1–5. doi:10.1063/1.5017002.
- [28] S. Siol, J.C. Hellmann, S.D. Tilley, M. Graetzel, J. Morasch, J. Deuermeier, W.

- Jaegermann, A. Klein, Band Alignment Engineering at Cu₂O/ZnO Heterointerfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 21824–21831. doi:10.1021/acsami.6b07325.
- [29] R.E. Brandt, M. Young, H.H. Park, A. Dameron, D. Chua, Y.S. Lee, G. Teeter, R.G. Gordon, T. Buonassisi, Band offsets of n-type electron-selective contacts on cuprous oxide (Cu₂O) for photovoltaics, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 16–21. doi:10.1063/1.4905180.
- [30] A.E. Gunnaes, S. Gorantla, O.M. Lovvik, J. Gan, P.A. Carvalho, B.G. Svensson, E. V. Monakhov, K. Bergum, I.T. Jensen, S. Diplas, Epitaxial strain-induced growth of CuO at Cu₂O/ZnO interfaces, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 23552–23558. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07197.
- [31] Y.S. Lee, D. Chua, R.E. Brandt, S.C. Siah, J. V. Li, J.P. Mailoa, S.W. Lee, R.G. Gordon, T. Buonassisi, Atomic layer deposited gallium oxide buffer layer enables 1.2 v open-circuit voltage in cuprous oxide solar cells, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4704–4710. doi:10.1002/adma.201401054.
- [32] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, Effect of the thin Ga₂O₃ layer in n⁺-ZnO/n-Ga₂O₃/p-Cu₂O heterojunction solar cells, *Thin Solid Films*. 549 (2013) 65–69. doi:10.1016/j.tsf.2013.06.038.
- [33] H. Wilhelm, H. Schock, R. Scheer, Interface recombination in heterojunction solar cells : Influence of buffer layer thickness, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 84514. doi:10.1063/1.3554409.
- [34] J. Li, Z. Mei, L. Liu, H. Liang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Y. Liu, A. Ji, Q. Meng, X. Du, Probing defects in nitrogen-doped Cu₂O., *Sci. Rep.* 4 (2014) 7240. doi:10.1038/srep07240.
- [35] F. Biccari, C. Malerba, A. Mittiga, Chlorine doping of Cu₂O, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 1947–1952. doi:10.1016/j.solmat.2010.06.022.
- [36] Y. Zhang, L. Pan, H. Zhu, H. Qiu, J. Yin, Y. Li, F. Zhao, X. Zhao, J.Q. Xiao, Fabrication and characterization of Mn-doped Cu₂O thin films grown by RF magnetron sputtering, *J. Magn. Mater.* 320 (2008) 3303–3306. doi:10.1016/j.jmmm.2008.06.035.
- [37] N. Kikuchi, K. Tonooka, Electrical and structural properties of Ni-doped Cu₂O films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*. 486 (2005) 33–37. doi:10.1016/j.tsf.2004.12.044.
- [38] K. Kardarian, D. Nunes, P. Maria, A. Ginsburg, D.A. Keller, J. Vaz, J. Deuermeier, A.Y. Anderson, A. Zaban, R. Martins, E. Fortunato, Effect of Mg doping on Cu₂O thin films and their behavior on the TiO₂ / Cu₂O heterojunction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 147 (2016) 27–36. doi:10.1016/j.solmat.2015.11.041.
- [39] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, Impact of incorporating sodium into polycrystalline p-type Cu₂O for heterojunction solar cell applications, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 1–6. doi:10.1063/1.4902879.

- [40] S. Ishizuka, K. Akimoto, Control of the growth orientation and electrical properties of polycrystalline Cu₂O thin films by group-IV elements doping, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4920–4922. doi:10.1063/1.1827352.
- [41] N.H. Ke, P.T.K. Loan, D.A. Tuan, H.T. Dat, A. Cao Vinh Tran, L.V.T. Hung, The characteristics IGZO/ZnO/Cu₂O:Na thin film solar cells fabricated by DC magnetron sputtering method, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 349 (2017) 100–107. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.09.016.
- [42] F. Biccari, Defects and doping in Cu₂O, Sapienza Universita Di Roma, Italy, 2009. doi:10.1016/0038-1098(70)90325-X.
- [43] T. Minami, T. Miyata, Y. Nishi, Relationship between the electrical properties of the n-oxide and p-Cu₂O layers and the photovoltaic properties of Cu₂O-based heterojunction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 147 (2016) 85–93. doi:10.1016/j.solmat.2015.11.033.
- [44] Y. Zhu, K. Mimura, J.W. Lim, M. Isshiki, Q. Jiang, Brief review of oxidation kinetics of copper at 350 °C to 1050 °C, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 37 (2006) 1231–1237. doi:10.1007/s11661-006-1074-y.
- [45] S. Choudhary, J.V.N. Sarma, S. Pande, S. Ababou-Girard, P. Turban, B. Lepine, S. Gangopadhyay, Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase, *AIP Adv.* 8 (2018) 1–6. doi:10.1063/1.5028407.
- [46] P.A. Korzhavyi, B. Johansson, Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation, 2011.
- [47] Roger Coloma Ribera, Growth and thermal oxidation of Ru and ZrO₂ thin films as oxidation protective layers, University of Twente, TNW, 2017. doi:10.3990/1.9789036543101.
- [48] R.B. Saunders, Theoretical and Experimental Studies of ZnO Nanowires Grown by Vapour Phase Transport, Dublin City University, 2012.
- [49] L. Luo, Y. Kang, J.C. Yang, G. Zhou, Effect of oxygen gas pressure on orientations of Cu₂O nuclei during the initial oxidation of Cu(100), (110) and (111), *Surf. Sci.* 606 (2012) 1790–1797. doi:10.1016/j.susc.2012.07.042.
- [50] K. Chen, S. Song, D. Xue, Vapor-phase crystallization route to oxidized Cu foils in air as anode materials for lithium-ion batteries, *CrystEngComm.* 15 (2013) 144–151. doi:10.1039/c2ce26544c.
- [51] G. Zhou, J.C. Yang, Temperature effect on the Cu₂O oxide morphology created by oxidation of Cu(001) as investigated by in situ UHV TEM, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 165–170. doi:10.1016/S0169-4332(03)00159-4.
- [52] W.J. Tomlinson, J. Yates, The Diffusion of Cu in Copper(I) Oxide, *J. Phys. Chem. Solids.* 38 (1977) 1205–1206.
- [53] H.-B. Li, W. Wang, X. Xie, Y. Cheng, Z. Zhang, H. Dong, R. Zheng, W.-H. Wang, F.

- Lu, H. Liu, Electronic Structure and Ferromagnetism Modulation in Cu/Cu₂O Interface: Impact of Interfacial Cu Vacancy and Its Diffusion, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–10. doi:10.1038/srep15191.
- [54] R. Haugrud, P. Kofstad, On the Oxygen Pressure Dependence of High Temperature Oxidation of Copper, *Mater. Sci. Forum.* 251–254 (1997) 65–72. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.251-254.65.
- [55] H. Raebiger, S. Lany, A. Zunger, Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu₂O and related materials, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 1–5.
- [56] W.J. Moore, B. Selikson, The diffusion of copper in cuprous oxide, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1539–1543. doi:10.1063/1.1748118.
- [57] N.L. Peterson, C.L. Wiley, Diffusion and Point Defects in Cu₂O, *J. Phys. Chem. Solids.* 45 (1984) 281–294.
- [58] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata, Cu₂O-based solar cells using oxide semiconductors, *J. Semicond.* 37 (2016) 1–9. doi:10.1088/1674-4926/37/1/014002.
- [59] L. Hill-Pastor, L. Juárez-Amador, M. Vásquez-Agustin, M. Galván-Arellano, T. Díaz-Becerril, R. Peña-Sierra, Characterization of Single Phase Nanometric Cu₂O Films Grown by Thermal Oxidation in the Range of 600 to 950 ° C in an Atmosphere with Low Oxygen Content, in: *Int. Conf. Electr. Electron. Eng. Comput. Sci. Autom. Control CCE 2018, IEEE 2018, 2018*: pp. 0–4. doi:10.1109/ICEEE.2018.8533939.
- [60] S. Han, A.J. Flewitt, Analysis of the Conduction Mechanism and Copper Vacancy Density in p-type Cu₂O Thin Films, *Sci. Rep.* 7 (2017) 5766. doi:10.1038/s41598-017-05893-x.
- [61] J.Y.W. Seto, J.Y.W. Seto, The electrical properties of polycrystalline silicon films The electrical properties of polycrystalline silicon films, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5247–5254. doi:10.1063/1.321593.
- [62] Y. Tsur, I. Riess, Self-compensation in semiconductors, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 60 (1999) 8138–8146. doi:10.1103/PhysRevB.60.8138.
- [63] K. Han, M. Tao, Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 153–157. doi:10.1016/j.solmat.2008.09.023.
- [64] C. Malerba, C.L. Azanza Ricardo, M. Dincau, F. Biccari, P. Scardi, A. Mittiga, Nitrogen doped Cu₂O: A possible material for intermediate band solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 105 (2012) 192–195. doi:10.1016/j.solmat.2012.06.017.
- [65] L. Yu, L. Xiong, Y. Yu, Cu₂O Homojunction Solar Cells: F-Doped N-type Thin Film and Highly Improved Efficiency, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 22803–22811. doi:10.1021/acs.jpcc.5b06736.
- [66] L. Wang, M. Tao, Fabrication and Characterization of p-n Homojunctions in Cuprous Oxide by Electrochemical Deposition, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10

- (2007) H248. doi:10.1149/1.2748632.
- [67] K.B. Sundaram, A. Khan, Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering, *ThinSolid Film*. 295 (1997) 87–91.
- [68] W.L. Dang, Y.Q. Fu, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne, Deposition and characterization of sputtered ZnO films, *Superlattices Microstruct*. 42 (2007) 89–93. doi:10.1016/j.spmi.2007.04.081.
- [69] R.E. Treharne, L.J. Phillips, K. Durose, A. Weerakkody, I.Z. Mitrovic, S. Hall, Non-parabolicity and band gap re-normalisation in Si doped ZnO, *J. Appl. Phys.* 115 (2014). doi:10.1063/1.4863875.
- [70] S. Flickyngerova, K. Shtereva, V. Stenova, D. Hasko, I. Novotny, V.Tvarozek, P. Sutta, E. Vavrinsky, Structural and optical properties of sputtered ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3643–3647. doi:10.1016/j.apsusc.2007.10.105.
- [71] S. Jeong, S. Ho, K. Nagaich, S.A. Campbell, E.S. Aydil, An analysis of temperature dependent current – voltage characteristics of Cu₂O – ZnO heterojunction solar cells, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 6613–6619. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.241.
- [72] K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, G.K. Paul, T. Sakurai, Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells, *Sol. Energy*. 80 (2006) 715–722. doi:10.1016/j.solener.2005.10.012.
- [73] T. Koida, Y. Kamikawa-Shimizu, A. Yamada, H. Shibata, S. Niki, Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells With Amorphous Oxide Semiconducting Buffer Layers, *IEEE J. Photovoltaics*. 5 (2015) 956–961. doi:10.1109/JPHOTOV.2015.2396356.
- [74] S.W. Lee, Y.S. Lee, J. Heo, S.C. Siah, D. Chua, R.E. Brandt, S.B. Kim, J.P. Mailoa, T. Buonassisi, R.G. Gordon, Improved Cu₂O-based solar cells using atomic layer deposition to control the Cu oxidation state at the p-n junction, *Adv. Energy Mater.* (2014) 1–7. doi:10.1002/aenm.201301916.
- [75] L. Hill-Pastor, T. Díaz-Becerril, R. Romano Trujillo, M. Galván-Arellano, R. Peña-Sierra, Study of the effects of NaCl or NaOH as sodium dopant precursors in p-type nanocrystalline Cu₂O thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 109 (2020) 1–7.
- [76] L.C. Olsen, F.W. Addis, W. Miller, Experimental and theoretical studies of Cu₂O solar cells, *Sol. Cells*. 7 (1982) 247–279.
- [77] A.T. Marin, D. Muñoz-Rojas, D.C. Iza, T. Gershon, K.P. Musselman, J.L. MacManus-Driscoll, Novel atmospheric growth technique to improve both light absorption and charge collection in ZnO/Cu₂O thin film solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3413–3419. doi:10.1002/adfm.201203243.
- [78] *Infra, Gases Especiales para procesos Analíticos, Industriales, Alimentos, De calicación y Médicos*, (n.d.) 1–18. http://www.infra.com.mx/wp-content/uploads/2014/01/gases_especiales.pdf.
- [79] A.O. Bokuniaeva, A.S. Vorokh, Estimation of particle size using the Debye equation

and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder, *J. Phys. Conf. Ser.* 1410 (2019) 0–6. doi:10.1088/1742-6596/1410/1/012057.

- [80] Shimadzu, Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra, *Appl. News.* A428 (n.d.) 2–3.
- [81] R. Green, Hall Effect Measurements in Materials Characterization, (n.d.) 1–11.
- [82] S.S. Hegedus, W.N. Shafarman, Thin-film solar cells: device measurements and analysis, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 12 (2004) 155–176. doi:10.1002/pip.518.
- [83] L. Hill-Pastor, T. Díaz-Becerril, M. Galván-Arellano, R. Peña-Sierra, Sodium doping of Cu₂O layers by reactive annealing of Cu₂O covered with a NaCl nano-film in a low-oxygen atmosphere, *Thin Solid Films.* 693 (2020) 1–5.
- [84] H. Siddiqui, M.R. Parra, M.S. Qureshi, M.M. Malik, F.Z. Haque, Studies of structural, optical, and electrical properties associated with defects in sodium-doped copper oxide (CuO/Na) nanostructures, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 8826–8843. doi:10.1007/s10853-018-2179-6.
- [85] D.S. Murali, A. Subrahmanyam, Synthesis of low resistive p type Cu₄O₃ thin films by DC reactive magnetron sputtering and conversion of Cu₄O₃ into CuO by laser irradiation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016) 1–7. doi:10.1088/0022-3727/49/37/375102.
- [86] B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P.J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, C. Ronning, Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices, *Phys. Status Solidi.* 249 (2012) 1487–1509. doi:10.1002/pssb.201248128.
- [87] A. Compaan, H.Z. Cummins, Raman scattering, luminescence, and exciton-phonon coupling in Cu₂O, *Phys. Rev. B.* 6 (1972) 4753–4757. doi:10.1103/PhysRevB.6.4753.
- [88] Y. Tsur, I. Riess, Impurity Solubility Limits in Ionic Crystals, with Application to Cu₂O, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 207 (1998) 181–213.
- [89] R. Haugrud, The influence of water vapor on the oxidation of copper at intermediate temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B14–B21. doi:10.1149/1.1427076.
- [90] D.C. Agarwal, R.S. Chauhan, A. Kumar, D. Kabiraj, F. Singh, S.A. Khan, D.K. Avasthi, J.C. Pivin, M. Kumar, J. Ghatak, P. V Satyam, Synthesis and characterization of ZnO thin film grown by electron beam evaporation, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 1–6. doi:10.1063/1.2204333.
- [91] D. Zhu, J. Xu, A.N. Noemaun, J.K. Kim, E.F. Schubert, M.H. Crawford, D.D. Koleske, The origin of the high diode-ideality factors in GaInN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 2–4. doi:10.1063/1.3089687.

Anexos

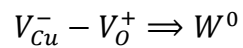
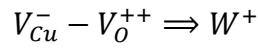
A1.

Tengamos en cuenta lo siguiente,

V_{Cu} , es debido a enlaces sueltos de oxígeno (-)

V_O , es debido a enlaces sueltos de cobre (+)

Se asume que la interacción que existe en un defecto complejo es principalmente electrostática, entonces tenemos que de cuatro posibles estados de carga (Z): ++, +, 0, -; solo dos configuraciones son estables [42]:



Donde W^+ y W^0 son los defectos complejos.

Veamos algunos datos,

E_b , binding energies para los defectos complejos:

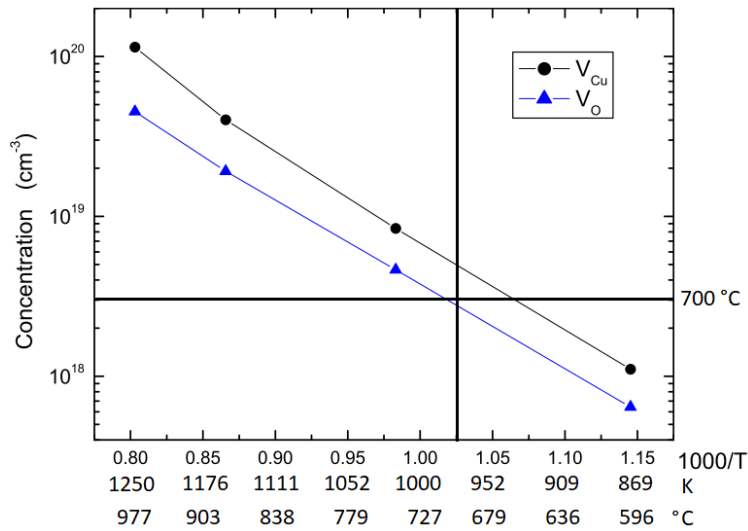
$$E_b(W^+) = 0.84 \text{ eV}$$

$$E_b(W^0) = 0.42 \text{ eV}$$

$[Cu] = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, densidad de cobre en el Cu_2O

$[V_{Cu}^-]$, densidad de V_{Cu}^- en el Cu_2O

En la siguiente figura (tomada de [42]), se muestra una relacion entre la concentración de vacancias de cobre, vacancias de oxígeno y la temperatura.



Para nuestras condiciones de trabajo, tenemos:

$T = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$ (973 K), utilizando la grafica anterior vemos que $[V_{Cu}^-] = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,

Calculando la fracción de pares complejos a determinada temperatura, $f(W)$ [42],

$$f(W^+) = \frac{[W^+]}{[V_O^{++}]} = \frac{Z[V_{Cu}^-]}{[Cu]} e^{E_b^+/(kT)}$$

$$f(W^0) = \frac{[W^0]}{[V_O^+]} = \frac{Z[V_{Cu}^-]}{[Cu]} e^{E_b^0/(kT)}$$

Con $k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ y $Z=4$, que son los posibles estados de carga.

Para $T=973 \text{ K}$, tenemos:

$$f(W^+) = 3.6$$

$$f(W^0) = 0.02$$