



BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**“Preparación de NbSe_2 mediante selenización de
películas delgadas de niobio depositadas por
sputtering”**

Tesis para obtener el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

Q. Francisco Alberto Amador Ramírez

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Francisco Javier Flores Ruiz

Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez

NO. DE CVU: 1225056

OCTUBRE 2024

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por la beca otorgada al número de CVU 1225056 para estudios de maestría durante el periodo 2022-2024.

Al Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) por permitirme desarrollar mi proyecto de tesis dentro de sus instalaciones y por el apoyo económico para la asistencia a congresos.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la BUAP por los proyectos VIEP 00169, 00336, por el apoyo económico otorgado para participación en congresos, estancias de investigación y al proyecto VIEP 00222 por la beca otorgada.

Al proyecto FOINS CONACYT 2016-01-2488 y CONAHCYT CF-2023-I-1429. Responsable técnico Dr. Francisco Javier Flores Ruiz.

Al Laboratorio de Materiales Semiconductores para Aplicaciones Fotovoltaicas, por la guía y facilidades otorgadas para la realización del trabajo experimental. Responsable, Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez.

Al Laboratorio de Nanopelículas de CINVESTAV Unidad Querétaro por las facilidades otorgadas para la fabricación de películas de niobio. Responsable Dr. Alberto Herrera Gómez.

Al Dr. Miguel Ángel Contreras Ruiz del ICF-UNAM por la tutoría metodológica.

Al Laboratorio de Microscopia y Espectroscopia EDS-SEM del Instituto de Física BUAP por las facilidades otorgadas para realizar la caracterización de las películas de niobio selenizadas. Responsable, Dr. Nicolás Rutilo Silva González.

Al Laboratorio Central del IFUAP, por la orientación y las facilidades otorgadas para la caracterización de las películas estudiadas. Responsable, Dra. Laura Elena Serrano de la Rosa.

Agradecimientos personales

A Dios.

A mis asesores, Dr. Francisco Flores y Dra. Estela Calixto, por todo el apoyo y recursos.

A mi madre y a mi tía, por su apoyo incondicional.

A mis hermanos y a mi familia, por acompañarme siempre en los momentos importantes.

A mi novia Fer, por su apoyo y creer en mí.

A la Dra. Adriana Hernández, por todo el apoyo durante la licenciatura.

A mis compañeros de laboratorio Javier, Miguel Ángel, Martín, Ángeles[†].

A mis amigos, por siempre estar.

Si buscas la luz, a menudo podrás encontrarla, pero si buscas la oscuridad, es todo lo que verás siempre...

-Iroh

Resumen

En este trabajo se presenta el desarrollo de una metodología para la obtención de seleniuro de niobio (NbSe_2) a partir de la selenización de películas delgadas de Nb usando un sistema de tratamiento térmico rápido a 850°C durante 50 s, en una atmósfera reductora de H_2/N_2 . Las películas de niobio se depositaron mediante la técnica de *sputtering* con magnetrón. Posteriormente, se estudió morfología, función dieléctrica y resistividad eléctrica en función del espesor de las películas de Nb para identificar el más apropiado para la obtención del NbSe_2 . Se encontró que la difusión de átomos de selenio en el niobio se realiza de forma eficiente en películas de niobio relativamente delgadas (26 nm), pero no las más gruesas debido al aumento de la relación área-a-volumen. El proceso de selenización inicia al depositar una película de selenio sobre las películas de niobio. El depósito de selenio se hizo mediante la técnica de electrodeposición usando un electrolito acuoso de ácido selenioso (H_2SeO_3) a 75°C y aplicando un potencial de reducción de -330 mV vs Ag/AgCl . Los resultados de la caracterización estructural, morfológica y de composición química mostraron que la película de selenio depositada sobre niobio es selenio elemental con grupo espacial P3_121 y morfología tipo esferas de $1\text{-}2.5\ \mu\text{m}$ de diámetro. Los resultados de espectroscopia de dispersión Raman y difracción de rayos X mostraron que después de realizar el tratamiento térmico rápido a 850°C durante 50 s a las películas de niobio/selenio se obtiene NbSe_2 en fase 2H ($\text{P6}_3/\text{mmc}$). Además, estudios de microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido mostraron una morfología con estructura tipo triangular, a la cual tienden los materiales estratificados compuestos de tres planos atómicos X-M-X (M = metal de transición y X = calcogenuro) debido a la estructura cristalina 2H, donde el acomodo triangular o hexagonal es el más estable. Mediciones de resistividad eléctrica con cuatro puntas colineales muestra que las películas de NbSe_2 son conductoras con un valor de resistividad de $14.01\ \text{m}\Omega\text{-cm}$.

Manuscritos y presentaciones en congresos

Participación en el 2° Congreso Estatal de Ciencia e Ingeniería en Materiales – SMMater (Capítulo estudiantil Puebla): Presentación del poster “**Selenización de películas conductoras**”, llevado a cabo del 22 al 24 de abril del 2024 en la Facultad de ciencias Físico Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Participación en el *32nd International Materials Research Congress (IMRC2024)*: Presentación del poster “***Selenization of Niobium Thin Films by Electrodeposition and Rapid Thermal Processing for the Obtention Of NbSe₂ Films***”, llevado a cabo del 18 al 23 de agosto del 2024 en Cancún, Quintana roo.

Manuscrito con número JEMS-D-24-01602 bajo revisión por la revista *Journal of Electronic Materials* con el título “***Dielectric function from ellipsometry measurements of niobium films***”

Índice General

Capítulo 1.	Introducción.....	1
1.1	Objetivos Generales.....	6
1.2	Objetivos Particulares.....	6
Capítulo 2.	Técnicas de depósito y de caracterización.....	8
2.1	Depósito de películas de Nb usando el proceso <i>Sputtering</i>	8
2.1.1	Principio del proceso <i>sputtering</i>	8
2.2	Electrodepósito de películas de Nb/Se	10
2.2.1	Métodos electroquímicos.....	10
2.2.2	Condiciones de los métodos electroquímicos para las películas de Se/Nb	14
2.3	Procesamiento térmico rápido (RTP)	14
2.3.1	Obtención de NbSe ₂	14
2.3.2	Condiciones experimentales de la Rampa de calentamiento.....	16
2.4	Técnicas de caracterización	17
2.4.1	Espectroscopía Raman.....	17
2.4.2	Difracción de Rayos X (DRX)	18
2.4.3	Espectroscopia de Fotoelectrones Excitados por Rayos X ⁵⁷	21
2.4.4	Elipsometría.....	21
2.4.5	Conductividad eléctrica	27
Capítulo 3.	Depósito y caracterización de películas de Nb obtenidas por <i>Sputtering</i>	29
3.1	Resultados de la Caracterización de las películas de Nb.....	29
3.1.1	Espesores	29
3.1.2	Morfología.....	30

3.1.3	Estructura y composición	31
3.1.4	Modelo elipsométrico	35
3.1.5	Resistividad	38
3.2	Discusión	40
Capítulo 4.	Electrodeposición de Se y tratamiento térmico de las películas delgadas de Se/Nb	42
4.1	Resultados.....	42
4.1.1	Voltamperometría cíclica	42
4.1.2	Cronocoulometría	46
4.1.3	SEM y GIXRD de películas de Se	48
4.1.4	Formación de NbSe ₂ mediante procesamiento térmico rápido	49
4.1.5	Resultados de microscopía de Fuerza atómica para las películas de NbSe ₂ ..	52
4.1.6	Resultados de las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de NbSe ₂	53
4.2	Discusión	56
Capítulo 5.	Conclusiones.....	58
5.1	Películas de Nb depositadas por <i>sputtering</i>	58
5.2	Películas de NbSe ₂	58
Capítulo 6.	Apéndices	60
A.	Determinación de la matriz de Müller.....	60
B.	Cálculo de resistividades por Van der Pauw mediante MATLAB.....	68
C.	Parámetros del modelo ajustado para la película de NbSe ₂	70
D.	Orientación preferencial	72
Referencias		73

Lista de Figuras

Figura 1.1 Fases cristalinas del NbSe ₂	2
Figura 2.1 Sistema de crecimiento <i>sputtering</i> con magnetrón para el depósito de las películas de Nb.	9
Figura 2.2 Diagrama de celda electroquímica.	11
Figura 2.3 Voltamperograma característico de un proceso reversible de oxidación y reducción, donde E _{p,c} y E _{p,a} hacen referencia al potencial de pico catódico y anódico, respectivamente.	12
Figura 2.4 Diagrama de la configuración utilizada para el procesamiento térmico rápido....	15
Figura 2.5 Diagrama de fases de la energía de formación con respecto a sus elementos en su estado más estable para los compuestos de Nb-Se a 300 K. Datos generados en https://next-gen.materialsproject.org/phasediagram	16
Figura 2.6 Modos vibracionales activos en Raman para el NbSe ₂	18
Figura 2.7 Diagrama de la ley de Bragg.	19
Figura 2.8 Modelo multicapas simple propuesto para el ajuste de los datos elipsométricos.	25
Figura 2.9. Diagrama del modelo multicapa para el NbSe ₂	26
Figura 3.1 Perfil característico de la película de Nb con un t_d de 15 min.	29
Figura 3.2 Micrografías AFM de la morfología para las películas de niobio depositadas en un sustrato de cuarzo por la técnica de sputtering con magnetrón de frecuencia pulsada durante (a) 30 min [d=659 nm], (b) 15 min [d=279 nm], (c) 2 min [d=26 nm], y (d) 25 s [d=6 nm] onde t es el espesor de las películas.	30
Figura 3.3 Ilustración del crecimiento para las películas delgadas de a) 15 min, b) 2 min y c) 25s.....	31
Figura 3.4 Patrón de difracción (Co Ka) de una película delgada de Nb depositada durante 15 minutos comparada con la ficha de Nb Im-3m del ICDD #001-1183.....	32

Figura 3.5 Espectro de fotoemisión de las películas de Nb a) de adquisición (15 min), y Nb 3d de alta resolución para un t_d de b) 15 min, c) 2 min y d) 25 s.	34
Figura 3.6 Parámetros I_s e I_c obtenidos de las películas delgadas de niobio con diferentes espesores. a) I_s y b) I_c para las películas con un t_d de 30 min, 15 min y 2 min. c) I_s y d) I_c para la película con un t_d de 25 s.	37
Figura 3.7 Función dieléctrica (a) parte real, (b) parte imaginaria, de las películas de delgadas de niobio con diferentes espesores.	38
Figura 3.8 Diagrama de la configuración de contactos para la medición de resistividad por la técnica de Van der Pauw.	39
Figura 3.9 Resistividad determinada para cada una de las muestras de niobio en función de la corriente eléctrica aplicada en un rango de 1 nA a 1 mA.	39
Figura 4.1 Voltamperograma cíclico de la película de niobio en una solución de HCl 2 mM a 25°C con una velocidad de barrido de 10 mV/s.	43
Figura 4.2 Espectro Raman de una película de niobio sin oxidar y después de oxidar.	43
Figura 4.3 Voltamperograma cíclico de una disolución electrolítica a 75 °C de H_2SeO_3 0.5 M y a un pH = 2.36 realizado de una película de a) cuarzo/Nb, b) vidrio/FTO, a una velocidad de barrido de 10 mV/s.	44
Figura 4.4 Voltamperograma cíclico para una película de Se depositada sobre un sustrato de Vidrio/FTO, durante 15 min a -230 mV vs. Ag/AgCl a partir de una solución electrolítica 0.5 M de H_2SeO_3 a 75 °C a una velocidad de barrido de 10 mV/s.	45
Figura 4.5 Dirección catódica de las voltametrías cíclicas consecutivas de una solución electrolítica de 0.002 M de H_2SeO_3 ajustado a un pH 2.36 con HCl a una temperatura de 75 °C, sobre un sustrato de Vidrio/FTO a una velocidad de barrido de 10 mV/s.	45
Figura 4.6 Diagramas de cronocoulometría del electrodeposición de Se sobre películas de Nb en una solución 0.5 M H_2SeO_3 a 75 °C.	46
Figura 4.7 Curva de calibración, mediante el ajuste lineal del espesor equivalente de Se a la carga determinada por cronocoulometría.	47

Figura 4.8 Patrón de difracción de una película delgada de Se electrodepositada durante 15 min sobre un sustrato de Cuarzo/Nb, Se P3121 del ICDD #01-086-2246.	48
Figura 4.9 Micrografías SEM características de la morfología para la película de niobio electrodepositada con selenio (Cuarzo/Nb/Se) durante 15 min a un potencial de -330 mV. .	49
Figura 4.10 Rampa de calentamiento utilizadas para el procesamiento térmico rápido.	49
Figura 4.11 Espectros Raman de las películas de Nb con un t_d de <i>sputtering</i> a) 15 min, b) 2 min electrodepositadas con Se y tratadas térmicamente a 850 °C.	50
Figura 4.12 Patrón de difracción de una película de Nb (15 min) electrodepositada con Se y tratada térmicamente a 850 °C, comparado con las fichas ICDD de NbSe ₂ #03-065-3484 y del sustrato SiO ₂ #01-070-3315.	51
Figura 4.13 Patrón de difracción de una película de Nb (2 min) electrodepositada con Se y tratada térmicamente a 850 °C, comparado con las fichas ICDD de NbSe ₂ #03-065-3484 y del sustrato SiO ₂ #01-070-3315.	51
Figura 4.14 Micrografías AFM de las películas de Nb a) bulto, con un t_d de sputtering de b) 15 min y c) 2 min.	52
Figura 4.15 a) Micrografía SEM de una zona con óxido de Nb, en el modo de electrones retrodispersados para observar la diferencia de composición de una película de Nb (15 min) electrodepositada con Se y tratada térmicamente a 850 °C. b) Espectro Raman de una película de Nb (15 min) electrodepositada con Se y tratada térmicamente a 850 °C, en la zona de mayor contraste.	53
Figura 4.16 Parámetros I_s e I_c experimentales y ajustados (línea punteada) obtenidos de la película de NbSe ₂	54

Capítulo 1. Introducción

Los dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs, por sus siglas en inglés) con nomenclatura MX_2 , donde M corresponde a los metales Mo, Nb, W, etc., y X al azufre o selenio, son una clase de materiales formados por capas que pueden exhibir propiedades de aislantes, semiconductores, metales e incluso de superconductores.^{1,2} Estos materiales han sido de gran interés debido a las propiedades electrónicas que presentan, especialmente en dos dimensiones, las cuales contrastan con las observadas en su forma en bulto. Por ejemplo, el WS_2 en bulto usualmente presenta una brecha energética indirecta mientras que en forma de monocapa se vuelve directa.³ El estudio de estos compuestos se inició aproximadamente en los años 60 y hasta la fecha se conocen decenas de ellos.⁴ Entre las potenciales aplicaciones de los MX_2 destacan la electrocatálisis, optoelectrónica, almacenamiento y conversión de energía, fotocatalisis, magnetorresistividad, y termoeléctricas.⁵

Los MX_2 se pueden obtener en diversas estructuras bidimensionales, formadas por mono-, bi- y multi-capas con una gran variedad de fases cristalinas, cuya nomenclatura está dada por el número de capas de átomos dentro de la celda unitaria y la inicial de la estructura cristalina. Las más comunes son: 1T (trigonal), 2H (hexagonal), 3R (romboédrica), 4H, etc.^{6,7} Entre los MX_2 , el diseleniuro de niobio (NbSe_2) es un dicalcogenuro poco estudiado experimentalmente y presenta polimorfismo,⁷⁻¹⁰ el cual se muestran en la Figura 1.1. También se han indexado fases cúbicas pertenecientes a heteroestructuras formadas con este compuesto.¹¹⁻¹³ Los parámetros de red de las diferentes fases se listan en la Tabla 1.1.

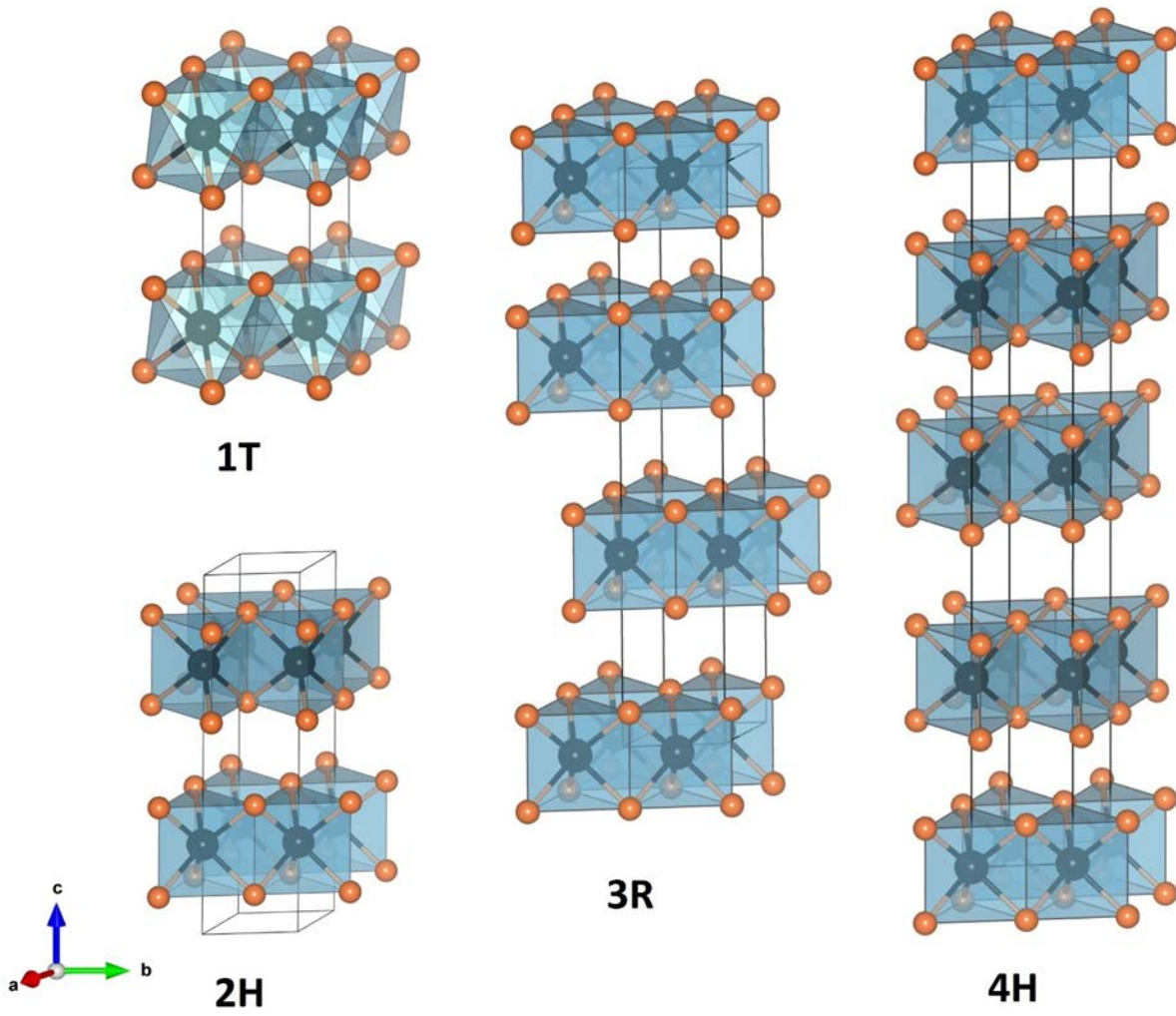


Figura 1.1 Fases cristalinas del NbSe₂.

Tabla 1.1. Parámetros de red de las fases de NbSe₂.¹⁴

Fase cristalina	Grupo espacial	Parámetros de celda	Densidad
1T	P $\bar{3}m1$	a = b = 3.50 Å, c = 6.53 Å $\alpha=\beta=90.00^\circ$, $\gamma=120.00^\circ$ Volumen= 69.99 Å ³	5.95 g·cm ⁻³
2H	P6 ₃ /mmc	a = 3.50 Å, c = 13.41 Å $\alpha=\beta=90.00^\circ$, $\gamma=120.00^\circ$ Volumen= 142.23 Å ³	5.86 g·cm ⁻³
3R	R3m	a = 3.50 Å, c = 20.13 Å $\alpha=\beta=90.00^\circ$, $\gamma=120.00^\circ$ Volumen= 213.47 Å ³	5.85 g·cm ⁻³
4H	P $\bar{6}m2$	a = 3.50 Å, c = 26.83 Å $\alpha=\beta=90.00^\circ$, $\gamma=120.00^\circ$ Volumen= 284.58 Å ³	5.86 g·cm ⁻³

La relevancia en el estudio de estos compuestos ha variado por diversas razones. Para la fase 1T, la menos estudiada experimentalmente, se han reportado pocos casos de su síntesis, esto debido a la dificultad de su obtención. Sin embargo, el interés de este polimorfo reside en su comportamiento como aislante de Mott, un fenómeno en el que antes de alcanzar el estado superconductor, el material se vuelven aislante.^{15,16} El polimorfo 2H, se caracteriza por ser un metal,^{17,18} suele ser la fase más encontrada en el material en bulto,² por este motivo es el más estudiado y relativamente fácil de obtener, comparado con las otras fases. Se ha establecido como una fase que puede ser estequiométrica al igual que la fase 3R (ver Figura 1.1). En composiciones por encima de 0.7 % más rica en niobio, esta última predomina.¹⁹ Sin embargo, la fase 3R resulta ser más inestable que la fase 2H.²⁰ Finalmente el compuesto 4H-NbSe₂ por

lo general requiere una mayor temperatura en el crecimiento del material,⁹ y su estudio ha sido limitado.

La obtención del NbSe₂ se ha reportado mediante diferentes metodologías, entre las cuales destacan reacciones en estado sólido,^{21,22} métodos de transporte de vapor tales como depósito químico en fase vapor (CVD),^{23,24} epitaxia por haces moleculares (MBE)^{15,25} y transporte químico de vapor (CVT).^{9,19,26} En estas técnicas, usualmente, se utilizan sales de niobio o niobio metálico como precursores que reaccionan con selenio. Recientemente, en el 2021, Takahashi *et al.*,²⁴ reportaron una metodología de CVD para la obtención de NbSe₂ a partir de películas delgadas^a de niobio sobre sustratos de Si/SiO₂. Su estrategia se basa en el trabajo de Ana Laura Elías *et al.*,³ quienes obtuvieron hojas de WS₂ con tamaño milimétrico y espesores de 1L, 2L, y nL, donde n alude al número de capas. Takahashi *et al.*, utilizaron un tubo de cuarzo en el que colocan el polvo de selenio que es sublimado a 360 °C y transportado por un flujo de H₂/N₂ a una temperatura de 800 °C. En su trabajo, utilizan películas de niobio de diferentes espesores, entre un rango de 2 a 20 nm y varían los tiempos de reacción hasta una hora, observando el crecimiento de nanoestructuras 3D. Sin embargo, no hablan de la composición de la fase obtenida, ni realizan la medición de los espesores de las películas resultantes de NbSe₂. Cabe señalar que, aunque Takahashi *et al.*, afirman haber obtenido una red 3D de estructuras 2D (es decir, placas con su eje largo perpendicular al sustrato), los espesores del compuesto resultante son de decenas de nanómetros. Además, no muestran evidencia que respalde que el fondo o sustrato es niobio u óxido de silicio para descartar que la red 3D no es más que un cambio en la morfología causado por las condiciones de crecimiento.

El niobio es un material refractario que presenta resonancias plasmónicas de banda estrecha y una temperatura de fusión por encima de 2000 °C,²⁷ haciéndolo útil para aplicaciones plasmónicas de alta temperatura.²⁸ Exhibe buenas propiedades mecánicas, térmicas, químicas y eléctricas para aplicaciones en capas de blindaje magnético, acabados de superficie, cavidades de radio frecuencia, entre otros.²⁹ El óxido que se forma en la superficie del niobio funciona como barrera protectora en entornos químicos corrosivos.³⁰ El niobio suele ser el material para elegir en aplicaciones con temperaturas de operación menores a 10 K tales como computación cuántica, tecnología de aceleradores y bits cuánticos basados en uniones de

^a Los materiales en películas delgadas son materiales sobre un soporte o sustrato en el que el material de interés es crecido o depositado. La nomenclatura para describir el orden de las capas de las películas en este trabajo de tesis será: sustrato/capa inferior/capa superior.

Josephson porque su temperatura de transición al estado superconductor (T_c) es la más alta entre los metales (9.2 K).³¹

Además, el niobio puede reaccionar con el selenio para formar el diseleniuro de niobio (NbSe_2) con estructura laminar, que al exfoliarse puede alcanzar espesores de capas atómicas.³² El NbSe_2 también es superconductor con una T_c menor a 7.2 K que presenta ondas de densidad de carga.⁹ En forma de hojuelas suele usarse como aditivo lubricante para reducir el coeficiente de fricción y desgaste en pares mecánicos en contacto.³³ Las propiedades físicas de las láminas con espesores atómicos suelen ser diferentes a las láminas con espesores de micras, con un contraste que cubre comportamientos de conductor, semiconductor, o aislante.²

Por otro lado, es necesario conocer las propiedades eléctricas de las películas de niobio, en particular, la función dieléctrica y la conductividad eléctrica de películas de niobio en función del espesor. Al ser un metal, el niobio, su función dieléctrica obedece el modelo de dispersión de Drude.³⁴ A pesar de esto, no hay información suficiente en la literatura sobre su dependencia con el espesor. Es de esperarse que exista una dependencia, debido a que estudios sobre otros metales como oro, plata, aluminio, entre otros han mostrado un cambio significativo en el comportamiento de la función dieléctrica a medida que el espesor disminuye.³⁵⁻³⁸ El crecimiento involucra la etapa de nucleación, donde pequeños núcleos del material depositado se forman sobre la superficie del sustrato. Estos núcleos actúan como puntos de inicio para la formación de la película. Una vez formados los núcleos, el material depositado gradualmente crece lateral y verticalmente alrededor de éstos, formando pequeñas islas, las cuales continúan creciendo hasta la formación de una película completa. Durante este proceso, las propiedades ópticas y eléctricas de la película cambian en función del tiempo de depósito, lo cual está directamente relacionado con el espesor de la película. Respecto al comportamiento de la función dieléctrica, a medida que el espesor de la película disminuye, la parte real de los metales cambia desde tomar valores típicos de un metal, negativos cercanos a cero, hasta valores positivos. Tal comportamiento es acompañado por un incremento en la resistividad eléctrica, indicando una disminución en los caminos conductores, debido a la formación de regiones aisladas (pequeñas islas), consecuencia de un crecimiento en sus primeras etapas.

Motivado por los interesantes resultados de Takahashi *et al.*, y Ana Laura Elías *et al.*, en los dicalcogenuros NbSe₂ y WS₂, respectivamente, y la posibilidad de obtener sistemas 2D en escala de oblea, en este trabajo se plantea la obtención de películas delgadas de NbSe₂ a partir de la selenización de películas metálicas de Nb sometidas a un tratamiento térmico a altas temperaturas, para ello se propusieron los siguientes objetivos general y específicos.

1.1 Objetivos Generales

Obtener NbSe₂ por medio de la selenización de películas delgadas de niobio depositadas por *sputtering* para estudiar sus propiedades estructurales, morfológicas, de composición química, y eléctricas.

1.2 Objetivos Particulares

- Depositar películas de niobio de diferentes espesores usando *sputtering* con magnetrón.
- Realizar el proceso de selenización de películas delgadas de niobio por tratamiento térmico rápido (RTP).
- Realizar variaciones de los parámetros en el proceso de selenización tales como tiempo, temperatura de selenización, diseño de la rampa de calentamiento y enfriamiento, presión, flujo de selenio, fuente de selenio (elemental o electrodepositado), hasta lograr las mejores condiciones para la obtención del NbSe₂.

En el Capítulo 2 se presentan los principios físicos y químicos de las técnicas de depósito utilizadas y una breve descripción de las técnicas de caracterización de materiales. También, se dan los detalles experimentales de las técnicas de *sputtering*, electrodeposito y tratamiento térmico rápido (RTP), además de las condiciones de medición de cada una de las técnicas de caracterización de materiales utilizadas. En el Capítulo 3 se presentan los resultados del depósito de las películas de niobio usando la técnica de *sputtering* con magnetrón y detalles sobre los parámetros utilizados para obtener películas de diferentes espesores. También se presentan los resultados de caracterización por difracción de rayos X, espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X, y un estudio morfológico

mediante microscopía de fuerza atómica, además de la caracterización de sus propiedades ópticas y eléctricas realizadas por elipsometría y Van der Pavn. En el Capítulo 4, se presenta el proceso de obtención de películas delgadas de NbSe₂ mediante la selenización de las películas de niobio previamente depositadas sobre sustratos de cuarzo fundido (cuarzo/Nb/Se). La película de selenio se depositó sobre los sustratos de cuarzo/Nb, para ello se realizó la optimización de parámetros de depósito que permitiera el crecimiento de Se cristalino. Posteriormente, la estructura completa de cuarzo/Nb/Se se sometió a un procesamiento térmico rápido (RTP) a alta temperatura en una atmósfera reactiva de N₂/H₂ para lograr la formación de películas de NbSe₂. Finalmente, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación.

Capítulo 2. Técnicas de depósito y de caracterización

2.1 Depósito de películas de Nb usando el proceso *Sputtering*

2.1.1 Principio del proceso *sputtering*

Un plasma es un fluido que contiene una gran cantidad de partículas cargadas, tanto positivas como negativas, el cual puede iniciarse aplicando una diferencia de potencial entre dos electrodos (ánodo y cátodo) en una configuración de capacitor de placas paralelas que están inmersas en un gas neutro, usualmente argón. La diferencia de potencial suministrada a través de un generador de potencia DC entre el ánodo (+) y el cátodo (-) crea campos eléctricos que aceleran partículas cargadas. Estas partículas son las encargadas de convertir el gas neutro en un plasma. La ruptura del gas neutro se inicia mediante una colisión inelástica entre un electrón acelerado por la diferencia de potencial aplicado y un átomo de gas neutro. Para que este proceso ocurra, es necesario que la diferencia de potencial suministrada acelere al electrón libre para que éste supere la energía de ionización del gas neutro (15.76 eV para argón).⁴⁴ De esta manera, las colisiones inelásticas darán lugar a la excitación de átomos de gas a través de procesos en los que cada colisión de ionización resulta en dos electrones libres ($\text{Ar}^0 + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$).⁴⁵ Estos electrones libres también participarán en la ionización de otros átomos neutros siempre que tengan una energía cinética superior a la ionización del gas neutro (ver Figura 2.1). Los átomos de gas neutro que ahora han sido ionizados (Ar^+) se acelerarán hacia el cátodo, donde está colocado el blanco (niobio). El momento de estos iones se transferirá a los átomos del blanco, arrancándolos de la superficie mediante el proceso de *sputtering*. Junto con estos átomos arrancados desde el blanco, también son expulsados electrones secundarios de la superficie del blanco. Este proceso resulta en una cascada de electrones y iones que finalmente causan la ruptura del gas neutro y lo convierten en un plasma.

Durante el proceso de *sputtering*, continuamente se están produciendo electrones secundarios, lo que, a su vez, asegura la suficiente producción de iones de argón. De esta manera, se compensa la pérdida de las partículas cargadas que ocurren durante la difusión hacia las paredes del equipo. Mediante este proceso, se consigue lo que se conoce como una descarga

autosostenida, que además de permitir un plasma estable, da lugar a la emisión de radiación debido a las desexcitaciones, causando lo que se conoce como una descarga incandescente (*glow discharge*).

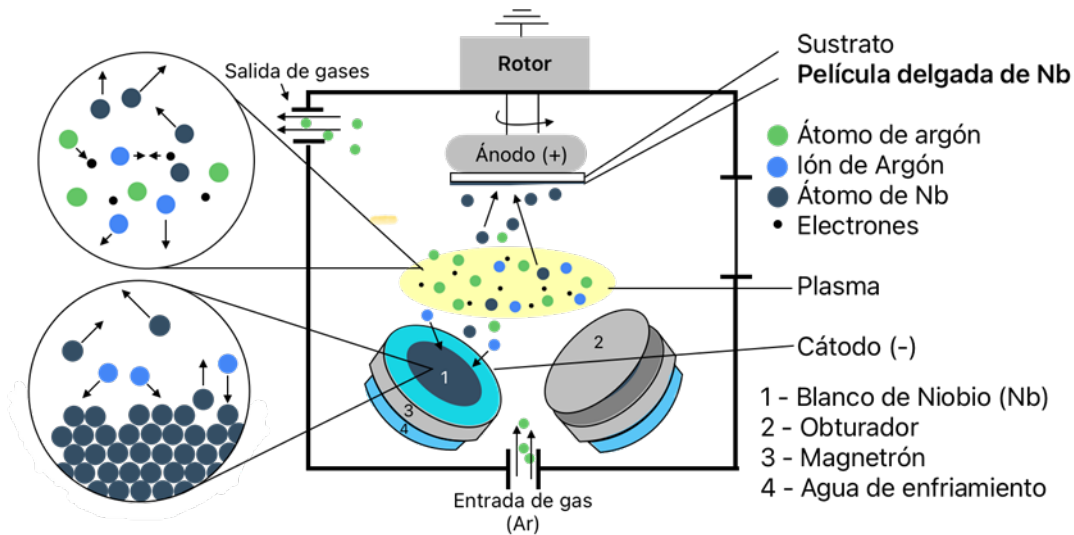


Figura 2.1 Sistema de crecimiento *sputtering* con magnetrón para el depósito de las películas de Nb.

La Figura 2.1 presenta un diagrama esquemático de la técnica de *sputtering* asistida con magnetrón que se utilizó para depositar las películas delgadas de niobio sobre sustratos de cuarzo. Como se aprecia en la figura, la cámara de proceso está equipada con dos magnetrones que operan como cátodos; el sustrato y portasustratos son el ánodo. Para la obtención de las películas se usó solo el magnetrón 1 que contiene el blanco de niobio. La cámara se evacuó a una presión base $<1.33 \times 10^{-7}$ Pa. El sistema de crecimiento, además del blanco de niobio, contiene uno de aluminio en configuración confocal. Es posible el control individual de ambos blancos mediante un obturador. Condiciones de depósito de las películas de niobio

Para generar la diferencia de potencial se operó una fuente *Pinnacle Plus 3K* de la marca *Advance Energy* con una potencia de 150 W, una frecuencia pulsada de 100 kHz y 4 μ s para el tiempo que cambia la polaridad potencial aplicado. El voltaje aplicado al soporte para sustratos fue de - 60 V con una rotación de 5 rpm durante el depósito. No se utilizó calentamiento intencional en el sustrato. El flujo de argón en la cámara de depósito se fijó en 13 centímetros cúbicos estándar, resultando en una presión de trabajo de 5 mTorr para todas las películas. Para prevenir la presencia de óxido en el bulto de las muestras, se utilizó argón de ultra alta pureza (99.999 %) y un blanco de niobio de 99.95 % de pureza. Antes del

depósito, los sustratos de cuarzo se lavaron en un baño ultrasónico con alconox, agua desionizada, acetona, isopropanol y metanol, por 10 minutos cada uno, estos fueron secados con un flujo de nitrógeno. Las películas de niobio fueron depositadas bajo los siguientes tiempos de depósito (t_d) de 30 min, 15 min, 2 min, 25 s.

2.2 Electrodepósito de películas de Nb/Se

El electrodepósito consiste en cubrir objetos conductores con una película delgada de un material desde una solución electrolítica aplicando una diferencia de potencial. El principio que rige este fenómeno es la electrólisis, en el cual se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química que no es espontánea, basándose en los principios de las reacciones redox (óxido-reducción). El proceso consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito a un potencial constante, llamado modo de operación potencioestático. Este modo de operación utiliza un arreglo de tres electrodos, como el que se muestra en la Figura 2.2, los cuales son el de trabajo (WE), el contraelectrodo (CE) y el de referencia (RE).³³

La técnica de electrodepósito, usualmente se acompaña con varias técnicas de caracterización electroquímica para estudiar cualquier sistema electrolítico, entre las más importantes para este trabajo, se destacan la voltametría cíclica, la cronocoulometría y la cronoamperometría, a continuación, se describe cada una de éstas.

2.2.1 Métodos electroquímicos

2.2.1.1 Voltamperometría cíclica (CV)

La amperometría, es la medición de la corriente obtenida en una reacción electroquímica de un analito sobre un electrodo.⁴⁶ Las técnicas amperométricas sirven para caracterizar el comportamiento de especies electroactivas bajo la aplicación de un barrido de potencial. Por ello, estas técnicas son muy útiles para la detección y cuantificación de estas especies. Algunas ventajas de estas técnicas son: la selectividad, respuesta rápida, alta sensibilidad, simplicidad y tiempos cortos de análisis.⁴⁷

Antes del estudio de la especie en solución, es importante conocer el comportamiento del electrodo de trabajo en el electrolito de soporte. Sin embargo, debido a que en este trabajo el electrolito de soporte es también la especie electroactiva por reducir, se diseñó un sistema

paralelo para el estudio del electrodo de la película de niobio en un medio ácido, utilizando una solución ácida de HCl 2 mM.

Para el estudio de la reducción del selenio se puede utilizar la técnica de voltamperometría cíclica (CV), en donde en condiciones estándar (298.15 K, 1 bar) se utiliza un sistema de tres electrodos, uno de trabajo (WE, sustratos de Cuarzo/Nb), un contraelectrodo (CE, malla de platino) y un electrodo de referencia (RE, Ag/AgCl 3.5 M), sumergidos en una solución electrolítica de H₂SeO₃, como el sistema mostrado en la Figura 2.2.

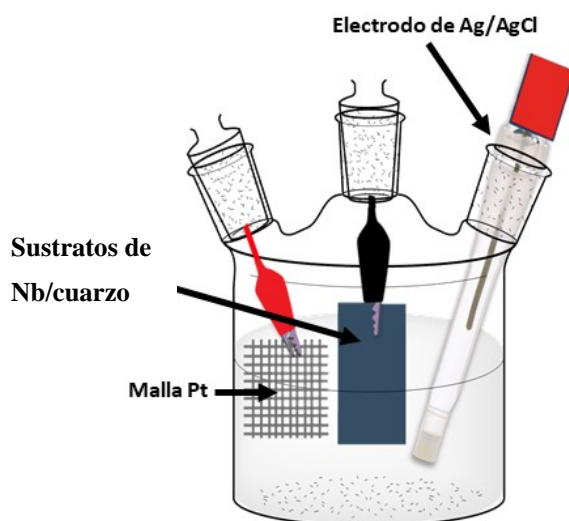


Figura 2.2 Diagrama de celda electroquímica.

En el electrodo de trabajo se forma una doble capa eléctrica, que es donde ocurren las reacciones de óxido-reducción. Si se aplica un potencial positivo generalmente ocurren reacciones de oxidación de la superficie del electrodo y de manera inversa, si es negativo, de reducción (ver Figura 2.3).

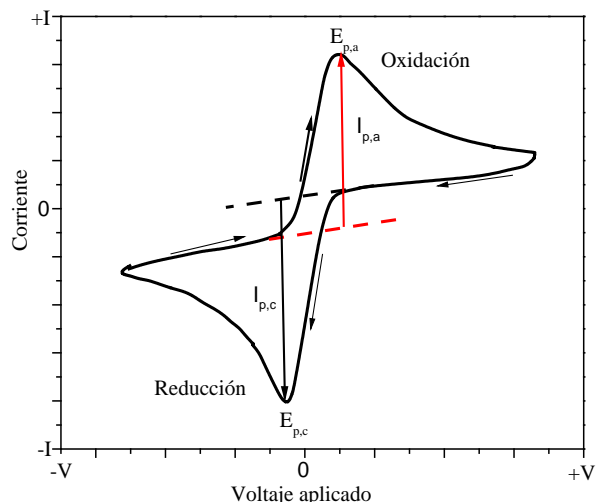
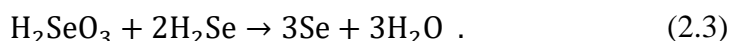
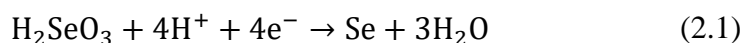


Figura 2.3 Voltamperograma característico de un proceso reversible de oxidación y reducción, donde $E_{p,c}$ y $E_{p,a}$ hacen referencia al potencial de pico catódico y anódico, respectivamente.

El mecanismo de reacción de reducción de la solución electrolítica de H_2SeO_3 acuoso puede ocurrir en un proceso de 4 electrones, ecuación (2.1), y 6 electrones, ecuación (2.2). Aunque en el proceso de 6 electrones ocurra la formación de H_2Se , este compuesto es altamente soluble y mediante una reacción química, ecuación (2.3), se forma selenio elemental⁴⁸



Estas reacciones han sido estudiadas a 298 K. Sin embargo, se han llevado a cabo estudios a otras temperaturas, y aunque el mecanismo de reacción no ha sido propuesto, se ha observado que con el incremento de la temperatura el potencial de reducción disminuye a valores menos negativos y aumenta la densidad de corriente, siendo posible la obtención de selenio gris.⁴⁹

2.2.1.2 Cronocoulometría

Bajo la aplicación de un potencial de reducción se reduce la especie electroactiva en solución [H_2SeO_3 (ac)] y dado que el sistema electrolítico utilizado no requiere agitación mecánica, el transporte de masa del seno de la solución debe de estar dado en su mayoría por difusión debido al gradiente de concentración en la interfaz electrodo-electrolito, así como por la migración natural por efecto de la temperatura.⁵⁰

A medida que el selenio cristalino es depositado, la transferencia de carga puede ser medida mediante la corriente eléctrica del sistema. De acuerdo con las leyes de Faraday de la electrólisis, la cantidad de cambios químicos que ocurren en la superficie del electrodo producen una corriente por el cambio de la cantidad de carga en función del tiempo. Esta carga se acumula conforme el material es depositado y es proporcional al peso equivalente del analito y por lo tanto a la cantidad de material depositado en la superficie del electrodo de trabajo,⁵⁰ es decir, en este caso sobre el sustrato de cuarzo/Nb

$$n_A = \frac{Q}{nF}, \quad (2.4)$$

donde n_A es la cantidad de moles de la especie electroactiva, Q es la carga, n el número de moles de electrones asociados al proceso de reducción y F la constante de Faraday.

Si consideramos el peso atómico ($P.A.$) y la densidad (ρ) del material depositado podemos obtener la ecuación 2.5, que relaciona el espesor de la película (d) obtenida con la carga determinada

$$Q = \frac{\rho \cdot a \cdot nF}{P.A.} d, \quad (2.5)$$

donde a es el área de la película.

La carga puede determinarse a partir de la integral de la corriente en función del tiempo

$$Q = \int_0^t i dt. \quad (2.6)$$

Los métodos coulométricos requieren una eficiencia de la corriente de un 100% para la determinación precisa de la cantidad de materia depositada.⁵⁰ Lo que requiere un control adecuado del sistema en condiciones estándar.

Dado que el transporte de masa es acelerado por convección, uno puede esperar que existan fenómenos u otras reacciones químicas, como la evolución de hidrógeno, que generen polarización de carga y esto contribuya a la corriente medida. Es decir, que la corriente correspondiente a la carga transferida será menor a la medida por el equipo. Por este motivo, se requieren de técnicas adicionales para determinar la cantidad de material depositado, tales como perfilometría o gravimetría para estimar la cantidad del material depositado y así poder

correlacionarlo con la cantidad de carga depositada. Esta eficiencia de corriente (n_1) puede calcularse con la masa del producto de reacción (m), la carga (Q) y la carga ideal consumida por cantidad de materia (k)⁵¹

$$n_1 = \frac{mk}{Q}. \quad (2.7)$$

2.2.2 Condiciones de los métodos electroquímicos para las películas de Se/Nb

Usualmente, los procesos de electrodeposición se realizan a 25 °C, sin embargo, existen limitaciones que dependen de la conductividad de la superficie del sustrato y del cambio en ésta una vez depositado el material deseado. En el caso del selenio, se obtienen películas de selenio elemental muy delgadas (<100 nm), es decir se deposita selenio rojo (amorfo) y debido a su alta resistividad eléctrica, su espesor no puede modificarse o incrementarse, pero tampoco permite el electrodeposición de ningún otro material sobre éste. Por ello, se llevó a cabo el electrodeposición de selenio gris (policristalino) a una temperatura de 75 °C, haciendo así posible el control del espesor de las películas de selenio, mediante el ajuste de los tiempos de depósito.

La película de niobio sobre el sustrato de cuarzo toma la función de electrodo de trabajo, el contraelectrodo es una malla de platino y el electrodo de referencia es de Ag/AgCl (3.5 M). Estos electrodos son sumergidos en una solución electrolítica, la cual permite la conducción y transporte de iones. La solución es preparada a partir de una sal de ácido selenioso (H_2SeO_3), a una concentración de 0.5 M, que será la fuente de iones de selenio. Los experimentos de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en dirección catódica a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Para el electrodeposición de las películas de selenio se aplicó un potencial constante de -330 mV a una temperatura de 75°C.

2.3 Procesamiento térmico rápido (RTP)

2.3.1 Obtención de NbSe₂

El Procesamiento térmico rápido (RTP) es una técnica utilizada extensivamente para la obtención de semiconductores.⁵² El equipo consiste de un horno tubular, un tubo de cuarzo, lámparas IR para el proceso de calentamiento de las películas. La principal ventaja de utilizar

esta técnica radica en el tiempo de tratamiento o reacción a realizar, debido a que los procesos térmicos pueden ser tan rápidos que solo duran unos cuantos segundos.

La selenización de una película de niobio puede llevarse a cabo por esta técnica de manera similar a lo que realizan Takhashi *et al.*,²⁴ donde ellos utilizan polvo de selenio como fuente de selenio, el cual es sublimado, transportado y depositado en las películas delgadas de niobio.

En el presente trabajo el proceso de selenización de las películas de Nb, que ya tienen depositada la película de selenio, tienen la configuración mostrada en la Figura 2.4. Las muestras de cuarzo/Nb/Se se colocan en una lancha de cuarzo dentro del tubo del mismo material del sistema de RTP, de tal manera que se coloca otra placa de cuarzo soportada en la parte superior de la lancha dejando un espacio pequeño (aproximadamente 1 mm) entre la película de selenio y la placa de cuarzo.

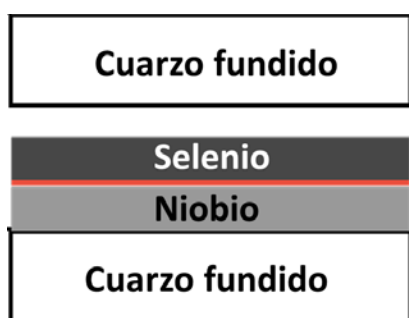


Figura 2.4 Diagrama de la configuración utilizada para el procesamiento térmico rápido.

2.3.1.1 Diagrama de fases del sistema Nb-Se

Para obtener el compuesto NbSe₂ a través de la difusión de selenio sobre niobio, es importante considerar su estabilidad termodinámica a partir de la energía de formación de los compuestos de Nb y Se. La cantidad de selenio depositado y la energía proporcionada, determinará el compuesto que se formará, por ello es indispensable considerar la energía necesaria para la formación de este compuesto. La Figura 4.2 presenta el diagrama de fases para los compuestos de Nb y Se a partir de sus elementos más estables. Se observa que el NbSe₂ es el compuesto más estable al tener una menor energía de formación. A partir de estos valores se puede determinar que para obtener el material deseado se necesita aplicar mayor energía al sistema para evitar la formación de otros compuestos con diferente estequiometría.

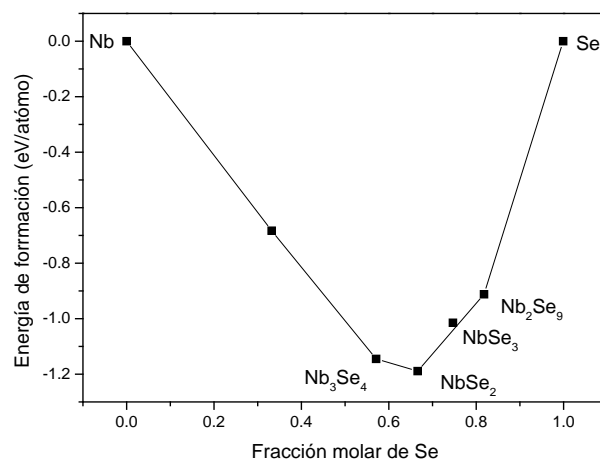


Figura 2.5 Diagrama de fases de la energía de formación con respecto a sus elementos en su estado más estable para los compuestos de Nb-Se a 300 K. Datos generados en <https://next-gen.materialsproject.org/phasediagram>.

2.3.2 Condiciones experimentales de la Rampa de calentamiento

Para diseñar la rampa de calentamiento se tomaron en cuenta diversos factores. El primero de ellos fue la estabilidad térmica del selenio, la cual, dependiendo de la estructura cristalina, se encontrarán diferentes comportamientos.

Se ha reportado la pérdida de masa en función de la temperatura por termogravimetría de los diferentes alótropos de Se.^{69,70} El punto de fusión se encuentra aproximadamente a 220 °C y el de ebullición se encuentra alrededor de 680 °C.⁷¹ Pero su estabilidad se refleja en el porcentaje de masa que van perdiendo, siendo el selenio gris la fase más estable hasta 400 °C. Esto puede indicar la evaporación y/o descomposición del material antes del punto de ebullición y por lo tanto un cambio en la difusión de este sobre la película de niobio, debido al número de grados de libertad que las moléculas pueden tener. Otra consideración que se tomó en cuenta para el diseño de la rampa es la temperatura a la cual ya se ha reportado la obtención del NbSe₂, siendo un rango entre 750 °C^b y 850 °C. Estos tratamientos térmicos se llevan a cabo en una atmósfera reactiva reductora de H₂ y N₂.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se diseñó el tratamiento térmico para alcanzar una temperatura de tratamiento de 850 °C. Es importante mencionar que se exploraron temperaturas más bajas, sin embargo, los resultados mostraron que no era posible la formación del compuesto NbSe₂ sin la presencia de fases secundarias.

^b En esta tesis se siguen las recomendaciones del sistema internacional de unidades para que cada valor este acompañado por su unidad con el fin de mantener consistencia y evitar ambigüedades, lo cual también asegura claridad y precisión. Para más detalles ver <https://doi.org/10.1007/s11135-021-01215-6> y <https://doi.org/10.3390/standards1010002>.

Las películas con diferentes espesores fueron caracterizadas por espectroscopía Raman, DRX, SEM y AFM, observando el cambio en la composición y morfología del Se elemental electrodepositado y el NbSe₂.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman está basada en la dispersión de los fotones resultantes de la interacción radiación electromagnética – materia. La técnica usa una fuente de radiación monocromática para irradiar la muestra y la radiación dispersada es la que se detecta.

Existen dos tipos de dispersiones, elásticas e inelásticas. Para fines prácticos de este trabajo, solo se aborda la dispersión inelástica, que gobierna el principio de la espectroscopía de dispersión Raman.

Los cambios de energía que se detectan son aquellos que causan movimiento nuclear. La energía transferida por las colisiones entre los átomos causa vibraciones colectivas de la red de átomos del sólido (fonón), que a su vez dispersan un fotón con una energía menor o mayor a la del fotón incidente, a esto se le conoce como dispersión Raman. Finalmente, la espectroscopía Raman se expresa como un cambio de esta energía o desplazamiento Raman (usualmente cm⁻¹).

En el fenómeno de Stokes, incide un fotón sobre el sólido con energía $h\nu_i$, el cual es absorbido por la red de átomos, haciendo que se pase de un estado vibracional inicial a un estado virtual. Lo anterior resulta en la dispersión de un fotón con menor energía, $h\nu_s$, que el fotón incidente. La diferencia de energía entre el fotón incidente y el dispersado es $h\nu$, la cual es la energía transferida a la red del sólido

$$h\nu_i - h\nu_s = h\nu, \quad (2.8)$$

2.4.1.1 Modos Raman activos para el NbSe₂

Los modos activos en Raman más relevantes para los TMDCs que presentan la fase 2H, son los modos E_{2g} y A_{1g} (ver Figura 2.5). El primero es un modo vibracional dentro del plano y el segundo es un modo fuera del plano.⁵⁴ Para el NbSe₂ y demás dicalcogenuros, la señal Raman

del modo A_{1g} suele ser mucho más intenso que el modo E_{2g} . Esto puede ser asociado con la orientación de la configuración, donde el vector de onda incidente es paralelo al eje c de la celda unitaria.

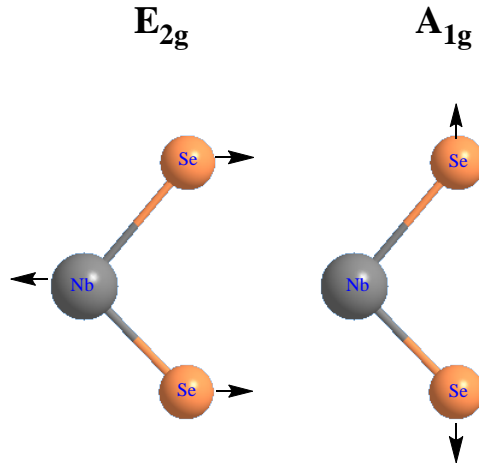


Figura 2.6 Modos vibracionales activos en Raman para el NbSe₂.

2.4.1.2 Condiciones experimentales para la medición de películas de selenio y seleniuro de niobio

Las películas de Se y NbSe₂ obtenidas después del procesamiento térmico rápido se estudiaron con un equipo micro Raman (Horiba - LabRAM) que usa un láser de He-Ne (632.8 nm) con resoluciones máximas espacial y espectral de 6 μm y 0.5 cm^{-1} , respectivamente, un detector CCD enfriado termoeléctricamente, un microscopio óptico (10, 50 y 100X) y una videocámara para enfoque. Se usó un filtro para permitir el paso solamente del 10% de la intensidad de la luz.

2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es útil para determinar la estructura y fase cristalina de un sólido. De manera simplificada, esta consiste en un haz de luz de rayos X, el cual incide sobre una muestra sólida. La interacción del haz con los electrones oscilantes de la estructura atómica causa que el haz de luz, con energía ($h\nu$), sea difractado.⁵⁵

La difracción de rayos X por un sólido dependerá de la longitud de onda del haz de rayos x emitido, de las condiciones experimentales y del arreglo de los átomos del sólido. En una estructura cristalina, los átomos están ordenados dentro de una celda unitaria que opera como

un bloque de construcción, la cual se repite de manera periódica en todas las direcciones. Dependiendo de la simetría de la celda cristalina, se clasificará dentro de alguno de los 7 sistemas cristalinos.

El ordenamiento periódico de la estructura cristalina dentro de estos sistemas resulta en una celda unitaria con diferentes planos cristalinos (h k l). Esto provoca que los rayos X incidentes recorran un camino diferente, dependiendo de los planos cristalinos de la estructura con los que interactúen. El principal objetivo de la técnica es conocer la condición en la que los rayos X difractados estén en fase para producir interferencia constructiva.

La configuración más común utilizada para esta técnica es conocida como Bragg-Brentano. Basada en la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta , \quad (2.9)$$

en donde se visualiza a un haz de rayos X de longitud de onda λ , incidente a un ángulo θ , sobre una serie de planos atómicos separados por una distancia d y n es un número entero. El haz de rayos X es difractado a un ángulo θ igual al ángulo incidente respecto del plano cristalino (ver Figura 2.6).⁵⁶

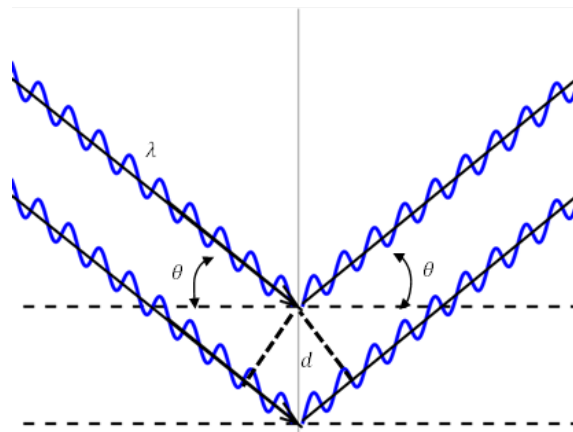


Figura 2.7 Diagrama de la ley de Bragg.

2.4.2.1 XRD para películas delgadas

La configuración Bragg-Brentano, es usualmente utilizada para obtener la respuesta de señales intensas en polvos, sin embargo, es posible utilizar esta configuración para películas delgadas con algunas consideraciones, tales como:

- ***La penetración de los rayos X***

La distancia que pueden recorrer los rayos X en una muestra puede variar desde 1 a 100 micras, dependiendo del ángulo de incidencia. Dado que las películas delgadas tienen espesores menores a 1 micrómetro, la señal del sustrato donde se creció la película delgada, podrá opacar las señales correspondientes a la película delgada.

- ***Orientación preferencial***

Las películas delgadas pueden crecer de manera anisotrópica y los cristalitos (monocristal más pequeño posible) se dice que pueden tener una orientación preferencial o textura. Esta orientación preferencial puede resultar en un incremento de la intensidad relativa de algunas señales detectadas y la reducción de otras, en comparación con un patrón de difracción de rayos X de polvos.⁵⁶ Una orientación preferencial puede tener influencia sobre las propiedades físicas del material, de ahí su importancia.

Existen dos tipos de orientación preferencial, una donde el plano cristalino, correspondiente a la señal observada, es paralelo a la superficie de la película (orientación fuera del plano) y otra donde es perpendicular a la superficie (orientación dentro el plano). Sin embargo, por medio de Bragg-Brentano solo se puede observar orientaciones preferenciales fuera el plano.

Existe otra técnica conocida como rayos X de ángulo rasante (GIXRD), en la cual el ángulo de incidencia se fija $<1^\circ$ y el detector se mueve en el rango 2θ para coleccionar las señales difractadas. De esta manera las contribuciones del sustrato al patrón de difracción pueden ser eliminadas.

Adicionalmente, se debe tomar en cuenta que el plano de Bragg, el cual en una medición Bragg-Brentano, permanece paralelo a la superficie de la película, pero al utilizar GIXRD, el plano se mueve conforme 2θ es variado. Así, GIXRD es preferible para muestras sin una orientación preferencial fuera del plano.⁵⁶

2.4.2.2 Condiciones experimentales para difracción de rayos X

Las películas de Nb, Se y NbSe₂ se midieron en un difractómetro de rayos X *PANalytical X-ray Empyrean* con una fuente de radiación de Co K α ($\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$) en el modo de ángulo rasante (GIXRD) de 0.5° , operado a 40 kV y 35 mA. Los patrones de difracción se obtuvieron en un rango 2θ desde 20° a 80° con pasos de 0.05° .

2.4.3 Espectroscopia de Fotoelectrones Excitados por Rayos X⁵⁷

La espectroscopía de fotoelectrones excitados por Rayos X (XPS) es una técnica de caracterización en la que electrones de niveles de energía cercanos a son emitidos por la incidencia de rayos X sobre la muestra. La diferencia de energía del haz incidente ($h\nu$), la energía cinética del electrón emitido (E_k) y la función trabajo del espectrofotómetro (Φ_{sp}), comprende la energía enlazante del electrón con el núcleo (B_E) y se expresa en la ecuación (2.10)

$$B_E = h\nu - E_k - \Phi_{sp} . \quad (2.10)$$

2.4.3.1 Condiciones de medición XPS

Se caracterizaron las películas de niobio usando la técnica de XPS. Para la caracterización, se usó un instrumento con una fuente de rayos X de aluminio K α_1 ($h\nu = 1486.7 \text{ eV}$) y como detector un espectrofotómetro 7-channeltron hemisférico. El ángulo entre el detector y el monocromador es fijado a 41° y del detector con respecto a la muestra fue de 90° . Los espectros XPS se obtuvieron con una energía de paso de 10 eV y tamaño de paso de 1 eV. Cabe señalar que las películas de Nb se expusieron al medio ambiente durante aproximadamente 15 minutos. El tiempo se toma desde la extracción del equipo de crecimiento *sputtering* y traslado al equipo de XPS.

2.4.4 Elipsometría

La Elipsometría espectroscópica (SE) nos da información acerca del cambio en el estado de polarización que ocurre en un haz de luz linealmente polarizada, el cual incide y es reflejado sobre la muestra.⁵⁸ La relación entre los coeficientes de la polarización paralela r_p y perpendicular r_s al plano de incidencia da la información sobre el cambio en la polarización

ρ y están estrechamente relacionados a los parámetros elipsométricos Ψ y Δ mostrados en la relación (2.11)

$$\rho = r_p/r_s = \tan(\Psi)\exp(i\Delta) . \quad (2.11)$$

Los ángulos elipsométricos Ψ y Δ contienen la información de la razón del módulo de las componentes reflejadas, $\tan(\Psi) = |r_p|/|r_s|$, y de la diferencia de fase de las componentes de la elipse del campo eléctrico, $\Delta = \delta_p - \delta_s$, respectivamente. Ψ y Δ se expresan en función de la energía del fotón, entonces, al ajustar un modelo físico apropiado para los coeficientes r_p y r_s al espectro calculado, nos permite calcular la función dieléctrica (o los índices n y k) y el espesor del material.

Antes de realizar un experimento, se debe tener en cuenta que las reflexiones del sustrato podrán influir en la medición de la muestra, por este motivo se ajusta el ángulo de incidencia cercano al ángulo de Brewster del sustrato, para minimizar su contribución, por práctica común este ángulo para muchos materiales se fija en 70° . Además, si el sustrato es transparente, la cara anterior debe ser lijada para evitar reflexiones traseras.

2.4.4.1 Elipsómetro de fase modulada

Un elipsómetro de fase modulada está compuesto por una fuente, un polarizador lineal, P , un modulador de fase fotoelástico, M_a , una platina para la muestra y un sistema de detección, A . La orientación de estos componentes se denota mediante ángulos con la nomenclatura correspondiente. El modulador fotoelástico es una barra de cuarzo que está sujeta a una señal que produce estrés de manera periódica mediante un transductor piezoeléctrico. Este modulador es responsable de la dependencia en el tiempo, $\delta(t)$, de la señal detectada.

La intensidad detectada es descrita por la ecuación (2.12)

$$I(\lambda, t) = I[I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)] . \quad (2.12)$$

donde I_0 , I_s , y I_c dependen de la configuración del elipsómetro y de los ángulos de los componentes. Las expresiones matemáticas para I_0 , I_s y I_c están dadas por las ecuaciones (2.13) - (2.15)

$$I_0 = 1 - \cos(2\psi) \cos(2A) + \cos 2(P - M_a) \cos(2M_a) (\cos(2A) - \cos(2\psi)) + \sin(2A) \cos(\Delta) \cos 2(P - M_a) \sin(2\psi) \sin(2M_a), \quad (2.13)$$

$$I_s = \sin 2(P - M_a) \sin(2A) \sin(2\psi) \sin(\Delta), \quad (2.14)$$

$$I_c = \sin 2(P - M_a) [\sin 2M_a (\cos(2\psi) - \cos(2A)) + \sin(2A) \cos(2M_a) \sin(2\psi) \cos(\Delta)]. \quad (2.15)$$

En las mediciones de configuración II y III, el polarizador está orientado como $(P - M_a) = 45^\circ$. Para obtener un mejor resultado se utilizó el modo de alta precisión (*high accuracy merge, HAM*) el cual utiliza los modos II y III del equipo. En el modo *HAM* cuando se combinan I_s e I_c de la configuración II se obtiene con precisión el parámetro Δ en un rango de 0° a 360° y ψ se calcula a partir de combinar I_s de la configuración II e I_c de la configuración III, esto resulta en la obtención de un resultado preciso de ψ en un rango de 0° a 90° .

Las configuraciones son las siguientes:

Configuración II: $M = 0$, $A = 45^\circ$, $P = 45^\circ$, quedando expresadas por las ecuaciones (2.16) - (2.17)

$$I_0 = 1$$

$$I_s^{II} = \sin(2\psi^{II}) \sin(\Delta^{II}), \quad (2.16)$$

$$I_c^{II} = \sin(2\psi^{II}) \cos(\Delta^{II}), \quad (2.17)$$

entonces Δ se obtiene con la ecuación (2.18).

$$\Delta^{II} = \Delta^{HAM} = \tan^{-1} \frac{I_s^{II}}{I_c^{II}}. \quad (2.18)$$

Configuración III: $M = 45^\circ$, $A = 45^\circ$, $P = 90^\circ$

$$I_0 = 1,$$

$$I_s^{III} = \sin(2\psi^{III}) \sin(\Delta^{III}), \quad (2.19)$$

$$I_c^{III} = \cos(2\psi^{III}). \quad (2.20)$$

ψ Y Δ se obtienen con las ecuaciones (2.21) y (2.22)

$$\psi^{III} = \frac{1}{2} \cos^{-1} I_c^{III} , \quad (2.21)$$

$$\Delta^{III} = \text{sen}^{-1} \frac{I_s^{III}}{I_c^{III} * \tan(2\psi^{III})} . \quad (2.22)$$

A partir de las ecuaciones (2.16), (2.20) y (2.22) se obtiene el parámetro ψ con alta precisión, (2.23)

$$\psi = \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{I_s^{II}}{I_c^{III} * \text{sen}(\Delta^{III})} . \quad (2.23)$$

Dado que ψ y Δ son intrínsecos del material, para calcular I_s e I_c se pueden utilizar las ecuaciones de la configuración II, ecs (2.24) y (2.25)

$$I_s^{HAM} = \text{sen}(2\psi^{HAM}) \text{sen}(\Delta^{HAM}) , \quad (2.24)$$

$$I_c^{II} = \text{sen}(2\psi^{HAM}) \text{cos}(\Delta^{HAM}) . \quad (2.25)$$

2.4.4.2 Función dieléctrica

Los índices n y k están estrechamente relacionados con la función dieléctrica,⁵⁹ y a su vez también están relacionados con las ecuaciones de Fresnel para la reflexión.⁶⁰ Es de esta manera que al modelar la función dieléctrica uno puede obtener los parámetros I_s e I_c previamente mencionados y son precisamente éstos los que se pueden usar para el ajuste iterativo.

El modelo Drude-Lorentz es una variación del modelo clásico de dispersión,⁶¹ donde se consideran osciladores del tipo Lorentzianos y de Drude. En diversos metales la contribución del modelo del primer oscilador de Lorentz se anula, por lo que este modelo puede ser útil cuando utilizando solamente la contribución de Drude no se ajusta a los datos experimentales. La función dieléctrica queda descrita mediante la ecuación (2.26)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cdot \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i \cdot \Gamma_0 \cdot \omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \cdot \omega_{0,j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 + i \cdot \gamma_j \cdot \omega} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i \cdot \Gamma_d \cdot \omega} , \quad (2.26)$$

donde $\varepsilon(\omega)$ y ε_{∞} son las funciones dieléctricas compleja y cuando frecuencia tiende a infinito, respectivamente, por lo general para metales esta última tiene un valor cercano a 1. ω_p , Γ_d ,

ω_t y $\omega_{0,j}$ son las frecuencias de plasma, de colisiones (generalmente para metales se encuentra entre 0 y 4) y de resonancias de los osciladores, respectivamente. $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ y f_j son las fuerzas de los osciladores presentes. Γ_0 y γ_j son parámetros correspondientes al ancho del pico de energía.

2.4.4.3 Condiciones de las mediciones elipsométricas

Las mediciones de las películas de Nb y NbSe₂ se hicieron en un elipsómetro de fase modulada Horiba UVISEL Jobin Yvon M200, operando en un rango de 0.7 a 4.7 eV y con un ángulo de incidencia de 70 ° en el modo de configuración HAM (*High Accuracy Merge*).

2.4.4.4 Modelado elipsométrico de propiedades ópticas del Nb

Los datos de elipsometría se analizan con un modelo multicapa. Para la simulación de la respuesta óptica de la muestra se deben tomar diversas consideraciones, tales como el número de capas de la muestra, es decir, en el niobio se forma una capa natural de óxido con una cierta rugosidad que puede ser tomada en cuenta, sin embargo, siempre es útil empezar desde un modelo sencillo y hacer las modificaciones pertinentes a partir de ahí. El modelo multicapa más sencillo, lo comprende un sustrato de cuarzo, el cual ya ha sido modelado antes,⁶⁶ seguido de la película de niobio con un determinado espesor, ver Figura 2.8.

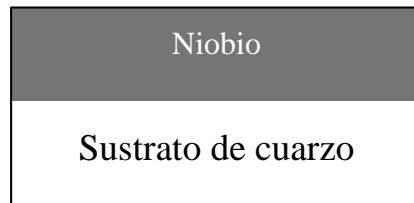


Figura 2.8 Modelo multicapas simple propuesto para el ajuste de los datos elipsométricos.

El niobio puede modelarse con el modelo de Drude⁶⁷ y tres osciladores lorentzianos. El modelo de Drude describe la interacción de la luz con los electrones libres del material, involucra transiciones intra-banda.⁶⁸ Las transiciones intra-banda son transiciones electrónicas (salto de electrones a un estado energético distinto) que ocurren dentro de la misma banda de energía debido a absorción de energía. Estas transiciones afectan la resistividad eléctrica y transporte térmico del material. El modelo de Drude-Lorentz, en particular, los osciladores de Lorentz, se usa para describir los efectos de inter-banda, involucra electrones ligados.⁶⁸ Las transiciones inter-banda son transiciones electrónicas que

ocurren entre las bandas de energía; electrones que se mueven entre diferentes niveles de la banda de valencia y de conducción o al revés. Estas transiciones afectan las propiedades ópticas del material, y también la conductividad y el transporte de calor.

Para el procedimiento de ajuste del modelo de dispersión a los datos experimentales, los espesores se mantuvieron constantes, y una vez que se obtuvo un buen ajuste el espesor de las películas fue liberado. El criterio para alcanzar el mejor ajuste fue fijar el espesor hasta que el error cuadrático (χ^2) fuera menor a 2, posteriormente, el espesor se liberó para alcanzar valores de $\chi^2 < 0.5$. Este valor es calculado mediante la diferencia entre los datos experimentales y el modelo generado. Un ajuste de buena calidad es aquel que utiliza la menor cantidad de parámetros posibles y en el que χ^2 es menor a 10. Este ajuste se realiza mediante la resolución de un algoritmo utilizando el método de mínimos cuadrados amortiguados.

2.4.4.5 Modelado elipsométrico de propiedades ópticas del NbSe₂

Los datos de elipsometría se analizaron con un modelo multicapa con un gradiente de la capa de NbSe₂. Este modelo es adecuado ya que la selenización y el tratamiento térmico rápido que se realiza en las películas de niobio con selenio elemental en la superficie, lleva a una penetración finita del selenio en el espesor de la película de niobio. El modelo también considera el óxido presente en la superficie de niobio. De esta manera, el modelo multicapa es Cuarzo/Nb/Óxido de niobio/NbSe₂ como se observa en la Figura 2.9. La capa de niobio fue modelada con el modelo clásico de dispersión tal como se describe en el capítulo 3. Para el óxido de niobio se modeló con el modelo de Tauc-Lorentz con una extensión de dos osciladores, tal como lo proponen Rodil y colaboradores.⁷² La capa de NbSe₂ se ajustó utilizando el modelo de Drude y un oscilador Lorentziano.

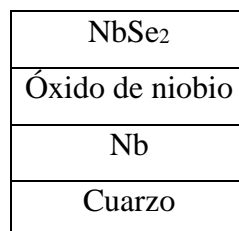


Figura 2.9. Diagrama del modelo multicapa para el NbSe₂.

Para complementar el estudio, se calculó la matriz de Müller para demostrar que la luz polarizada incidente está orientada a 45° con respecto a la película, probando que las mediciones experimentales fueron correctas. Estos resultados se muestran en el apéndice A.

2.4.5 Conductividad eléctrica

2.4.5.1 Efecto Hall (método de Van der Pauw)

El principio básico de las mediciones de conductividad para el método de Van der Pauw es la medición del voltaje a partir de una corriente aplicada, con y sin la aplicación de un campo magnético para la determinación de la resistividad.⁶² En este método se involucra la medición de resistividad por 4 puntas⁶³ y el efecto Hall. Para este último, entra en juego una fuerza de Lorentz debido a la aplicación de un campo magnético. Entonces, cuando una carga se mueve en la dirección del campo eléctrico, al aplicar un campo magnético, la carga experimenta una fuerza $-q \mathbf{v} \times \mathbf{B}$, que cambia la dirección de esta carga, causando un exceso de carga superficial sobre la muestra. La resistividad de una muestra puede determinarse mediante la resistencia R_s por cuadro del material, expresado por la ecuación (2.27)

$$\rho = R_s d, \quad (2.27)$$

donde ρ es la resistividad y d el espesor de la película.

Para el método de Van der Pauw, es importante tener ciertas consideraciones en cuanto a la geometría de la película, ya que los contactos deben estar a una distancia mayor al espesor de la muestra y estar colocados de tal manera que la fuente de error se reduzca. Debe asegurarse también que exista un contacto óhmico entre la película y la punta del contacto.^{62,64}

Para obtener R_s , Van der Pauw desarrolló una metodología la cual se describe en la referencia.⁶⁵ La ecuación que relaciona este parámetro con las resistencias medidas es la ecuación (2.28), la cual no tiene solución analítica exacta, pero puede ser resuelta numéricamente, mediante un cálculo semi-analítico usando un software numérico

$$e^{-\pi R_a/R_s} + e^{-\pi R_b/R_s} = 1 . \quad (2.28)$$

Aquí, R_a y R_b son las resistencias medidas entre los contactos al aplicar una corriente determinada.

Oliveira, F. S *et al.*,⁶² desarrollaron una manera de encontrar la resistividad, el cual utiliza una función analítica dada por la ecuación (2.29)

$$\rho(G) = \frac{\pi d}{8} (R_a + R_b) \frac{1}{[\operatorname{csch}(\pi G) + \operatorname{csch}(\pi/G)]}, \quad (2.29)$$

donde G es un parámetro adimensional que depende de la geometría de la muestra.

2.4.5.2 Condiciones de los experimentos de resistividad para las películas de Nb

Las mediciones de las películas de Nb se llevaron a cabo en el sistema de efecto Hall Ecopia (HMS-5000), el cual automatiza todas las mediciones de voltaje. Los valores de corriente eléctrica aplicada para las películas de niobio se variaron de 1 nA hasta 1mA y cada medición se realizó por triplicado. Para seguir las recomendaciones del *National Institute of Standards and Technology* (NIST) se desarrolló un programa en Matlab (licencia académica 41049758) para el cálculo de resistividades (ver apéndice C).⁶⁴

2.4.5.3 Condiciones de los experimentos de resistividad de las películas de NbSe₂

La determinación de resistividad para las películas de NbSe₂ se realizó con el método de 4 puntas colineales. El equipo utilizado es un Handel RM3300. Esta técnica requiere de películas relativamente simétricas y delgadas para obtener valores confiables. Por esta misma razón se estudió una película de Nb para comparar la técnica con Van der Pauw, resultando en valores de resistividad similares. La ventaja de esta técnica es que el equipo nos permite proporcionar corrientes mayores a 1 mA a diferencia del equipo de Efecto Hall. Posterior a esto se realizaron las mediciones de voltaje, para la obtención de la resistencia por cuadro R_s . La corriente aplicada para las películas de NbSe₂ se varió desde 1 mA a 20 mA.

La resistividad de la muestra puede determinarse mediante R_s , la cual es calculada por el equipo. Esta es determinada por la ecuación (2.30) y mediante la ecuación (2.27) se determina la resistividad⁸⁵

$$R_s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} d. \quad (2.30)$$

Capítulo 3. Depósito y caracterización de películas de Nb obtenidas por *Sputtering*

3.1 Resultados de la Caracterización de las películas de Nb

3.1.1 Espesores

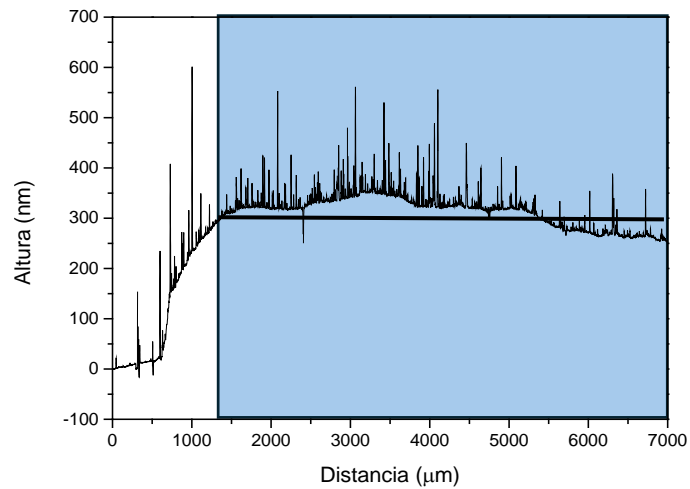


Figura 3.1 Perfil característico de la película de Nb con un t_d de 15 min.

La Tabla 3.1 presenta los resultados de las mediciones de altura en las muestras. Un perfil típico para determinar el espesor de las películas se muestra en la Figura 3.1.

Los t_d de 30 min, 15 min, 2 min, 25 s resultaron en espesores de 658.7 ± 57.6 nm, 279.4 ± 58.4 nm, 26.26 ± 8.9 nm, respectivamente. El espesor de la película más delgada no fue posible obtenerlo por perfilometría, por lo que se determinó mediante elipsometría (5.8 ± 0.1 nm). Para las otras películas con mayores espesores se pudo determinar el espesor mediante perfilometría. Las mediciones se realizaron por triplicado en diferentes zonas para cada muestra. El valor que se reporta es el promedio y su desviación estándar.

3.1.2 Morfología

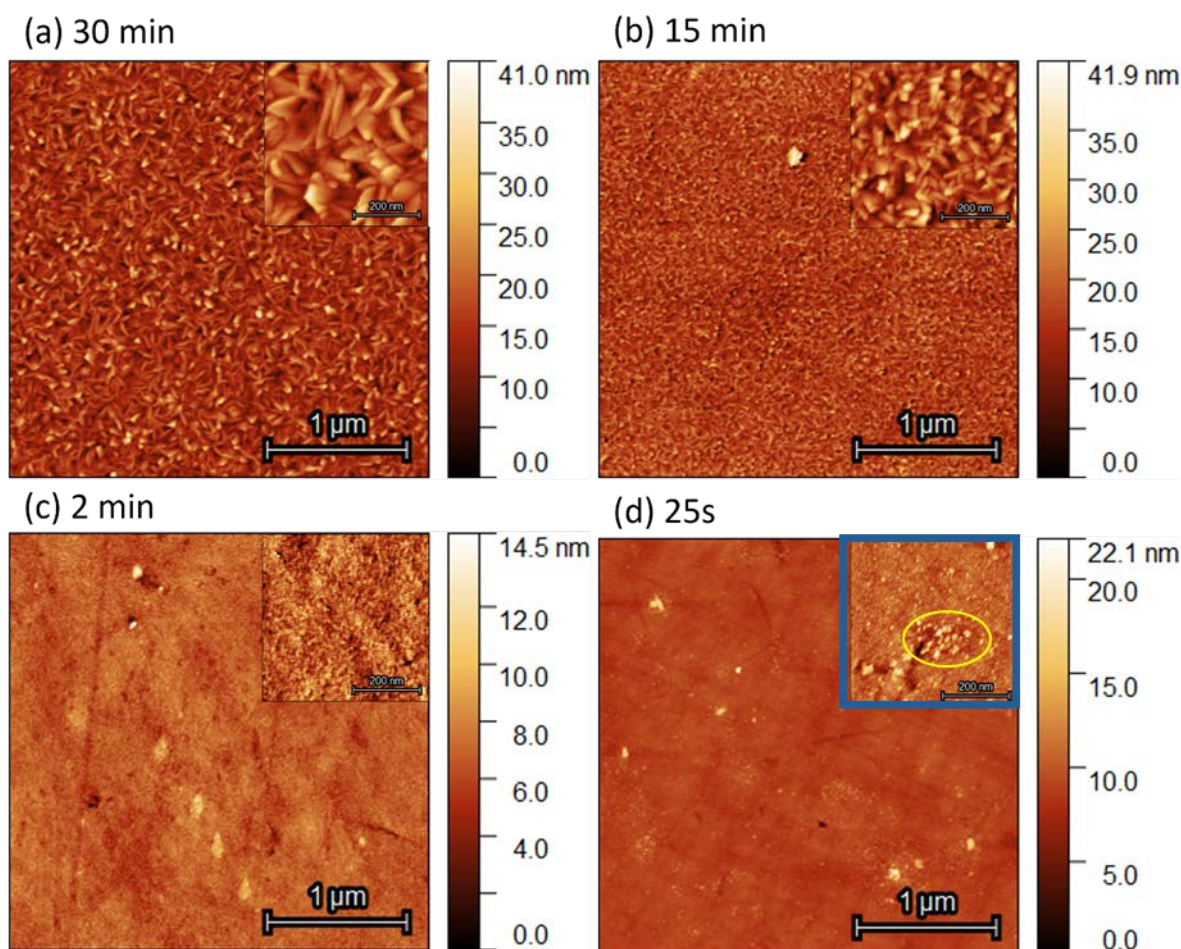


Figura 3.2 Micrografías AFM de la morfología para las películas de niobio depositadas en un sustrato de cuarzo por la técnica de sputtering con magnetrón de frecuencia pulsada durante (a) 30 min [$d=659$ nm], (b) 15 min [$d=279$ nm], (c) 2 min [$d=26$ nm], y (d) 25 s [$d=6$ nm] onde t es el espesor de las películas.

En la Figura 3.2 se muestran las micrografías de AFM de la superficie de las películas de niobio con los tiempos de depósito de 30 min, 15 min, 2 min y 25 s. En cada caso se inserta una micrografía obtenida en un área de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ para observar más detalles en la morfología. Dado que el tiempo de depósito disminuye, la superficie de las películas se vuelve más homogénea, una rugosidad RMS (*root mean square*) para cada muestra de mayor a menor es 3.69 nm, 3.07 nm, 0.74 nm y 0.60 nm, respectivamente. El incremento en la rugosidad en función del tiempo de depósito, t_d , es debido a los mecanismos de crecimiento en el sistema de *sputtering*; para t_d de 25 s los sitios de nucleación forman islas de cristales como se observa encerrado en un círculo en el inserto de la figura 4.5 (d), siendo la muestra policristalina. Para

los 2 minutos la película continua se ha formado, a los 15 minutos han ocurrido colisiones que promueven la formación de hojuelas que incrementan su tamaño para el tiempo de 30 minutos. En la Figura 3.3 se presenta una ilustración del mecanismo de crecimiento de las películas de 15, 2 min y 25 s.

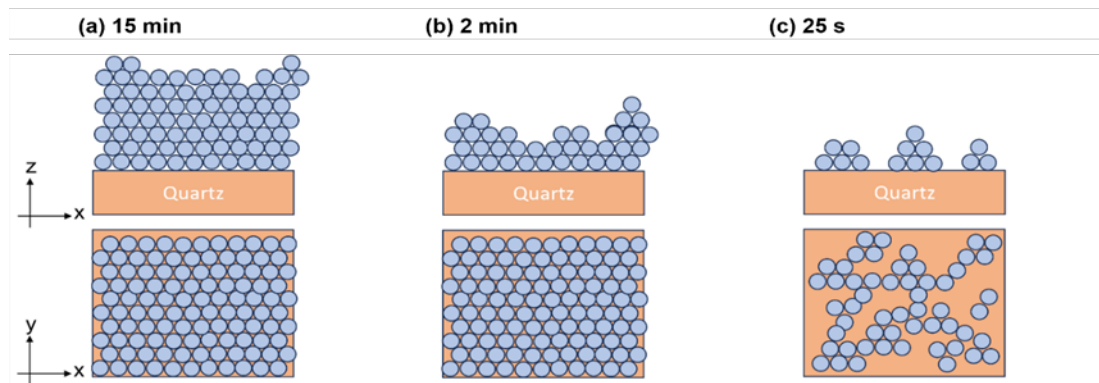


Figura 3.3 Ilustración del crecimiento para las películas delgadas de a) 15 min, b) 2 min y c) 25s.

3.1.3 Estructura y composición

La Figura 3.4 muestra la difracción de rayos X de la película delgada de niobio con un t_d de 15 min. La película con un t_d de 30 min mostró las mismas difracciones que la de 15 min. Las muestras más delgadas no pudieron ser analizadas experimentalmente por DRX. Después de analizar el patrón de difracción de rayos X, se encontró que corresponde a la fase policristalina más estable del niobio metálico, (la fase cúbica), de acuerdo con la ficha PDF del ICDD # 00-001-1183.

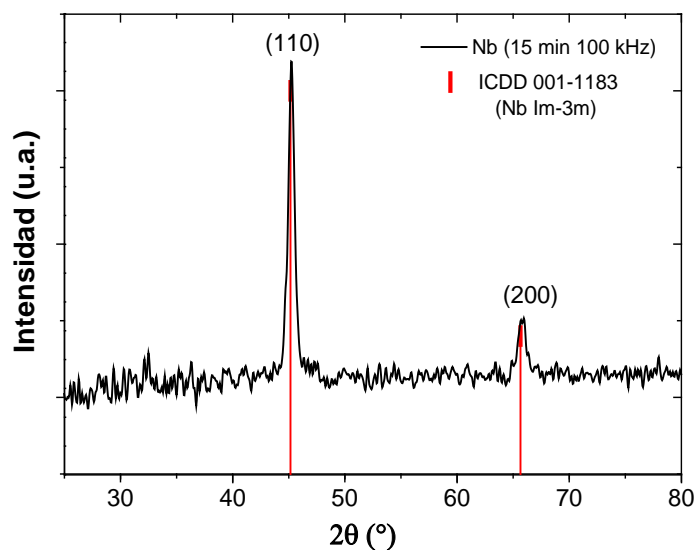


Figura 3.4 Patrón de difracción (Co Ka) de una película delgada de Nb depositada durante 15 minutos comparada con la ficha de Nb Im-3m del ICDD #001-1183.

Si analizamos las intensidades de los picos correspondientes a los planos (110) y (200), se obtiene una relación 4.3:1, la cual difiere ligeramente del patrón de difracción de polvos que es de 5:1. Para determinar si existe una textura en la película, se realizó un cálculo del grado de textura (ver apéndice D), el cual arrojó un 10.9%, que se considera bajo.

Tabla 3.1. Datos de rugosidad y altura media, para las películas delgadas de niobio de diferentes espesores.

Tiempo de depósito	Espesor (nm)	Altura media (nm)	Rugosidad (nm)	Rugosidad relativa a la altura media (%)
30 min	658.69 ± 57.63	14.70 ± 3.69	3.69 ± 0.36	25
15 min	279.43 ± 58.40	16.40 ± 3.18	3.07 ± 0.22	19
2 min	26.26 ± 8.88	6.75 ± 0.75	0.74 ± 0.11	11
25 s	5.8±0.1 nm *	2.75 ± 0.45	0.60 ± 0.17	22

* determinado por elipsometría.

Para la película más delgada podemos observar desde la Tabla 3.1, que aumenta considerablemente la rugosidad relativa a la altura media. Esto se debe a que el crecimiento de las películas de niobio sigue la formación de islas que eventualmente cruzan el umbral de percolación al aumentar el t_d y la superficie se vuelve continua.³⁶

En el espectro de fotoemisión XPS (Figura 3.5a) se puede observar la adquisición para todos los elementos presentes en la muestra de Nb con un t_d de 15 min. Se observa la presencia de oxígeno, que se atribuye pentóxido de diniobio (Nb_2O_5), lo cual puede observarse en el espectro de alta resolución (Figura 3.5b-d).

Es importante mencionar que la señal característica de la energía enlazante (BE: *Binding energy*) para el niobio se presenta como un doblete debido a que el nivel del núcleo en el orbital $3d$, presenta 2 posibles estados del momento angular cuántico, $5/2$ y $3/2$. Para el niobio en estado de oxidación 0, las señales aparecen alrededor de 203 eV y 205 eV. Cuando aumenta el estado de oxidación del metal, la energía aumenta debido a las interacciones coulombianas.⁷⁴ Por cada estado de oxidación de Nb se espera un incremento cercano a 1.5 eV de acuerdo con lo reportado por el NIST,⁷⁵ por lo que las señales que aparecen alrededor de 208 eV y 210 eV, corresponden al estado de oxidación +5, debido a la presencia del Nb_2O_5 . También se puede observar la asimetría característica de las señales correspondientes de un elemento metálico como el niobio y cuando éste se oxida, esta asimetría desaparece, es decir, pierde su estado metálico, siendo los picos más simétricos.⁷⁶

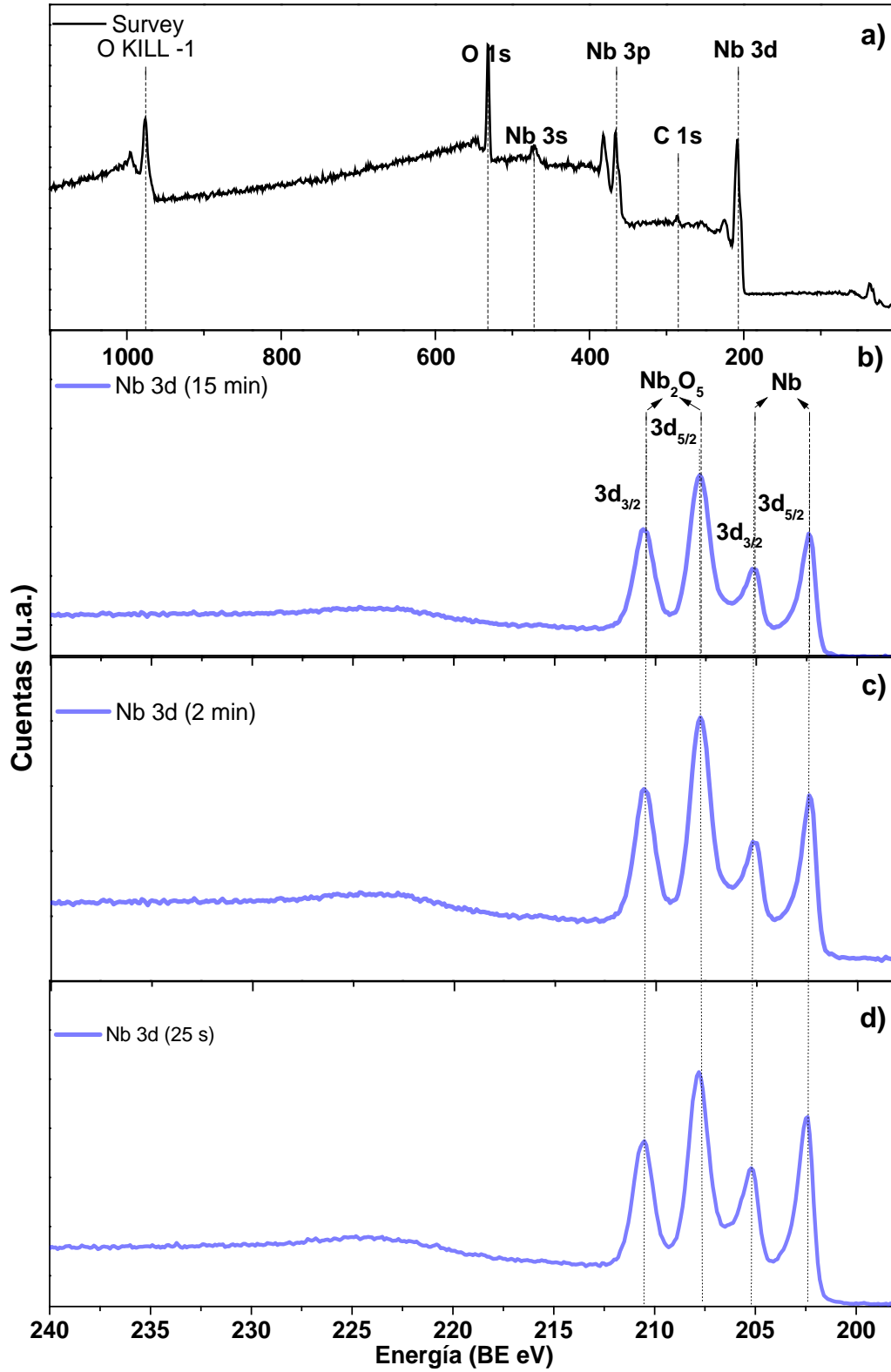


Figura 3.5 Espectro de fotoemisión de las películas de Nb a) de adquisición (15 min), y Nb 3d de alta resolución para un t_a de b) 15 min, c) 2 min y d) 25 s.

3.1.4 Modelo elipsométrico

Los parámetros de ajuste para describir el comportamiento en las mediciones elipsométricas de las películas de niobio con diferentes espesores se presentan en la Tabla 3.2. Se observa que para la contribución de Drude, ω_p , Γ_d , ϵ_∞ conservan un valor cercano a ~ 7 , < 1 y ~ 2 como se espera para el niobio metálico.⁷⁷

Para el oscilador de Lorentz $j = 1$, la constante de fuerza es la que tiene un aumento significativo a medida que disminuye el espesor, esto es debido a que la contribución del oscilador es mayor. Esto se puede relacionar con la transparencia de las películas. Para la película en bulto ($t_d = 30$ min y 15 min) se tiene un espesor de 659 nm y 279 nm, lo que resulta en películas completamente opacas con una completa reflexión por la superficie, es decir, la luz no pasa por el bulto del material debido a la absorción de luz en la superficie, un comportamiento característico de los metales por debajo de la frecuencia de plasma.⁵⁹ Sin embargo, para las películas más delgadas esto cambia, especialmente a bajas energías (NIR). La luz pasa por la película delgada ($t_d = 2$ min, 32 nm) y ultradelgada ($t_d = 25$ s, 6 nm). Además, hay absorción de luz por toda la película, lo que explica el aumento de la contribución de Drude y de Lorentz para la parte imaginaria de la función dieléctrica), siendo $j = 1$ la transición intra-banda con mayor contribución a la función dieléctrica.

Cabe destacar que otros fenómenos se presentan en la película ultradelgada debido a su espesor, siendo mucho más transparente y dado que el sustrato también tiene esta propiedad, esto resulta en una gran pérdida de luz por transmisión y por ello disminuye considerablemente la parte imaginaria de la función dieléctrica. Además, para la parte real se presenta un cambio hacia valores positivos debido a que la morfología destaca por la formación de islas y una posible disminución de los caminos conductores.

Tabla 3.2. Resultados obtenidos del modelo de Drude y dos Osciladores de Lorentz.

Parámetros	25 s	2 min	15 min	30 min
χ^2	0.019	0.010	0.039	0.058
Espesor (nm)	6	32	279	659
ϵ_∞	1.539	1.676	1.509	1.607
ϵ_s	1.026	2.906	2.757	2.554
ω_t	5.350	5.699	5.920	5.716
Γ_0	6.488	3.638	3.272	2.417
ω_p	6.705	7.642	6.914	6.515
Γ_d	0.582	0.229	0.190	0.188
f_1	39.774	16.150	14.230	13.551
$\omega_{0,1}$	2.275	2.299	2.413	2.441
$\gamma_{0,1}$	5.522	3.441	3.410	3.632
f_2	2.342	1.029	1.045	0.883
$\omega_{0,2}$	4.199	4.214	4.180	4.161
$\gamma_{0,2}$	2.823	1.534	1.467	1.409

En la Figura 3.6 se pueden observar los parámetros I_s e I_c experimentales (exp) y ajustados (clc). Se puede notar que I_s e I_c disminuyen conforme se reduce el espesor de las muestras más gruesas. Para la muestra de dos minutos el cambio en I_s es más notable, incluso cambiando la forma, esto puede deberse a la transparencia de la muestra, ya que al ser de un espesor de 32 nm la transmisión es posible, lo que podría generar reflexiones internas y del sustrato que contribuyen a la señal detectada. Esto último es más notable para el caso de la película de 25 s, debido a que las curvas se ubican en un I_s e I_c diferentes en comparación con las otras muestras y también observándose un cambio en la forma de la curva.

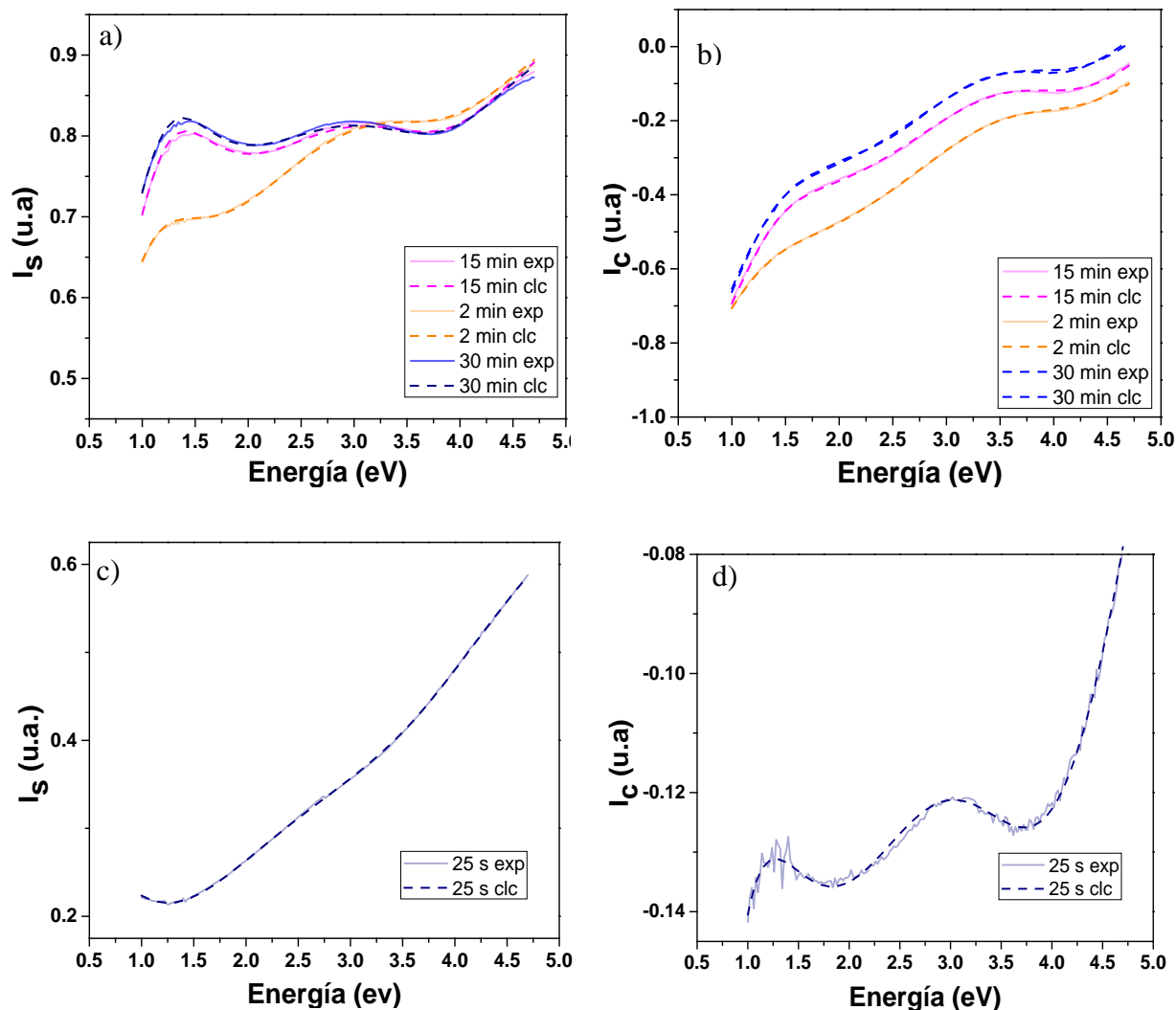


Figura 3.6 Parámetros I_s e I_c obtenidos de las películas delgadas de niobio con diferentes espesores. a) I_s y b) I_c para las películas con un t_a de 30 min, 15 min y 2 min. c) I_s y d) I_c para la película con un t_a de 25 s.

La reflectividad de las muestras más gruesas y la transparencia de las películas más delgadas, son factores importantes para tomar en cuenta. El software DeltaPsi2 con el que se realizan las mediciones calcula automáticamente la función dieléctrica al realizar el ajuste. Sin embargo, al realizar la comparación del cálculo manual de $\epsilon(\omega)$, los datos coinciden solo para las muestras gruesas, pero no para las delgadas. Esto es debido a que la función dieléctrica calculada por el software toma las contribuciones de reflexiones desde el sustrato, siendo ahora un sistema óptico trifásico, el cual relaciona los coeficientes de reflexión de Fresnel y por consecuencia la función dieléctrica con el espesor de la muestra.⁷⁸ Por este motivo, los cálculos manuales son los correspondientes sólo a la capa de la película de niobio, por lo tanto,

no representan el sistema completo, en el cual el espesor influye un cambio considerable en la función dieléctrica.

Las funciones dieléctricas se presentan en la Figura 3.7, de las cuales se observa que todas siguen un comportamiento similar al modelo de Drude, característico de un metal, sin embargo, a medida que disminuye el espesor, se incrementa la contribución de la parte imaginaria y disminuye la de la parte real, lo cual se observa con una mayor facilidad para la película más delgada. Lo anterior se puede atribuir a la pérdida de la capacidad para polarizar la carga eléctrica.⁷⁹

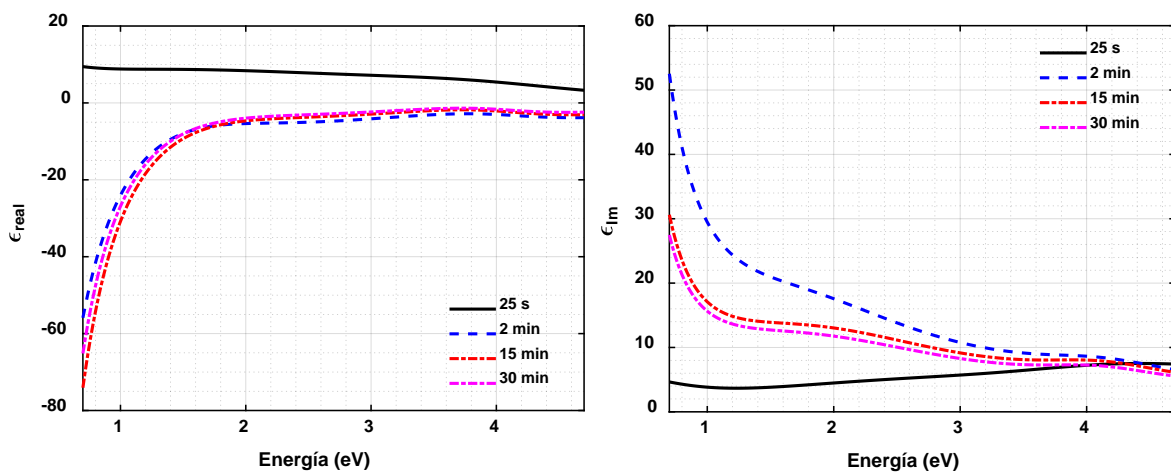


Figura 3.7 Función dieléctrica (a) parte real, (b) parte imaginaria, de las películas de delgadas de niobio con diferentes espesores.

3.1.5 Resistividad

Las mediciones de resistividad llevadas a cabo por el método de Van der Pauw (ver Figura 3.8), se determinaron con la observación de 8 mediciones de voltaje entre cada uno de los contactos (CD), al aplicar una corriente eléctrica (AB). Con estos datos es posible calcular la resistencia eléctrica (R) mediante la ley de Ohm. La nomenclatura de estas resistencias está dada por el número de contactos y la dirección de la corriente ($R_{AB, CD}$).

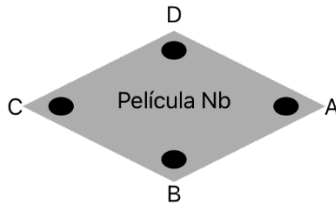


Figura 3.8 Diagrama de la configuración de contactos para la medición de resistividad por la técnica de Van der Pauw.

En la Figura 3.9 y Tabla 3.3 se observan los valores de resistividad determinados dentro de un rango de 1 nA a 1 mA. En las corrientes más altas (0.1 mA a 1 mA) se observa una tendencia constante de la resistividad para cada una de las películas y es en esta zona donde se determina la resistividad de las muestras. Es importante mencionar que uno de los requisitos, para utilizar la técnica de 4 puntas, es que las películas sean cuasi-bidimensionales, ya que el incremento del espesor puede llevar a una mayor incertidumbre en el resultado de resistividad,⁸⁰ este efecto puede minimizarse teniendo buenas prácticas en la colocación eléctricos en la muestra, tal como se observa en la Figura 3.8.

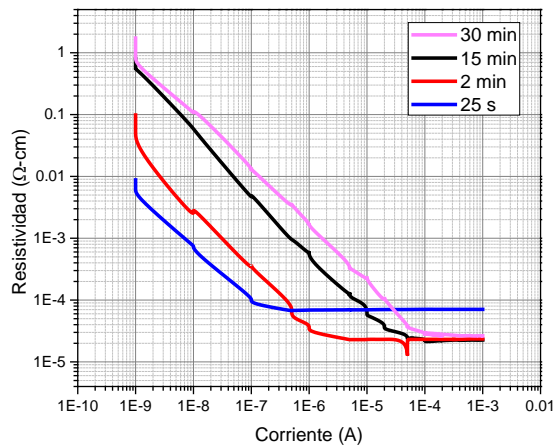


Figura 3.9 Resistividad determinada para cada una de las muestras de niobio en función de la corriente eléctrica aplicada en un rango de 1 nA a 1 mA.

Tabla 3.3. Resistividades de las películas delgadas de niobio con diferentes espesores.

t	Espesor nm	Resistividad $\mu\Omega$ -cm
30 min	658.69 \pm 57.63	22.7 \pm 0.14
15 min	279.4 \pm 58.4	22.4 \pm 0.19
2 min	26.26 \pm 8.9	23.3 \pm 0.19
25 s	5.92 \pm 0.14*	70.6 \pm 0.18

*Determinado mediante elipsometría.

3.2 Discusión

Los resultados de XPS están de acuerdo con lo publicado por Medrano et al.,²⁹ debido a que se observa la presencia de niobio metálico en el espectro de fotoemisión y dado que en rayos X solo se observan señales correspondientes a este podemos concluir que el niobio se forma con una capa muy delgada de óxido de niobio amorfo en la superficie.

Existen pocos reportes que analicen la función dieléctrica del niobio, Wieduwilt y colaboradores,⁸¹ realizaron un análisis elipsométrico de una película de Nb de 300 nm, y los resultados concuerdan con los obtenidos en este trabajo para la muestra de espesor similar (279.4 nm). Sin embargo, solo realizan un análisis para este espesor, considerándolo como bulto y sus resultados los comparan con películas ultradelgadas 12.5 nm, de las cuales determinan su función dieléctrica mediante la medición de la atenuación modal del modo plasmónico híbrido y el índice de refracción, lo que los lleva a obtener una función dieléctrica muy similar a la del bulto. Cabe hacer notar que en los resultados de esta tesis se observa una clara diferencia en la función dieléctrica conforme disminuye el espesor, siendo que para la película de Nb de 6 nm existe la mayor pérdida de la capacidad de polarización de carga.

El valor de resistividad para la película de 26.26 nm coincide en magnitud y cercano al valor que obtienen Pinto y colaboradores a 300 K para un espesor de 25 nm,⁸² sin embargo, en su trabajo no parecen usar una técnica de 4 puntas y utilizan solo un valor de corriente (1 μ A) para determinar la resistividad, lo cual puede llevar a errores en la medición, tampoco

presentan desviaciones estándar o incertidumbres. Además, no muestran imágenes SEM de la morfología de crecimiento de las películas de diferentes espesores. Posiblemente para las películas más delgadas que ellos presentan se encuentren por debajo del umbral de percolación, donde es característica la formación de islas granulares^{36,83} tal y como se observa para la película de niobio más delgada de este trabajo. Dada su morfología, la formación de islas conlleva a que existan menos caminos conductores comparados con los de una película con una superficie homogénea y por lo tanto existe un aumento de resistividad $70.6 \mu\Omega\text{-cm}$, comparado con una de mayor espesor $23.3 \mu\Omega\text{-cm}$ ($d = 26.26 \text{ nm}$).

Capítulo 4. Electrodeposición de Se y tratamiento térmico de las películas delgadas de Se/Nb

4.1 Resultados

4.1.1 Voltamperometría cíclica

4.1.1.1 Comportamiento de la película de niobio en medio ácido

Para entender el comportamiento del electrodo de trabajo (cuarzo/Nb) en la solución electrolítica de H_2SeO_3 , se estudió primero el electrodo en el electrolito de soporte para asegurar que no existen procesos que impidan el estudio del depósito de selenio. Dado que el electrolito de soporte es una solución de H_2SeO_3 0.5 M, se puede asumir que la disociación parcial genera iones hidronio (H_3O^+). Por lo tanto, se utiliza un sistema similar de una solución acuosa de HCl para realizar el estudio del comportamiento de la película de Nb en medio ácido.

El estudio electroquímico de la película de niobio se llevó a cabo en una ventana de potencial de 1.5 V a -1.5 V. En la Figura 4.1 se muestra que en la dirección catódica el único proceso relevante es la evolución de hidrógeno que empieza a ocurrir a una diferencia de potencial de -1 V. Esto es de esperarse debido a que los estados de oxidación negativos de un metal son poco comunes. Sin embargo, en dirección anódica se observa que existen procesos de oxidación del Nb en valores de potencial positivos.

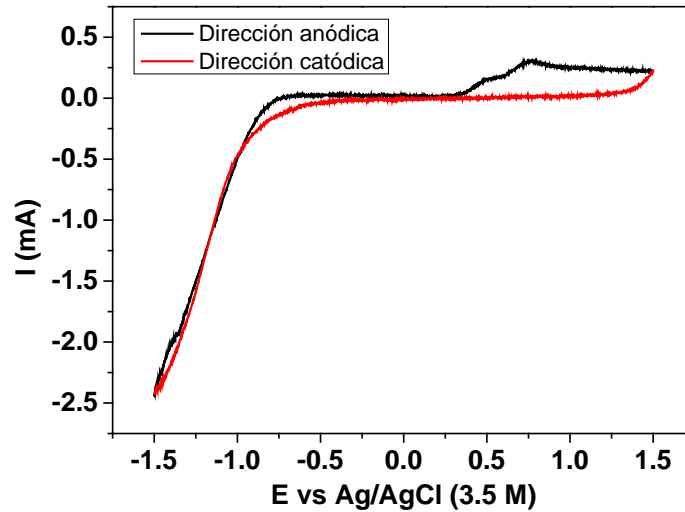


Figura 4.1 Voltamperograma cíclico de la película de niobio en una solución de HCl 2 mM a 25°C con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

A partir de estos resultados, se realizó un estudio con espectroscopía Raman para comparar una película de Nb sin oxidar y otra después de un proceso de oxidación, ver Figura 4.2. Los espectros Raman confirman la presencia de dos óxidos de niobio para la película que se sometió al proceso de oxidación. Los modos vibracionales Raman coinciden con las reportadas en la literatura para el Nb_2O_5 y NbO_2 .⁸⁴ Cabe destacar que las intensidades de las señales son comparables con 6 y 2 veces el nivel de ruido por lo que se puede asumir que la oxidación solo está ocurriendo en la superficie de la película de niobio.

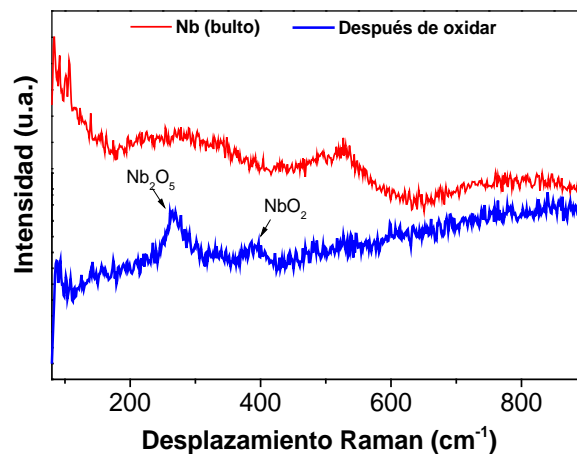


Figura 4.2 Espectro Raman de una película de niobio sin oxidar y después de oxidar.

4.1.1.2 Electrodeposición de Se sobre la película de niobio

Los resultados de VC del selenio utilizando un electrolito compuesto de H_2SeO_3 0.5 M a una temperatura de 75°C , sobre sustratos de cuarzo/Nb y sustratos de vidrio/FTO, se muestran en la Figura 4.3. Para el niobio se observa un aumento significativo en la corriente eléctrica debido a la evolución del hidrogeno en el intervalo de potencial de -0.2 a -1.2 V vs. Ag/AgCl. Sin embargo, no se define un pico de reducción, indicando una muy alta conductividad debido al sustrato metálico de Nb.

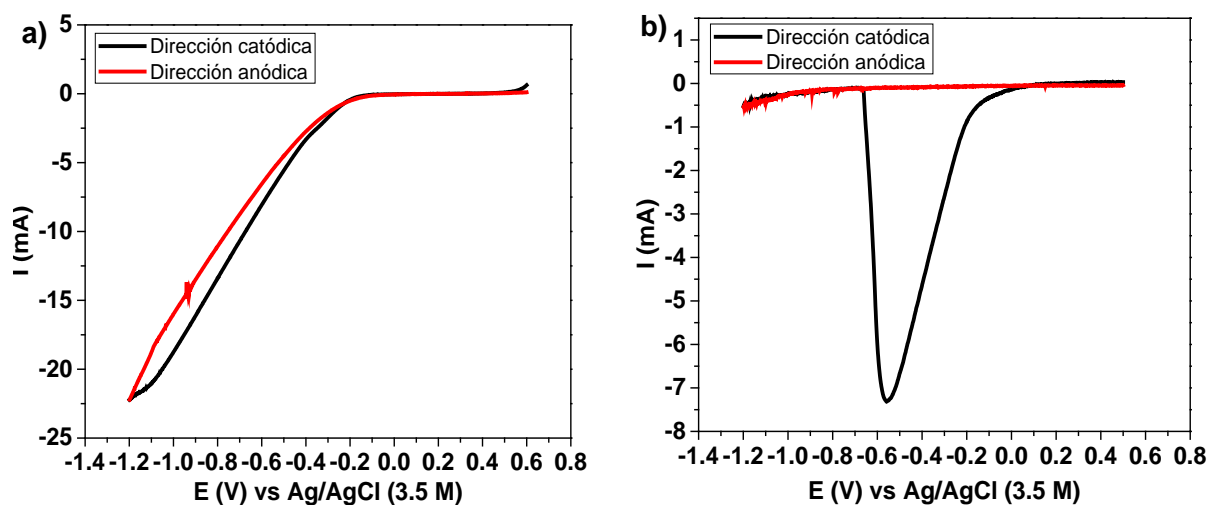


Figura 4.3 Voltamperogramas cíclicos de una disolución electrolítica a 75°C de H_2SeO_3 0.5 M y a un $\text{pH} = 2.36$ realizado de una película de a) cuarzo/Nb, b) vidrio/FTO, a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Dado que el potencial de reducción es una propiedad intensiva del material, se estudió el mismo sistema por VC usando un sustrato de vidrio/FTO (Figura 4.3b), observándose un pico asimétrico correspondiente a la reducción del H_2SeO_3 , con un máximo negativo en -580 mV vs Ag/AgCl. A partir de los resultados de la VC se realizó un estudio completo en el cual se utilizaron valores de potencial dentro del intervalo +0.4 a -1.2 V vs Ag/AgCl para realizar varios depósitos a partir de la disolución electrolítica de Se. De estos resultados, se escogió un potencial de -230 mV vs Ag/AgCl para la obtención de selenio gris donde empieza el proceso de reducción.

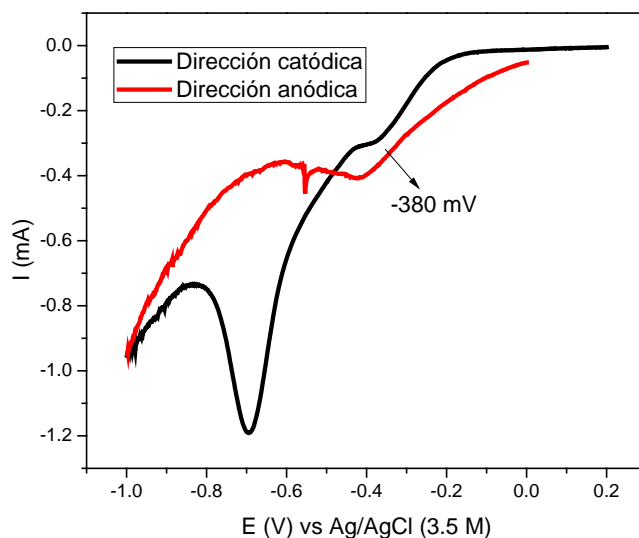


Figura 4.4 Voltamperograma cíclico para una película de Se depositada sobre un sustrato de vidrio/FTO, durante 15 min a -230 mV vs. Ag/AgCl a partir de una solución electrolítica 0.5 M de H_2SeO_3 a 75 °C a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

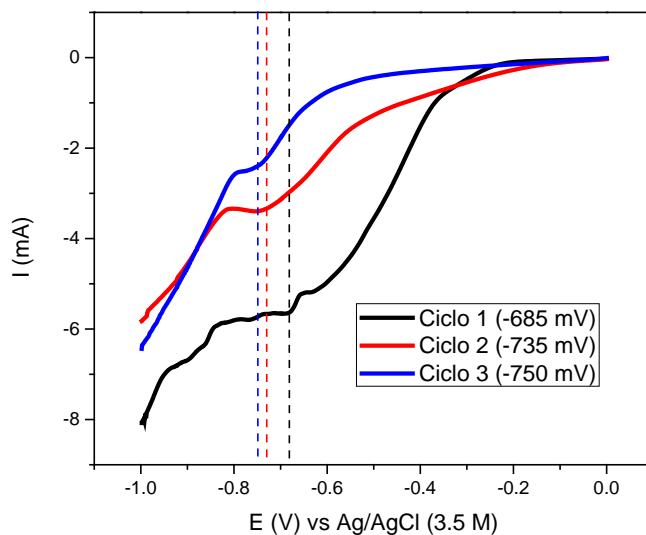


Figura 4.5 Dirección catódica de las voltametrías cíclicas consecutivas de una solución electrolítica de 0.002 M de H_2SeO_3 ajustado a un pH 2.36 con HCl a una temperatura de 75 °C, sobre un sustrato de vidrio/FTO a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

En la Figura 4.4 se muestran los resultados de VC realizados sobre un sustrato de cuarzo/Nb/Se, la película de selenio se depositó a -230 mV vs. Ag/AgCl durante 15 min. De esta figura, se observa claramente un proceso de reducción con un máximo negativo en -380 mV vs Ag/AgCl, siendo éste el potencial donde ocurre la obtención del selenio policristalino. Se ha observado que los potenciales de reducción para el H_2SeO_3 suelen recorrerse a

potenciales más negativos conforme aumenta el número de ciclos y por ende el tiempo de depósito. Lo anterior se observa en la Figura 4.5 para el potencial de reducción de una solución 2 mM de H_2SeO_3 . Por este motivo se escogió un potencial final de electrodepósito de -330 mV vs. Ag/AgCl para la obtención de selenio elemental policristalino a partir de una solución electrolítica ácida de H_2SeO_3 0.5 M a una temperatura de 75 °C con exposición continua a la luz ambiental. Esta metodología fue basada en el trabajo reportado por Guarneros y colaboradores.⁴⁹

4.1.2 Cronocoulometría

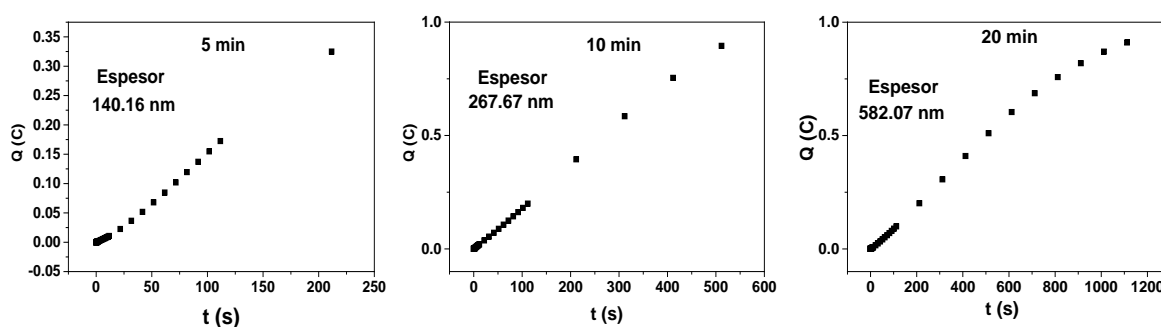


Figura 4.6 Diagramas de cronocoulometría del electrodepósito de Se sobre películas de Nb en una solución 0.5 M H_2SeO_3 a 75 °C.

Para poder estimar la cantidad de selenio electrodepositado a partir de la cantidad de carga experimental determinada, se realizaron depósitos a tiempos de 5 min, 10 min y 20 minutos (ver Figura 4.6). A las películas resultantes se les midió el espesor promedio mediante perfilometría (ver Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Espesores y cargas correspondientes a las películas de Nb electrodepositadas con Se a diferentes tiempos, sustratos de cuarzo/Nb/Se.

Tiempo de electrodepósito	Espesor promedio (nm)	Carga (C)
5 min	140.16	0.47
10 min	267.67	1.10
20 min	582.07	2.18

De acuerdo con la ecuación (2.5), podemos observar que debe existir una dependencia lineal de la carga con el espesor de las películas (ver Figura 4.7), lo cual permite estimar la cantidad

depositada de selenio en un centímetro cuadrado mediante la densidad de carga superficial σ (C/cm^2) para cumplir con la estequiometría del $NbSe_2$.

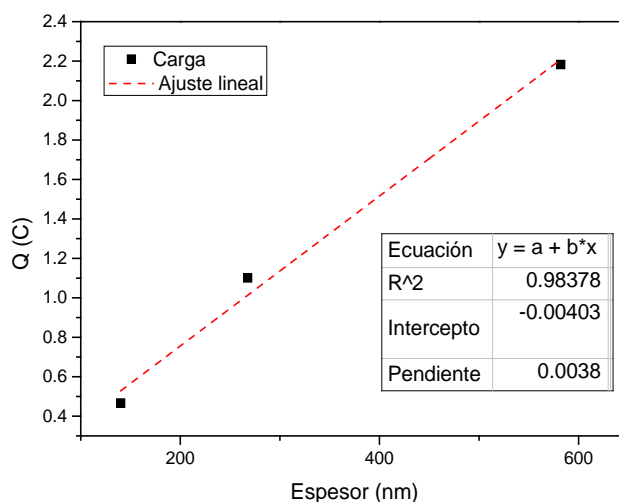


Figura 4.7 Ajuste lineal del espesor equivalente de Se a la carga determinada por cronocoulometría.

Utilizando la densidad volumétrica del selenio gris (4.79 g/cm^3) y su peso atómico es posible determinar el espesor de selenio necesario para una cantidad de niobio dada. En la Tabla 4.2 se presentan la cantidad estequiométrica de niobio y selenio con sus valores de densidad superficial molar en una relación de molar de 1:2.

Tabla 4.2 Cantidad de niobio y selenio con sus valores de densidad superficial molar en una relación de molar de 1:2.

t_a de sputtering	Espesor de Nb (nm)	Cantidad de Nb ($\mu\text{mol/cm}^2$)	Cantidad de Se ($\mu\text{mol/cm}^2$)	Espesor de Se (nm)	σ equivalente al espesor de Se (C/cm^2)	σ experimental (C/cm^2)
15 min	279.43	2.58	5.16	847.29	3.22	1.16
2 min	26.26	0.24	0.49	79.63	0.29	0.35

De las tres películas de niobio estudiadas, solamente en las películas con un t_a de sputtering de 15 min y 2 min fue posible realizar el depósito de la película de selenio. En la película con de 25 s el electrodepósito de selenio gris no fue posible debido al cambio en sus propiedades eléctricas, ver detalles en el Capítulo 3.

La película delgada de un t_d de *sputtering* de 15 min fue electrodepositada obteniendo una densidad de carga superficial menor a la equivalente para cubrir toda la película, mientras que a la película de un t_d de 2 min se le depositó una cantidad superior a la necesaria de Se.

4.1.3 SEM y GIXRD de películas de Se

Los resultados de difracción de rayos X de la película de 15 min se presentan en la Figura 4.8. En esta figura se puede observar que la película presenta los picos de difracción del Se policristalino con grupo espacial $P3_121$, con posiciones angulares de 27.29, 34.56, 48.44, 51.19, 53.10, 60.72, 65.52, 66.17, 72.34 y 72.84 grados los cuales corresponden a los planos de crecimiento (hkl), (100), (101), (110), (012), (111), (201), (003), (112), (013) y (022), respectivamente, correspondientes a la fase hexagonal del selenio, la cual es la fase más estable de todos los alótropos del Se.

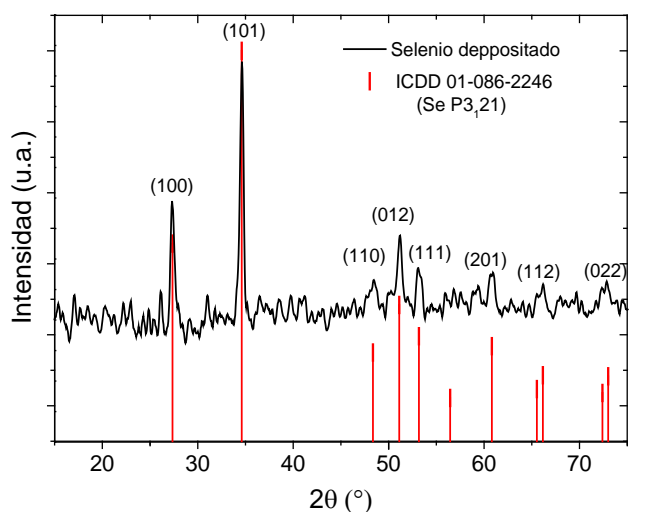


Figura 4.8 Patrón de difracción de una película delgada de Se electrodepositada durante 15 min sobre un sustrato de Cuarzo/Nb, Se P3121 del ICDD #01-086-2246.

La morfología de las películas de Se depositadas sobre Nb se muestra en las micrografías de emisión de campo SEM (FESEM) de la Figura 4.9. De acuerdo con las imágenes de FESEM, se observa el crecimiento del selenio sobre el niobio, en forma de partículas esféricas compuestas de pequeños cristalitas en forma de estratos, y que posiblemente estas partículas esféricas crecen en los sitios de alta simetría del niobio. El crecimiento de las partículas se presenta en dos tamaños característicos, de 2.5 μm y 1 μm de diámetro.

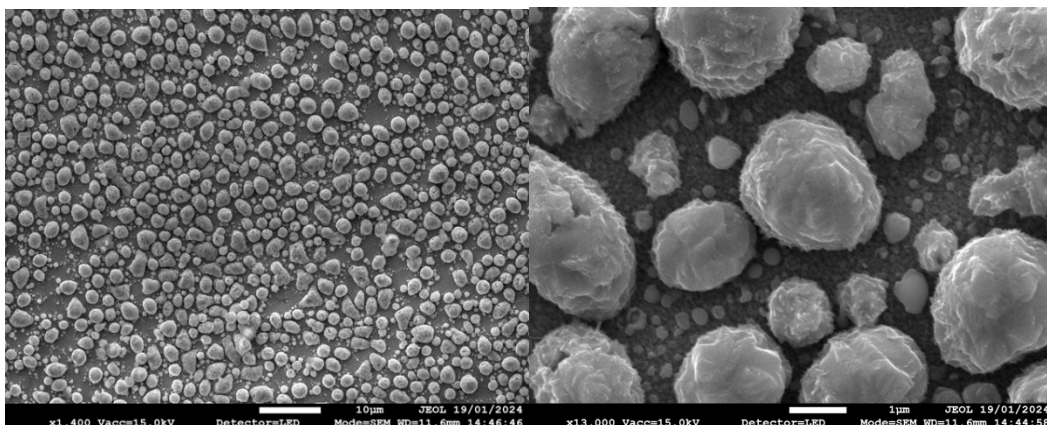


Figura 4.9 Micrografías SEM características de la morfología para la película de niobio electrodepositada con selenio (cuarzo/Nb/Se) durante 15 min a un potencial de -330 mV.

Es importante mencionar que cuando el tiempo de depósito de la película de Se excede una hora, la película empieza a desprenderse como un polvo, lo que significa que la adhesión del selenio gris está limitada a tiempos de electrodeposición menores, y por ende el espesor de la película.

4.1.4 Formación de NbSe₂ mediante procesamiento térmico rápido

La rampa de calentamiento mostrada en la Figura 4.10 se diseñó de tal manera que el tratamiento térmico tuviera una temperatura máxima de 850° C durante 50 s.

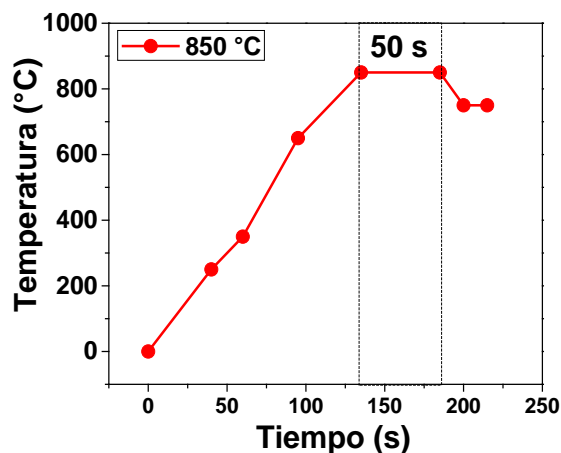


Figura 4.10 Rampa de calentamiento utilizadas para el procesamiento térmico rápido.

Las películas de Se sobre sustratos Nb se sometieron a un tratamiento térmico rápido de 850 °C en el sistema RTP durante 50 s en una atmósfera reductora de H₂ y N₂. Posteriormente, estas películas fueron analizadas mediante espectroscopía Raman (Figura 4.11). Para la

película de t_d de *sputtering* de 15 min se observa un solo pico de alta intensidad en 226 cm^{-1} , correspondiente al modo vibracional A_{1g} . La película de 2 min muestra varios picos pequeños localizados en 227 y 265 cm^{-1} , correspondientes a los dos modos vibracionales (A_{1g} y E_{2g}) del NbSe_2 . Además, se observa la presencia de picos que corresponden a la formación de óxido de niobio (NbO_2). En la película de 15 min también se encontraron zonas con óxido de niobio.

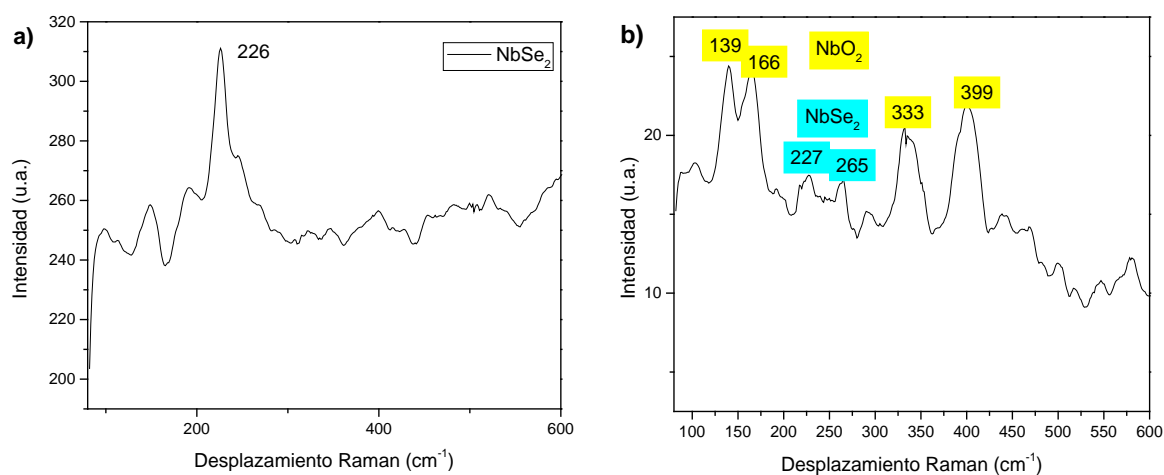


Figura 4.11 Espectros Raman de las películas de Nb con un t_d de *sputtering* a) 15 min, b) 2 min electrodepositadas con Se y tratadas térmicamente a $850\text{ }^\circ\text{C}$.

En las Figura 4.12 y Figura 4.13 se muestran los difractogramas de rayos X comparados con las fichas PDF correspondientes al NbSe_2 en su fase 2H ($P6_3/mmc$) y al sustrato de cuarzo. En ambas muestras se encuentra coincidencia con el pico más intenso de la ficha del NbSe_2 del plano (103). Otro pico correspondiente al plano (104) coincide con la señal más intensa del patrón experimental. Sin embargo, existe la posibilidad de que el sustrato de cuarzo fundido pueda presentar difracciones ya que el difractograma se obtiene después del RTP. El pico más intenso para el cuarzo fundido es el plano (101). Para la muestra más delgada que se selenizó ($t_d = 2\text{ min}$), el pico correspondiente al plano (103) del NbSe_2 es mucho menos intenso que para la película de un t_d de 15 min, debido a que la película es más delgada. Los picos correspondientes entre 60° y 70° no han podido ser identificados con algún otro compuesto o posible impureza y más estudios son necesarios para su identificación.

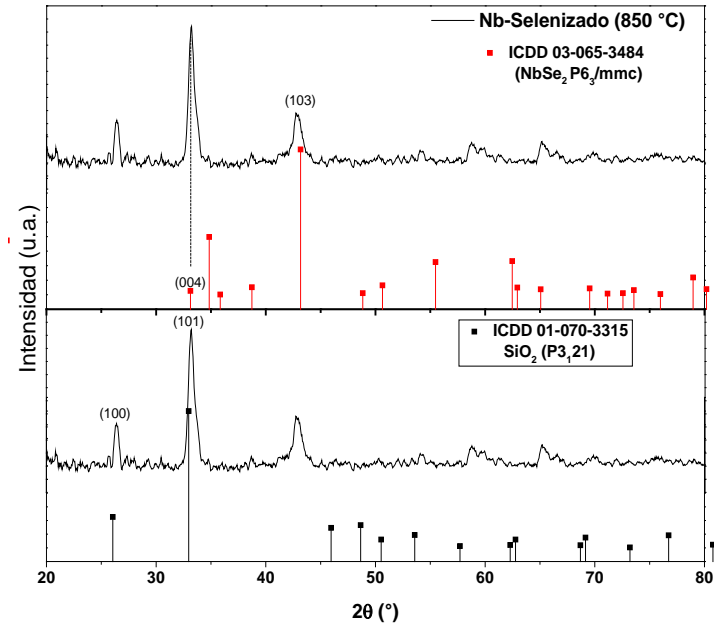


Figura 4.12 Patrón de difracción de una película de Nb (15 min) electrodepositada con Se y tratada térmicamente a 850 °C, comparado con las fichas ICDD de NbSe₂ #03-065-3484 y del sustrato SiO₂ #01-070-3315.

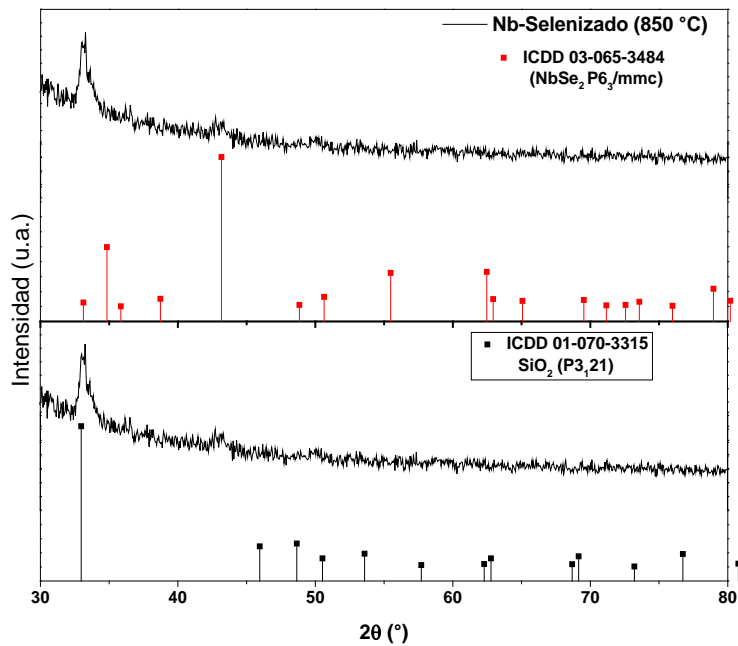


Figura 4.13 Patrón de difracción de una película de Nb (2 min) electrodepositada con Se y tratada térmicamente a 850 °C, comparado con las fichas ICDD de NbSe₂ #03-065-3484 y del sustrato SiO₂ #01-070-3315.

Los resultados de XRD y Raman muestran que se ha obtenido la formación del NbSe₂ mediante el proceso de selenización de la estructura de películas delgadas de Nb/Se a alta temperatura.

4.1.5 Resultados de microscopía de Fuerza atómica para las películas de NbSe₂

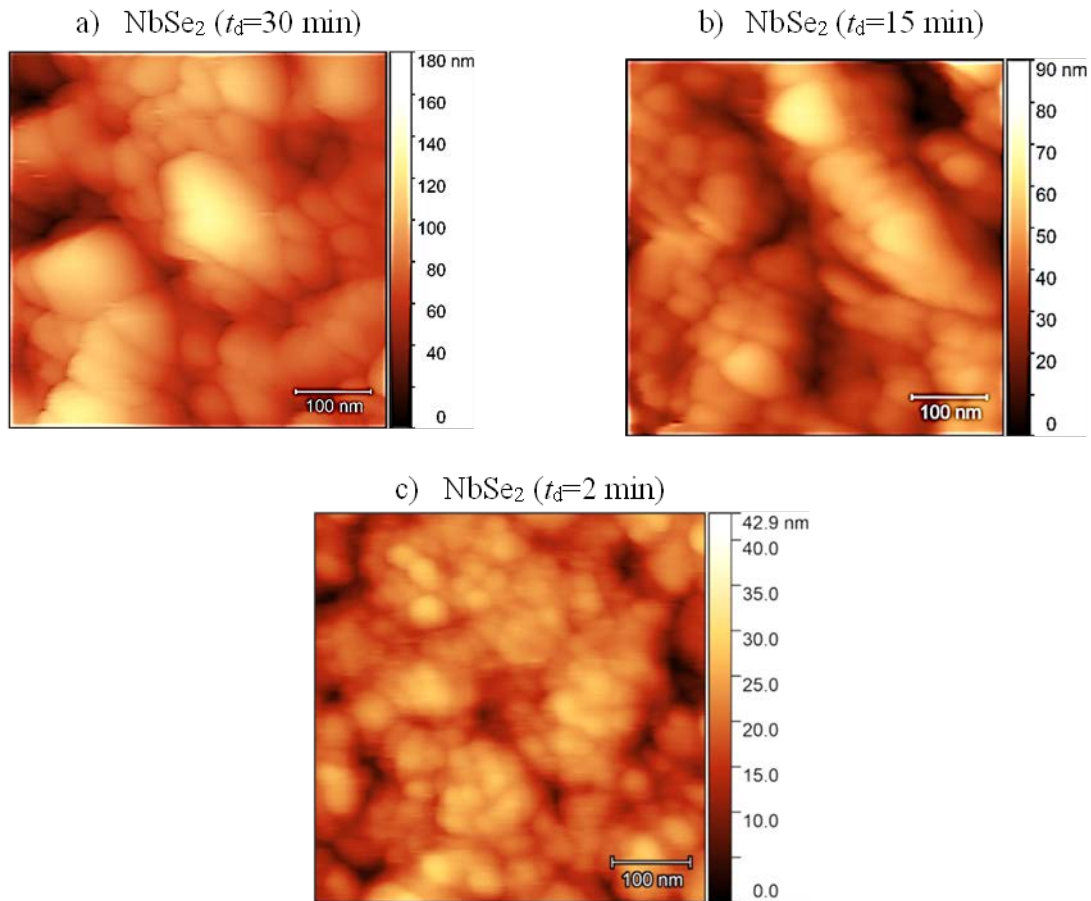


Figura 4.14 Micrografías AFM de las películas de Nb a) bulto, con un t_a de sputtering de b) 15 min y c) 2 min.

En la Figura 4.14 se muestran las micrografías AFM de las 2 películas delgadas de NbSe₂ y una en bulto (30 min). Sin embargo, en la muestra selenizada de niobio con $t_d = 30$ min y 15 min, la selenización fue muy poco uniforme, ya que se encontraron zonas con grandes cantidades de óxido. Como un ejemplo, se muestra una micrografía FESEM y el espectro de dispersión Raman de la muestra selenizada de niobio con $t_d = 15$ min. En las micrografías de AFM se observa una morfología del tipo granular que asemejan partículas con formas triangulares y otras con forma esférica. La forma triangular es una de las formas que se ha

reportado la obtención del NbSe₂,²³ esto puede indicar que esta morfología es la más estable termodinámicamente para la fase 2H.

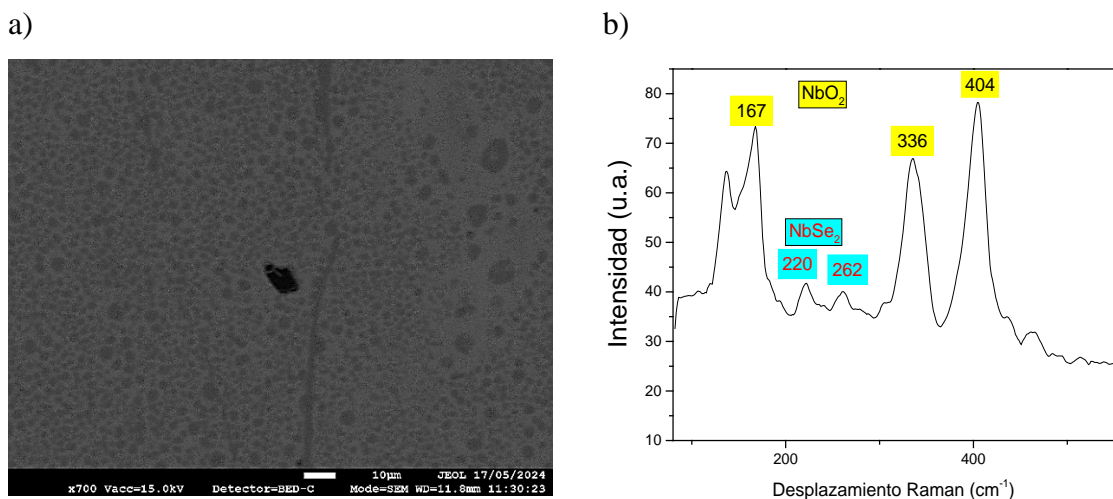


Figura 4.15 a) Micrografía SEM de una zona con óxido de Nb, en el modo de electrones retrodispersados para observar la diferencia de composición de una película de Nb (15 min) electrodepositada con Se y tratada térmicamente a 850 °C. b) Espectro Raman de una película de Nb (15 min) electrodepositada con Se y tratada térmicamente a 850 °C, en la zona de mayor contraste.

4.1.6 Resultados de las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de NbSe₂

Solamente para la película de NbSe₂ obtenida a partir la película de niobio con $t_d = 2$ min, fue posible realizar mediciones elipsométricas. Esto es debido a que la película de niobio con $t_d = 2$ min tiene más área superficial relativo al volumen (mayor razón área-a-volumen). El aumento de área-a-volumen facilita la difusión de átomos de selenio porque hay un camino más corto para la difusión. Además, los defectos de superficie (poros) de la película metálica parecen mejorar la selenización porque hay más puntos de entrada de átomos de selenio. Por otro lado, las películas más gruesas tienen menor razón área-a-volumen, lo que ralentiza el proceso de difusión de selenio porque el camino para viajar dentro de la película es más largo. Además, las micrografías AFM muestran que la cantidad de poros ha disminuido, lo que resulta en menos puntos de entrada para los átomos de selenio. La discusión previa está en buen acuerdo con lo observado el trabajo de Lai y colaboradores⁸⁵ para estructuras de sulfuros de metal. Ahí, una mayor razón de área-a-volumen mejora la difusión de azufre en el metal.

Un efecto similar se ha visto en la selenización de materiales de película delgada para celdas solares, donde la difusión del selenio mejora al disminuir el grosor de la película.⁸⁶

En la Figura 4.16 se muestra el ajuste del modelo físico propuesto con un gradiente de óxido de Nb/NbSe₂ con una capa de niobio sin selenizar en el fondo y el sustrato de cuarzo, cuarzo/Nb. El ajuste tiene un error χ^2 menor a 1 y en la Tabla 4.3 se presentan los datos ajustados correspondientes a la capa de NbSe₂. Los parámetros para el modelo se presentan en el apéndice D. Los parámetros I_s e I_c mostrados en la Figura 4.17 están relacionados a los parámetros elipsométricos φ y Δ por las ecuaciones 3.14 y 3.15, los cuales indican el cambio en la polarización de la luz, mediante el vector de Stokes. Se observa un comportamiento diferente al de las películas de niobio y el modelo utilizado para el ajuste considera un comportamiento metálico del gradiente de NbSe₂.

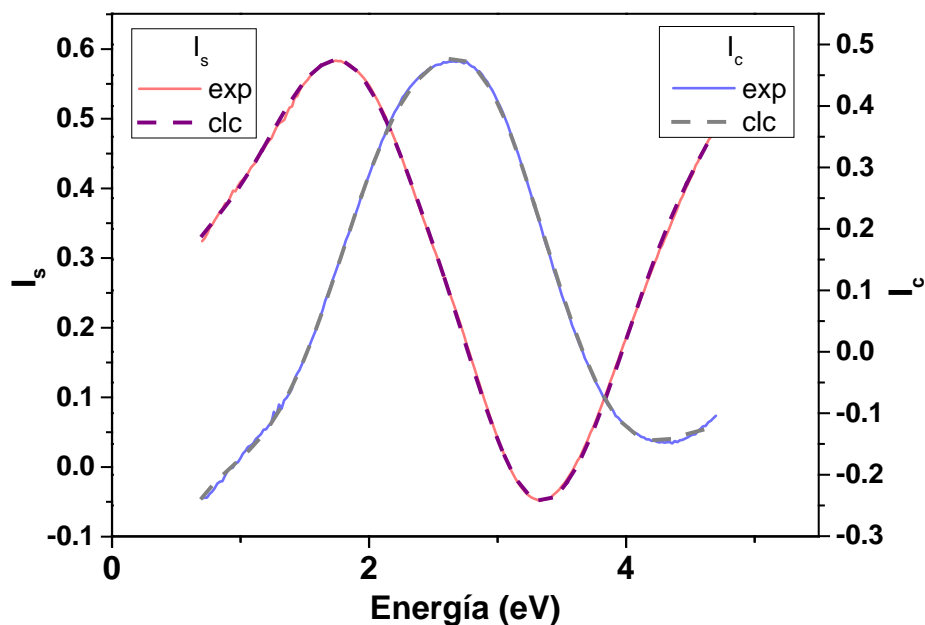


Figura 4.16 Parámetros I_s e I_c experimentales y ajustados (línea punteada) obtenidos de la película de NbSe₂.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos del modelo de Drude y dos Osciladores de Lorentz.

Parámetros	NbSe ₂
χ^2	0.179
Espesor (nm)	46.470
ϵ_∞	3.348
ω_p	2.224
Γ_d	5.511
f_1	0.634
$\omega_{0,1}$	2.501
$\gamma_{0,1}$	1.472

Por otro lado, también se midió la resistividad eléctrica mediante mediciones por 4 puntas colineales de las películas selenizadas con t_d de 15 min y 2 min. Se determinó la resistencia por cuadro y mediante los espesores obtenidos por perfilometría y AFM, se calculó la resistividad como se muestra en la Tabla 4.4, donde la película más delgada de NbSe₂ con un espesor cercano a 32 nm tuvo una resistividad mayor de 14.01 mΩ-cm.

Tabla 4.4 Resistividades de las películas delgadas de NbSe₂ con diferentes espesores

t_d de sputtering	Espesor nm	Resistividad mΩ-cm
15 min	488.81±48.90 ^a	1.67±0.09
2 min	31.61±8.81 ^b	14.01±0.02

^a determinado mediante perfilometría.

^b determinado mediante AFM midiendo el escalón de la película y el sustrato en un área de 50 micras.

4.2 Discusión

La selenización de las películas metálicas de Nb permitió la formación de las películas de NbSe₂ usando la metodología propuesta en este trabajo de tesis, que contrasta con las reportadas utilizando CVD como principal metodología.^{16,24,87} El método de electrodeposición para la obtención de la película de Se sobre el Nb metálico muestra que el control del crecimiento de selenio cristalino es posible determinando la carga equivalente al selenio depositado sobre el sustrato de cuarzo/Nb, pero dado que la eficiencia de corriente es menor a la corriente medida, se debe recurrir a una técnica de cuantificación alternativa al método basado en las leyes de Faraday.

Para llevar a cabo la selenización de todo el material que conforma la película de Nb, es importante controlar la cantidad de selenio, ya que sin la cantidad de selenio suficiente las películas pueden no tener uniformidad en la superficie, por este motivo la película con un t_d de 15 min selenizada no pudo ser medida mediante la técnica de elipsometría. Sin embargo, para la formación de películas de NbSe₂, la uniformidad de las películas selenizadas mejora conforme se disminuye el espesor debido a la difusión y distribución del selenio. Debe considerarse que, para espesores más delgados, como la película con un t_d de 25 s, no fue posible realizar la selenización debido a la poca cantidad de material conductor y la necesidad de la técnica de electrodeposición de que el sustrato sea eléctricamente conductor. Por otro lado, la formación de óxido de Nb (NbO₂) presente en las películas selenizadas puede deberse a que la misma superficie de Nb está cubierta por Nb₂O₅, lo que podría llevar a una posible contaminación por oxígeno durante en el proceso de selenización.

Los resultados de caracterización de las propiedades ópticas del NbSe₂ formado por selenización a alta temperatura, en una atmósfera neutra, mostraron que el modelo elipsométrico utilizado se ajusta al modelo físico propuesto cuarzo/Nb/Óxido de Nb/NbSe₂, y considerando un gradiente asumiendo la difusión del selenio sobre el niobio en el procesamiento térmico rápido, obteniendo un espesor cercano al determinado por microscopía de fuerza atómica. Cabe destacar que para confirmar la difusión de selenio como un gradiente en la película de niobio es necesario realizar otros estudios, por ejemplo XPS en configuración angular para determinar el perfil de composición o desgaste con iones de argón en un sistema XPS. Sin embargo, eso requiere el fraccionamiento de la película que se encuentra sobre

cuarzo fundido y eso dificulta este procedimiento. Los resultados de elipsometría nos muestran que el modelado de la capa de NbSe₂, con el modelo de Drude y un oscilador, correspondería a un comportamiento metálico, tal como se reporta en la literatura.

La resistividad eléctrica del NbSe₂ aumenta a medida que el espesor de la película disminuye. Esto puede deberse a dos factores: el primero es el cambio de la función dieléctrica de un comportamiento metálico a un dieléctrico, tal como se observó para las películas de niobio, y el segundo es asociado a la cantidad de óxido presente en la película. Sin embargo, la resistividad reportada de películas, únicamente de mezclas de óxidos, de niobio es más alta y de los óxidos individuales es aún mayor.⁸⁹⁻⁹¹ Estos resultados abren las puertas para optimizar la metodología propuesta, para mejorar la obtención de películas delgadas de NbSe₂ con características más adecuadas.

Capítulo 5. Conclusiones

5.1 Películas de Nb depositadas por *sputtering*

Se depositaron películas de Nb con diferentes espesores (658.7 ± 57.6 nm, 279.4 ± 58.4 nm, 26.26 ± 8.9 nm y 5.92 ± 0.14 nm) variando el tiempo de depósito ($t_d = 30$ min, 15 min, 2 min y 25 s). Se mostró que la rugosidad cuadrática media de las películas está entre 0.60 y 3.69 nm. Los resultados de difracción de rayos X mostraron que las películas de Nb son policristalinas con estructura cristalina cúbica (BCC, Im-3m). Resultados de XPS mostraron que las películas son libres de oxígeno en el bulto con óxido en su superficie. Se obtuvo la función dieléctrica para cada película con la técnica de elipsometría. Las películas con un tiempo de depósito de 30 y 15 min mostraron un comportamiento metálico que se describe bien con el oscilador de Drude. La película con tiempo de depósito de 2 minutos permite la transmisión de la luz visible. La muestra con el tiempo de depósito más corto (25s) presentó un comportamiento que se aleja del metálico, ya que las islas de material no han cubierto totalmente el sustrato. La parte real de la función dieléctrica resultó ser positiva, señalando el inicio de un comportamiento conductor después de pasar la transición aislante-metal cuando el grosor supera el umbral de percolación, un efecto que se ha observado en otros metales. Los resultados de la función dieléctrica coinciden bien con la resistividad eléctrica, donde un espesor menor de la película resulta en una mayor resistividad. Además, la parte imaginaria tiene un comportamiento similar al sustrato de cuarzo, es decir, es cercana a cero.

5.2 Películas de NbSe₂

Se obtuvieron películas delgadas de NbSe₂ en su fase 2H (P6₃/mmc) mediante la selenización de películas de Nb. Este proceso consistió en el electrodeposición de selenio elemental, en su fase hexagonal (P3₁21), sobre películas de niobio (cuarzo/Nb/Se). Se correlacionó el espesor de las películas de selenio con la cantidad de carga necesaria para el depósito de Se sobre las películas de Nb. La morfología de crecimiento del selenio se asemeja a esferas, con diámetros aproximados de 1 μ m y 2.5 μ m para una película en bulto ($t_d=15$ min).

Posteriormente, las películas de cuarzo/Nb/Se se sometieron procesamiento térmico rápido a 850 °C durante 50 s, llevando a la obtención de NbSe₂. La película de niobio de 279 nm de espesor mostró ser apropiada para el proceso de selenización y procesamiento térmico rápido. Sin embargo, la distribución del Se no fue lo suficientemente adecuada, llevando a la obtención de películas con una pobre homogeneidad en la composición, ya que se presentan zonas con óxido de niobio. La película de NbSe₂ de 32 nm de grosor resultó ser la más apropiada para el proceso de selenización, pero también se detectó presencia de óxido de niobio, aunque en menor cantidad respecto a la película de niobio selenizada de 279 nm de espesor. La fase 2H del NbSe₂ se verificó con mediciones de difracción de rayos X y espectroscopía de dispersión Raman.

La morfología de las películas de NbSe₂ muestran una estructura tipo triangular y una disminución del tamaño de grano conforme el espesor de la película disminuye. Los resultados de la función dieléctrica de la película más delgada de seleniuro de niobio y los valores de resistividad eléctrica mostraron un comportamiento metálico. La función dieléctrica de la película de NbSe₂ se determinó considerando un modelo multicapa con gradiente a través del grosor, que está de acuerdo con el proceso de difusión de selenio esperado.

Capítulo 6. Apéndices

A. Determinación de la matriz de Müller

58

En elipsometría, la matriz de Jones corresponde a la luz reflejada por una muestra isotrópica

$$J = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix},$$

la cual puede ser reescrita de la siguiente manera, sustituyendo la ecuación 2.12 y factorizando $\frac{r_s}{\cos \psi}$.

$$J = r_s \begin{pmatrix} r_p/r_s & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = r_s \begin{pmatrix} \tan \psi e^{i\Delta} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{r_s}{\cos \psi} \begin{pmatrix} \sin \psi e^{i\Delta} & 0 \\ 0 & \cos \psi \end{pmatrix}$$

La matriz de Müller puede ser calculada a partir de la matriz de Jones mediante la siguiente expresión derivada del formalismo Jones-Müller:

$$S_{\text{out}} = A(J \otimes J^*) A^{-1} S_{\text{in}} = M S_{\text{in}}, \quad (\text{A. 1})$$

donde $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & i & -i & 0 \end{pmatrix}$, $(J \otimes J^*)$ indica el producto de Kronecker y S es el vector de Stokes de la luz incidente.

Usualmente también se habla de la matriz normalizada de Müller, donde $m_{11} = \frac{M_{ij}}{M_{11}}$,

$$M_{\text{normalizada}} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{pmatrix}.$$

Esto simplifica las relaciones con los parámetros elipsométricos y normaliza la intensidad incidente S_0 del vector de Stokes, dado que $M_{11} = S_0$.

Por lo tanto, la matriz de Müller es

$$M = \frac{r_s^2}{2 * \cos^2 \psi} \begin{pmatrix} 1 & -\cos 2\psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\psi \cos \Delta & \sin 2\psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\psi \sin \Delta & \sin 2\psi \cos \Delta \end{pmatrix},$$

entonces

$$M_{normalizada} = \begin{pmatrix} 1 & -\cos 2\psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\psi \cos \Delta & \sin 2\psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\psi \sin \Delta & \sin 2\psi \cos \Delta \end{pmatrix}.$$

Instrumentación y vector de Stokes

El equipo de elipsómetro de fase modulada utilizado pertenece a la marca Horiba y corresponde al modelo Jobin Yvon Uvisel M200 cuyos elementos se observan en el diagrama de la figura 2.

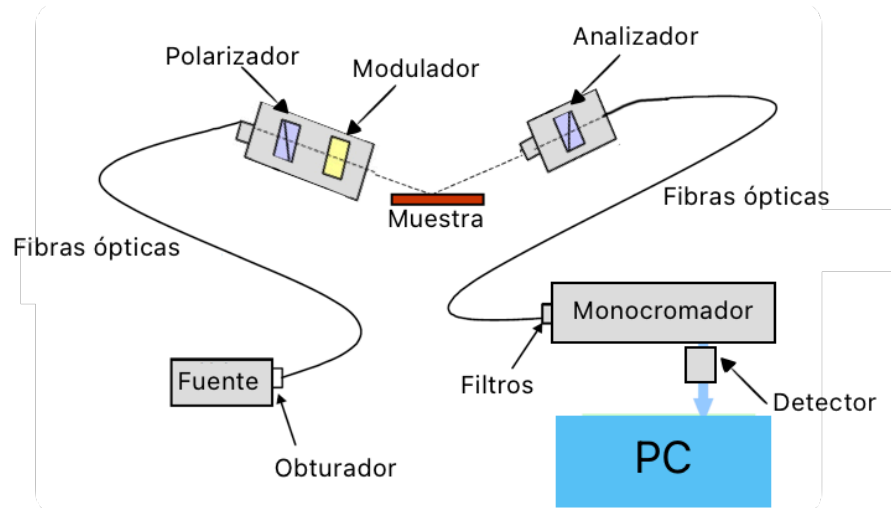


Fig. Supl. 1 Diagrama de un elipsómetro de fase modulada Uvisel. (Imagen basada en el manual del equipo)

- **Fuente de luz**

Como se observa en el diagrama de la Fig. Supl. 1, la fuente es típicamente una lámpara de Xenón de 75 W y emite luz no polarizada, por lo que su vector de Stokes es

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

- **Fibras ópticas**

Las fibras utilizadas transmiten la luz en haces de diferentes longitudes de onda, 190-880 nm para la región UV y 260-2100 nm para el cercano infrarrojo. Las fibras tienen 1 mm de diámetro.

- **Polarizador**

El polarizador define el estado de polarización de la muestra antes de que la luz incida sobre la muestra. La matriz de Muller del polarizador dependerá del ángulo donde esté colocado el polarizador y también de la forma de la luz polarizada. Por lo general se tiene luz linealmente polarizada, cuya matriz de Muller es

$$M_{polarizador} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

y el vector de Stokes resultante viene dado por

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{out} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{in} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{out} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Sin embargo, el polarizador es fijado a 45° del modulador, por lo que el vector de Stokes de la luz incidente en el modulador es realmente

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

- **Modulador de fase**

El modulador de fase fotoelástico induce una modulación del estado de polarización cuya matriz de Müller viene dada por

$$M_{PM} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \delta & -\sin \delta \\ 0 & 0 & \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix},$$

donde δ esta dado por la ecuación A.2

$$\delta = F \sin(\omega t), \quad (A. 2)$$

donde $\omega = 2\pi\nu$ y $\nu = 50 \text{ kHz}$ es una frecuencia de resonancia resultado del estrés aplicado a la sílice fundida, lo que causa una separación en la velocidad de las componentes vertical y horizontal de la luz polarizada, incrementando así la sensibilidad y velocidad de medición con alta precisión.

Es importante notar que la fase δ depende del tiempo y esta debe permanecer constante para que la polarización resultante sea constante, por lo que el factor F es proporcional a $\frac{V}{\lambda}$, V representa el voltaje aplicado y λ la longitud de onda incidente. Variando estos parámetros, δ permanece constante, y la onda incidente se describe por el vector de Stokes dado por

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\cos 2\psi \\ \sin 2\psi \cos \Delta \\ -\sin 2\psi \sin \Delta \end{pmatrix}.$$

Este es el vector de Stokes que incide sobre la muestra. Teniendo este vector en cuenta podemos calcular el vector de Stokes resultante después de la interacción con la muestra.

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{out} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\cos 2\psi_{out} \\ \sin \psi_{out} \cos \Delta_{out} \\ -\sin \psi_{out} \sin \Delta_{out} \end{pmatrix}_{out} = M_{normalizada} \begin{pmatrix} 1 \\ -\cos 2\psi_{inc} \\ \sin \psi_{inc} \cos \Delta_{inc} \\ -\sin \psi_{inc} \sin \Delta_{inc} \end{pmatrix}_{inc}.$$

Sin embargo, al realizar las mediciones, nosotros realmente estamos llevando a cabo la obtención del vector de Stokes de salida y los parámetros de $M_{normalizada}$ son los parámetros medidos por el analizador y posteriormente el detector

$$M_{normalizada} = \begin{pmatrix} 1 & -\cos 2\psi_{out} & 0 & 0 \\ -\cos 2\psi_{out} & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\psi_{out} \cos \Delta_{out} & \sin 2\psi_{out} \sin \Delta_{out} \\ 0 & 0 & -\sin 2\psi_{out} \sin \Delta_{out} & \sin 2\psi_{out} \cos \Delta_{out} \end{pmatrix}.$$

Entonces a partir de esta matriz, podemos calcular el vector de Stokes de la luz incidente, con la matriz inversa de Müller

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{inc} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\cos 2\psi_{inc} \\ \sin \psi_{inc} \cos \Delta_{inc} \\ -\sin \psi_{inc} \sin \Delta_{inc} \end{pmatrix}_{inc} = M_{normalizada}^{-1} \begin{pmatrix} 1 \\ -\cos 2\psi_{out} \\ \sin \psi_{out} \cos \Delta_{out} \\ -\sin \psi_{out} \sin \Delta_{out} \end{pmatrix}_{out}.$$

La matriz inversa es algo complicada de calcular, no obstante, con ayuda de Matlab es posible calcular la matriz de forma simplificada y además comprobar que $M_{normalizada}^{-1} * M_{normalizada}$ es igual a la matriz identidad. Entonces $M_{normalizada}^{-1}$ está dada por

$$M_{normalizada}^{-1} = \begin{pmatrix} \cot^2 2\psi_{out} + 1 & -\frac{\cos 2\psi_{out}}{\cos^2 2\psi_{out} - 1} & 0 & 0 \\ -\frac{\cos 2\psi_{out}}{\cos^2 2\psi_{out} - 1} & \cot^2 2\psi_{out} + 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\cos \Delta_{out}}{\sin 2\psi_{out}} & -\frac{\sin \Delta_{out}}{\sin 2\psi_{out}} \\ 0 & 0 & \frac{\sin \Delta_{out}}{\sin 2\psi_{out}} & \frac{\cos \Delta_{out}}{\sin 2\psi_{out}} \end{pmatrix}.$$

-
-
- ***Polarizador, monocromador y detector***

Finalmente, el analizador es un polarizador similar al polarizador inicial, siguiendo el monocromador que separa la luz en sus componentes, la cual llega después hacia el detector.

Matriz de Müller y matriz inversa de Müller

A partir de la respuesta elipsométrica obtuvimos los valores de I_s e I_c para diferentes longitudes de onda, utilizando las ecuaciones 11 y 12, es posible obtener los parámetros elipsométricos ψ y Δ , aunque esto no es necesario dado que el equipo ya nos proporciona el resultado de estos cálculos.

Dado que estos parámetros varían con la longitud de onda, se escogió un valor de longitud de onda arbitrario de 632.59 nm que equivalen a 1.96 eV y se encuentra en la región visible. Las matrices de Müller se muestran a continuación

Nb-15 min

El valor de ψ y Δ , para la longitud de onda para la muestra depositada durante 15 min, son 29.512 y 116.766, respectivamente, lo que resulta en las matrices siguientes

$$M_{normalizada} = \begin{pmatrix} 1 & 0.7861 & 0 & 0 \\ 0.7861 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.5342 & -0.3109 \\ 0 & 0 & 0.3109 & -0.5342 \end{pmatrix},$$

$$M_{normalizada}^{-1} = \begin{pmatrix} 2.6179 & -2.0580 & 0 & 0 \\ -2.0580 & 2.6179 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1.3984 & 0.8139 \\ 0 & 0 & 0.8139 & -1.3984 \end{pmatrix}.$$

Nb-2 min

El valor de ψ y Δ , para la longitud de onda para la muestra depositada durante 2 min, son 29.719 y 128.237, respectivamente, lo que resulta en las matrices siguientes

$$M_{normalizada} = \begin{pmatrix} 1 & 0.9684 & 0 & 0 \\ 0.9684 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.2104 & 0.1343 \\ 0 & 0 & -0.1343 & -0.2104 \end{pmatrix},$$

$$M_{normalizada}^{-1} = \begin{pmatrix} 16.0522 & -15.5441 & 0 & 0 \\ -15.5441 & 16.0522 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3.3768 & -2.1563 \\ 0 & 0 & 2.1563 & -3.3768 \end{pmatrix}.$$

Nb-25 s

El valor de ψ y Δ , para la longitud de onda para la muestra depositada durante 25 s, son 9.165 y 120.763, respectivamente, lo que resulta en las matrices siguientes

$$M_{normalizada} = \begin{pmatrix} 1 & -0.8680 & 0 & 0 \\ 0.8680 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.0929 & -0.4877 \\ 0 & 0 & 0.4877 & -0.0929 \end{pmatrix},$$

$$M_{normalizada}^{-1} = \begin{pmatrix} 4.0567 & 3.5214 & 0 & 0 \\ 3.5214 & 4.0567 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.3771 & 1.9785 \\ 0 & 0 & 1.9785 & -0.3771 \end{pmatrix}.$$

Vector de Stokes de la onda incidente

Los vectores de Stokes de la onda incidente pueden ser calculados a partir de las matrices de Müller y del vector de Stokes de la respuesta del material, es decir la luz reflejada dada por la relación

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{out} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\cos 2\psi_{out} \\ \sin 2\psi_{out} \cos \Delta_{out} \\ -\sin 2\psi_{out} \sin \Delta_{out} \end{pmatrix}_{out}$$

Para la luz totalmente polarizada se define S_0 en función de los demás parámetros.

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$$

Esta relación la cumplen las 3 películas mostradas en las siguientes secciones donde se presenta el vector de Stokes incidente (inc) y reflejado (out).

Nb-15 min

El vector de Stokes de la luz reflejada para la película de niobio depositada durante 15 minutos es

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{out} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0.786138 \\ -0.534171 \\ -0.310882 \end{pmatrix}$$

y esto resulta en el vector de Stokes de la luz incidente

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{inc} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Nb-2 min

El vector de Stokes de la luz reflejada para la película de niobio depositada durante 2 minutos es

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{out} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0.968351 \\ -0.210361 \\ -0.134331 \end{pmatrix},$$

y resultando en el vector de Stokes de la luz incidente.

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{inc} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Nb-25 s

El vector de Stokes de la luz reflejada para la película de niobio depositada durante 25 segundos es

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{out} = \begin{pmatrix} 1 \\ -0.868039 \\ -0.092947 \\ 0.487717 \end{pmatrix},$$

y estos valores nos dan un vector de Stokes de la luz incidente.

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{inc} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Las 3 muestras se comportan de manera diferente con la luz incidente, pero dado que los cálculos de las matrices fueron realizados de manera correcta, podemos observar que efectivamente la luz incidente del modulador de fase es la luz polarizada linealmente orientada a 45° de la película medida.

B. Cálculo de resistividades por Van der Pauw mediante MATLAB

En el código de MATLAB es necesario especificar el espesor de la película en cm.

```
clear
clc
d = 1132.3*1e-7; % cm
```

Las resistencias medidas son calculadas mediante la ley de Ohm, en esta nomenclatura los contactos son 1, 2, 3 y 4.

```
R2134 = abs(V34)./I;
R1243 = abs(V43)./I;

R3241 = abs(V41)./I;
R2314 = abs(V14)./I;

R4312 = abs(V12)./I;
R3421 = abs(V21)./I;

R1423 = abs(V23)./I;
R4132 = abs(V32)./I;
```

La resistencia por cuadro se calcula mediante la ecuación 4.18, para ello se deben determinar las resistencias Ra y Rb.

```
% exp(- pi*RA/RS) + exp(-pi*RB/RS) = 1
RA = (R2134 + R1243 + R4312 + R3421)/4000;
RB = (R3241 + R2314 + R1423 + R4132)/4000;
```

Para resolver esta ecuación con el cálculo numérico se debe hacer un cambio de variable.

```
A = -pi.*RA;
B = -pi.*RB;
```



```
C = B./A;
```

La resolución de la ecuación debe realizarse mediante la función `vpsolve`, que genera un archivo de tipo estructura.

```
S = vpsolve(exp(C.*u)+exp(u)==1,u);
```

Para convertir la estructura a una tabla de datos se utilizan las siguientes funciones y se realiza el cálculo de la resistencia por cuadro, R_s .

```
S1=struct2cell(S);  
celldisp(S1);  
S2=cell2sym(S1);  
S3=double(S2);  
Rs=A./(S3);
```

Finalmente se calcula la resistividad, multiplicando R_s por el espesor de la película.

```
vdp(:,2)=Rs*d;
```

Para obtener R_s a partir de la ecuación 4.19 se utilizan las ecuaciones propuestas en la referencia 64.

```
G=zeros(length(II),1);  
for k = 1:length(RA)  
G(k,1)=1/2*((1/pi)*log(RA(k)/RB(k))+sqrt((((1/pi)*log(RA(k)/RB(k)))^2)+4));  
end  
%%  
F1=log(2)/(log(sinh(d/1)/sinh(d/2)));  
VDP=zeros(length(II),1);  
for k = 1:length(RA)  
VDP(k,1)=F1*((pi*d/8)*(RA(k)+RB(k))/((csch(pi*(G(k))))+(csch(pi/(G(k))))));
```

C. Parámetros del modelo ajustado para la película de NbSe₂

Niobio sin reaccionar		Gradiente exponencial			
Espesor (nm)	6.20	Espesor (nm)		46.47	
Parámetros	Nb	Parámetros	NbOx	Parámetros/	NbSe ₂
ϵ_{∞}	1.32	ϵ_{∞}	3.34	ϵ_{∞}	3.348
ϵ_s	1.56	ϵ_g	1.88	ω_p	2.224
ω_t	2.87	A	78.83	Γ_d	5.511
Γ_0	4.14	E	9.27	f_1	0.634
ω_p	8.91	C	0078	$\omega_{0,1}$	2.501
Γ_d	1.11	A	17.43	$\gamma_{0,1}$	1.472
f_1	45.71	E	2.55		
$\omega_{0,1}$	2.52	C	3.35		
$\gamma_{0,1}$	3.69				
f_2	4.12				
$\omega_{0,2}$	5.40				
$\gamma_{0,2}$	1.45				
D.				E.	

Para óxidos aislantes, se utiliza el modelo de Tauc-Lorentz, donde la parte imaginaria de la función dieléctrica de un solo oscilador de Lorentz está dada por la Ec. (C. 1).

$$\epsilon_2(E) = \frac{1}{E} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_g^2)^2 + C^2E^2}, \quad (C. 1)$$

donde E_g es la energía de la banda prohibida óptica, E la posición máxima del oscilador de Lorentz, C el ancho del oscilador de Lorentz y A la amplitud de transición. La parte real de la

función dieléctrica se obtiene utilizando la relación de Kramers-Kronig a partir de la parte imaginaria y se obtiene la ecuación (C. 2)

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi . \quad (C. 2)$$

D. Orientación preferencial

El coeficiente de textura u orientación preferencial se presenta como un grado de crecimiento orientado, h , a un plano cristalino, esto provoca que algunas de las señales del patrón de difracción presenten una menor intensidad e incluso que no aparezcan y este dependerá de las condiciones de crecimiento del material.

Un parámetro útil para cuantificar la orientación preferencial es el de March, r .⁹² Este puede ser aplicado para describir cuantitativamente una fuerte orientación preferencial.⁹³

En el trabajo de Zolotoyabko,⁹³ derivan una expresión del grado de orientación preferencial que depende únicamente de r ; ec. (D. 1)

$$\eta = 100\% \left[\frac{(1-r)^3}{1-r^3} \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (D. 1)$$

Para orientaciones preferenciales débiles, menciona que la mejor forma de determinar la orientación preferencial es el refinamiento Rietveld. Si uno tiene orientaciones preferenciales fuertes, entonces es posible medir las intensidades de dos picos de difracción del patrón de difracción que presenta una textura, H (HKL) y h (hkl). La siguiente expresión relaciona la proporción entre ambas intensidades y el parámetro de March ⁹³

$$\frac{I(H)}{I(h)} = \kappa = \kappa_p \left(\cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{r^3} \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (D. 2)$$

donde α es el ángulo entre los vectores correspondientes a los planos H y h . κ y κ_p son la proporción de intensidades para el patrón de difracción de la película texturizada y el de polvos, respectivamente. Despejando r se obtiene la ecuación (D. 3)

$$r = \left[\frac{\sin^2 \alpha}{\left(\frac{\kappa}{\kappa_p} \right)^{2/3} - \cos^2 \alpha} \right]^{\frac{1}{3}} . \quad (D. 3)$$

Por lo tanto, para orientaciones preferenciales fuertes uno puede determinar r , con un simple análisis de las intensidades de los patrones de difracción, compararlos con el de polvos y finalmente obtener el grado de orientación preferencial.

Referencias

- (1) Terrones, H.; Terrones, M. Electronic and Vibrational Properties of Defective Transition Metal Dichalcogenide Haeckelites: New 2D Semi-Metallic Systems. *2D Mater.* **2014**, *1* (1), 011003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/1/1/011003>.
- (2) Li, W.; Huang, Y.; Liu, Y.; Tekell, M. C.; Fan, D. (Emma). Three Dimensional Nanosuperstructures Made of Two-Dimensional Materials by Design: Synthesis, Properties, and Applications. *Nano Today* **2019**, *29*, 100799. <https://doi.org/10.1016/J.NANTOD.2019.100799>.
- (3) Elías, A. L.; Perea-López, N.; Castro-Beltrán, A.; Berkdemir, A.; Lv, R.; Feng, S.; Long, A. D.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Endo, M.; Gutiérrez, H. R.; Pradhan, N. R.; Balicas, L.; Mallouk, T. E.; López-Urías, F.; Terrones, H.; Terrones, M. Controlled Synthesis and Transfer of Large-Area WS₂ Sheets: From Single Layer to Few Layers. *ACS Nano* **2013**, *7* (6), 5235–5242. https://doi.org/10.1021/NN400971K/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2013-00971K_0007.GIF.
- (4) Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O. V.; Kis, A. 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (8), 1–15. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>.
- (5) Mondal, A.; Vomiero, A. 2D Transition Metal Dichalcogenides-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (52), 2208994. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202208994>.
- (6) Kuc, A.; Heine, T. The Electronic Structure Calculations of Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides in the Presence of External Electric and Magnetic Fields. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (9), 2603–2614. <https://doi.org/10.1039/C4CS00276H>.
- (7) Brown, B. E.; Beerntsen, D. J.; IUCr. Layer Structure Polytypism among Niobium and Tantalum Selenides. *Acta Crystallogr.* **1965**, *18* (1), 31–36.

<https://doi.org/10.1107/S0365110X65000063>.

- (8) Kadijk, F.; Jellinek, F. On the Polymorphism of Niobium Diselenide. *J. Less Common Met.* **1971**, *23* (4), 437–441. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90053-1).
- (9) Naik, I.; Rastogi, A. K. Charge Density Wave and Superconductivity in 2H- and 4H-NbSe₂: A Revisit. *Pramana - J. Phys.* **2011**, *76* (6), 957–963. <https://doi.org/10.1007/S12043-011-0028-0/METRICS>.
- (10) Liu, M.; Leveillee, J.; Lu, S.; Yu, J.; Kim, H.; Tian, C.; Shi, Y.; Lai, K.; Zhang, C.; Giustino, F.; Shih, C. K. Monolayer 1T-NbSe₂ as a 2D-Correlated Magnetic Insulator. *Sci. Adv.* **2021**, *7* (47), 6339. https://doi.org/10.1126/SCIADV.ABI6339/SUPPL_FILE/SCIADV.ABI6339_SM.PDF.
- (11) Roesky, R.; Meerschaut, A.; Rouxel, J.; Chen, J. Structure and Electronic Transport Properties of the Misfit Layer Compound (LaSe)_{1.14}(NbSe₂)₂, „LaNb₂Se₅”. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1993**, *619* (1), 117–122. <https://doi.org/10.1002/ZAAC.19936190119>.
- (12) Wieggers, G. A.; Zhou, W. Y. The Misfit Layer Compound (SnSe)_{1.16}NbSe₂. *Mater. Res. Bull.* **1991**, *26* (9), 879–885. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90167-K](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90167-K).
- (13) Auriel, C.; Roesky, R.; Meerschaut, A.; Rouxel, J. Structure Determination and Electrical Properties of a New Misfit Layered Selenide [(PbSe)_{1.10}NbSe₂]. *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28* (3), 247–254. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(93\)90158-A](https://doi.org/10.1016/0025-5408(93)90158-A).
- (14) Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. A. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Mater.* **2013**, *1* (1). <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
- (15) Liu, L.; Yang, H.; Huang, Y.; Song, X.; Zhang, Q.; Huang, Z.; Hou, Y.; Chen, Y.; Xu, Z.; Zhang, T.; Wu, X.; Sun, J.; Huang, Y.; Zheng, F.; Li, X.; Yao, Y.; Gao, H. J.; Wang, Y. Direct Identification of Mott Hubbard Band Pattern beyond Charge Density Wave Superlattice in Monolayer 1T-NbSe₂. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 1–7.

<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22233-w>.

- (16) Nakata, Y.; Sugawara, K.; Shimizu, R.; Okada, Y.; Han, P.; Hitosugi, T.; Ueno, K.; Sato, T.; Takahashi, T. Monolayer 1T-NbSe₂ as a Mott Insulator. *NPG Asia Mater.* **2016**, *8* (11), e321. <https://doi.org/10.1038/am.2016.157>.
- (17) Zhu, H.; Li, T.; -, al; Krstovska, D.; Choi, E. S.; Steven -, E.; Xie, X.; Lin, D.; Ángel Silva-Guillén, J.; Ordejón, P.; Guinea, F.; Canadell, E. Electronic Structure of 2H-NbSe₂ Single-Layers in the CDW State. *2D Mater.* **2016**, *3* (3), 035028. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/3/035028>.
- (18) Wang, C. S.; Chen, J. M. Raman Spectrum of Metallic Layered Compound NbSe₂. *Solid State Commun.* **1974**, *14* (11), 1145–1148. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90292-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90292-0).
- (19) Kars, M.; Sidoumou, M.; Merazka, S.; Gómez-Herrero, A.; Thierry, R.; Bab-Ezzouar, E.-A. X-Ray Diffraction and Theoretical Study of the Transition 2H-3R Polytypes in Nb_{1+x}Se₂ (0 < x < 0.1). *PeerJ Inorg. Chem.* **2021**, *3*, e2. <https://doi.org/10.7717/PEERJ-ICHEM.2>.
- (20) Moon, H.; Kim, J.; Bang, J.; Hong, S.; Youn, S.; Shin, H.; Roh, J. W.; Shim, W.; Lee, W. Semimetallic Features in Thermoelectric Transport Properties of 2H–3R Phase Niobium Diselenide. *Nano Energy* **2020**, *78*, 105197. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2020.105197>.
- (21) Li, J.; Li, S.; Zhu, Z.; Li, C. Fabrication and Characterization of NbSe₂/Ag Encapsulation and Tribological Properties of Its Correlated Copper-Based Composites. *Tribol. Lett.* **2019**, *67* (3), 1–16. <https://doi.org/10.1007/S11249-019-1191-6/FIGURES/18>.
- (22) Meerschaut, A.; Deudon, C. Crystal Structure Studies of the 3R-Nb_{1.09}S₂ and the 2H-NbSe₂ Compounds: Correlation between Nonstoichiometry and Stacking Type (= Polytypism). *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36* (9), 1721–1727. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00646-8](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00646-8).
- (23) Wang, H.; Huang, X.; Lin, J.; Cui, J.; Chen, Y.; Zhu, C.; Liu, F.; Zeng, Q.; Zhou, J.;

- Yu, P.; Wang, X.; He, H.; Tsang, S. H.; Gao, W.; Suenaga, K.; Ma, F.; Yang, C.; Lu, L.; Yu, T.; Teo, E. H. T.; Liu, G.; Liu, Z. High-Quality Monolayer Superconductor NbSe₂ Grown by Chemical Vapour Deposition. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00427-5>.
- (24) Takahashi, T.; Ando, C.; Saito, M.; Miyata, Y.; Nakanishi, Y.; Pu, J.; Takenobu, T. Three-Dimensional Networks of Superconducting NbSe₂ Flakes with Nearly Isotropic Large Upper Critical Field. *npj 2D Mater. Appl.* **2021**, *5* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00210-7>.
- (25) Chen, C.; Das, P.; Aytan, E.; Zhou, W.; Horowitz, J.; Balandin, A.; Lake, R.; Wei, P. Superconductor to Insulator Transition in Wafer-Scale NbSe₂. *arXiv Supercond.* **2019**.
- (26) Huisman, R.; Kadijk, F.; Jellinek, F. The Non-Stoichiometric Phases Nb_{1+x}Se₂ and Ta_{1+x}Se₂. *J. Less Common Met.* **1970**, *21* (2), 187–193. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(70\)90117-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(70)90117-7).
- (27) Bagheri, S.; Strohfeltdt, N.; Ubl, M.; Berrier, A.; Merker, M.; Richter, G.; Siegel, M.; Giessen, H. Niobium as Alternative Material for Refractory and Active Plasmonics. *ACS Photonics* **2018**, *5* (8), 3298–3304. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00530>.
- (28) Telesio, F.; Mezzadri, F.; Serrano-Ruiz, M.; Peruzzini, M.; Bisio, F.; Heun, S.; Fabbri, F. Propagation of Visible Light in Nanostructured Niobium Stripes Embedded in a Dielectric Polymer. *Mater. Quantum Technol.* **2022**, *2* (4), 45003. <https://doi.org/10.1088/2633-4356/aca5dd>.
- (29) Medrano, J. G.; Raboño-Borbolla, J.; Cortazar-Martínez, O.; Herrera-Gómez, A.; Flores-Ruiz, F. J. Nanomechanical Properties of Nb Films Deposited by Pulsed Frequency Magnetron Sputtering. *J. Mater. Sci.* **2023**, *58* (36), 14556–14569. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08928-z>.
- (30) Skliarova, H.; Renzelli, M.; Azzolini, O.; de Felicis, D.; Bemporad, E.; Johnson, R. R.; Palmieri, V. Niobium–niobium Oxide Multilayered Coatings for Corrosion Protection of Proton-Irradiated Liquid Water Targets for [18F] Production. *Thin Solid Films* **2015**, *591*, 316–322. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.03.011>.

- (31) Anferov, A.; Lee, K.-H.; Zhao, F.; Simon, J.; Schuster, D. I. Improved Coherence in Optically Defined Niobium Trilayer-Junction Qubits. *Phys. Rev. Appl.* **2024**, *21* (2), 24047. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.21.024047>.
- (32) Kang, B.-H.; Lee, D.-K.; Kim, D.; Hur, O.-N.; Lee, C.-S.; Bae, J.; Park, S.-H. High-Yield Exfoliation of NbSe₂ through Optimized Lithium-Ion Intercalation and Its Application in Electromagnetic-Interference Shielding. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *637*, 157954. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157954>.
- (33) Li, M.; Zhou, Q.; Cao, M.; Zhou, Z.; Liu, X. High-Temperature Solid Lubrication Applications of Transition Metal Dichalcogenides(TMDCs) MX₂: A Review. *Nano Mater. Sci.* **2024**. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2024.05.006>.
- (34) Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*, 1991st ed.; Academic Press, 1991.
- (35) Cortés-López, S.; Gastélum-Acuña, S. L.; Flores-Ruiz, F. J.; Garcia-Vazquez, V.; García-Llamas, R.; Pérez-Rodríguez, F. Berreman Effect in Bimetallic Nanolayered Metamaterials. *Opt. Mater. (Amst)*. **2020**, *99* (August 2019), 109578. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109578>.
- (36) Hövel, M.; Gompf, B.; Dressel, M. Dielectric Properties of Ultrathin Metal Films around the Percolation Threshold. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *81* (3), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.035402>.
- (37) Liu, J.; Lin, J.; Jiang, H.; Gu, H.; Chen, X.; Zhang, C.; Liao, G.; Liu, S. Characterization of Dielectric Function for Metallic Thin Films Based on Ellipsometric Parameters and Reflectivity. *Phys. Scr.* **2019**, *94*, 085802. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab1606>.
- (38) Earp, A. A.; Smith, G. B. Evolution of Plasmonic Response in Growing Silver Thin Films with Pre-Percolation Non-Local Conduction and Emittance Drop. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2011**, *44*, 255102. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/25/255102>.
- (39) Thomas, S.; Greenacre, V. K.; Noori, Y. J.; Abdelazim, N. M.; Zhang, J.; Alodan, S. A.; Ramadan, S.; Bartlett, P. N.; Reid, G.; de Groot, C. H. K.; Klein, N. Electrodeposition of Transition Metal Dichalcogenide Thin- Films from Non-Aqueous

- Solvents. *ECS Meet. Abstr.* **2023**, MA2023-02 (20), 1218.
<https://doi.org/10.1149/MA2023-02201218mtgabs>.
- (40) Kowalik, R.; Kutyla, D.; Mech, K.; Wróbel, M.; Tokarski, T.; Żabiński, P. ELECTROCHEMICAL CODEPOSITION OF MOLYBDENUM AND SELENIUM. *Metall. Foundry Eng.* **2015**, 41 (1 SE-Articles), 7.
<https://doi.org/10.7494/mafe.2015.41.1.7>.
- (41) Cabral, M. F.; Pedrosa, V. A.; Machado, S. A. S. Deposition of Selenium Thin Layers on Gold Surfaces from Sulphuric Acid Media: Studies Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, Cyclic Voltammetry and AFM. *Electrochim. Acta* **2010**, 55 (3), 1184–1192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.008>.
- (42) Adams, W. G.; Day, R. E. The Action of Light on Selenium. [Abstract]. *Proc. R. Soc. London* **1876**, 25, 113–117.
- (43) How, Y. Y.; Numan, A.; Mustafa, M. N.; Walvekar, R.; Khalid, M.; Mubarak, N. M. A Review on the Binder-Free Electrode Fabrication for Electrochemical Energy Storage Devices. *J. Energy Storage* **2022**, 51, 104324.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104324>.
- (44) Aijaz, A.; Helmersson, U.; Sarakinos, K. Synthesis of Carbon-Based and Metal-Oxide Thin Films Using High Power Impulse Magnetron Sputtering, Linköping University Electronic Press, Linköping, 2014. <https://doi.org/10.3384/diss.diva-104265>.
- (45) Helmersson, U.; Lattemann, M.; Bohlmark, J.; Ehiasarian, A. P.; Gudmundsson, J. T. Ionized Physical Vapor Deposition (IPVD): A Review of Technology and Applications. *Thin Solid Films* **2006**, 513 (1), 1–24.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.03.033>.
- (46) Feldman, F. J. Simple Experiments in Amperometry. Determination of Acids, Oxidizing Agents. *J. Chem. Educ.* **1966**, 43 (7), 378–379.
<https://doi.org/10.1021/ED043P378>.
- (47) Meti, M. D.; Abbar, J. C.; Nandibewoor, S. T.; Chimatadar, S. A. Voltammetric Oxidation of Carbenicillin and Its Electro Analytical Applications at Gold Electrode.

- Cogent Chem.* **2016**, 2 (1), 1235459. <https://doi.org/10.1080/23312009.2016.1235459>.
- (48) Tu, J.; Chang, C.; Wang, J.; Lei, H.; Kumar, R. V.; Wang, M.; Jiao, S. Fundamental Understanding on Selenium Electrochemistry: From Electrolytic Cell to Advanced Energy Storage. *ENERGY Environ. Mater.* **2024**, 7 (3), e12664. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/eem2.12664>.
- (49) Guarneros-Aguilar, C.; Calzadilla, O.; Barón-Miranda, J. A.; Fernandez-Muñoz, J. L.; Caballero-Briones, F. Phase Control in Selenium Electrodeposition with Bath Temperature and Deposition Potential. *Mater. Res. Express* **2019**, 6 (6), 066412. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0875>.
- (50) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 10th ed.; Cengage: Boston, MA, 2022.
- (51) Li, S. Chapter 13 - Introduction to Electrochemical Reaction Engineering; Li, S. B. T.-R. E., Ed.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2017; pp 599–651. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410416-7.00013-6>.
- (52) Singh, R.; Fakhruddin, M.; Poole, K. F. Role of Rapid Thermal Processing in the Development of Disruptive and Non-Disruptive Technologies for Semiconductor Manufacturing in the 21st Century. In *Rapid Thermal Processing for Future Semiconductor Devices*; Fukuda, H., Ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 2003; pp 1–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-044451339-7/50002-7>.
- (53) Wartewig, S. Basic Principles of Vibrational Spectroscopy. In *IR and Raman Spectroscopy*; 2003; pp 27–33. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/3527601635.ch4>.
- (54) Zhou, K.-G.; Withers, F.; Cao, Y.; Hu, S.; Yu, G.; Casiraghi, C. Raman Modes of MoS₂ Used as Fingerprint of van Der Waals Interactions in 2-D Crystal-Based Heterostructures. *ACS Nano* **2014**, 8 (10), 9914–9924. <https://doi.org/10.1021/nn5042703>.
- (55) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. X-Ray Diffraction Crystallography. *X-Ray Diffr. Crystallogr.* **2011**. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.

- (56) Harrington, G. F.; Santiso, J. Back-to-Basics Tutorial: X-Ray Diffraction of Thin Films. *J. Electroceramics* **2021**, *47* (4), 141–163. <https://doi.org/10.1007/S10832-021-00263-6/TABLES/3>.
- (57) Electron Spectroscopy: Some Basic Concepts. In *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; 2003; pp 1–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0470867930.ch1>.
- (58) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, 1st ed.; Maruzen Co. Ltd: Tokyo, Japan, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470060193.fmatter>.
- (59) Fox, M. (Anthony M. *Optical Properties of Solids*, 2nd ed.; Oxford University Press Inc.: New York, 2010.
- (60) Fujiwara, H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. *Spectrosc. Ellipsom. Princ. Appl.* **2007**, 1–369. <https://doi.org/10.1002/9780470060193>.
- (61) *Technical Note : Spectroscopic Ellipsometry - Classical Dispersion Model*; HORIBA: France, 2006. https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ellipsometer/Classical_Dispersion_Model.pdf.
- (62) Oliveira, F. S.; Cipriano, R. B.; da Silva, F. T.; Romão, E. C.; dos Santos, C. A. M. Simple Analytical Method for Determining Electrical Resistivity and Sheet Resistance Using the van Der Pauw Procedure. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 16379. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72097-1>.
- (63) Miccoli, I.; Edler, F.; Pfnür, H.; Tegenkamp, C. The 100th Anniversary of the Four-Point Probe Technique: The Role of Probe Geometries in Isotropic and Anisotropic Systems. *J. Phys. Condens. Matter* **2015**, *27* (22), 223201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/22/223201>.
- (64) *Resistivity and Hall Measurements | NIST*. <https://www.nist.gov/pml/nanoscale-device-characterization-division/popular-links/hall-effect/resistivity-and-hall>.
- (65) Geng, Y. Mathematical Analysis of Van Der Pauw’s Method for Measuring Resistivity.

- J. Phys. Conf. Ser.* **2022**, 2321 (1), 12027. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2321/1/012027>.
- (66) Liu, H.; Yang, X.; Liu, D.; Wang, L.; Jiang, C.; Jiang, Y.; Ji, Y.; Zhang, F.; Chen, D. Physical Model of Optical Constants of SiO₂ Thin Films[J]. *Infrared Laser Eng.* **2017**, 46 (9), 092100. <https://doi.org/10.3788/IRLA201746.0921003>.
- (67) *Technical Note : Spectroscopic Ellipsometry - Drude Dispersion Model*; HORIBA: France, 2006. https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ellipsometer/Drude_Dispersion_Model.pdf.
- (68) Rakić, A. D.; Djurišić, A. B.; Elazar, J. M.; Majewski, M. L. Optical Properties of Metallic Films for Vertical-Cavity Optoelectronic Devices. *Appl. Opt.* **1998**, 37 (22), 5271–5283. <https://doi.org/10.1364/AO.37.005271>.
- (69) Jadhav, A. A.; Khanna, P. K. Impact of Microwave Irradiation on Cyclo-Octeno-1,2,3-Selenadiazole: Formation of Selenium Nanoparticles and Their Polymorphs. *RSC Adv.* **2015**, 5 (56), 44756–44763. <https://doi.org/10.1039/C5RA05701A>.
- (70) Webber, D. H.; Buckley, J. J.; Antunez, P. D.; Brutchey, R. L. Facile Dissolution of Selenium and Tellurium in a Thiol–amine Solvent Mixture under Ambient Conditions. *Chem. Sci.* **2014**, 5 (6), 2498–2502. <https://doi.org/10.1039/C4SC00749B>.
- (71) M de Selincourt. The Boiling Point of Selenium. *Proc. Phys. Soc.* **1940**, 52 (3), 348. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/52/3/304>.
- (72) Ramírez, G.; Rodil, S. E.; Muhl, S.; Turcio-Ortega, D.; Olaya, J. J.; Rivera, M.; Camps, E.; Escobar-Alarcón, L. Amorphous Niobium Oxide Thin Films. *J. Non. Cryst. Solids* **2010**, 356 (50), 2714–2721. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.073>.
- (73) Smits, F. M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell Syst. Tech. J.* **1958**, 37 (3), 711–718. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x>.
- (74) Krebs, F. C.; Krebs, F. C.; Jørgensen, M.; Bundgaard, E.; de Bettignies, R.; Krebs, F. C.; Katz, E. A.; Norrman, K.; Bundgaard, E.; Krebs, F. C.; Norrman, K.; Cros, S.; de

- Bettignies, R.; Firon, M.; Krebs, F. C.; Aernouts, T.; Cros, S.; Krebs, F. C.; Krebs, F. C. Polymer Photovoltaics: A Practical Approach. *Polym. Photovoltaics A Pract. Approach* **2008**. <https://doi.org/10.1117/3.737854>.
- (75) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. <https://srdata.nist.gov/xps/CompSpChemShiftPlot/Nb/PE> (accessed 2024-10-10).
- (76) Morgan, D. J. XPS Insights: Asymmetric Peak Shapes in XPS. *Surf. Interface Anal.* **2023**, *55* (8), 567–571. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sia.7215>.
- (77) Neve, J.; Sundqvist, B.; Rapp, Ö. Electron Band Structure, Resistivity, and the Electron-Phonon Interaction for Niobium under Pressure. *Phys. Rev. B* **1983**, *28* (2), 629–637. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.629>.
- (78) Lekner, J. Ellipsometry. *Springer Ser. At. Opt. Plasma Phys.* **2016**, *87*, 215–231. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23627-8_9.
- (79) Lee, Y.-S.; Abedini Dereshgi, S.; Hao, S.; Cheng, M.; Shehzad, M. A.; Wolverton, C.; Aydin, K.; dos Reis, R.; Dravid, V. P. Probing the Optical Response and Local Dielectric Function of an Unconventional Si@MoS₂ Core–Shell Architecture. *Nano Lett.* **2022**, *22* (12), 4848–4853. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c01221>.
- (80) Kasl, C.; Hoch, M. J. R. Effects of Sample Thickness on the van Der Pauw Technique for Resistivity Measurements. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76* (3), 33907. <https://doi.org/10.1063/1.1866232>.
- (81) Wieduwilt, T.; Tuniz, A.; Linzen, S.; Goerke, S.; Dellith, J.; Hübner, U.; Schmidt, M. A. Ultrathin Niobium Nanofilms on Fiber Optical Tapers – a New Route towards Low-Loss Hybrid Plasmonic Modes. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 17060. <https://doi.org/10.1038/srep17060>.
- (82) Pinto, N.; Rezvani, S. J.; Perali, A.; Flammia, L.; Milošević, M. V; Fretto, M.; Cassiago, C.; De Leo, N. Dimensional Crossover and Incipient Quantum Size Effects in Superconducting Niobium Nanofilms. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 4710. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22983-6>.
- (83) Dobierzewska-Mozrzymas, E.; Biegański, P. Electrical Properties of Aluminium Island

- Films near the Percolation Threshold. *Surf. Sci.* **1988**, *200* (2), 417–423. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90546-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90546-8).
- (84) Hossain, N.; Günes, O.; Zhang, C.; Koughia, C.; Li, Y.; Wen, S.-J.; Wong, R.; Kasap, S.; Yang, Q. Structural and Physical Properties of NbO₂ and Nb₂O₅ Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30* (10), 9822–9835. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01319-8>.
- (85) Lai, C.-H.; Lu, M.-Y.; Chen, L.-J. Metal Sulfide Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications in Energy Conversion and Storage. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (1), 19–30. <https://doi.org/10.1039/C1JM13879K>.
- (86) Sharma, I.; Pawar, P. S.; Yadav, R. K.; Kim, Y. T.; Bisht, N.; Patil, P. R.; Heo, J. Point-Junction and Alkali-Assisted Surface Selenium Diffusion: Unveiling a Two-Step Method for Enhancing the Efficiency of VTD-SnS Thin-Film Solar Cells. *Chem. Eng. J.* **2024**, *491*, 152086. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152086>.
- (87) Wang, H.; Huang, X.; Lin, J.; Cui, J.; Chen, Y.; Zhu, C.; Liu, F.; Zeng, Q.; Zhou, J.; Yu, P.; Wang, X.; He, H.; Tsang, S. H.; Gao, W.; Suenaga, K.; Ma, F.; Yang, C.; Lu, L.; Yu, T.; Teo, E. H. T.; Liu, G.; Liu, Z. High-Quality Monolayer Superconductor NbSe₂ Grown by Chemical Vapour Deposition. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00427-5>.
- (88) Munkhbat, B.; Wróbel, P.; Antosiewicz, T. J.; Shegai, T. O. Optical Constants of Several Multilayer Transition Metal Dichalcogenides Measured by Spectroscopic Ellipsometry in the 300–1700 Nm Range: High Index, Anisotropy, and Hyperbolicity. *ACS Photonics* **2022**, *9* (7), 2398–2407. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.2c00433>.
- (89) Islam, K.; Sultana, R.; Satpati, B.; Chakraborty, S. Studies on Structural and Dielectric Properties of NbO₂-Nb₂O₅ Thin-Film-Based Devices. *Vacuum* **2022**, *195*, 110675. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110675>.
- (90) Shibuya, K.; Sawa, A. Epitaxial Growth and Polarized Raman Scattering of Niobium Dioxide Films. *AIP Adv.* **2022**, *12* (5), 55103. <https://doi.org/10.1063/5.0087610>.
- (91) Salim, E. T.; Saimon, J. A.; Abood, M. K.; Fakhri, M. A. Electrical Conductivity

Inversion for Nb₂O₅ Nanostructure Thin Films at Different Temperatures. *Mater. Res. Express* **2019**, *6* (12), 126459. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab771c>.

- (92) Dollase, W. A. Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19* (4), 267–272. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>.
- (93) Zolotoyabko, E. Determination of the Degree of Preferred Orientation within the March–Dollase Approach. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (3), 513–518. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889809013727>.