

## Calidad de Cu<sub>3</sub>N según la temperatura de depósito Quality of Cu<sub>3</sub>N based on deposition temperature

W. Frías-Gómez <sup>a</sup>, E. Camacho-Espinosa <sup>b, \*</sup>, R. Mis-Fernández <sup>b</sup>, M. Loeza-Poot <sup>b</sup>, P. Bartolo-Pérez <sup>b</sup>  
E. Flores <sup>b</sup>

<sup>a</sup> División industrial, Universidad Tecnológica Metropolitana, 97279, Mérida, Yucatán, México.

<sup>b</sup> Departamento de física aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Mérida, 97310, Mérida, Yucatán, México.

### Resumen

El nitruro de cobre (Cu<sub>3</sub>N) es un material prometedor para aplicaciones en microelectrónica y energías renovables, cuya calidad depende en gran medida de las condiciones de depósito, siendo la temperatura un parámetro crítico. En este estudio, se empleó la técnica de erosión catódica reactiva para depositar películas delgadas de Cu<sub>3</sub>N a temperaturas que oscilan entre ambiente y 300 °C. Se evaluaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas mediante XRD, espectrofotometría VIS-NIR y mediciones de efecto Hall. Para determinar la calidad de las películas, se utilizaron tres indicadores clave: la densidad de dislocaciones, la energía de Urbach y la movilidad de portadores, siendo el objetivo principal de este trabajo encontrar los mejores valores para estos indicadores sin comprometer la integridad química del material, puesto que las caracterizaciones muestran que, a temperaturas elevadas, los cambios estructurales y eléctricos indican una descomposición parcial del Cu<sub>3</sub>N en cobre metálico.

**Palabras Clave:** Cu<sub>3</sub>N, película delgada, erosión catódica, temperatura

### Abstract

Copper nitride (Cu<sub>3</sub>N) is a promising material for applications in microelectronics and renewable energy, whose quality depends on deposition conditions, with temperature being a key parameter. In this study, reactive sputtering was used to deposit thin films of Cu<sub>3</sub>N at temperatures ranging from room temperature to 300 °C. The structural, optical, and electrical properties of the films were analyzed using XRD, VIS-NIR spectrophotometry, and Hall effect measurements to adjust the deposition temperature to improve carrier mobility and reduce dislocation density and Urbach energy. At higher temperatures, a decrease in resistivity and an increase in carrier mobility were observed, but at 300 °C, partial decomposition of Cu<sub>3</sub>N into metallic copper was evident, negatively impacting optical transmittance and the integrity of the material. These results suggest that adjusting the temperature to intermediate values is necessary to achieve the best optoelectronic properties without compromising the chemical stability of Cu<sub>3</sub>N, which is essential for its integration into advanced devices.

**Keywords:** Cu<sub>3</sub>N, thin film, sputtering, temperature.

## 1. Introducción

En los últimos años, la investigación en materiales semiconductores ha cobrado gran relevancia debido a su amplio uso en aplicaciones ópticas y electrónicas. Entre estos materiales, el nitruro de cobre (Cu<sub>3</sub>N) ha despertado un interés considerable por su bajo costo, nula toxicidad, propiedades eléctricas ajustables y su banda prohibida, que varía entre 0.9 y 1.7 eV (Xiao *et al.*, 2011), (Borsa *et al.*, 2004), (Nosaka *et al.*, 1999). Estas características lo posicionan como un

candidato prometedor para dispositivos como celdas solares y sensores (Jiang *et al.*, 2018). Diversas técnicas han sido empleadas para sintetizar Cu<sub>3</sub>N, entre las más comunes se encuentran: evaporación térmica (Ali *et al.*, 2021), ablación láser pulsado (Soto *et al.*, 2003), depósito por capas atómicas (Park *et al.*, 2014) y erosión catódica (Meymian *et al.*, 2020). De estas, la erosión catódica destaca por su alta reproducibilidad, uniformidad en el espesor y eficiente uso de material, lo que la convierte en una opción ideal para la producción de películas delgadas de Cu<sub>3</sub>N.

\*Autor para la correspondencia: eduardo.camacho@cinvestav.mx

**Correo electrónico:** benjaminfríasw77@gmail.com (Wilbert Benjamín Frías-Gómez), eduardo.camacho@cinvestav.mx (Eduardo Camacho-Espinosa), rimis@cinvestav.mx (Ricardo Javier Mis-Fernández), mariely.loeza@cinvestav.mx (Mariely Isabel Loeza-Poot), pascual.bartolo@cinvestav.mx (José Pascual Bartolo-Pérez), eduardo.flores@cinvestav.mx (Eduardo Ernesto Flores-Cuevas)

**Historial del manuscrito:** recibido el 09/09/2024, última versión-revisada recibida el 03/11/2024, aceptado el 04/11/2024, publicado el 12/12/2024. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v12iEspecial5.13704>



En este trabajo, se depositaron películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de erosión catódica reactiva a diferentes temperaturas, desde ambiente hasta 300 °C (T.A., 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C) y se estudió la evolución de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas en función de la temperatura de depósito. Es bien sabido que la temperatura tiene un impacto significativo en las propiedades de las películas. Por ejemplo, (Majumder *et al.*, 2024) reportaron un cambio en la orientación preferencial a temperaturas superiores a 200 °C en películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  depositadas mediante esta técnica. De manera similar, (Cho., 2012) observó un cambio en la morfología, pasando de granos tipo varilla a bajas temperaturas, a granos con superficies planas a mayores temperaturas. Por otro lado, (Sakalley *et al.*, 2023) reportaron un incremento en la rugosidad RMS al aumentar la temperatura de depósito.

A pesar de que estos estudios han descrito los cambios en las propiedades de las películas conforme aumenta la temperatura, ninguno, según el conocimiento del estado del arte de los autores, ha abordado el análisis de la calidad de las películas en función de la temperatura de depósito, un aspecto crucial para aplicaciones prácticas. Si bien las propiedades estructurales y optoelectrónicas tienden a mejorar con temperaturas más elevadas, la descomposición química del  $\text{Cu}_3\text{N}$  alrededor de los 300 °C limita los beneficios alcanzables. Por lo tanto, es fundamental identificar un rango de temperatura óptimo que permita mejorar la calidad sin comprometer la estabilidad del material.

Este estudio busca encontrar un equilibrio en la temperatura de depósito utilizando tres indicadores clave: la densidad de dislocaciones, la energía de Urbach y la movilidad de portadores. Estos indicadores permiten evaluar cuantitativamente la calidad de las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$ , ofreciendo una perspectiva innovadora que no ha sido explorada en estudios previos, los cuales se han centrado mayormente en describir los cambios observados sin aplicar métricas específicas de calidad. De esta manera, el presente trabajo contribuye a llenar ese vacío, proporcionando un enfoque más detallado y cuantitativo sobre la optimización de las propiedades del  $\text{Cu}_3\text{N}$  en función de la temperatura de depósito.

## 2. Metodología experimental

Las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  se depositaron sobre sustratos de vidrio Corning®. Antes del proceso de depósito, los sustratos se limpiaron mediante un protocolo que incluyó un lavado inicial con agua y jabón, seguido de baños ultrasónicos en agua, acetona y metanol, cada uno con una duración de 10 minutos. Finalmente, los sustratos se secaron utilizando aire comprimido.

El depósito de las películas se llevó a cabo utilizando la técnica de erosión catódica reactiva. Previo al depósito, se realizó una limpieza del blanco de cobre mediante un pre-depósito, en el cual el sustrato se cubrió con un obturador mecánico durante 20 minutos, de esta forma se eliminaron impurezas del blanco para garantizar que sea exclusivamente de átomos de cobre y nitrógeno. Luego, se inició el depósito

descubriendo el sustrato al mover el obturador. Las películas se depositaron en una atmósfera de nitrógeno bajo las siguientes condiciones: potencia de 100 W, presión de  $2.5 \times 10^{-2}$  Torr y tiempo de depósito de 30 minutos. La temperatura del sustrato se varió en cada experimento, comenzando a temperatura ambiente y aumentando en incrementos de 50 °C hasta alcanzar los 300 °C. Tras finalizar el depósito, las muestras se enfriaron dentro de la cámara a una presión de  $1 \times 10^{-5}$  Torr. El espesor final de las películas obtenidas fue de aproximadamente 500 nm.

El espesor de las películas se midió con un perfilómetro de contacto KLA Tencor modelo D-120 haciendo barridos de 2 y 5 mm en diferentes zonas de las muestras. La estructura cristalina se caracterizó mediante difracción de rayos X en haz rasante (GI-XRD) utilizando un difractor Siemens D-5000, con un ángulo de incidencia de 3° a una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), operando a 34 kV y 25 mA. El análisis cubrió un rango de barrido  $2\theta$  de 20° a 70°, con una velocidad de escaneo de 0.02° cada 3 segundos. La transmitancia óptica de las películas se midió con un espectrofotómetro de doble haz Cary 5000 UV-VIS-NIR en el rango de longitudes de onda de 500 a 3000 nm, para estimar el valor de la energía de banda prohibida (Eg). La reflectancia se midió usando un analizador de películas delgadas Filmetrics F20, en el rango de 380 a 1050 nm. Las propiedades eléctricas, se analizaron con un sistema Ecopia-HMS-5000 bajo un campo magnético de 0.5 T a temperatura ambiente en un rango de resistividad de  $10^{-3}$  a  $10^2$  Ohm-cm.

## 3. Resultados

### 3.1. Análisis estructural

La Figura 1 muestra los difractogramas de rayos X de las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  depositadas a diferentes temperaturas. El recuadro en la misma figura resalta los difractogramas de las películas depositadas a 200 °C, 250 °C y 300 °C, para facilitar la visualización de sus picos, ya que los picos de mayor intensidad en las muestras depositadas a T.A., 100 °C y 150 °C generan un efecto de apantallamiento que impide apreciar los picos de menor intensidad en la misma escala. Las muestras depositadas a temperatura ambiente, 100, 150, 200 y 250 °C exhiben los picos característicos de  $\text{Cu}_3\text{N}$ , los cuales fueron identificados utilizando el patrón de difracción PDF 00-047-1088 y se señalan en la Figura 1 con círculos negros. En todas estas muestras, el plano preferencial corresponde al (100), cuya intensidad aumenta en las películas depositadas a 100 °C y 150 °C, lo cual se puede explicar mediante el proceso de crecimiento de películas delgadas en el cual los átomos que llegan a la superficie del sustrato pueden ser adsorbidos o desorbidos, y este equilibrio entre adsorción y desorción está influenciado por la temperatura. A medida que la temperatura aumenta, la difusión superficial de los átomos adsorbidos también incrementa, lo que facilita que los átomos encuentren sitios de menor energía donde puedan establecerse y formar enlaces químicos. Este fenómeno que se conoce como coeficiente de adherencia determina cuántos átomos se adsorben en la superficie y finalmente forman parte de la película.

A 200 y 250 °C, la intensidad del plano preferencial (100) disminuye. Esto podría deberse a la baja energía de enlace del  $\text{Cu}_3\text{N}$ , lo que provoca que, a estas temperaturas, algunos átomos de nitrógeno con mayor energía se inserten en los límites de los granos en una fase amorfa, reduciendo así la intensidad del pico (100) (Wang *et al.*, 2006).

A 300 °C, aunque se observan picos correspondientes al  $\text{Cu}_3\text{N}$ , su intensidad es baja, y además aparecen picos correspondientes a cobre metálico (Cu), identificados con el patrón de difracción PDF 01-085-1326 y se señalaron con rombos en la figura 1 y su recuadro. Esto indica que a 300 °C ocurre una descomposición del  $\text{Cu}_3\text{N}$ , según la siguiente reacción (Wang *et al.*, 2006):



Este fenómeno fue observado anteriormente por otros autores (Yue *et al.*, 2005), (Asano *et al.*, 1985), (Timoshenko *et al.*, 2017) aunque la temperatura exacta de descomposición se desconoce. En la parte superior izquierda de la Figura 1 se ilustra la estructura cristalina del  $\text{Cu}_3\text{N}$ , que presenta un sistema cúbico tipo anti- $\text{ReO}_3$ , perteneciente al grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Esta estructura se caracteriza porque los iones de nitrógeno ocupan las esquinas de la celda unitaria primitiva, mientras que los iones de cobre se sitúan en el centro de los bordes cúbicos (ver Figura 1). Este tipo de estructura cristalina, abierta y de baja densidad, es ideal para la inserción de átomos metálicos en los sitios intersticiales, específicamente en la posición del centro del cuerpo ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). La inserción de elementos metálicos adicionales altera las interacciones químicas entre los átomos de cobre y nitrógeno, lo que afecta de manera importante la estructura electrónica del material (Maruyama *et al.*, 1995), (Fan *et al.*, 2007), (Pierson *et al.*, 2008). En particular, estudios experimentales y computacionales han demostrado que el  $\text{Cu}_3\text{N}$  adquiere propiedades metálicas como resultado del dopaje (Moreno-Armenta *et al.*, 2007), (Li *et al.*, 2009), (Zhao *et al.*, 2016).

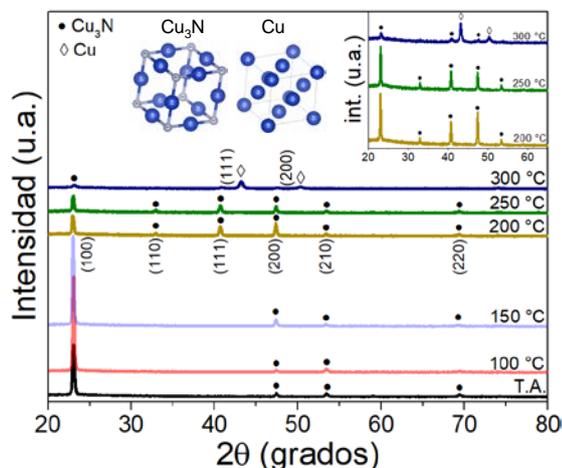


Figura 1: Difractogramas de las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  depositadas a diferentes temperaturas por la técnica de erosión catódica.

En la misma esquina superior izquierda de la Figura 1, junto a la estructura del  $\text{Cu}_3\text{N}$ , se muestra la celda unitaria del cobre (Cu), que presenta una estructura cúbica centrada en las caras

(face-centered cubic, FCC). En esta disposición, los átomos de cobre se ubican en las esquinas y en el centro de cada cara del cubo. Este cambio estructural sugiere que, a medida que el nitrógeno se pierde debido a la temperatura, los átomos de cobre se desplazan para ocupar las posiciones de los átomos de nitrógeno en las esquinas, estableciendo enlaces más fuertes. Finalmente, los átomos de cobre restantes se reubican en el centro de las caras de la celda unitaria.

Usando la información de los difractogramas se determinó el tamaño del cristalito usando el pico correspondiente al plano (100) utilizando la ecuación de Scherrer (Patterson, 1939):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta} \cos \theta \quad (2)$$

Donde  $k$  es el factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X del Cu (1.5408 Å),  $\beta$  es el ancho máximo a la altura media del pico,  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Adicionalmente, usando el tamaño de cristalito se calculó la densidad de dislocación, un parámetro importante que indica la cantidad de defectos en la película. A menor densidad de dislocación, menor es el número de defectos presentes, lo que implica que las propiedades de la película se aproximan más a las condiciones ideales, siendo este parámetro adecuado para medir la calidad de las películas delgadas. La densidad de dislocación se calcula mediante la fórmula:

$$\delta = 1/D^2 \quad (3)$$

En la Figura 2 se muestra la gráfica del tamaño de cristalito y densidad de dislocación en función de la temperatura. Para temperaturas entre ambiente y 150 °C, se obtuvieron tamaños alrededor de 35 nm, valores que coinciden con los reportados previamente para películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  depositadas por erosión catódica (Ghosh *et al.*, 2001), (Hadian *et al.*, 2012). A medida que la temperatura aumenta por encima de los 200 °C, se observa un rápido incremento en el tamaño de los cristalitos, probablemente debido a la coalescencia de dos o más cristales, inducida por la energía adicional lo que genera que los átomos en los bordes de grano migren y encuentran posiciones de menor energía permitiendo que los cristalitos se unan (Alaneme *et al.*, 2019), (Huang *et al.*, 2016).

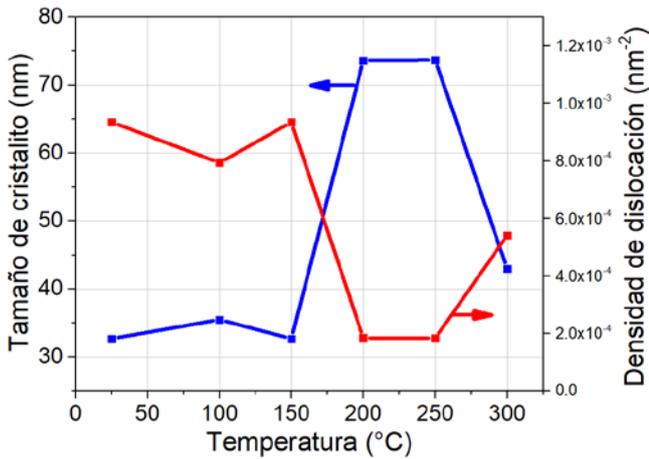


Figura 2: Cambio en el tamaño de cristalito en función de la temperatura de depósito para las películas de Cu<sub>3</sub>N.

A 300 °C, el tamaño de cristalito disminuyó a 45 nm, lo que podría atribuirse a la pérdida de cristalinidad causada por la descomposición del Cu<sub>3</sub>N. Es interesante notar que la disminución del tamaño de cristalito durante la fase de descomposición, de Cu<sub>3</sub>N a cobre metálico (Cu), concuerda con la diferencia en los parámetros de red, siendo el de Cu<sub>3</sub>N (3.815 Å) mayor que el del Cu (3.597 Å) (Davey, 1925).

Además, la Figura 2 revela que el valor más bajo de densidad de dislocación se obtiene a 150 °C, este indicador sugiere que esta temperatura podría ser la más adecuada para el depósito.

### 3.2. Análisis óptico

La Figura 3 presenta los espectros de transmitancia de las películas depositadas a diferentes temperaturas. Las curvas de las muestras depositadas a temperatura ambiente, 100 °C, 150 °C y 200 °C exhibieron patrones de interferencia, los cuales se forman por la interacción de la luz con los distintos medios. Estos patrones dependen principalmente de la frecuencia de la radiación, las propiedades del material y el espesor de las películas. Estos patrones dependen principalmente de la frecuencia de la radiación, las propiedades del material y el espesor de las películas, siendo las franjas de interferencia más cercanas a medida que aumenta el espesor de estas (Bhattacharyya *et al.*, 2009), (Gabriel *et al.*, 1971). La transmitancia promedio se calculó utilizando el teorema del valor medio para integrales definidas, expresado matemáticamente como:

$$f_{prom} = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx \quad (4)$$

Donde *b* y *a* son los límites de integración, establecidos en 2800 nm y 650 nm, respectivamente. Los valores de transmitancia promedio se resumen en la tabla de la Figura 3. En general, se observaron valores bajos de transmitancia promedio (<60%), lo que indica que este material es un buen absorbedor en un espectro amplio. Para las películas depositadas a temperatura ambiente, 100, 150 y 200 °C, los valores promedio variaron entre 40% y 54%. Estas variaciones probablemente están asociadas a ligeras diferencias en el espesor de las películas, debido a los cambios en la razón de depósito conforme variaba la temperatura, la fuente de luz, la

reproducibilidad de la medición o una contribución de las tres. En particular, para las películas depositadas a 100, 150 y 200 °C, se observó una tendencia al aumento de la transmitancia.

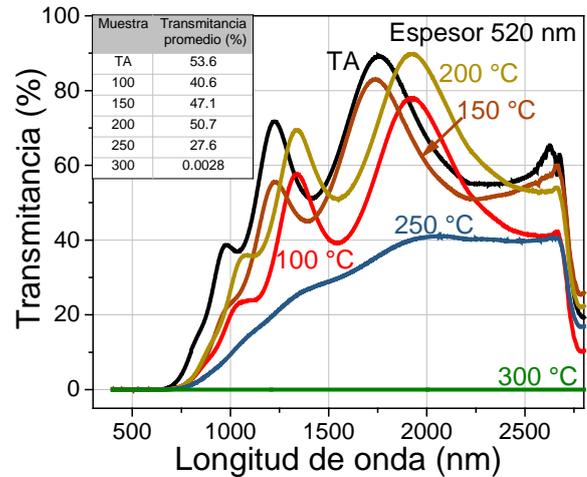


Figura 3: Transmitancia de las películas de Cu<sub>3</sub>N depositadas a diferentes temperaturas por la técnica de erosión catódica.

Por otro lado, se observó una marcada disminución en la transmitancia promedio de la muestra depositada a 250 °C, lo que sugiere el inicio de la descomposición del Cu<sub>3</sub>N. En el caso de la muestra depositada a 300 °C, la transmitancia se redujo drásticamente, indicando una descomposición casi completa del material, ya que a estos espesores los metales no permiten el paso de la luz. Este comportamiento es coherente con los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X.

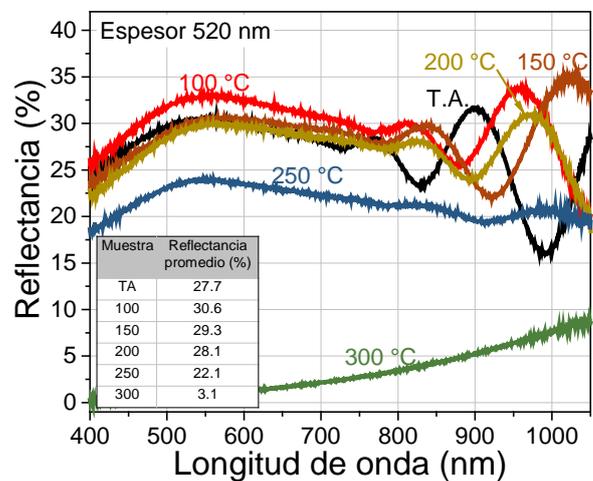


Figura 4: Reflectancia de las películas de Cu<sub>3</sub>N depositadas a diferentes temperaturas por la técnica de erosión catódica.

La Figura 4 muestra los espectros de reflectancia de las películas depositadas a diferentes temperaturas. Los valores promedio de reflectancia indicados en la tabla de la Figura 4, se calcularon utilizando la ecuación 2, dentro del intervalo de 400 nm a 1050 nm. En los espectros de reflectancia, se observa una curva suave hasta aproximadamente 800 nm, tras lo cual, se presentan crestas y valles más marcados. Esto coincide con la región donde se detecta una fuerte disminución en el índice de refracción, lo que sugiere una interacción más intensa con la radiación electromagnética (Márquez *et al.*, 2023).

Exceptuando la película depositada a 300 °C, las reflectancias promedio variaron entre 22% y 31%, valores relativamente altos que son característicos de las películas depositadas mediante erosión catódica, debido a que esta técnica tiende a producir superficies con baja rugosidad, favoreciendo la reflexión. En el caso de la película depositada a 300 °C, la reflectancia disminuyó drásticamente, lo cual puede deberse a que el cobre tiende a formar granos con facetas bien definidas a esta temperatura, lo que incrementa la rugosidad de la superficie.

Utilizando la información de las curvas de transmitancia, se calculó la banda de energía prohibida mediante la relación de Tauc (Tauc, 1968), que se expresa matemáticamente como:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia,  $E_g$  es la banda de energía prohibida y  $n$  es el exponente que determina el tipo de transición electrónica y puede tomar los valores  $\frac{1}{2}$  y 2 dependiendo si la transición energética es directa o indirecta, respectivamente. En este caso, se utilizó el valor de 2, ya que el  $\text{Cu}_3\text{N}$  presenta una transición indirecta.

Además, se calculó la energía de Urbach (Keil, 1966), utilizando la siguiente expresión matemática:

$$a = a_0 \exp(E/E_u) \quad (6)$$

Donde  $a$  es el coeficiente de absorción,  $a_0$  es una constante,  $E$  es la energía del fotón y  $E_u$  es la energía de Urbach.

La Figura 5 muestra la variación de la banda prohibida y la energía de Urbach en función de la temperatura de depósito. Debido a la naturaleza de la muestra depositada a 300 °C, no fue posible determinar estos parámetros para ella. Los valores de la banda prohibida se encontraron en el rango de 0.84 a 1.19 eV, coincidiendo con los reportados por otros autores (Xiao *et al.*, 2007), (Kim *et al.*, 2001), (Sokup *et al.*, 1999). En general, se observa una tendencia descendente en los valores de  $E_g$  a medida que aumenta la temperatura, lo cual es consistente con lo esperado, dado que los metales no presentan banda prohibida ( $E_g$ ), y como se observó en técnicas previas, el  $\text{Cu}_3\text{N}$  se degrada a Cu entre 250 y 300 °C. Los bajos valores de transmitancia promedio, junto con los valores reducidos de la banda prohibida, reafirman las propiedades absorbentes del  $\text{Cu}_3\text{N}$  y los cambios que experimenta con el aumento de la temperatura.

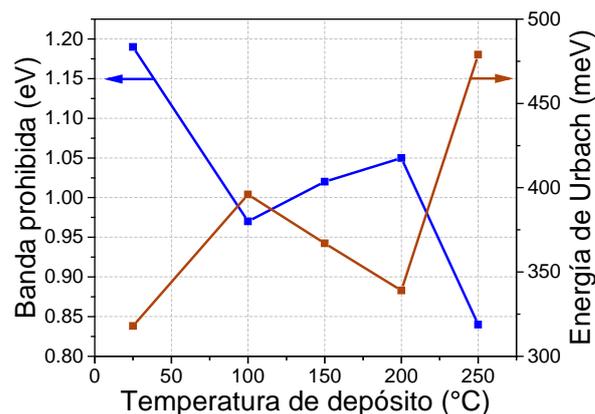


Figura 5: Cambio de la banda de energía prohibida y de la energía de Urbach en las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  en función de la temperatura de depósito.

Los valores de la energía de Urbach variaron entre 318 y 479 meV, ligeramente superiores a los reportados por Rodríguez-Tapiador (Rodríguez-Tapiador *et al.*, 2023a, b). Se observó una tendencia ascendente con la temperatura en estos valores, lo cual es consistente con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, ya que la energía de Urbach está asociada a irregularidades estructurales (tendencia a disminuir la cristalinidad). Dichas irregularidades suelen generar estados localizados de energía, manifestándose como la cola de Urbach, que corresponde a estados energéticos situados por debajo del límite de la banda de energía prohibida. Por lo tanto, una menor energía de Urbach indica una menor cantidad de estados cercanos a las bandas del material, lo que sugiere una mejor calidad estructural, siendo este parámetro clave para evaluar la calidad de las películas. Aunque el valor mínimo de la energía de Urbach se observa a temperatura ambiente, está significativamente alejado del valor asociado con el mínimo de la densidad de dislocaciones, que ocurre a 150 °C. Por ello, se consideró más adecuado tomar el segundo mínimo, registrado a 200 °C, como el indicador más relevante para determinar la temperatura óptima de depósito.

### 3.3. Análisis eléctrico

La Figura 6 muestra la variación de la resistividad de las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  en función de la temperatura de depósito. Los resultados revelaron cambios significativos de la resistividad con la temperatura. A medida que aumentó la temperatura de depósito, la resistividad disminuyó. Este comportamiento es coherente con la formación de una estructura más parecida al cobre metálico a temperaturas elevadas. Aunque el valor de resistividad obtenido en la muestra depositada a 300 °C ( $2.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) no coincidió con el del cobre metálico ( $1.68 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) (Matula, 1979), se acerca más a este valor que las muestras depositadas a temperaturas más bajas, lo que reafirma las observaciones previas. La Figura 7 ilustra este fenómeno, mostrando el cambio en la coloración de las muestras, que pasan de un tono más oscuro a un color más cobrizo conforme aumenta la temperatura de depósito.

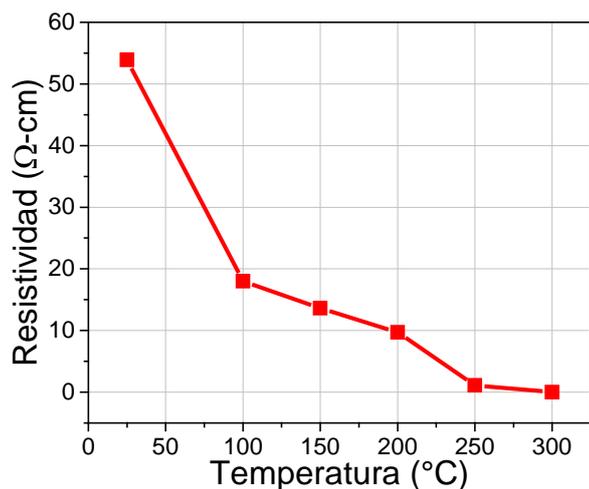


Figura 6: Cambio de la resistividad en función de la temperatura de depósito para las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

La Tabla 1 muestra los parámetros obtenidos mediante el efecto Hall en películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  depositadas a diferentes temperaturas. Esta técnica permite determinar si el material es un semiconductor tipo n (con electrones como portadores mayoritarios) o tipo p (con huecos como portadores mayoritarios). En nuestro caso, las mediciones indicaron que las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  presentaron huecos como portadores mayoritarios, lo que clasifica al material como un semiconductor tipo p. Esto podría estar relacionado con el aumento en la valencia del cobre, de  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que genera vacancias de  $\text{Cu}^+$ , un defecto que favorece la conductividad tipo p.

La película depositada a 100 °C, sin embargo, exhibió conductividad tipo n. Este cambio podría deberse a la formación de vacancias de nitrógeno ( $\text{V}_\text{N}$ ), que promueven la conductividad tipo n (Matsuzaki *et al.*, 2018). A 100 °C, la energía es suficiente para iniciar la movilidad atómica, pero limitada en comparación con temperaturas más altas, lo que restringe la difusión de ciertos defectos fuera de la estructura. Esto podría explicar por qué a temperatura ambiente y por encima de 100 °C no se observaron estos defectos, manteniendo la conductividad tipo p en esas condiciones.

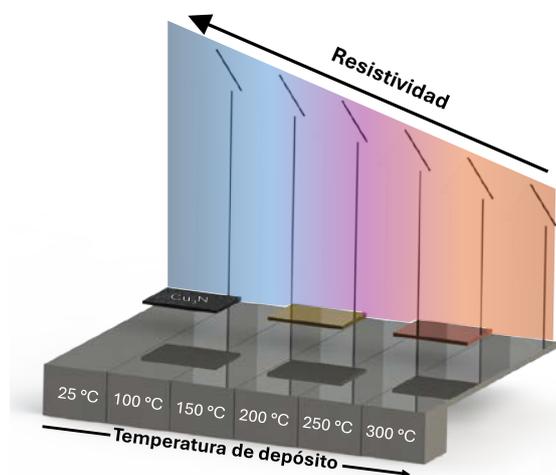


Figura 7: Representación de los cambios en la resistividad con respecto a la temperatura de depósito de las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

Se observaron cambios significativos en la movilidad con la variación de la temperatura. La movilidad de los portadores está directamente relacionada con la cristalinidad del material, ya que un material con menos fronteras de grano y defectos proporciona caminos eléctricos más eficientes, incrementando así la movilidad de los portadores. Por lo tanto, la movilidad es un parámetro clave para evaluar la calidad de las películas. A 300 °C se registró una movilidad notablemente alta, lo que podría sugerir una mejora en la cristalinidad del material. No obstante, al considerar esta alta movilidad junto con los resultados de otras caracterizaciones, es más apropiado atribuirla al fenómeno de percolación. Este modelo postula que coexisten dos procesos de conducción: uno metálico, a través de caminos formados por Cu, y otro basado en la conducción a través de semiconductores (Li *et al.*, 2013). Como se observa en la tabla 1, el mejor valor de movilidad, es decir, el más bajo, se obtiene a una temperatura de 200 °C, lo que lo convierte en el tercer indicador clave para determinar la temperatura óptima de depósito.

Tabla 1: Parámetros eléctricos de las películas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  obtenidos con la técnica de efecto Hall.

Temp. (°C)	Densidad de portadores ( $\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	tipo
25	1.4	147	p
100	-4.5	29	n
150	13	11	p
200	9.7	3	p
250	52	11	p
300	19	322	p

Como se observa en la tabla 1, el mejor valor de movilidad, es decir, el más bajo, se obtiene a una temperatura de 200 °C, este indicador sugiere que esta temperatura podría ser la más adecuada para el depósito.

#### 4. Conclusiones

En este estudio, se lograron depositar y medir películas delgadas de nitruro de cobre ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ) sobre sustratos de vidrio en atmósfera de nitrógeno. El análisis por difracción de rayos X (XRD) mostró que las películas depositadas desde temperatura ambiente hasta 250 °C mantuvieron una estructura cristalina cúbica tipo anti- $\text{ReO}_3$ , con orientación preferencial en el plano (100). Sin embargo, a 300 °C, se observó una mezcla de fases entre Cu y  $\text{Cu}_3\text{N}$ , evidenciada por la aparición de picos correspondientes al cobre metálico en el difractograma. Las mediciones ópticas revelaron una ligera tendencia a la disminución tanto en la transmitancia como en la reflectancia con el aumento de la temperatura. Además, las mediciones eléctricas indicaron un cambio significativo en las propiedades, con una disminución de la resistividad y un incremento en la densidad de portadores a 300 °C, en línea con las observaciones de XRD y los análisis ópticos.

Al evaluar los tres indicadores clave para determinar la temperatura adecuada de depósito (densidad de dislocaciones, energía de Urbach y movilidad de portadores), se concluyó que la mejor combinación de propiedades se obtuvo entre 150 °C y 200 °C, siendo 200 °C la más favorable. A esta temperatura, dos de los tres indicadores sugirieron una menor cantidad de

defectos, logrando así un equilibrio entre las propiedades estructurales, optoelectrónicas y la estabilidad del material.

### Agradecimientos

E. Camacho-Espinosa agradece la beca postdoctoral otorgada por CONAHCYT. Las mediciones se realizaron en el LANNBIO CINVESTAV-Mérida, con el apoyo de la subvención FOMIX-Yucatán No.2008-108160.

### Referencias

- Alaneme, K. K., Okotete, E. A., (2019). Recrystallization mechanisms and microstructure development in emerging metallic materials: A review. *Journal of science: Advanced materials and devices*, 4(1), 19-33. DOI: 10.1016/j.jsamd.2018.12.007
- Ali, T. H., Tanveer, Z., Javed, M. R., Mahmood, K., Amin, N., Ikram, S., Ali, A., Rehan, M., Gilani, H. S., Arif Sajjad, M., Yusuf, M., (2021). A new approach for the growth of copper nitrides thin films by thermal evaporation using nitrogen as source gas. *Optik* 245, 167666. DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.167666
- Asano, M., Umeda, K., Tasaki, A., (1985). Cu<sub>3</sub>N Thin Film for a New Light Recording Media. *Japanese Journal of Applied Physics* 29. DOI: 10.1143/JJAP.29.1985
- Bhattacharyya, S. R., Gayen, R. N., Paul, R., Pal, A. K. (2009). Determination of optical constants of thin films from transmittance trace. *Thin Solid Films*, 517(18), 5530-5536. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.168
- Borsa, D. M., Boerma, D. O., (2004). Growth, structural and optical properties of Cu<sub>3</sub>N films. *Surface Science* 548(1-3), 95 – 105. DOI: 10.1016/j.susc.2003.10.053
- Cho, S., (2012). Effect of substrate temperature on the properties of copper nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Current Applied Physics*, 12, S44-S47. DOI: 10.1016/j.cap.2012.05.033
- Davey, W. P. (1925). Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals. *Physical Review*, 25(6), 753. DOI: 10.1103/PhysRev.25.753
- Fan, X. Y., Wu, Z. G., Zhang, G. A., Li, C., Geng, B. S., Li, H. J., Yan, P. X., (2007). Ti-doped copper nitride films deposited by cylindrical magnetron sputtering. *Journal of alloys and compounds*, 440(1-2), 254-258. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.09.006
- Gabriel, C. J., Nedoluha, A. (1971). Transmittance and reflectance of systems of thin and thick layers. *Optica Acta: International Journal of Optics*, 18(6), 415-423. DOI: 10.1080/713818456
- Ghosh, S., Singh, F., Choudhary, D., Avasthi, D. K., Ganesan, V., Shah, P., Gupta, A., (2001). Effect of substrate temperature on the physical properties of copper nitride films by rf reactive sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 142, 1034-1039. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01091-X
- Hadian, F., Rahmati, A., Movla, H., Khaksar, M., (2012). Reactive DC magnetron sputter deposited copper nitride nano-crystalline thin films: Growth and characterization. *Vacuum*, 86(8), 1067-1072. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.09.001
- Huang, K. E., Logé, R. E., (2016). A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials. *Materials & Design*, 111, 548-574. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.09.012
- Jiang, A., Qi, M., Xiao, J., (2018). Preparation, structure, properties, and application of copper nitride (Cu<sub>3</sub>N) thin films: A review. *Journal of Materials Science & Technology* 34, 1467-1473. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.02.025
- Keil, T. H. (1966). Theory of the Urbach rule. *Physical Review*, 144(2), 582. DOI: 10.1103/PhysRev.144.582
- Kim, K. J., Kim, J. H., Kang, J. H., (2001). Structural and optical characterization of Cu<sub>3</sub>N films prepared by reactive RF magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 222(4), 767-772. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00968-4
- Li, X. A., Bai, Q., Yang, J., Li, Y., Wang, L., Wang, H., Shanling, R., Shengli, L., Huang, W. (2013). Effect of N<sub>2</sub>-gas flow rates on the structures and properties of copper nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 89, 78-81. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.10.020
- Li, X. A., Yang, J. P., Zuo, A. Y., Yuan, Z. B., Liu, Z. L., Yao, K. L., (2009). Study on La-doped copper nitride films prepared by reactive magnetron sputtering. *Journal of Materials Science & Technology* 25(2), 233e6. <https://www.jmst.org/CN/Y2009/V25/I02/233>
- Majumder, S., Ohishi, M., Saito, K., Guo, Q., Patwary, M. A. M., Tanaka, T., (2024). Effect of substrate temperature and position on properties of Cu<sub>3</sub>N thin films deposited by reactive radio frequency magnetron sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 182, 108702. DOI: 10.1016/j.mssp.2024.108702
- Márquez, E., Blanco, E., García-Gurrea, M., Cintado Puerta, M., Domínguez de la Vega, M., Ballester, M., Manuel, J. M., Rodríguez-Tapiador M. I., Fernández, S. M., (2023). Optical properties of reactive RF magnetron sputtered polycrystalline Cu<sub>3</sub>N thin films determined by UV/visible/NIR spectroscopic ellipsometry: An eco-friendly solar light absorber. *Coatings*, 13(7), 1148. DOI: 10.3390/coatings13071148
- Maruyama, T., Morishita, T., (1995). Copper nitride thin films prepared by radio-frequency reactive sputtering. *Journal of Applied Physics*, 78(6), 4104-4107. DOI: 10.1063/1.359868
- Matula, R. A., (1979). Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(4), 1147-1298. DOI: 10.1063/1.555614
- Matsuzaki, K., Harada, K., Kumagai, Y., Koshiya, S., Kimoto, K., Ueda, S., Sasase, M., Maeda A., Susaki, T., Kitano, M., Oba, F., Hosono, H., (2018). High-Mobility p-Type and n-Type Copper Nitride Semiconductors by Direct Nitriding Synthesis and In Silico Doping Design. *Advanced Materials*, 30(31), 1801968. DOI: 10.1002/adma.201801968
- Meymian, M. R. Z., Heravi, A. D., Mehr, A. K., (2020). Influence of bias voltage on optical and structural characteristics of Cu<sub>3</sub>N films deposited by reactive RF magnetron sputtering in a pure nitrogen atmosphere. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 112, 104995. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.104995
- Moreno-Armenta, M. G., Pérez, W. L., Takeuchi, N., (2007). First-principles calculations of the structural and electronic properties of Cu<sub>3</sub>MN compounds with M= Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, and Cd. *Solid state sciences*, 9(2), 166-172. DOI: 10.1016/j.solidstatedciences.2006.12.002
- Nosaka, T., Yoshitake, M., Okamoto, A., Ogawa, S., Nakayama, Y., (1999). Copper nitride thin films prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 348(1-2), 8 – 13. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01776-3
- Park, Jae-Min, Jin, K., Han, B., Kim, J. M., Jung, J., Kim, J. J., Lee, Won-Jun, (2014). Atomic layer deposition of copper nitride film and its application to copper seed layer for electrodeposition. *Thin Solid Films* 556, 434 – 439. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.034
- Patterson, A. L., (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, 56(10), 978. DOI: 10.1103/PhysRev.56.978
- Pierson, J. F., Horwat, D., (2008). Addition of silver in copper nitride films deposited by reactive magnetron sputtering. *Scripta Materialia*, 58(7), 568-570. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.11.016
- Rodríguez-Tapiador, M. I., Asensi, J. M., Roldán, M., Merino, J., Bertomeu, J., Fernández, S. (2023a). Copper nitride: a versatile semiconductor with great potential for next-generation photovoltaics. *Coatings*, 13(6), 1094. DOI: 10.3390/coatings13061094
- Rodríguez-Tapiador, M. I., Jiménez-Suárez, A., Lama, A., Gordillo, N., Asensi, J. M., Del Rosario, G., Merino, J., Bertomeu, J., Agarwal, A., Fernández, S., (2023b). Effects of Deposition Temperature and Working Pressure on the Thermal and Nanomechanical Performances of Stoichiometric Cu<sub>3</sub>N: An Adaptable Material for Photovoltaic Applications. *Nanomaterials*, 13(22), 2950. DOI: 10.3390/nano13222950
- Sakalley, S., Saravanan, A., Cheng, W. C., Chen, S. C., Sun, H., Liao, M. H., Huang, B. R., (2023). Cu<sub>3</sub>N thin film synthesized by selective in situ substrate heating during high power impulse magnetron sputtering for augmenting UV photodetection. *Sensors and Actuators A: Physical*, 350, 114137. DOI: 10.1016/j.sna.2022.114137
- Soto, G., Díaz, J. A., de la Cruz, W., (2003). Copper nitride films produced by reactive pulsed laser deposition. *Materials Letters* 57(26-27) 4130 – 4133. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00277-5
- Soukup, L., Ši, M., Fendrych, F., Jastrabí, L., Hubička, Z., Chvostová, D., H Šiřchová, H., Valvoda, V., Tarasenko, A., Studnička, V., Wagner, T., Novák, M., (1999). Copper nitride thin films prepared by the RF plasma chemical reactor with low pressure supersonic single and multi-plasma jet system. *Surface and Coatings Technology*, 116, 321-326. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00129-2
- Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials research bulletin*, 3(1), 37-46. DOI: 10.1016/0025-5408(68)90023-8
- Timoshenko, J., Anspoks, A., Kalinko, A., Kuzmin, A., (2017). Thermal disorder and correlation effects in anti-perovskite-type copper nitride. *Acta Materialia*, 129, 61-71. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.02.074
- Wang, J., Chen, J. T., Yuan, X. M., Wu, Z. G., Miao, B. B., Yan, P. X., (2006). Copper nitride (Cu<sub>3</sub>N) thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth* 286, 407-412. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.107

- Xiao, J. R., Xu, H., Li, Y. F., Li, M. J., (2007). Effect of nitrogen pressure on structure and optical band gap of copper nitride thin films. *Acta Physica Sinica* 56, 4169–4174. DOI: 10.7498/aps.56.4169
- Xiao, J., Li, Y., Jiang, A., (2011). Structure, optical property and thermal stability of copper nitride films prepared by reactive radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Materials Science & Technology* 27(5), 403 – 407. DOI: 10.1016/S1005-0302(11)60082-0
- Yue, G. H., Yan, P. X., Liu, J. Z., Wang, M. X., Li, M., Yuan, X. M., (2005). Copper nitride thin film prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics* 98, 103506. DOI: 10.1063/1.2132507
- Zhao, Y., Zhang, Q., Huang, S., Zhang, J., Ren, S., Wang, H., Wang, L., Yang, T., Yang, J., Li, X. A., (2016). Effect of magnetic transition metal (TM= V, Cr, and Mn) dopant on characteristics of copper nitride. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, 2351-2357. DOI: 10.1007/s10948-016-3511-5