

**ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE PELÍCULAS DELGADAS DE
CuAlO₂ CON DOPAJES DE Mn y Fe**

Por

José Alberto Hernández Pérez

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requerimientos para el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

en

FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ

Diciembre, 2009

Aprobada por:

Dr. Héctor Jiménez, Ph.D
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Dr. Rafael Ramos, Ph.D
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Dr. Felix Fernández, Ph.D
Presidente, Comité Graduado

Fecha

Dr. Paul Sundaram, Ph.D
Representante de Estudios Graduados

Fecha

Dr. Héctor Jiménez, Ph.D
Director del Departamento

Fecha

Abstract of dissertation Presented to the Graduate School
of the University of Puerto Rico in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master of Science

**COMPARATIVE STUDY OF THIN FILMS OF CuAlO_2 DOPED
WITH Mn AND Fe**

By

José Alberto Hernández Pérez

December, 2009

Chair: Felix Fernández
Major Department: Physics

The purpose of this work is to evaluate the structure, and optical, electrical and magnetic properties of thin films of CuAlO_2 and CuAlO_2 doped with Mn and Fe grown sapphire substrate with (0001) orientation. For this work $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ with ($x = 0.02$ and 0.05), $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ with ($x = 0.05, 0.1, 0.2$ and 0.3), CuO , Fe_2O_3 and Mn_5O_8 targets were prepared, with which thin films were grown by pulsed laser deposition (PLD) from the sintered targets and multilayer technique. The characterization and comparison of resulting films were made by multiple techniques. Its structure was analyzed by x-ray diffraction (XRD) using CuK_α radiation, while showed that the thin films grow in a epitaxial arrangement with respect to the sapphire (0001) substrate. Values between 0.0391 and 0.0906 S cm^{-1} were measurement for the conductivity of samples of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ with concentrations between 5 and 30 % atomic of Fe, using the van der Pauw technique. Samples doped with Mn were not measured due to their high resistivity. Measurements of transmittance and absorbance a band gap of 3.58 eV was obtained, and samples had a high transmittance, in spite of the high content of Fe in the thin films. The thin films grown with the multilayer technique show good conductivity, but poor surface morphology and poor optical quality. The study of the surface morphology of Fe-doped thin films show an increase in the grain size and roughness with increasing concentration of Fe. Finally, measurements of magnetic properties yielded an overall diamagnetic behavior, overlapping with a small diamagnetic component in the case of 10 % atomic Fe and decreasing with increasing Fe concentration.

Resumen de Disertación Presentado a Escuela Graduada
de la Universidad de Puerto Rico como requisito parcial de los
Requerimientos para el grado de Maestría en Ciencias

**ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE PELÍCULAS DELGADAS DE
CuAlO₂ CON DOPAJES DE Mn y Fe**

Por

José Alberto Hernández Pérez

Diciembre 2009

Consejero: Felix Fernández

Departamento: Física

El propósito de este trabajo se centró en evaluar la estructura y propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de películas delgadas de CuAlO₂ y CuAlO₂ dopado con Mn y Fe depositadas sobre un sustrato de zafiro con orientación (0001). Para ello fueron elaborados blancos de CuAl_{1-x}Mn_xO₂ con ($x = 0.02$ y 0.05), CuAl_{1-x}Fe_xO₂ con ($x = 0.05, 0.1, 0.2$ y 0.3), CuO, Fe₂O₃ y Mn₅O₈, con los que se crecieron películas delgadas utilizando la técnica de deposición por laser pulsado (PLD) a partir de blancos sinterizados y en multicapas. La caracterización y comparación de los materiales obtenidos se llevó a cabo mediante varias técnicas. Su estructura fue analizada por difracción de rayos x (XRD) usando radiación CuK α , encontrándose que las películas crecen con un arreglo epitaxial con respecto al sustrato de zafiro (0001). En las medidas eléctricas se encontraron valores entre 0.0391 y 0.0906 S cm⁻¹ para la conductividad de muestras de CuAl_{1-x}Fe_xO₂ con concentraciones entre 5 y 30% atómico de Fe, usando la técnica de van der Pauw. Las muestras con dopaje de Mn no fueron medidas debido a su alta resistividad. Con medidas de transmitancia y absorbancia se obtuvo una banda prohibida de 3.58 eV y una transmitancia alta considerando el alto contenido de Fe en la película. Las películas crecidas con la técnica de multicapas muestran buena conductividad, pero pobre morfología superficial y calidad óptica. El estudio de la morfología de la superficie en películas dopadas con Fe mostró un aumento en el tamaño de grano y la rugosidad con el aumento en la concentración de Fe. Finalmente se llevaron a cabo medidas de propiedades magnéticas, de las cuales se obtuvo un comportamiento en general diamagnético, superpuesto por un pequeño componente diamagnético para el caso de 10% atómico de Fe, y disminuyendo con el aumento en la concentración de Fe.

Copyright © 2009

por

José Alberto Hernández Pérez

TABLA DE CONTENIDO

	<u>página</u>
ABSTRACT ENGLISH	ii
RESUMEN EN ESPAÑOL	iii
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	x
1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	2
2.1 Tipo de Estructura	2
2.2 Métodos de Preparación	4
2.3 Propiedades Eléctricas	5
2.4 Propiedades Ópticas	5
2.5 Propiedades Magnéticas	6
3 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN Y CRECIMIENTO	7
3.1 Reacción en Estado Solido y Sinterización	7
3.2 Principio de Crecimiento por PLD	8
3.3 Condiciones de Crecimiento por PLD	9
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	10
4.1 XRD	10
4.2 AFM	11
4.3 Espectrómetro	12
4.4 Medidas Eléctricas	12
5 RESULTADOS - PREPARACIÓN	17
5.1 Preparación de Blancos	17
5.2 Crecimiento de Películas	19
5.2.1 Crecimiento de Películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	20
5.2.2 Crecimiento de Películas de CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ por el Método de Multicapa	25

6	RESULTADOS - PROPIEDADES	30
6.1	Morfología de la Superficie	30
6.2	Propiedades Ópticas de CuAlO_2 y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	32
6.3	Propiedades Eléctricas de CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	34
6.4	Propiedades Magnéticas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	36
7	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	38

LISTA DE TABLAS

Tabla	página
2-1 Diferentes Técnicas de Crecimiento de CuAlO_2 y (*) para $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	4
2-2 Medidas de conductividad, coeficiente Hall y densidad de portadores para películas de CuAlO_2 fabricadas por diferentes técnicas.	5
3-1 Condiciones de crecimiento de CuAlO_2 por PLD usados por Yanagi et al. [16]	9
5-1 Masas en gramos de los componentes usados en la fabricación de blancos de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ de 15 gramos de masa	17
5-2 Masas en gramos de los componentes usados en la fabricación de blancos de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ de 15 gramos de masa	18
5-3 Condiciones de crecimiento generales de CuAlO_2 dopado con Mn y Fe por PLD	21
5-4 Variación en las condiciones de crecimiento de películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	21
5-5 Variación en las condiciones del tratamiento térmico para lograr películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ con precursor amorfo ó Cu_2O	23
6-1 Valores de rugosidad y tamaño promedio de grano para diferentes concentraciones de Fe en películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	30
6-2 Valores del tamaño de grano promedio, perpendicular al sustrato para diferentes concentraciones de Fe en películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	32
6-3 Valores del parámetro c en películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ para diferentes concentraciones de Fe	32
6-4 Resumen de medidas eléctricas llevadas a cabo para las diferentes muestras.* Resultados en películas crecidas por la técnica en multicapas.	34
6-5 Medidas eléctricas reportadas por diferentes autores	35
6-6 Valores de la energía de activación en películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ para diferentes concentraciones de Fe	36

LISTA DE FIGURAS

Figura	página
2-1 a. Estructura cristalina tipo delafossita. b. Estructura cristalina de CuAlO ₂ tipo delafossita [2].	2
2-2 Diagrama de fase de CuAlO ₂ [4]	3
3-1 Diagrama esquemático de un sistema PLD [21].	8
4-1 Interacciones destructivas (a) e interacciones constructivas (b) entre rayos X y la estructura cristalina de un material.	11
4-2 Diagrama esquemático de un sistema AFM [26]	12
4-3 Ilustración de la Técnica de van der Pauw: (a) Arreglo para medir resistividad (b) Arreglo para medir efecto Hall	13
4-4 Voltaje Hall, perpendicular tanto a la corriente I como al campo B aplicado	14
5-1 XRD para blancos de CuAl _{1-x} Mn _x O ₂ . Los índices para cada reflexión están indicados.	18
5-2 XRD para blancos de CuAl _{1-x} Fe _x O ₂ con $x = 0.05, 0.1, 0.2$ y 0.3	19
5-3 XRD para los blancos de: a. Mn ₅ O ₈ b. CuO y c. Fe ₂ O ₃	20
5-4 Rampas del tratamiento termal para las películas de CuAlO ₂ dopado con Mn. a. Con temperatura máxima de 1050 °C. b. Con temperatura máxima de 1100 °C.	22
5-5 XRD para películas de CuAl _{0.98} Mn _{0.02} O ₂ . (a) Luego de ser depositada. (b) Luego del tratamiento térmico.	22
5-6 XRD para películas de CuAl _{0.95} Mn _{0.05} O ₂ . (a) Luego de ser depositada. (b) Luego del tratamiento térmico.	23
5-7 XRD para películas de CuAl _{1-x} Fe _x O ₂	24
5-8 Diagrama general de las películas crecidas por capas.	25
5-9 Diagrama para la formación de CuAlO ₂ crecidos por capas.	26

5-10	Diagrama de difracción de rayos x para películas de CuAlO_2 crecidas por capas. (a) Antes del tratamiento térmico. (b) Película b Luego del primer tratamiento térmico. (c) Película a luego del primer tratamiento térmico. (d) Película b Luego del segundo tratamiento térmico. (e) Película a luego del segundo tratamiento térmico. . . .	26
5-11	Diagrama de la formación de: (a) $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y (b) $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ crecidas por capas.	27
5-12	XRD para $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ crecida en multicapa. (a) Luego de ser depositadas. (b) Luego del tratamiento térmico.	28
5-13	XRD para $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ crecida en multicapa: (a) Luego de ser crecidas. (b) Luego del tratamiento térmico.	29
6-1	Comparación en la morfología de películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ para diferentes concentraciones de Fe. (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$	31
6-2	Comparación en la morfología de películas de CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ crecidas en multicapa.	31
6-3	Gráfica de transmitancia en función del largo de onda para una película de $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	33
6-4	Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs E_g para una película de $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	33
6-5	Gráfica de $\log\sigma$ vs $1000/T$ para películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. a. $x = 0.05$. b. $x = 0.1$. c. $x = 0.2$. d. $x = 0.3$	35
6-6	Gráfica de magnetización en función del campo aplicado para películas de CuAlO_2 y de CuAlO_2 con dopajes de 10, 20 y 30% atómico de Fe.	36
6-7	Gráfica de Magnetización en función del campo aplicado para películas de CuAlO_2 y CuAlO_2 con dopajes de 2 y 5% atómico de Mn.	37

LISTA DE ABREVIATURAS

TCO	Óxidos conductores transparentes.
PLD	Deposición por láser pulsado.
CVD	Deposición por evaporación química.
PE-MOCVD	Deposición por plasma mejorado por evaporación química.
UV	Region ultravioleta del espectro.
EBIC	Haz de electrones por corriente inducida.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En la constante búsqueda de materiales que sean capaces de satisfacer las demandas tecnológicas, especialmente en el campo de los nuevos dispositivos optoelectrónicos para “electrónica invisible”, los óxidos conductores transparentes (TCO por sus siglas en inglés) juegan un papel fundamental. Dado que resulta muy fácil producir semiconductores tipo *n* transparentes, pero muy difícil lograr conducción tipo *p*, el aluminato de cobre (CuAlO_2) y materiales semejantes con estructura tipo delafossita, surgen como candidatos de gran interés. Estos materiales se comportan como semiconductores tipo *p*, y transmiten en un alto porcentaje la luz visible. Los semiconductores transparentes tienen muchas posibles aplicaciones tales como ventanas funcionales, que transmitan la luz visible y que funcionen como generadores de electricidad, dado que absorben en el ultravioleta; diodos de emisión de luz, pantallas y transistores, los cuales se consiguen utilizando una combinación apropiada de un semiconductor tipo *n* y tipo *p*, complementando así la electrónica basada en el silicio.

Desde la década de los 80 los dispositivos electrónicos no sólo se han basado en la carga del electrón para almacenar información, sino también se hace uso de su espín, naciendo así una nueva área denominada electrónica de espín o espintrónica. El primer paso en este sentido lo dieron Albert Fert y Peter Grünberg con el descubrimiento de la magnetoresistencia gigante (GMR por sus siglas en inglés) en estructuras ferromagneto/metal/ferromagneto. En 1997 IBM implementó de forma masiva en sus discos duros estándar dichas aplicaciones, ganando así disminución de energía de operación, tamaño del dispositivo y aumento de la capacidad de almacenado. [1].

En consideración de lo anterior, nuestro interés consistió en lograr un semiconductor tipo-*p* ferromagnético y transparente. Para ello fueron fabricados blancos de CuAlO_2 mezclados con óxidos ferromagnéticos, Fe_2O_3 y MnO , con el propósito de crecer películas delgadas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. También se fabricaron blancos de Fe_2O_3 , CuO y MnO para crecer películas delgadas de CuAlO_2 mediante multicapas, con diferentes dopajes de Fe y Mn. Las películas fueron crecidas sobre substratos de zafiro en corte *c*, por el método de deposición por láser pulsado (PLD) con diferentes tiempos, temperaturas y fluencias, obteniéndose los parámetros óptimos para el crecimiento y un análisis comparativo en base a las propiedades físicas de los materiales obtenidos, mediante diferentes técnicas de caracterización y su correspondiente interpretación.

CAPÍTULO 2

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

En este capítulo se describe brevemente el tipo de estructura del CuAlO_2 y CuAlO_2 con inclusiones de Mn y Fe, así como los métodos de crecimiento más utilizados que se encuentran en la literatura. Un breve recuento de las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas son descritas en la parte final.

2.1 Tipo de Estructura

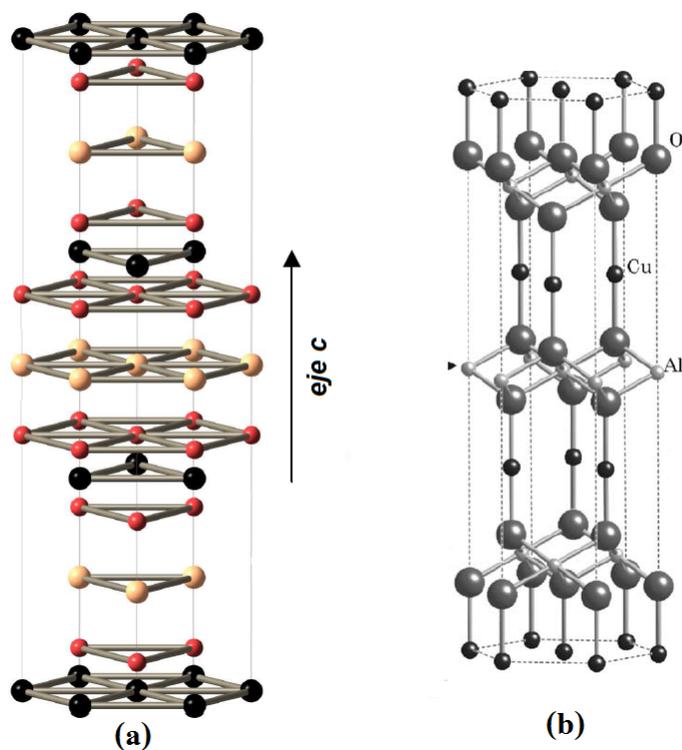


Figura 2-1: a. Estructura cristalina tipo delafossita. b. Estructura cristalina de CuAlO_2 tipo delafossita [2].

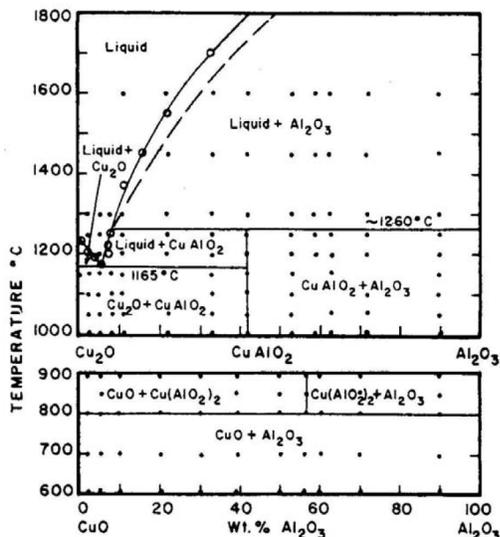


Figura 2-2: Diagrama de fase de CuAlO_2 [4]

El CuAlO_2 es un semiconductor transparente de banda ancha cuya estructura pertenece a la familia de los óxidos tipo delafossita, (figura 2-1), con estructura cristalina hexagonal y simetría rombohedral perteneciente al grupo espacial $R\bar{3}m$. Los parámetros de red medidos en Å son, $a = 2.8604(7)$ y $c = 16.953(5)$, y los parámetros principales de enlace medidos en Å son, $\text{Cu-O} = 1.86$, $\text{Al-O} = 1.19$ y $\text{Cu-Cu} = 2.86$ [3].

En la fabricación de CuAlO_2 es de gran importancia la temperatura a la cual se forma el material, en la figura 2-2 se observa diagrama de fase, donde se aprecia que el CuAlO_2 se forma entre 1000 y 1250 °C en proporciones de 4 de a 6 para CuO y Al_2O_3 respectivamente.

Cuando el material es mezclado con un elemento magnético con el propósito de doparlo, su estructura cambia y el material tiende a presentar otra fase después de cierto porcentaje de dopante. En el caso de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ los radios iónicos de Mn , Cu y Al son, Mn^{2+} :0.83 Å , Mn^{3+} :0.72 Å , Mn^{4+} :0.53 Å , Cu^+ :0.95 Å , Al^{3+} :0.55 Å . Cuando un ion de Al es reemplazado por un ion de Mn , el efecto será la expansión de la celda unitaria. Se puede estar seguro de que los iones de Mn son los que van a reemplazar los de Al , pero no a los de Cu , por el valor de radio iónico y que la valencia de los iones de Mn puede ser +3 pero no +1. [5].

Kim et al. [5] prepararon y estudiaron blancos de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ con $0 \leq x \leq 0.05$ y observaron que los iones de Mn sistemáticamente substituyen a los iones de Al , pero para $x \geq 0.03$ aparecen fases mezcladas de CuAlO_2 , CuAl_2O_4 y CuO . Luego, Zhang et al. [6] también fabricaron blancos con $0 \leq x \leq 0.05$ y observaron que la estructura del material continuaba siendo igual a la que presenta el CuAlO_2 pero, para el caso en que $x = 0.07$ una segunda fase aparece y el material se segrega. Töpfer et al. [7] con un procedimiento diferente encuentran que para $0 \leq x \leq 0.2$ los iones de Mn en promedio ocupan las posiciones de los iones de Al , mientras que para $x > 0.2$ presenta otras fases diferentes.

En todos los casos estudiados, cuando el CuAlO_2 es dopado con Mn, si se incrementa la cantidad x de Mn, el valor del parámetro a se incrementa casi linealmente, mientras que el parámetro c tiende a permanecer constante. En todas las muestras algunos iones de Al^{3+} son substituidos uniformemente por iones Mn^{3+} . Las mediciones fueron llevadas a cabo en equilibrio térmico.

En el caso de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ el radio ionico del Fe^{3+} es 0.65 Å, así que el ion de Fe va sustituir al de Al. Park et al. [8] fabricaron blancos con $0 \leq x \leq 0.2$, en los cuales resultó muy difícil mantener la fase fija deseada, cuando aumenta la cantidad Fe en la muestra. Otras fases que resultan de la mezcla son CuO , CuFeO_2 y Fe_2O_3 . El parámetro de red a en $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ decrece gradualmente con el aumento en la concentración de Fe, contrario a lo que uno esperaría, mientras que el tamaño del grano en los blancos se incrementa desde 0.94 (para $x = 0$) hasta 2.73 μm (para $x = 0.2$) al igual se incrementa la densidad relativa de 70.7 a 89.9 %.

2.2 Métodos de Preparación

El CuAlO_2 en películas delgadas ha sido preparado mediante varias técnicas, las cuales se resumen en la tabla 2-1. Existen otras técnicas con las que se ha crecido el material, sin embargo, aquí se encuentran las mas convencionales, algunas con ventajas en unos aspectos pero desventajas en otros. Con todas las técnicas se ha logrado obtener CuAlO_2 sin fases extrañas, especialmente con PLD y sputtering reactivo crecido a partir de multicapas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$. Shih [4] creció Cu_2O sobre un substrato de zafiro de aproximadamente 500 nm de espesor, y sobre ésta creció Al_2O_3 de 200 nm. Luego llevó a cabo un tratamiento térmico en aire a 1100 °C por 60 minutos para lograr la formación de CuAlO_2 .

1 ^{er} Autor	Técnica	Substrato	Material Inicial	Referencia
Kawazoe	PLD	Zafiro (001)	CuAlO_2	[9]
Wang	PE-MOCVD	Cuarzo	Cu y Al	[10]
Tsuboi	Sputtering -dc	Cuarzo	Cu y Al	[11]
Kim	Evaporación por haz de electrones	Si (100)	CuAlO_2	[12]
Shy	Sputtering -dc	Zafiro	Cu y Al	[13]
Bouzidi	Pirólisis en "Spray"	Vidrio	Cu y Al	[14]
(*)Chuang	Sputtering por haz de iones	Zafiro	Cu, Al y Fe_2O_3	[15]

Tabla 2-1: Diferentes Técnicas de Crecimiento de CuAlO_2 y (*) para $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

Sin embargo, ningún trabajo se ha hecho en el crecimiento de películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y pocos para $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$.

2.3 Propiedades Eléctricas

Las propiedades eléctricas son de gran importancia en los TCO. En el CuAlO_2 la conducción es tipo p debido a su estructura. Sin embargo, su conducción y otras propiedades eléctricas dependen en gran medida de detalles de fabricación del material, tales como, técnica usada en el crecimiento de la película, temperatura del sustrato, grosor, atmósfera de oxígeno y especialmente el tratamiento térmico luego del crecimiento. Algunos resultados de las diferentes medidas de tipo eléctrico según varios autores se encuentran en la tabla 2-2.

Técnica	Conductividad (Scm^{-1})	Coefficiente Hall (cm^3C^{-1})	Densidad de Portadores (cm^{-3})	Referencia
PLD	0.95×10^{-1}	+48.6	1.3×10^{17}	[9]
PLD	3.4×10^{-1}	+0.23	2.7×10^{19}	[16]
Sputtering -dc	2.2×10^{-1}	+14.1	4.4×10^{17}	[17]
CVD	2	+0.34	1.8×10^{19}	[18]
Sputtering -rf	1.6×10^{-2}	+183.7	3.4×10^{16}	[19]

Tabla 2-2: Medidas de conductividad, coeficiente Hall y densidad de portadores para películas de CuAlO_2 fabricadas por diferentes técnicas.

2.4 Propiedades Ópticas

El CuAlO_2 posee una banda prohibida óptica directa y una indirecta con valores de ~ 3.5 y ~ 1.8 eV respectivamente [16]; sin embargo éstos valores están sujetos al tipo de técnica usada en el crecimiento de las películas y la temperatura del sustrato.

Wang et al.[10] crecieron sus películas con la técnica de PE-MOCVD y midieron una banda directa de 3.77 y 3.93 eV para películas crecidas a 800 y 630°C respectivamente. Banerjee et al. [17] crecieron sus películas mediante la técnica de sputtering -dc y midieron una banda prohibida directa e indirecta de 3.90 y 1.89 eV respectivamente; compararon sus resultados con los de Kawazoe et al.[9] quienes midieron una banda prohibida directa de 3.5 eV y llegaron a la conclusión, que las posibles diferencias se deban a otras fases de CuO y Cu_2O que se presentan en sus muestras. Shih [4] creció películas de CuAlO_2 por sputtering -dc y encontró una dependencia del ancho de la banda prohibida con la temperatura del tratamiento térmico luego de ser depositadas; 3.75 y 3.45 eV para temperaturas de 1100°C y 1000°C respectivamente, al igual que en la banda indirecta con valores de 2.53 y 2.79 eV respectivamente.

2.5 Propiedades Magnéticas

El CuAlO_2 no presenta propiedades magnéticas relevantes, pero podría presentarlas cuando es dopado con materiales magnéticos. Por ejemplo, presenta ferromagnetismo para el caso de dopaje con Fe, según lo reportado por Chuang [15].

Chuang creció sus películas mediante la técnica de sputtering por haz de iones depositando multicapas sobre un substrato de Al_2O_3 (0001). Creció una capa de CuO de 100 nm de espesor y sobre ésta Fe_2O_3 de entre 100 y 300 nm de espesor, para diferentes concentraciones, sobre ésta finalmente Al_2O_3 de 100 nm de espesor. Llevo a cabo un tratamiento térmico rápido a 1100 °C con el fin de obtener $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. Sin embargo para diferentes concentraciones de Fe, (0 %, 10 % y 30 %) sus resultados de caracterización por difracción de rayos X, muestran otras fases adicionales al CuAlO_2 . Para 0 % de hierro aparece CuAl_2O_4 y Cu_4O_3 con un tratamiento térmico luego de la deposición en una atmósfera de O_2 ; Cu_2O , CuO y CuAl_2O_4 para el tratamiento térmico en una atmósfera de Ar. Para 10 % de hierro aparecen fases de CuO y CuAlO_2 . Para 30 % de hierro, Cu_2O y de nuevo CuAlO_2 . Sin embargo sus resultados muestran un comportamiento ferromagnético para concentraciones de 10 y 30 % atómico de Fe.

En el caso de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ los estudios llevados a cabo sobre blancos muestran un comportamiento paramagnético para diferentes concentraciones de Mn [6], [12]. Los trabajos llevados a cabo por Töpfer et al. [7] confirman que el estado del ion Mn es +3 y que predominan las interacciones antiferromagnéticas cuando aumenta la concentración de Mn. Sin embargo, esto no prueba que dicho comportamiento se mantenga cuando sean crecidas películas de éste material.

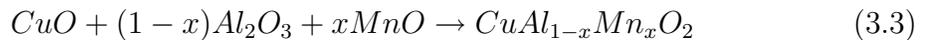
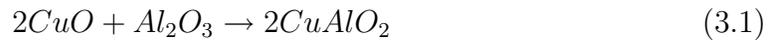
CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE FABRICACIÓN Y CRECIMIENTO

A continuación se hace una descripción general del proceso mediante el cual es posible fabricar los blancos mediante reacción en estado sólido y sinterización. Luego se describen los principios físicos y experimentales del montaje para el crecimiento de películas por PLD. Finalmente se presenta un resumen de algunas condiciones en las que se ha logrado obtener CuAlO_2 por la técnica de PLD reportado en la literatura.

3.1 Reacción en Estado Sólido y Sinterización

El proceso de reacción en estado sólido consiste en la reacción de una mezcla de reactivos iniciales (usualmente en polvos) a cierta temperatura, comúnmente entre 700 y 1600 °C. En nuestro caso las reacciones son:



En contraste, el proceso de sinterización consiste en el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas. En la fabricación de cerámicas, este tratamiento térmico transforma de un producto en polvo en otro compacto.

En la sinterización las partículas se enlazan por difusión en estado sólido a muy altas temperaturas, pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. En el proceso, la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas a fin de que resulten fuertemente unidas.

3.2 Principio de Crecimiento por PLD

Deposición por láser pulsado (PLD) es una técnica de crecimiento de películas delgadas ampliamente utilizada en las últimas décadas, particularmente desde finales de la década de los 80. En la figura 3-1 se ilustran los principales componentes de un sistema de PLD. Por lo general se utiliza un láser de excímeros, y el excímero más utilizado es el KrF, con emisión $\lambda = 248$ nm, ya que con éste se logra mayor eficiencia en términos de la energía por pulso alcanzada en relación a la energía eléctrica de entrada [20].

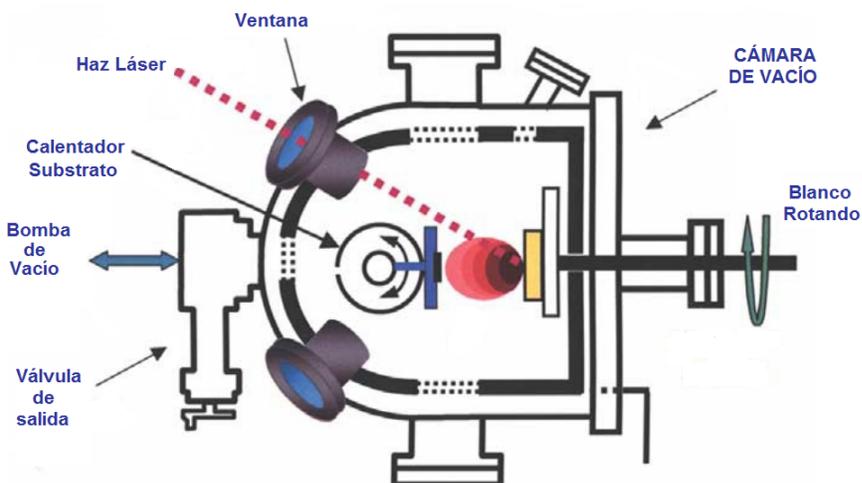


Figura 3-1: Diagrama esquemático de un sistema PLD [21].

Un potente pulso del láser es enfocado por un lente e ingresa a la cámara de vacío a través de una ventana óptica donde ilumina el blanco, que en general, puede ser sólido o líquido. Como consecuencia de la interacción, el haz es parcialmente absorbido y reflejado. Sobre cierta densidad de energía, resulta la vaporización de un volumen reducido de material, así como el calentamiento del vapor producido hasta temperaturas de miles de grados y su ionización parcial (formación de plasma). La interacción del pulso de luz con el blanco prácticamente produce una pequeña explosión y los productos son impelidos hacia el frente en una onda de choque, depositándose sobre el sustrato, que se debe encontrar a cierta temperatura para un óptimo crecimiento. Comúnmente dicho proceso es llevado a cabo bajo cierta atmósfera de gas, pasivo o reactivo, que puede resultar en la reacción con la pluma o la simple dispersión de ésta.

Los principios físicos del proceso de PLD son complejos y dependen en gran medida de los parámetros utilizados y la naturaleza del blanco. La deposición por láser pulsado tiene las siguientes ventajas:

- La fuente de energía proviene de fuera de la cámara de vacío.
- Es posible evaporar un gran número de materiales, en especial aquellos que sean opacos en el UV.

- Pueden ser controladas las razones de crecimiento en un rango amplio.
- Es posible apuntar y enfocar el haz del laser al área del blanco que se desea evaporar.
- La alta densidad de energía concentrada en el volumen irradiado hace que todos los componentes del material pasen simultáneamente a la fase de vapor, es decir la composición química del vapor logrado es esencialmente igual a la del blanco, gran ventaja en el crecimiento de compuestos formados por múltiples elementos.
- Las energías cinéticas de las especies producidas son mucho más altas que las logradas por evaporación termal, con procesos CVD, o incluso mediante “sputtering”, así que los átomos pueden llegar con energía suficiente como para tener alta movilidad.

3.3 Condiciones de Crecimiento por PLD

Las condiciones de crecimiento por PLD reportadas por Yanagi et al. [16] se resumen en la tabla 3-1. Ellos crecieron sus películas sobre zafiro corte *c* partiendo de un blanco sinterizado de CuAlO_2 , luego de crecidas sus películas aplicaron un tratamiento termal a $690\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas para así conseguir CuAlO_2 en una sola fase.

Sin embargo, los resultados de caracterización por rayos x muestran que existen

Blanco	Disco sinterizado de CuAlO_2
Laser	KrF (248 nm)
Frecuencia de repetición (Hz)	20
Densidad de energía ($\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulso}$) en el blanco	5
Presión base (Pa)	10^{-7}
Presión de oxígeno (Pa)	1.3
Substrato	Zafiro cristalino en corte <i>c</i>
Temperatura del substrato ($^\circ\text{C}$)	690
Distancia substrato blanco (mm)	25
Duración del tratamiento termal después del crecimiento (h)	3 (a $690\text{ }^\circ\text{C}$)

Tabla 3-1: Condiciones de crecimiento de CuAlO_2 por PLD usados por Yanagi et al. [16]

reflexiones de los planos (101), (012) y (110) lo que indica que el material no está bien orientado con respecto al substrato.

Díaz [22] creció películas de CuAlO_2 sobre zafiro en corte *c* por PLD con condiciones de crecimiento similares a las de Kawazoe et al. Empleó diferente la distancia del blanco al substrato (50 mm), frecuencia de repetición del laser (10 Hz), presión de O_2 (100 mtorr). La diferencia mas notable fue que el tratamiento termal rápido usado, de tan solo 2.5 min a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. Los resultados de caracterización por rayos X mostraron reflexiones correspondientes a los planos (0 0 3), (0 0 6), (0 0 9) y (0 0 12) del CuAlO_2 exclusivamente que demuestra buena orientación con respecto al substrato.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1 XRD

Difracción de rayos x, XRD (por sus siglas en inglés) es una técnica muy importante de caracterización, usada frecuentemente por su versatilidad, por ser no destructiva y analítica para la determinación de [23]:

- Fases
- Estructura
- Identificación de materiales desconocidos
- Parámetros de red y geometría
- Orientación de los cristales y orientación preferencial de policristales
- Defectos
- Esfuerzos

Cuando un haz de rayos x monocromático incide sobre la muestra es dispersado en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo es anulada por la dispersada por otros. Sin embargo, los rayos x que inciden sobre algunos planos cristalográficos en ciertos ángulos específicos interfieren de manera constructiva. Éste fenómeno se conoce como difracción y ocurre en aquellos ángulos donde se satisface la ley de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.1)$$

donde θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ la longitud de onda de los rayos x y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz (ver figura 4-1).

Cuando el material se prepara a partir de polvo (como es el caso de los blancos) siempre existirán algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente. En un difractómetro, un detector móvil de rayos x registra los ángulos 2θ en los cuales es difractado el haz dando un patron característico de difracción. Si se conoce la longitud de onda de los rayos x, se puede determinar los espaciamientos interplanares y, finalmente la identidad de lo planos que causan dicha difracción.

Para el caso del CuAlO_2 su estructura primitiva es hexagonal por lo tanto las distancias interplanares están dadas por [24]:

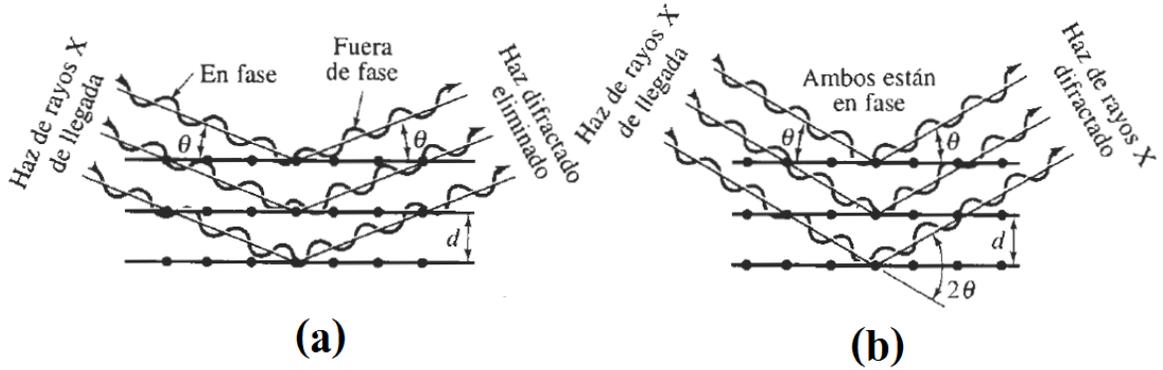


Figura 4-1: Interacciones destructivas (a) e interacciones constructivas (b) entre rayos X y la estructura cristalina de un material.

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

de las ecuaciones 4.1 y 4.2 se tiene:

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

de la cual se pueden establecer el valor de los parámetros a y c . La naturaleza del material se puede encontrar por comparación entre un patrón reportado por otros investigadores y el medido. El espectro de difracción del material también nos permite determinar el tamaño del cristalino perpendicular al substrato a partir de la fórmula de Scherrer [25]:

$$L = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (4.4)$$

Donde L es el tamaño de grano, λ corresponde a la longitud de onda del haz incidente de rayos x, κ es una constante cuyo valor es $2\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = 0.93$, β es el ancho de pico en radianes donde la intensidad es la mitad y θ es el ángulo de Bragg.

4.2 AFM

El microscopio de fuerza atómica, AFM (por sus siglas en inglés) fue inventado por Binnig, Quate y Gerber, un grupo de investigadores dedicado a desarrollar técnicas de microscopía basado en diferentes fuerzas (atractiva, repulsiva, magnética, electrostática, van der Waals) entre una viga en voladizo con punta y la superficie de la muestra. AFM esta basado esencialmente en la fuerza de repulsión interatómica y puede tomar 2 tipos de medidas, imagen y fuerza. En un caso ideal uno puede imaginar el final de la punta como un solo átomo, de tal manera que la interacción directa con la muestra sea en un área muy pequeña. En cuanto se efectúa un barrido (x,y) con ayuda de un piezoeléctrico, bien sea hecho por la punta en movimiento o por la muestra, (ver figura 4-2), debido a la topografía de la muestra durante el barrido, la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie muestral, provoca una flexión. Usualmente para medir dicha flexión se

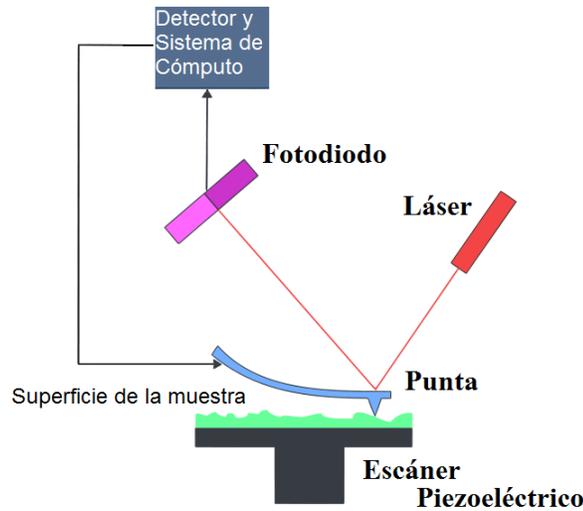


Figura 4-2: Diagrama esquemático de un sistema AFM [26]

usa un láser que sea reflejado por la superficie de la viga y con un arreglo óptico de fotodiodos es posible medir su movimiento y producir una imagen en pantalla [27].

Con AFM se pueden establecer las siguientes características de la muestra:

- Topografía de la superficie
- Tamaño del grano promedio superficial
- Rugosidad

4.3 Espectrómetro

El funcionamiento del espectrómetro básicamente consiste en hacer incidir un haz (con rango variable de longitud de onda) en la muestra, a la vez que detecta la luz transmitida con un sensor. La data obtenida es la transmitancia en función del largo de onda.

R. Swanepoel [28] refinó un método utilizado por Manifacer et al. en 1976 para calcular el índice de refracción y la absorción en función de la longitud de onda con los datos de transmitancia. Para usar éste método es importante que las películas tengan cerca de $1 \mu\text{m}$ de espesor o más de modo que exhiban varios máximos y mínimos de interferencia. Con ayuda de una computadora es posible encontrar las curvas evolventes y a partir de éstas determinar el coeficiente de absorción en función de la largo de onda y a partir de ésto hallar el valor de la banda óptica prohibida.

4.4 Medidas Eléctricas

El CuAlO_2 es un semiconductor tipo p , muy importante candidato para el desarrollo de TCO, por tal motivo las medidas eléctricas en las películas son de gran importancia. Para medir conductividad se utilizó la técnica de Van der Pauw. Para corroborar el tipo de conducción y densidad de portadores de carga se hace necesario

además medir el efecto Hall. A continuación se hace una breve descripción de cada una de las técnicas usadas.

Técnica de van der Pauw [29]:

Es una técnica muy común para medir resistividad y efecto Hall en las películas delgadas con geometría arbitraria. Cuando se hace la toma de datos es importante que los contactos estén en una circunferencia y que sean lo suficientemente pequeños, que el grosor de la muestra sea homogéneo y no presente agujeros ni regiones aisladas.

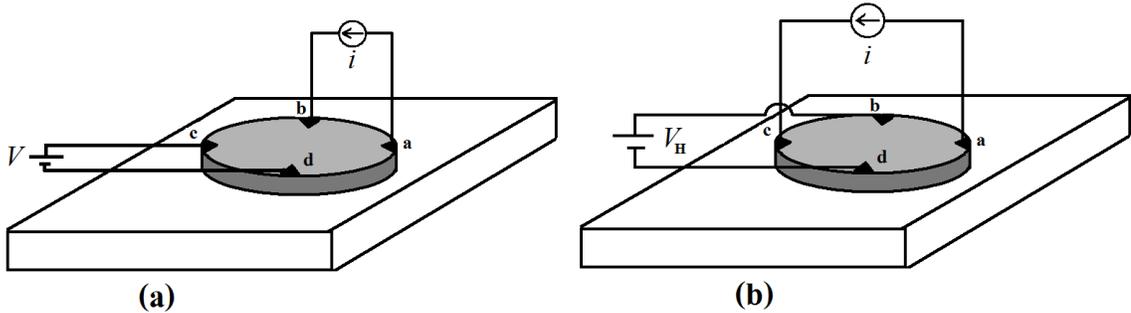


Figura 4-3: Ilustración de la Técnica de van der Pauw: (a) Arreglo para medir resistividad (b) Arreglo para medir efecto Hall

De manera general para cualesquiera puntos h, k, l, m sobre la muestra la relación entre el voltaje V y la corriente I es $R_{hk,lm} = \frac{V_{lm}}{I_{hk}}$; en nuestro caso particular (ver figura 4-3a) esta dado por: $R_{ab,cd} = \frac{V_{cd}}{I_{ab}}$. La resistividad ρ se puede escribir como:

$$\rho = \frac{\pi h}{\ln 2} \frac{(R_{ab,cd} + R_{bc,da})}{2} f \left(\frac{R_{ab,cd}}{R_{bc,da}} \right) \quad (4.5)$$

donde h es el espesor de la película y f es función de la razón $\frac{R_{ab,cd}}{R_{bc,da}}$ que satisface la relación:

$$\frac{R_{ab,cd} - R_{bc,da}}{R_{ab,cd} + R_{bc,da}} = f \operatorname{arcosh} \left(\frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \right) \quad (4.6)$$

Si la razón $\frac{R_{ab,cd}}{R_{bc,da}}$ es cercana a 1, f se puede expresar como:

$$f \sim 1 - \left(\frac{R_{ab,cd} - R_{bc,da}}{R_{ab,cd} + R_{bc,da}} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{ab,cd} - R_{bc,da}}{R_{ab,cd} + R_{bc,da}} \right)^4 \left[\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right] \quad (4.7)$$

Con el fin de disminuir el error en el valor de la resistividad, se hace un promedio de las 8 permutaciones posibles teniendo en cuenta la dirección de la corriente. Por lo tanto la resistividad ρ se expresa como:

$$\rho = \frac{\pi h}{ln2} \frac{1}{8} [(R_{ab,cd} + R_{bc,da} - R_{ba,cd} - R_{cb,da})f_1 + (R_{cd,ab} + R_{da,bc} - R_{dc,ab} - R_{ad,bc})f_2] \quad (4.8)$$

sea $R_1 = R_{ab,cd} + R_{bc,da} - R_{ba,cd} - R_{cb,da}$ y $R_2 = R_{cd,ab} + R_{da,bc} - R_{dc,ab} - R_{ad,bc}$
Entonces se tiene que:

$$\rho = \frac{\pi h}{ln2} \frac{1}{8} (R_1 f_1 + R_2 f_2) \quad (4.9)$$

y finalmente la resistividad ρ se puede expresar como:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \quad (4.10)$$

donde $\rho_1 = \frac{\pi h}{ln2} \frac{1}{4} R_1 f_1$ y $\rho_2 = \frac{\pi h}{ln2} \frac{1}{4} R_2 f_2$. Si la diferencia porcentual de estas 2 cantidades es muy grande, el resultado no es confiable dado que la muestra no es homogénea.

Efecto Hall:

Este efecto aparece cuando se hace circular una corriente I en sentido (\hat{i}) mientras un campo magnético $B(\hat{k})$ es aplicado (ver figura 4-4).

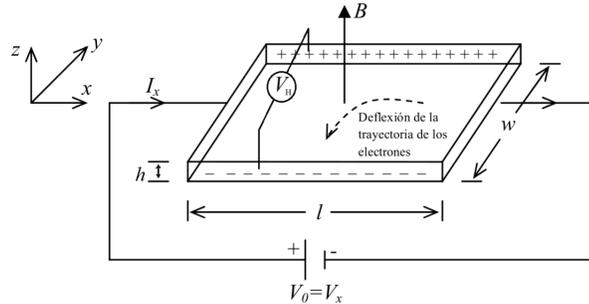


Figura 4-4: Voltaje Hall, perpendicular tanto a la corriente I como al campo B aplicado

Si se considera la ley de Lorentz, la fuerza sobre las partículas cargadas del material en general esta dada por:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (4.11)$$

la cual es posible escribir como:

$$\Rightarrow m \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (4.12)$$

donde τ es el tiempo de relajación entre colisiones y $\left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right)$ describe la aceleración de los portadores. Realizando el producto vectorial entre la velocidad y el campo magnético se tiene:

$$\vec{v} \times \vec{B} = \begin{pmatrix} i & j & k \\ v_x & v_y & v_z \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix} = (v_y B)i - (v_x B)j. \quad (4.13)$$

Reemplazando en (4.12) tenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right) v_x &= \frac{q}{m} (E_x + v_y B) \\ \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right) v_y &= \frac{q}{m} (E_y - v_x B) \end{aligned} \right\} \quad (4.14)$$

Considerando el caso estacionario, es decir, $\frac{dv_x}{dt} = 0 = v_y$:

$$\frac{v_x}{\tau} = \frac{qE_x}{m}; \quad 0 = \frac{qE_y}{m} - \omega_c v_x \quad (4.15)$$

Donde $\omega_c = \frac{qB}{m}$ es conocida como frecuencia de ciclotrón. De esta manera si se despeja de la primera igualdad v_x y es reemplazada en la segunda:

$$v_x = \frac{\tau q E_x}{m} \Rightarrow E_y = \omega_c \tau E_x \quad (4.16)$$

que describe el resultado experimental encontrado por Hall. Es decir, en general si se aplica perpendicularmente un campo magnético a un conductor por el cual fluye una corriente, se produce un campo eléctrico perpendicular tanto a la corriente como al campo magnético aplicado, tal y como es ilustrado en la figura (4-4).

El coeficiente de Hall se define como: $R_{Hall} = \frac{E_y}{J_x B}$, usando la ley de Ohm $J_x = \sigma_x E_x$ donde $\sigma_x = \frac{nq^2 \tau}{m}$ y n la densidad de portadores, y reemplazando en (4.16) obtenemos:

$$R_{Hall} = \frac{\omega_c \tau E_x}{\frac{nq^2 \tau}{m} B E_x} \Rightarrow R_{Hall} = \frac{q B m}{m n q^2 B} \rightarrow R_{Hall} = \frac{1}{nq} \quad (4.17)$$

donde se observa que el signo del coeficiente depende del tipo de portador de carga, que para el caso de un semiconductor es de gran importancia.

En la práctica la medición del voltaje se hace de modo cruzado, tomando 8 medidas del voltaje Hall, 4 para el campo magnético en sentido (\hat{k}) y 4 en sentido ($-\hat{k}$), haciendo las 4 posibles combinaciones de los electrodos. Estas medidas se encontraron abordando el efecto de la siguiente manera [30]:

El campo eléctrico para un semiconductor isotrópico esta dado por:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j} + \rho \mu_H (\mathbf{j} \times \mathbf{B}) \quad (4.18)$$

La cual es correcta si se desprecia los efectos de magnetoresistencia. Si consideramos la figura 4-4 y $B = 0$, la diferencia de voltaje en los contactos b y d es:

$$(V_b - V_d)_{B=0} = \int_{r_b}^{r_d} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} = \rho \int_{r_b}^{r_d} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{r} \quad (4.19)$$

mientras que en presencia de un campo:

$$(V_b - V_d)_B = \rho \int_{r_b}^{r_d} \mathbf{j}' \cdot d\mathbf{r} + \rho\mu_0 \int_{r_b}^{r_d} (\mathbf{j} \times \mathbf{B}) \cdot d\mathbf{r} \quad (4.20)$$

Si se asume que los contactos tienen magnetoresistencia despreciable, la densidad de corriente \mathbf{j} es invariante en el campo magnético, $\mathbf{j}' = \mathbf{j}$ así que:

$$V_{H_{bd}} = (V_b - V_d)_B - (V_b - V_d)_{B=0} = \rho\mu_H \int_{r_b}^{r_d} (\mathbf{j} \times \mathbf{B}) \cdot d\mathbf{r} \quad (4.21)$$

Si \mathbf{B} es perpendicular a la muestra, $\mathbf{B} = Bz$ la relación 4.21 queda de la forma:

$$V_{H_{bd}} = \frac{\rho\mu_H B I_{ac}}{h} \rightarrow \mu_H = \frac{1}{\rho} \frac{V_{H_{bd}} h}{I_{ac} B} = \frac{R_H}{\rho} \quad (4.22)$$

Si de nuevo se usa la notación $R_{hk,lm} = \frac{V_{lm}}{I_{hk}}$ e invertimos el orden de los contactos para tomar otra medida y se promedian se tiene:

$$R_H = \frac{h}{B} \left[\frac{R_{ac,bd} + R_{bd,ac}}{2} \right] \quad (4.23)$$

En general para minimizar los errores causados por magnetoresistencia y otros efectos, se hizo un promedio de todas las posibles medidas con $B = 0, 1$ y -1 T, cambiando el orden de los contactos y el sentido de la corriente, de tal forma que el coeficiente Hall se encontró haciendo un promedio de éstos. Así es posible caracterizar la película en cuanto a densidad de portadores y tipo conducción.[29].

CAPÍTULO 5

RESULTADOS - PREPARACIÓN

En este capítulo se presenta en detalle la forma como fueron fabricados los blancos y películas, así como la caracterización mediante rayos x de cada una de ellas.

5.1 Preparación de Blancos

En la preparación de todos los blancos se usó un “micronising mill” para mezclar y moler las diferentes cantidades de óxidos, una prensa hidráulica Carver C y un molde Spex 3623st de 1 pulgada de diámetro para compactar el material en polvo y dar forma a los blancos, un horno Lindberg/BlueM con un rango máximo de temperatura de 1500 °C donde fueron calentados.

Fabricación de blancos de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ con ($x = 0.02$ y 0.05):

El CuAlO_2 dopado con Mn fue preparado partiendo de óxidos en polvo de CuO, Al_2O_3 y MnO usando la técnica standard de reacción en estado sólido y sinterización, de manera similar al trabajo de Kim et al. [5]. Los polvos fueron mezclados en proporciones estequiométricas durante 15 minutos (ver tabla 5.1) y posteriormente pulverizados por 2 horas en una solución de propanol en un “micronising mill”. Enseguida fueron secados a 50 °C por 12 horas y calcinados a 800 °C por 2 horas. Luego fueron compactados a 9.6 GPa en discos de 1 pulgada de diámetro y $\frac{1}{8}$ de pulgada de espesor, para ser calentados a 1050 °C por 6 horas. Finalmente el proceso fue llevado a cabo nuevamente y los discos fueron triturados, pulverizados, calcinados, compactados y calentados. El patrón de difracción de rayos x del material obtenido se muestra en la figura 5-1.

x	CuO	Al_2O_3	MnO
0.02	9.6939	6.0885	0.1728
0.05	9.6283	5.8622	0.4293

Tabla 5-1: Masas en gramos de los componentes usados en la fabricación de blancos de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ de 15 gramos de masa

El patrón de difracción mostrado en la figura 5-1 indica que el Mn ha reemplazado átomos de Al produciendo un aumento en el parámetro **a** de la red y una disminución en el parámetro **c**. Para el caso de dopaje de 2% atómico el parámetro **a** aumentó de 2.858 a 2.861 Å, mientras que el parámetro **c** disminuyó de 16.958 a

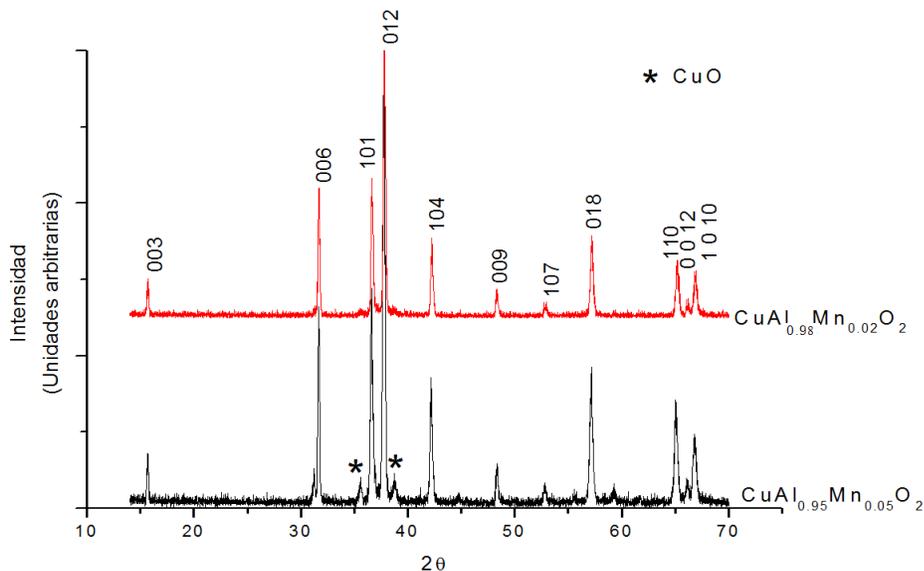


Figura 5-1: XRD para blancos de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$. Los índices para cada reflexión están indicados.

16.922 Å. En el caso de dopaje de 5% atómico, el parámetro a aumento a 2.865 y el parámetro c disminuyo de 16.958 a 16.936 Å, siendo mayor que para el caso de 2 % de Mn. Sin embargo en éste ultimo blanco se presenta otra fase de CuO cuyas reflexiones han sido etiquetadas en en la figura con *.

Fabricación de blancos de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ con ($x = 0.05, 0.1, 0.2$ y 0.3):

Todos los blancos de CuAlO_2 dopados con Fe, fueron elaborados partiendo de polvos de CuO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 cuyas masas se resumen en la tabla 5.2. El proceso de fabricación se realizó de manera equivalente al utilizado en el caso anterior con Mn, a diferencia del tiempo de calentado de los blancos, llevado a cabo por 20 horas. El patron de difracción de rayos x del material obtenido es mostrado en la figura 5-2.

x	CuO	Al_2O_3	Fe_2O_3
0.05	9.6247	5.8601	0.9660
0.1	9.5140	5.4877	1.9099
0.2	9.3000	4.7682	3.3739
0.3	9.0953	4.0804	5.4777

Tabla 5-2: Masas en gramos de los componentes usados en la fabricación de blancos de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ de 15 gramos de masa

En la figura 5-2 para $x = 0.05$, (5 % atómico de Fe) existen reflexiones únicamente correspondientes al CuAlO_2 y CuO , indicando que el Fe probablemente se ha introducido en la red y posiblemente ha reemplazando algunos átomos de Al, debido a que no hay fases de óxido de hierro en la muestra. Sin embargo aparece una fase de CuO etiquetada con * en la figura lo que indica que no todo el material inicial ha reaccionado. Por el contrario, en los demás blancos con 10, 20 y 30 %

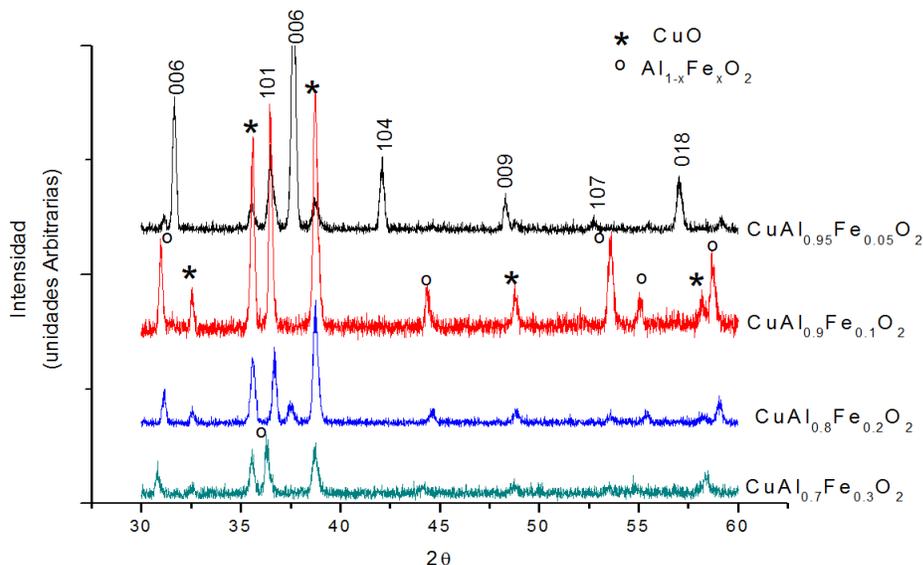


Figura 5-2: XRD para blancos de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ con $x = 0.05, 0.1, 0.2$ y 0.3 .

atómico de Fe no se presentan fases de CuAlO_2 , sino que existe una mezcla entre $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ etiquetado en la figura con $^{\circ}$ y CuO etiquetado con $*$. Esto no presenta necesariamente un inconveniente al momento de crecer las películas dado que en la técnica usada la evaporación del material es homogénea para ambas fases y lo importante es que las proporciones sean las correctas.

Fabricación de Blancos de CuO , Mn_5O_8 y Fe_2O_3 :

Se partió de óxidos en polvo de alta pureza de CuO , MnO y Fe_2O_3 , los cuales fueron compactados a una presión de 9.6 GPa en discos de 1 pulgada de diámetro y $\frac{1}{8}$ de pulgada es espesor. Luego fueron calentados a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas y finalmente a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 horas. Los resultados de caracterización mediante la difracción de rayos x de los materiales obtenidos se encuentran en la figura 5-3.

Para el caso del blanco de óxido de manganeso (gráfica 5-3a) el material de partida fue MnO , pero en el proceso térmico llevado a cabo se redujo a Mn_5O_8 dado que todas las reflexiones corresponde a dicho óxido y ninguna a MnO . Esto no representa ningún inconveniente en el momento de depositar las películas, porque el proceso se lleva a cabo en una atmósfera de oxígeno que es posible controlar. Para los blancos de CuO y Fe_2O_3 (gráficas 5-3b y 5-3c) el material final compacto corresponde al mismo usado como material de partida y en las gráficas se observan las reflexiones para cada material.

5.2 Crecimiento de Películas

Todas las películas se crecieron por la técnica de PLD en una cámara de alto vacío y usando un láser de exímeros Lambda Physik Compex 110 (KrF , $\lambda = 248\text{nm}$). La cámara de alto vacío tiene una forma casi cilíndrica y esta hecha de acero inoxidable. Con una bomba turbomolecular Varian modelo V70 fue posible llegar a

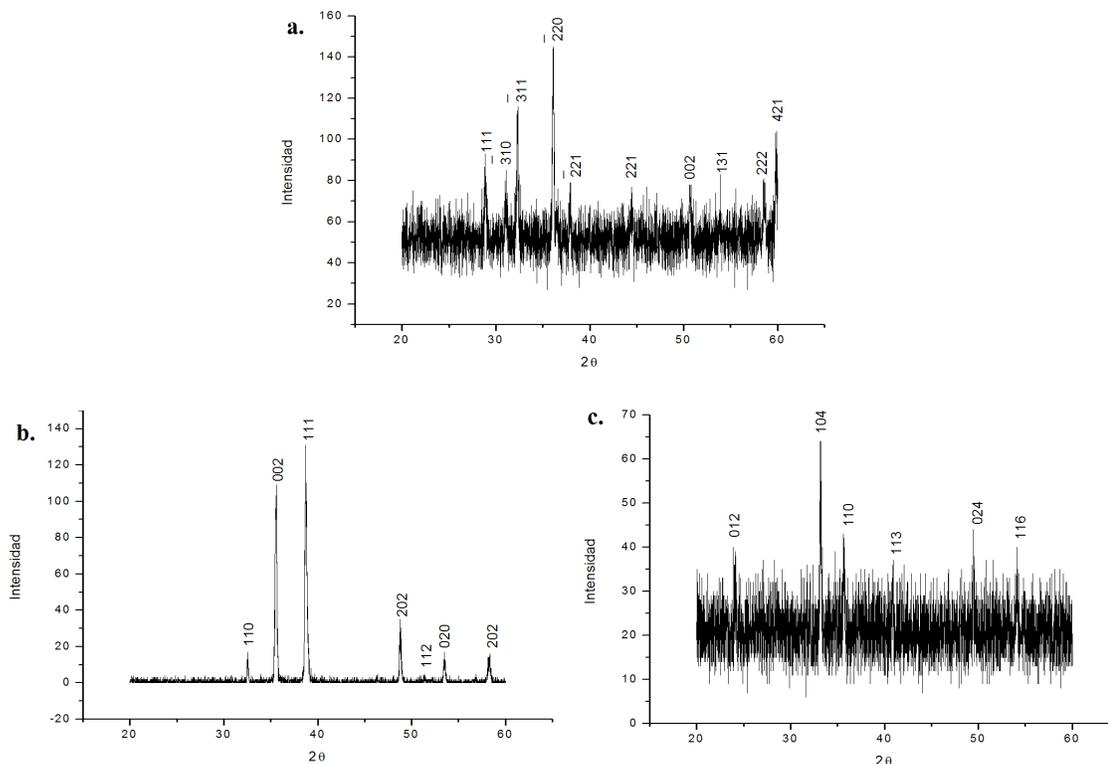


Figura 5-3: XRD para los blancos de: **a.** Mn_5O_8 **b.** CuO y **c.** Fe_2O_3

presiones de fondo del orden de 10^{-6} torr. Estas presiones de alto vacío eran medidas por un sensor de cátodo desnudo de tipo Bayard-Alpert. Para medir presiones en el rango de 760 a 10^{-3} torr se usó un sensor Convectron. Las películas fueron crecidas sobre sustratos de zafiro en corte c , los cuales fueron sometidos a un tratamiento químico con el fin de remover impurezas. Se sumergieron en 3 soluciones y puestos en ultrasonido por un periodo de 10 minutos, primero en una solución de TCE (Tricloroetileno), luego en acetona y finalmente en metanol. El espesor de las películas se midió con un perfilómetro Tencor AS100.

5.2.1 Crecimiento de Películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

Se partió de blancos sinterizados de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (con $x = 0.02$ y $x = 0.05$) y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (con $x = 0.05, 0.1, 0.2$ y 0.3). Las condiciones de crecimiento básicas se resumen en la tabla 5.3 a partir de las cuales se estuvieron modificando la temperatura del sustrato y la presión de O_2 en la cámara.

Crecimiento de Películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$:

Las películas fueron crecidas durante 35 min con las condiciones presentadas en la tabla 5.3. La caracterización de las muestras se llevó a cabo por difracción de rayos x y se observó que al hacer variaciones en parámetros de crecimiento se encuentran diferentes fases. Éstas se resumen en la tabla 5.4.

Blanco	Disco sinterizado de CuAlO_2 dopado con Mn o Fe
Laser	KrF (248 nm)
Frecuencia de repetición (Hz)	10
Densidad de energía ($\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulso}$) en el blanco	2 (Mn) y 2.4 (Fe)
Presión base (torr)	10^{-6}
Presión de oxígeno (mtorr)	100
Temperatura del sustrato ($^{\circ}\text{C}$)	690
Distancia Blanco-sustrato (mm)	50
Duración del tratamiento termal después del crecimiento (min)	2.5 (a 1100°C) para el caso de Mn

Tabla 5-3: Condiciones de crecimiento generales de CuAlO_2 dopado con Mn y Fe por PLD

Cantidad de dopaje (x)	Temperatura de crecimiento ($^{\circ}\text{C}$)	Presión de oxígeno en la cámara (mtorr)	Fases encontradas
$x = 0.02$	600	100	CuAl_2O_4
	650	100	$\text{CuO} - \text{CuAl}_2\text{O}_4$
	690*	100*	Amorfa*
	690	10	$\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuAl}_2\text{O}_4$
$x = 0.05$	600	100	$\text{CuO} - \text{CuAl}_2\text{O}_4$
	650	100	$\text{CuO} - \text{CuAl}_2\text{O}_4$
	690*	100*	Cu_2O^*
	690	10	$\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuAl}_2\text{O}_4$

Tabla 5-4: Variación en las condiciones de crecimiento de películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$

Cuando la temperatura es baja se forman cristales de CuAl_2O_4 , que luego permanecerán, sin importar que tipo de tratamiento térmico se realice posteriormente. Sin embargo las películas depositadas a 690°C resultan amorfas o se forman pequeños cristales de Cu_2O (etiquetas con * en la tabla 5.4). Estas son buenas condiciones dado que en la literatura (Díaz [22] y Shih [4]) reportan la formación de CuAlO_2 mediante un tratamiento térmico entre 1000 y 1100°C en aire a partir de películas similares. Se llevaron a cabo tratamientos térmicos con películas en estas condiciones luego de ser depositadas y las fases encontradas se resumen en la tabla 5.5.

Muchos de los tratamientos termales realizados dan como resultado la formación CuAlO_2 , CuAl_2O_4 y CuO . El tratamiento termal mostrado en el figura 5-4a muestra una fase de CuAlO_2 en la película con picos de XRD intensos y mínimos indicios de CuAl_2O_4 . Los patrones de difracción de los materiales encontrados se ilustran en las figuras 5-5 y 5-6, en donde se observa que el manganeso muy probablemente ha reemplazado a algunos átomos de Al, debido a que no ha formado otro óxido. Sin embargo, comparado con el caso de los blancos, aquí no se observan diferencias apreciables en el valor del parámetro de red ($c = 16.952$) respecto del CuAlO_2 .

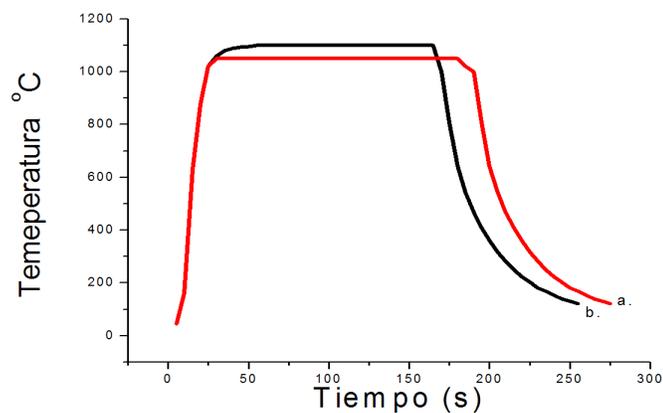


Figura 5-4: Rampas del tratamiento termal para las películas de CuAlO_2 dopado con Mn. a. Con temperatura máxima de 1050 °C. b. Con temperatura máxima de 1100 °C.

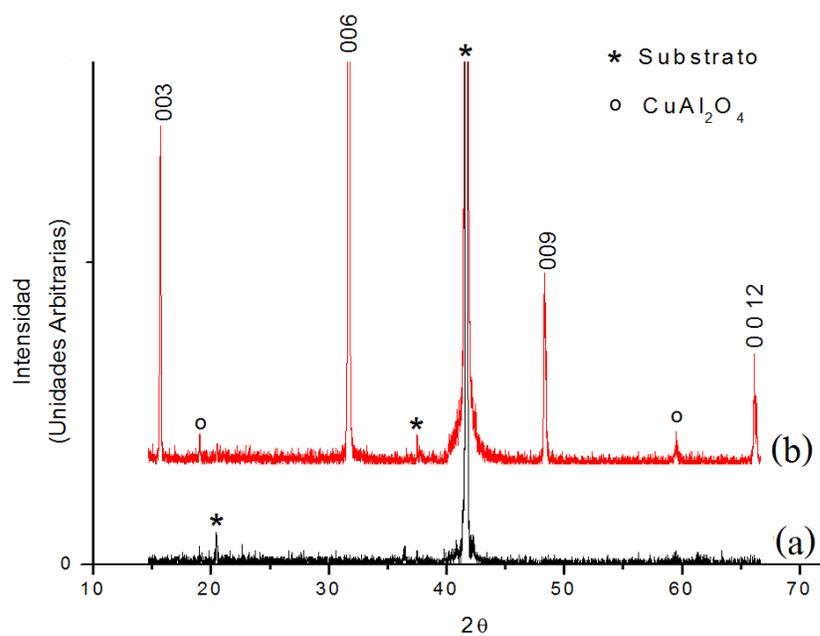


Figura 5-5: XRD para películas de $\text{CuAl}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$. (a) Luego de ser depositada. (b) Luego del tratamiento térmico.

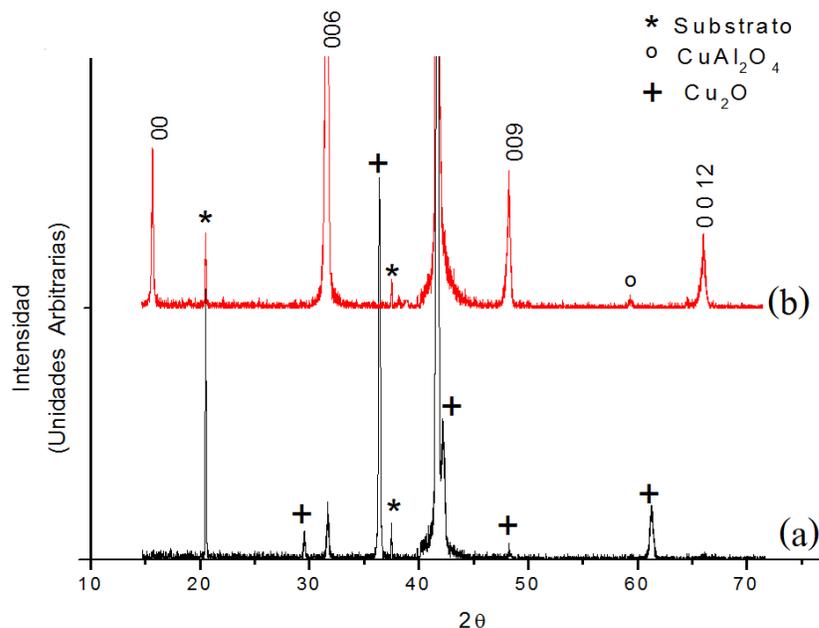


Figura 5-6: XRD para películas de $\text{CuAl}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$. (a) Luego de ser depositada. (b) Luego del tratamiento térmico.

Cantidad de dopaje (x)	Temperatura del tratamiento térmico ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo del tratamiento térmico (min)	Fases encontradas
$x = 0.02$	1100	1	$\text{CuO} - \text{CuAl}_2\text{O}_4$
	1100	2	$\text{CuAlO}_2 - (\text{CuAl}_2\text{O}_4 \text{ fuerte})$
	1100	3	$\text{CuAlO}_2 - (\text{CuAl}_2\text{O}_4 \text{ fuerte})$
	1100	4	$\text{CuAlO}_2 - (\text{CuAl}_2\text{O}_4 \text{ fuerte})$
	1050	2.5	$\text{CuAlO}_2 - (\text{CuAl}_2\text{O}_4 \text{ débil})$
	1050	2	$\text{CuAlO}_2 - (\text{CuAl}_2\text{O}_4 \text{ fuerte})$
$x = 0.05$	1100	1	$\text{CuO} - \text{CuAl}_2\text{O}_4$
	1100	2	$\text{CuAlO}_2 - (\text{CuAl}_2\text{O}_4 \text{ débil}) - \text{CuO}$
	1100	3	$\text{CuAlO}_2 - (\text{CuAl}_2\text{O}_4 \text{ fuerte}) - \text{CuO}$
	1100	4	$\text{CuAlO}_2 - (\text{CuAl}_2\text{O}_4 \text{ fuerte})$
	1050	2.5	$\text{CuAlO}_2 - (\text{CuAl}_2\text{O}_4 \text{ débil})$
	1050	2	$\text{CuAlO}_2 - (\text{CuAl}_2\text{O}_4 \text{ fuerte})$

Tabla 5-5: Variación en las condiciones del tratamiento térmico para lograr películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ con precursor amorfo ó Cu_2O

En las figuras 5-5 y 5-6 se observa picos etiquetados con el símbolo * la mas intensa de las cuales corresponden a la reflexión (006) del substrato (zafiro en corte *c*) que normalmente se observa. Sin embargo aparecen dos reflexiones más, una en $2\theta = 20.5$ y otra en $2\theta = 37.5$. La primera reflexión (003) que no se observa en cristales puros de Al_2O_3 , pero si cuando hay impurezas. Mientras que la segunda corresponde a la repetición de la reflexión (006) debido a la radiación $\text{CuK}\beta$.

Las películas muestran buena orientación con respecto al substrato en corte *c*. Sólo es posible apreciar reflexiones en los planos (003), (006), (009 y (0 0 12) del CuAlO_2 .

Crecimiento de Películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$:

Las películas fabricadas con blancos dopados con Fe muestran buenos resultados en la fabricación, sin ser necesario el tratamiento termal. La figura 5-7 muestra los patrones de difracción para películas con diferentes concentraciones de Fe. Se observa que muy probablemente el Fe reemplaza a algunos átomos de Al y ayuda en la formación del cristal, dado que solo se aprecian reflexiones correspondientes al CuAlO_2 y ninguna relacionada con otras fases.

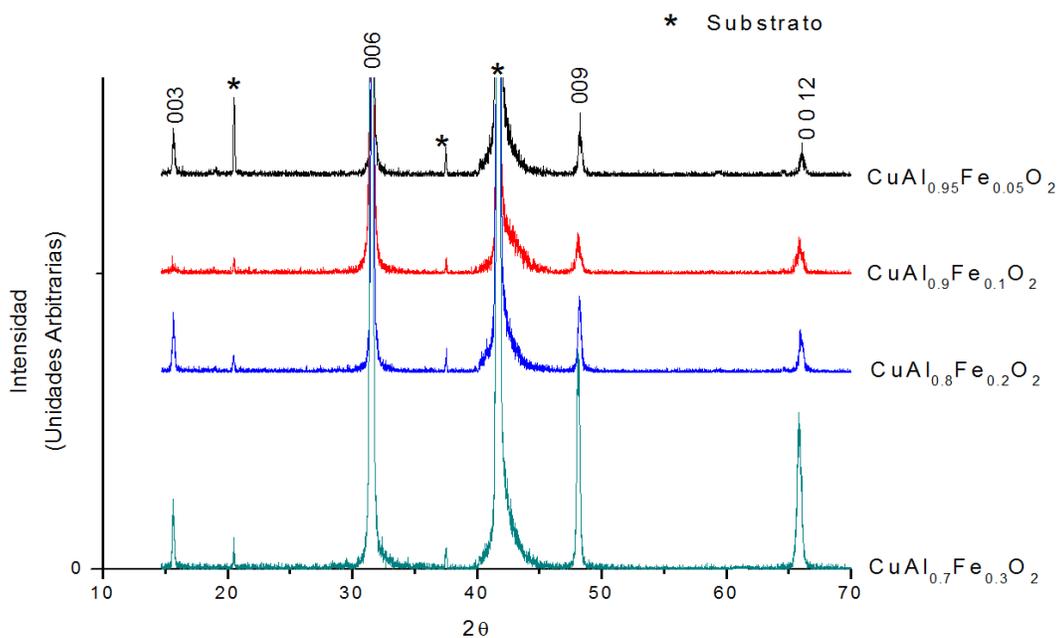


Figura 5-7: XRD para películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

Al variar la temperatura del substrato como condición de crecimiento, las películas fabricadas muestran que para valores menores de 690°C (650°C y 600°C) se favorece la formación de CuAl_2O_4 .

Cuando la presión en la cámara se disminuye a 10 mtorr de O_2 para la deposición, la calidad óptica en la película disminuye y también se favorece la formación de CuAl_2O_4 .

Mediante la difracción de rayos x se observa que el parámetro de red c se mantiene constante en todas las películas con diferentes concentraciones de Fe, dado que los ángulos 2θ de las reflexiones coinciden con los del CuAlO_2 (ver figuras 5–7). El espesor de las películas fabricadas es similar, con valores de: 110, 125, 100 y 90 nm para concentraciones de 5, 10, 20 y 30% atómico de dopaje respectivamente.

5.2.2 Crecimiento de Películas de CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ por el Método de Multicapa

De manera alternativa fueron crecidas películas por tratamiento térmico post-deposición de multicapas de óxidos, Al_2O_3 , CuO , MnO y Fe_2O_3 como se ilustra en la figura 5–8.

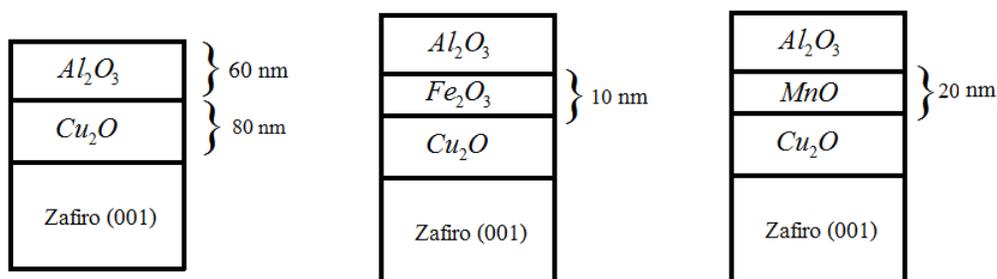


Figura 5–8: Diagrama general de las películas crecidas por capas.

El primer ensayo consistió en crecer CuAlO_2 utilizando los blancos de Al_2O_3 y CuO . Las condiciones usadas son iguales a las descritas en la tabla 5.1. De la misma manera, la rampa de calentamiento y enfriamiento para el tratamiento térmico *ex-situ* fue igual a la ilustrada en la figura 5–4b, haciendo cambios en el tiempo a temperatura constante (1100 °C) según fuese conveniente para la cristalización del material. Luego fueron crecidas películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ usando blancos extra de Mn_5O_8 y Fe_2O_3 respectivamente.

Crecimiento de Películas de CuAlO_2 por el Método de Multicapa:

Se llevaron a cabo dos experimentos. El primero consistió en crecer Cu_2O a partir de un blanco de CuO sobre un sustrato de zafiro en corte c usando las condiciones básicas de crecimiento (tabla 5.1). La deposición se llevó a cabo por un período de 10 min para lograr un espesor de 170 nm. Luego de ser depositado, se realizó un tratamiento térmico a 1100 °C por 10 min, poniendo otro sustrato de zafiro en corte c sobre la película, con el objetivo de prevenir la evaporación y facilitar la reacción: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuAlO}_2$ (zafiro: Al_2O_3), esto siguiendo la idea de Shih [4] y como se ilustra en la figura 5–9a.

Mediante difracción de rayos x se observó que las reflexiones de la película coinciden con las de el CuAlO_2 orientado con respecto al sustrato.

Sin embargo, para poder llevar a cabo otro tipo de medidas resulta conveniente que la película sea mas gruesa, así que se reemplazó el sustrato por una capa de

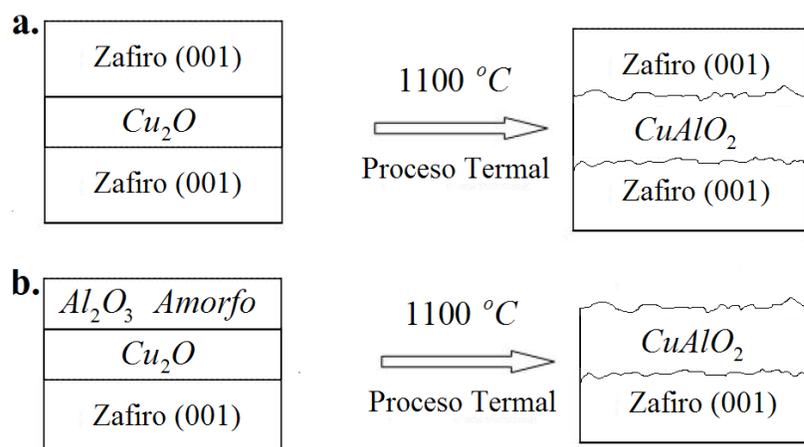


Figura 5–9: Diagrama para la formación de $CuAlO_2$ crecidos por capas.

Al_2O_3 crecida encima de Cu_2O (figura 5–9b), lo cual dio como resultado de nuevo la formación $CuAlO_2$.

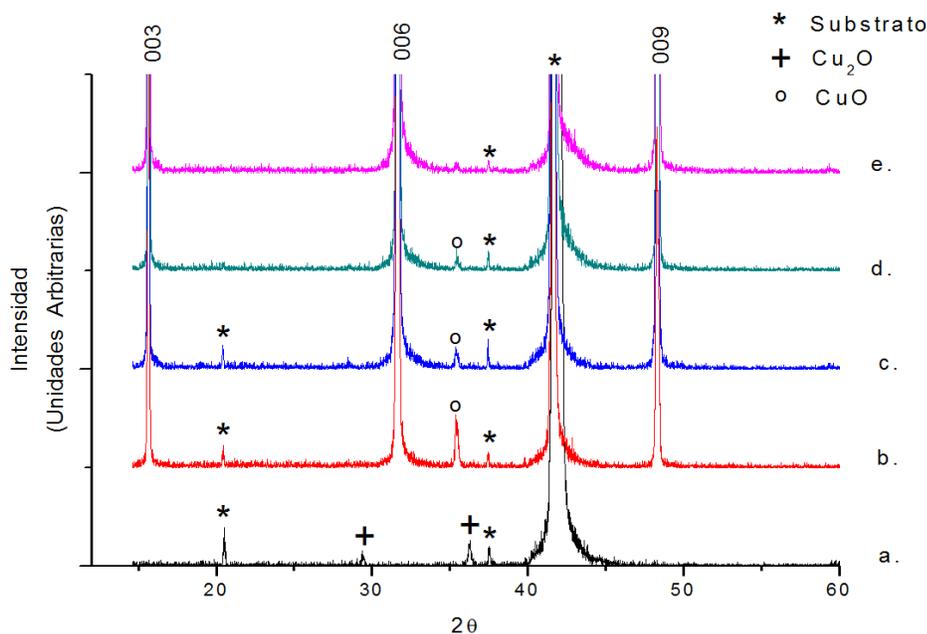


Figura 5–10: Diagrama de difracción de rayos x para películas de $CuAlO_2$ crecidas por capas. (a) Antes del tratamiento térmico. (b) Película **b** Luego del primer tratamiento térmico. (c) Película **a** luego del primer tratamiento térmico. (d) Película **b** Luego del segundo tratamiento térmico. (e) Película **a** luego del segundo tratamiento térmico.

En consideración de lo anterior, se crecieron películas usando dos blancos. Primero se creció Cu_2O a partir de un blanco de CuO por un periodo de 10 min, luego se rotó el blanco y se usó uno de Al_2O_3 con el cual se depositó material por otro periodo de 10 min repitiéndose luego el proceso. En total se realizaron 3 capas por cada blanco para un espesor total de 470 nm. La caracterización de la película fabricada muestra que solo se han formado cristales de Cu_2O y que las capas de

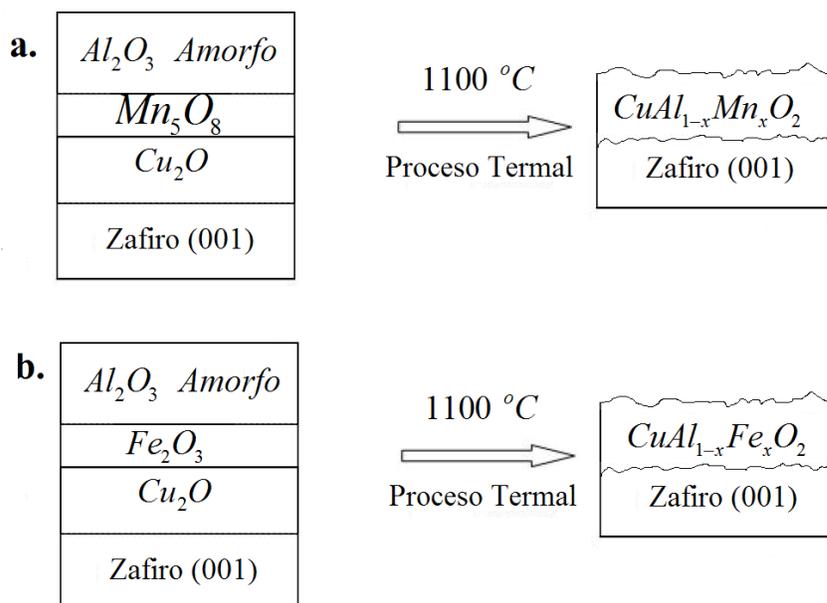


Figura 5–11: Diagrama de la formación de: (a) $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ y (b) $CuAl_{1-x}Fe_xO_2$ crecidas por capas.

óxido de aluminio resultan probablemente amorfas dado que todas las reflexiones se asocian al sustrato y al Cu_2O (figura 5–10a). La película fue dividida en 2 partes iguales con el fin de hacer dos tratamientos térmicos a tiempos diferentes. La película “a” se mantuvo 4 min a $1100\text{ }^\circ C$, mientras que la “b” se mantuvo 2 min a la misma temperatura. En ambos casos las capas reaccionaron formando $CuAlO_2$. Sin embargo en la caracterización se observaron reflexiones de cristales de Cu_2O , siendo mas intensos en la película “b” que en la “a” (ver figura 5–10b).

Se llevó a cabo otro tratamiento térmico de 2 min a $1100\text{ }^\circ C$ para cada película. La película “a” mostró reflexiones correspondientes al $CuAlO_2$ orientado en el plano c , mientras que para la “b” a pesar de presentar estas mismas reflexiones, aun se observa la presencia de cristales de CuO (figura 5–10c). Se fabricó otra película $CuAlO_2$ en multicapa sobre un sustrato pulido por las 2 caras en corte A usando las condiciones anteriores. Se llevó a cabo el mismo tratamiento térmico (figura 5–4) pero manteniendo la temperatura a 1100 ° durante 6 min. Esto resulto en la formación de una sola fase de $CuAlO_2$ de 540 nm de espesor. Sin embargo la película muestra pobre calidad óptica.

Crecimiento de Películas de $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ por el Método de Multicapa:

Siguiendo el procedimiento anterior usado para fabricar $CuAlO_2$, se fabricaron películas de $CuAl_{1-x}Mn_xO_2$ crecidas a partir de multicapas Al_2O_3 /óxido de manganeso / Cu_2O según el esquema presentado en la figura 5–11a.

Para controlar el espesor de cada capa se mantuvo el tiempo de deposición: 10 min para blanco de CuO , 1 min para el de Mn_5O_8 y 10 min para el blanco de Al_2O_3 , 3 veces por cada material, para un espesor final de 580 nm. Luego de la deposición,

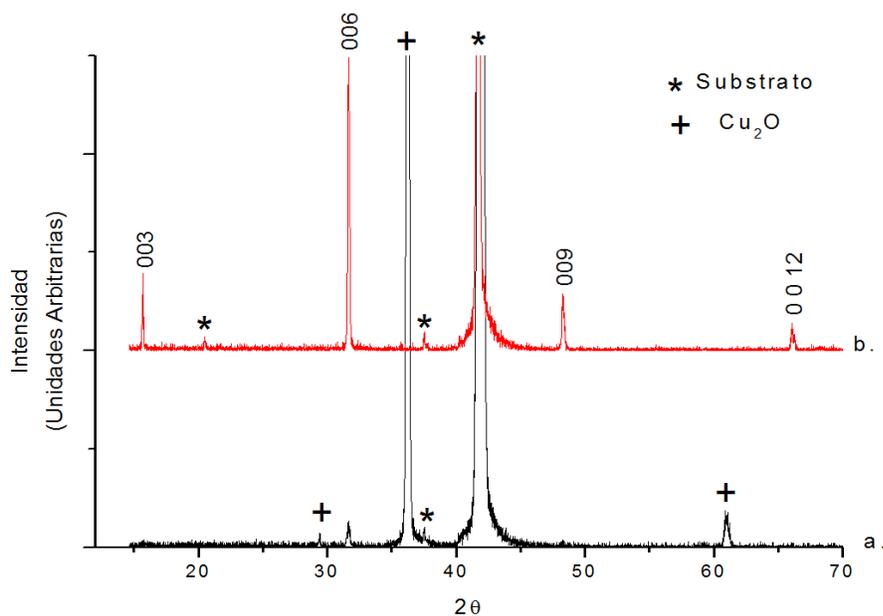


Figura 5-12: XRD para $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ crecida en multicapa. (a) Luego de ser depositadas. (b) Luego del tratamiento térmico.

mediante XRD se observaron reflexiones de cristales de Cu_2O cuyos picos estaban ligeramente corridos (figura 5-12a). Se realizó un tratamiento térmico equivalente al mostrado en la figura 5-4, manteniendo la temperatura a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min. El patrón de difracción del material encontrado se ilustra en la figura 5-12b. A pesar de que la caracterización da resultados favorables en la formación orientada de CuAlO_2 dopado con Mn, la película muestra pobre calidad óptica y es bastante opaca.

Crecimiento de Películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ Multicapa: De manera equivalente, se fabricaron películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ en multicapa $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ como se observa en la figura 5-11b.

Se depositó CuO por 10 min, 1 min de Fe_2O_3 y 10 min de Al_2O_3 , 3 veces por material. El patrón de difracción de la película fabricada se ilustra en la figura 5-13a., donde se aprecian reflexiones del CuAlO_2 y de Cu_2O (etiquetado con +), diferente al caso de CuAlO_2 en multicapa, en donde no se observan reflexiones relacionadas al material, sino solo reflexiones de Cu_2O . Luego se llevó a cabo un tratamiento térmico igual al ilustrado en la figura 5-4, pero esta vez con una duración total a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ de 10 min.

Se observó (ver figura 5-13b) que las reflexiones relacionadas con el CuAlO_2 se intensificaron, mientras que las reflexiones correspondiente a Cu_2O se anularon, lo que da a entender que el Al_2O_3 amorfo reaccionó con Cu_2O para formar CuAlO_2 . Sin embargo la película muestra pobre calidad óptica y muy poca transparencia en el visible.

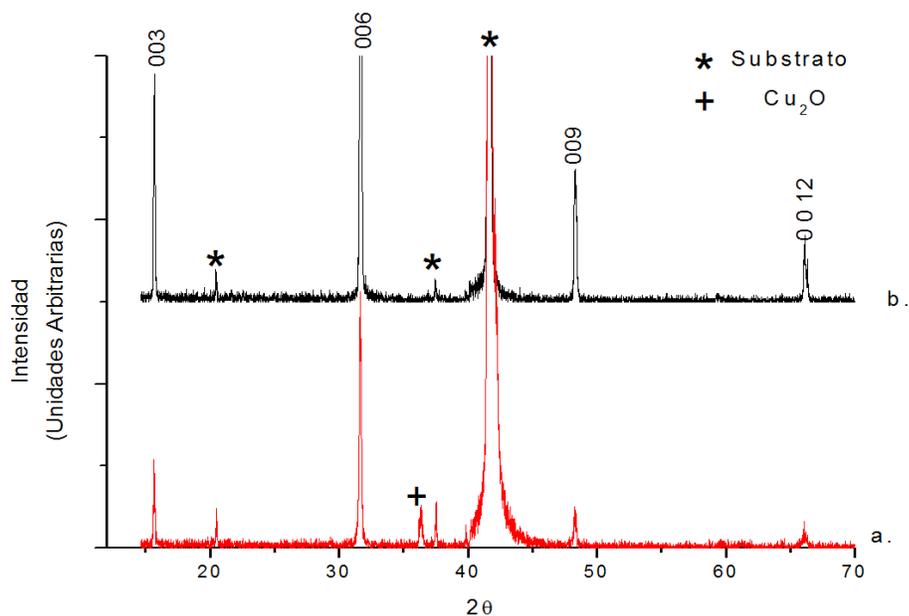


Figura 5-13: XRD para $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ crecida en multicapa: (a) Luego de ser crecidas. (b) Luego del tratamiento térmico.

De estos experimentos concluimos que ésta técnica en multicapas permite crecer películas de CuAlO_2 orientando sobre zafiro, pero presentan muy pobre morfología y calidad óptica, comparada con el crecimiento de películas con blancos sinterizados donde se mejora la morfología y calidad óptica en las películas, pero el tratamiento térmico a llevarse a cabo debe ser muy cuidadoso y preciso. En contraste, el dopaje con Fe en las películas ayuda la formación de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ sin ser necesario ningún tipo de tratamiento térmico posterior.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS - PROPIEDADES

A continuación se describen las propiedades de las películas fabricadas en el presente estudio, morfología de la superficie, propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Para analizar la superficie de las películas se usó un microscopio de fuerza atómica (AFM) y el software ProScan (tm) versión 1.30.0001. Para las propiedades ópticas se usó un espectrofotómetro Varian Cary 50 Conc con su respectivo software Cary UVscan application. Para medir resistividad se utilizaron los siguientes instrumentos: Fuente-medidor KEITHLEY modelo 2400, Nano voltímetro KEITHLEY modelo 2182, pico amperímetro KEITHLEY modelo 6485 y Sistema de interruptores KEITHLEY modelo 7001. Finalmente se llevaron a cabo medidas magnéticas usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés).

6.1 Morfología de la Superficie

El estudio de la morfología superficial se realizó primero en películas de CuAlO_2 dopadas con Fe para diferentes concentraciones (ver figura 6-1). Se observa que mientras aumenta el porcentaje atómico de Fe en la muestra, aumenta el tamaño promedio de grano y la rugosidad promedio. Los valores encontrados se presentan en la tabla 6.1. donde la rugosidad se midió teniendo en cuenta varios sectores del área ilustrada en la figura 6-1, mientras que para los valores de grano promedio fueron medidos los granos más representativos en las muestras, llevando a cabo un barrido de $1 \mu\text{m}^2$ y haciendo un promedio entre ellos.

Porcentaje atómico de Fe (x)	Rugosidad Promedio en (Å)	Tamaño promedio de grano (nm)
$x = 0.05$	92 ± 13	125 ± 43
$x = 0.1$	118 ± 24	226 ± 106
$x = 0.2$	150 ± 38	270 ± 85
$x = 0.3$	185 ± 23	310 ± 90

Tabla 6-1: Valores de rugosidad y tamaño promedio de grano para diferentes concentraciones de Fe en películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$.

De manera equivalente se observó la morfología superficial en películas fabricadas en multicapa (ver figura 6-2) donde se presenta gran rugosidad y pobre apariencia visual. Los valores medidos de rugosidad promedio para cada película fueron

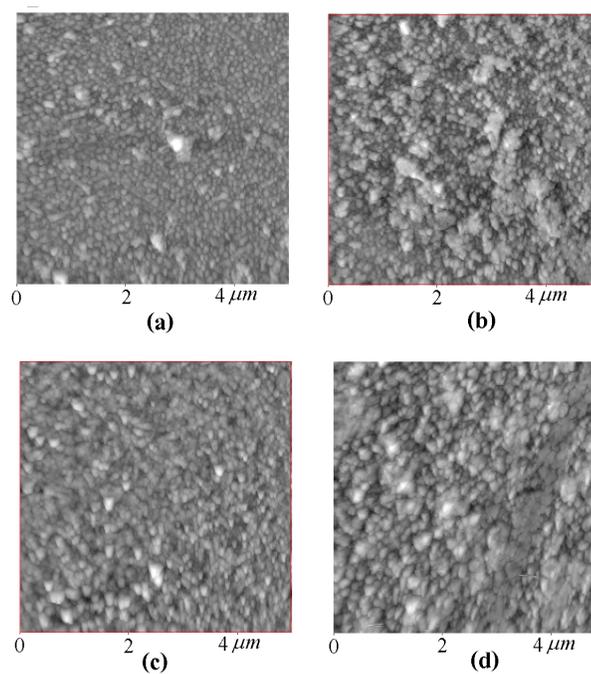


Figura 6-1: Comparación en la morfología de películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ para diferentes concentraciones de Fe. (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$.

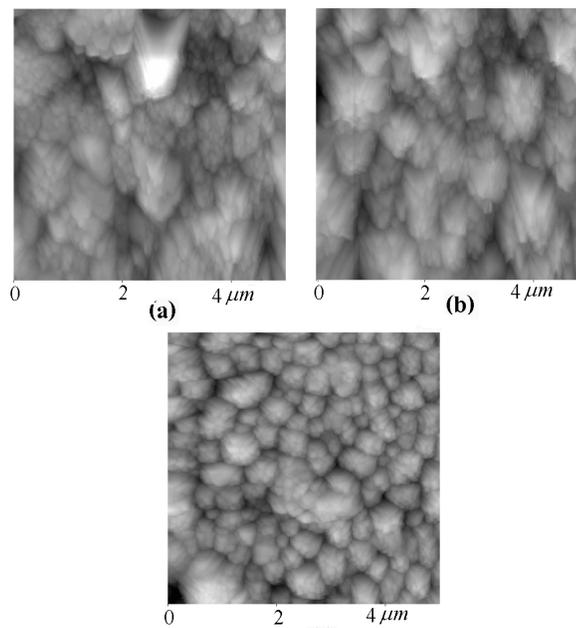


Figura 6-2: Comparación en la morfología de películas de CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ crecidas en multicapa.

648 ± 235 , 800 ± 347 y 393 ± 147 Å para CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, respectivamente.

El tamaño del grano a lo largo del eje c (perpendicular al sustrato) se calculó con la fórmula de Scherrer, (ecuación 4.4), tomando el patrón de rayos X para cada película. Cuando aumenta la cantidad de Fe en las muestras, aumenta el tamaño de grano, de la misma manera que lo hace en la dirección del parámetro a , vistas con AFM. (Tabla 6.2).

Porcentaje atómico de Fe (x)	Tamaño de grano perpendicular al sustrato (nm)
$x = 0.05$	20 ± 3
$x = 0.1$	30 ± 5
$x = 0.2$	38 ± 7
$x = 0.3$	45 ± 14

Tabla 6-2: Valores del tamaño de grano promedio, perpendicular al sustrato para diferentes concentraciones de Fe en películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$.

Otro aspecto importante medido directamente del patrón de difracción de rayos x, fue el corrimiento del parámetro c cuando se incrementa la cantidad de Fe en las películas. Usando la relación (4.3) se hallaron valores del parámetro c ilustrados en la tabla 6.3, donde se observa el crecimiento de dicho parámetro al aumentar la concentración de Fe en la muestra. Estos valores se obtuvieron haciendo un promedio de los resultados, teniendo en cuenta los ángulos donde se presentan las máximas reflexiones relacionadas con los planos cristalográficos (003), (006), (009) y (0 0 12) de cada película.

Porcentaje atómico de Fe (x)	Valor del parámetro c (Å)
$x = 0.05$	16.939 ± 0.005
$x = 0.1$	16.962 ± 0.094
$x = 0.2$	16.931 ± 0.075
$x = 0.3$	17.001 ± 0.008

Tabla 6-3: Valores del parámetro c en películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ para diferentes concentraciones de Fe

6.2 Propiedades Ópticas de CuAlO_2 y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

Se crecieron dos películas sobre sustratos pulidos por 2 caras en corte a con el objetivo de llevar a cabo medidas de transmitancia y absorbancia en función del largo de onda. La película de $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ dió muy buenos resultados en términos de estructura, sobre dicho sustrato creció orientada a lo largo del eje c . La gráfica

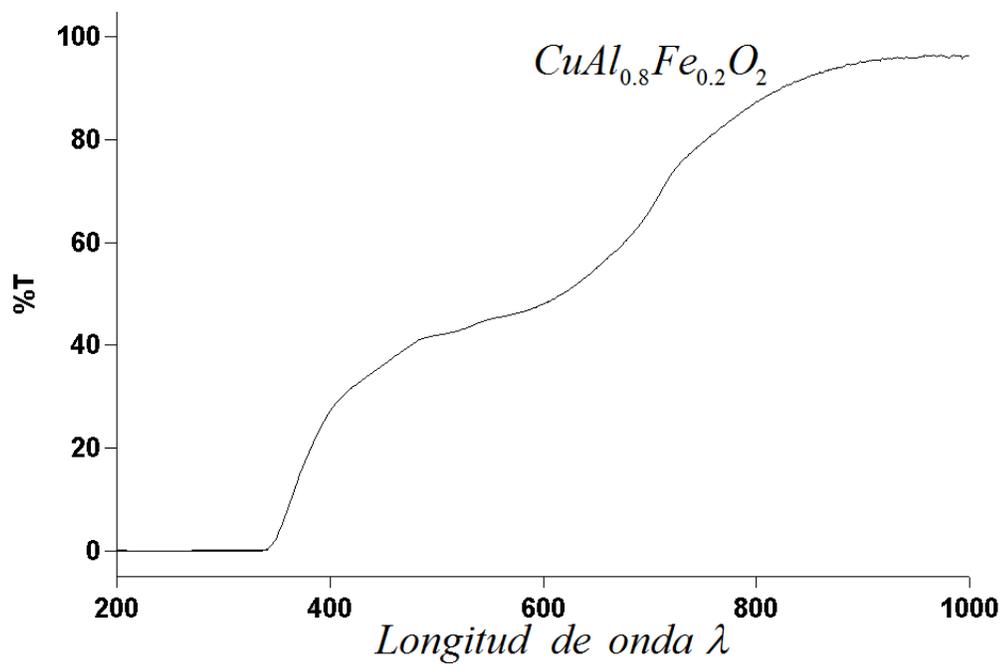


Figura 6-3: Gráfica de transmitancia en función del largo de onda para una película de $CuAl_{0.8}Fe_{0.2}O_2$

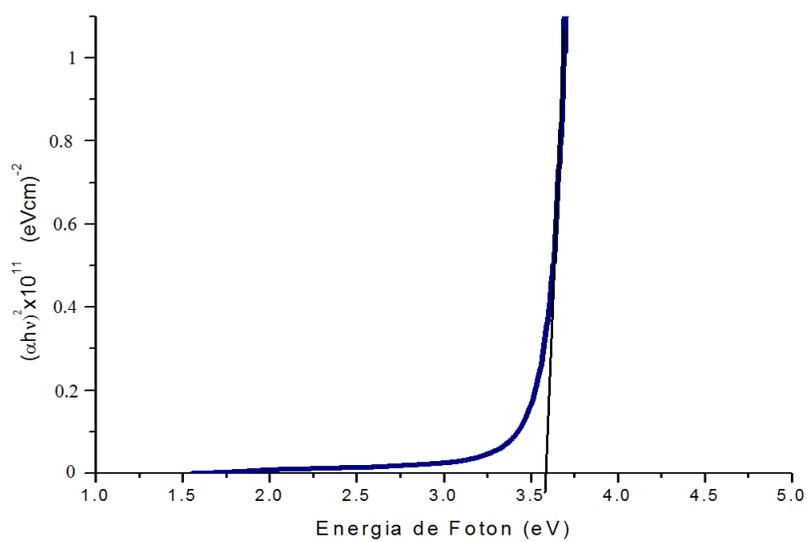


Figura 6-4: Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs E_g para una película de $CuAl_{0.8}Fe_{0.2}O_2$

6-3 muestra que la película es transparente en el visible, pero su transmitancia se atenúa en la medida que la energía del fotón incidente crece, acercándose a cero para $\lambda \simeq 350$ nm (figura 6-3). Considerando que la película tiene una concentración de 20 % atómico de hierro su transmisión en el visible es bastante alta.

Con los datos obtenidos de la medida de absorbancia en función del largo de onda se realizó la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs E_g . α se calculó usando $\alpha = \frac{A}{h}$ donde A es la absorbancia y h es el grosor de la película, lo que ignora las pérdidas por reflexión. La aproximación a la energía de brecha prohibida de 3.58 eV fue calculada de la gráfica 6-4, extrapolando la porción lineal para $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

Se fabricó una película de CuAlO_2 sobre el mismo tipo de sustrato, pero crecida en multicapas. Los resultados de caracterización microestructural por XRD son favorables. Sin embargo, muestra una alta rugosidad lo cual impide hacer cualquier tipo de medida óptica debido a la grandes pérdidas por scattering.

6.3 Propiedades Eléctricas de CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

Se llevaron a cabo medidas eléctricas de conductividad a diferentes muestras fabricadas. Los valores encontrados se resumen en la tabla 6.4, mientras que en la tabla 6.5 se aprecian valores de conductividad para CuAlO_2 sin dopar reportados por diferentes autores. Los resultados de dopaje con Fe muestra que la conductividad aumenta, con el aumento en la cantidad de dopaje, desde 3.9×10^{-2} a $9.0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ para 5 y 30 % de dopaje respectivamente. Sin embargo, estos valores son bajos comparados con los reportados por otros autores con el material sin dopar.

Muestra	Conductividad (Scm^{-1})
$\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$	$3.9 \times 10^{-2} \pm 2.1 \times 10^{-4}$
$\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	$4.7 \times 10^{-2} \pm 5.3 \times 10^{-5}$
$\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	$7.0 \times 10^{-2} \pm 5.8 \times 10^{-6}$
$\text{CuAl}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$	$9.0 \times 10^{-2} \pm 5.0 \times 10^{-6}$
* CuAlO_2	$6.3 \times 10^{-2} \pm 2.3 \times 10^{-6}$
* $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	$6.9 \times 10^{-2} \pm 1.8 \times 10^{-6}$

Tabla 6-4: Resumen de medidas eléctricas llevadas a cabo para las diferentes muestras.* Resultados en películas crecidas por la técnica en multicapas.

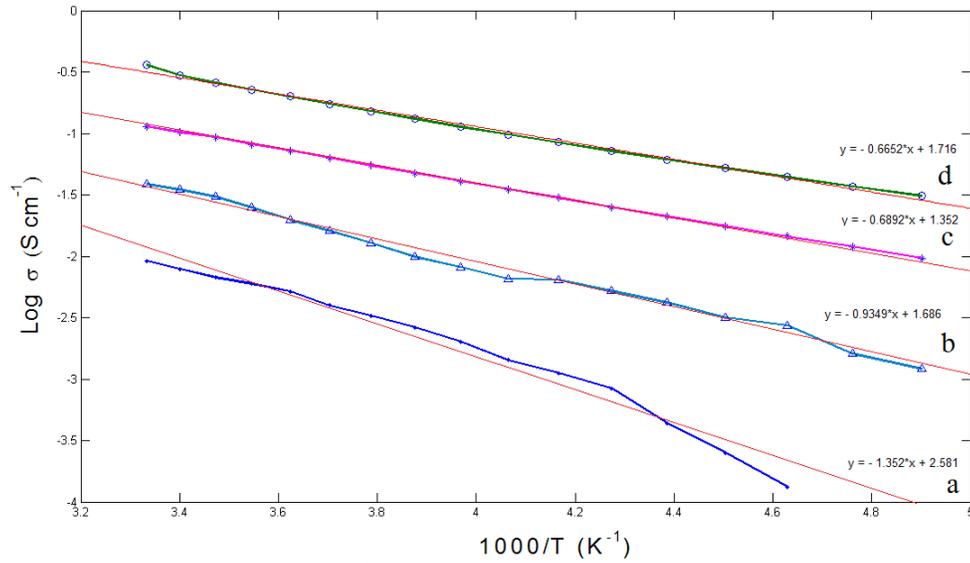
A las películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ no fue posible hacer ningún tipo de medida eléctrica, ni a aquellas que presentaran fases de CuAl_2O_4 debido a la alta resistividad que presenta dicho material.

Con el objetivo de probar si al incorporarse el Fe en la estructura cristalina del CuAlO_2 éste se sigue comportando como un semiconductor, se llevo a cabo una prueba de conductividad en función de la temperatura para películas con diferentes porcentajes atómicos de Fe (figura 6-5).

En la cual se observa que al disminuir la temperatura la conductividad también disminuye, lo cual es característico de los materiales semiconductores. las curvas a

Conductividad (Scm^{-1})	Autor
0.016	Dong et al. [19]
0.095	Kawazoe et al. [9]
0.22	Banerjee et al. [17]
0.34	Yanagi et al. [16]
0.57	Shy et al. [13]
2	Gong et al. [18]

Tabla 6-5: Medidas eléctricas reportadas por diferentes autores

Figura 6-5: Gráfica de $\log \sigma$ vs $1000/T$ para películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. a. $x = 0.05$. b. $x = 0.1$. c. $x = 0.2$. d. $x = 0.3$.

y **b** cuando la temperatura es menor de 250 K, muestran “ruido” debido a la alta resistividad que presentan las muestras, por ello se usó el software matlab con el fin de hacer un ajuste a las gráficas y obtener la pendiente de éstas.

Suponiendo conductividad intrínseca en el material, ésta en general está dada por:

$$\sigma \propto e^{-\frac{E}{kT}} \quad (6.1)$$

de la cual se puede encontrar que:

$$\ln \sigma \propto -\frac{E}{kT} \quad (6.2)$$

por tanto el valor de la pendiente en la gráfica 6-5 relaciona la energía E de activación y la constante de Boltzmann, tal que:

$$E \propto -1000mk \quad (6.3)$$

donde m es la pendiente de la recta. En la tabla 6.6 se resumen las diferentes energías de activación encontradas para diferentes concentraciones de Fe en las muestras.

Muestra	Aproximación a la energía de Activación (eV)
$\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$	11.7×10^{-2}
$\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	8.06×10^{-2}
$\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	5.94×10^{-2}
$\text{CuAl}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$	5.73×10^{-2}

Tabla 6-6: Valores de la energía de activación en películas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ para diferentes concentraciones de Fe

Se observa que al disminuir la cantidad de Fe en las muestras la energía de activación aumenta, dado que la pendiente de estas es mayor. Lo cual concuerda con el hecho de que son mas resistivas.

Se intentó llevar a cabo medidas de efecto Hall, pero debido a su alta resistividad, no se alcanza a medir el efecto con una técnica estándar. Sin embargo se sospecha que con el dopaje (Fe) cambió el tipo de portadores a tipo-n, debido al aumento de la conductividad con el aumento en el contenido de Fe.

6.4 Propiedades Magnéticas de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

Se realizaron medidas de tipo magnético con un VSM. Antes de las medidas las muestras fueron limpiadas por completo, en especial los restos de pintura de plata con que se pego el substrato al calentador, que comúnmente quedan luego de la deposición.

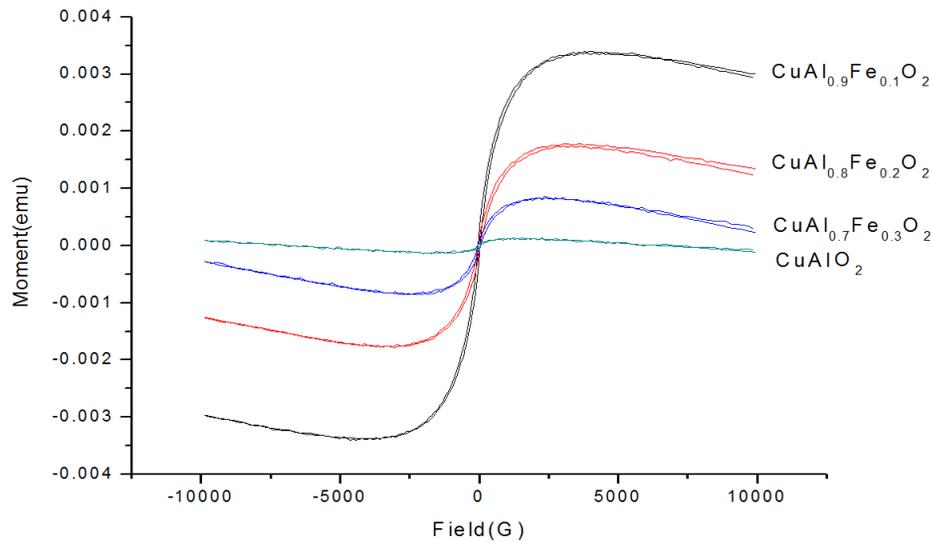


Figura 6-6: Gráfica de magnetización en función del campo aplicado para películas de CuAlO_2 y de CuAlO_2 con dopajes de 10, 20 y 30% atómico de Fe.

Los resultados se ilustran en la figura 6-6 donde se observa que al aumentar la cantidad de Fe en las películas el material tiende a un comportamiento diamagnético

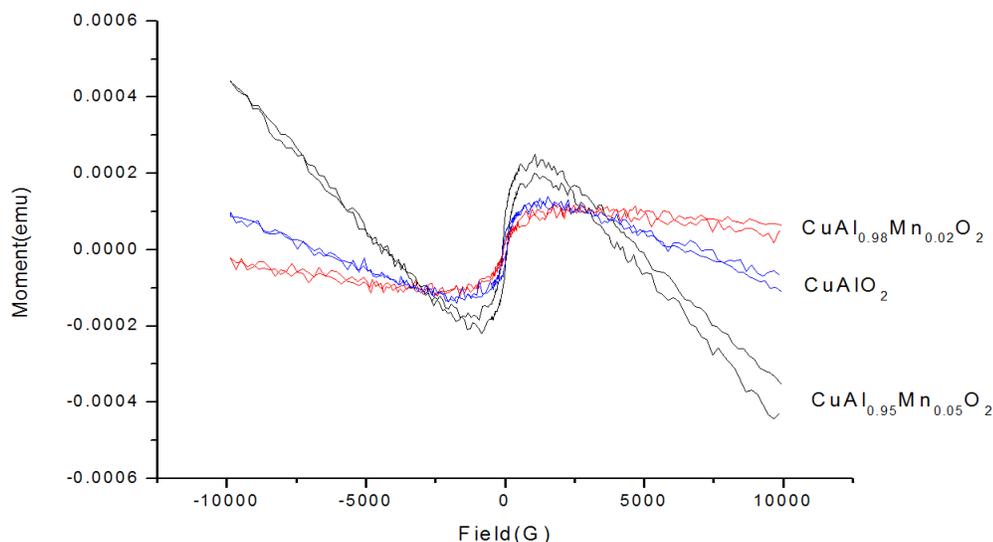


Figura 6-7: Gráfica de Magnetización en función del campo aplicado para películas de CuAlO_2 y CuAlO_2 con dopajes de 2 y 5% atómico de Mn.

para campos magnéticos grandes, sin embargo para campos pequeños el comportamiento es totalmente paramagnético, cuyo efecto disminuye con el aumento en la concentración de Fe en las películas. El efecto diamagnético es la respuesta del sustrato, que atenúa la respuesta de la película para campos mayores, dado que es mucho más masivo. En este orden de ideas las diferentes películas fabricadas a partir de blancos sinterizados con dopajes de Fe poseen un comportamiento paramagnético que decrece con el aumento de Fe en la muestra.

Para películas dopadas con Mn sucede la misma situación, donde se observa (ver figura 6-7) que la respuesta paramagnética de las películas es mucho más pequeña que para el caso de Fe, observándose una componente paramagnética para campos externos pequeños.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

En el presente estudio se fabricaron blancos de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ con ($x=0.02$ y 0.05) y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ con ($x=0.05, 0.1, 0.2$ y 0.3). Las películas fabricadas a partir de estos blancos por la técnica de PLD crecieron orientadas respecto al sustrato de zafiro en corte c . A las películas dopadas con Mn se les llevó a cabo un tratamiento térmico rápido (2.5 min a $1050\text{ }^\circ\text{C}$), mientras que las dopadas con Fe mostraron buena calidad en términos de microestructura luego de ser crecidas, sin ser necesario el tratamiento térmico. Se observó que el Mn y el Fe se incorporaron en la estructura del CuAlO_2 para cada caso, presentándose en todas las películas dopadas con Mn otra fase de CuAl_2O_4 .

Blancos de CuO , Mn_5O_8 y Fe_2O_3 también fueron fabricados para crecer películas en multicapas de CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ y $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ por la técnica de PLD. Las películas luego de ser crecidas fueron sometidas a un tratamiento térmico rápido (6 min a $1100\text{ }^\circ\text{C}$) y presentaron buena orientación cristalográfica con respecto al sustrato en corte c y en corte a , además de buena cristalización según los resultados de XRD. Sin embargo presentan muy pobre morfología y calidad óptica.

La temperatura de crecimiento de $690\text{ }^\circ\text{C}$ es crucial, dado que por debajo de ésta resultan otras fases diferentes a las deseadas, en particular CuAl_2O_4 , Cu_2O y CuO . De la misma manera, el tratamiento térmico a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ en las películas dopadas con Mn y $1100\text{ }^\circ\text{C}$ en películas crecidas en multicapa es necesario. Este tratamiento debe hacerse rápidamente, tanto la rampa de calentamiento (cerca de 10 segundos) como la de enfriamiento (20 segundos aproximadamente). De no ser así, de nuevo se favorece la formación de CuAl_2O_4 .

La conductividad eléctrica en las películas aumenta con el aumento en su concentración de Fe, en contraste al comportamiento óptico (transmitancia) que disminuye con la cantidad de éste. Las películas crecidas en multicapa presentan mejor conductividad que las crecidas a partir de blancos de CuAlO_2 , mientras que las películas dopadas con manganeso presentan una alta resistividad que impide llevar a cabo las medidas eléctricas.

Se intentó llevar a cabo medidas de efecto Hall, pero debido a su alta resistividad, no se alcanza a medir el efecto con una técnica estándar. Sin embargo se sospecha que con el dopaje (Fe) cambió el tipo de portadores a tipo-n, debido al aumento de la conductividad con el aumento en el contenido de Fe.

Los resultados de la caracterización magnética en películas dopadas con Fe demuestran un pequeño componente paramagnético para campos pequeños, superpuesto al comportamiento diamagnético del sustrato. Para películas dopadas con Mn la respuesta paramagnética es mucho menor.

Las películas crecidas a partir de blancos sinterizados de $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ son las mejores candidatas a cumplir con los objetivos planteados en el presente estudio, dado que presentan buena orientación, alta transmitancia considerando la cantidad de Fe, buena morfología y un comportamiento paramagnético superpuesto al comportamiento diamagnético del sustrato.

TRABAJOS FUTUROS

Llevar a cabo medidas de efecto Hall para conocer el tipo y densidad de portadores, se debe usar una técnica no estándar (por ejemplo Van der Pauw AC) debido a su alta resistividad.

Realizar medidas de absorbancia en función de la energía del fotón incidente para películas dopadas con Fe en diferentes concentraciones y observar cual es el comportamiento aproximado del banda óptica prohibida.

En el caso de dopaje con Fe, sí la conducción es tipo-n, se puede fabricar un diodo con éste material y CuAlO_2 .

Probar con otros dopajes magnéticos (Co, Ni) y estudiar comportamiento óptico, eléctrico y magnético.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Rubi. Nuevos óxidos metálicos ferromagnéticos. *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Barcelona:2006, Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, CSIC.
- [2] H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase y H. Katayama-Yoshida. Ab initio calculations of CuAlO₂-based dilute magnetic semiconductor. *Physica B*, 376-377:812–815, 2006.
- [3] J. Robertson, P.W. Peacock, M.D. Towler, R. Needs. Electronic structure of p-type conducting transparent oxides. *Thin Solid Films*, 411:96–100, 2002.
- [4] C.H. Shih. Fabrication and characterization of p-type transparent conducting oxide CuAlO₂ thin film. *Tesis Doctoral en Ciencias de Materiales e Ingeniería*, National Sun Yat-Sen University:2007, Taiwan.
- [5] H. S. Kim, B. S. Lee, S. H. Ji, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, W. K. Choo. Transport and magnetic properties of delafossite CuAl_{1-x}Mn_xO₂. *Physica Status Solidi*, 241:1545–1548, 2004.
- [6] H.Y. Zhang, P.G. Li, C.P. Chen, Q.Y. Tu, W.H. Tang. Magnetic properties of mn-doped transparent CuAlO₂ semiconductor. *Journal of Alloys and Compounds*, 396:40–43, 2005.
- [7] J. Töpfer, M. Trari, J.P. Documerc. Preparation and physical properties of CuAl_{1-x}Mn_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.2) delafossites. *Solid State Sciences*, 9:236–239, 2007.
- [8] K. Park, K.Y. Ko, H. C. Kwon, S. Nahm. Improvement in thermoelectronic properties of CuAlO₂ by adding Fe₂O₃. *Journal Alloys and Compounds*, 437:1–6, 2007.
- [9] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono. p-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂. *Letters to Nature*, 389:939–942, 1997.
- [10] Y. Wang, H. Gong, F. Zhu, L. Liu, L. Huang y A.C.H. Huan. Optical and electrical properties of p-type transparent conducting Cu-Al-O thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Materials Science & Engineering B*, B85:131–134, 2001.
- [11] N. Tsuboia, Y. Takahashib, S. Kobayashia, H. Shimizua, K. Katoa, F. Kanekoa. Delafossite CuAlO₂ films prepared by reactive sputtering using Cu and Al targets. *Materials Science & Engineering B*, 64:1671–1674, 2003.
- [12] D.S Kim, S.J Park, E.K.Jeong, H.K. Lee y S.Y. Choi. Optical and electrical properties of p-type transparent conducting CuAlO₂ thin film. *Thin Solid Film*, 515:5103–5108, 2007.
- [13] J.H. Shy y B.H. Tseng. A novel method for preparing CuAlO₂ thin films and the film properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69:547–550,

- 2008.
- [14] C. Bouzidi, H. Bouzouita., A. Timoumi, B. R. Fabrication and characterization of CuAlO₂ transparent thin films prepared by spray technique. *Materials Science and Engineering*, B 118:259–263, 2005.
 - [15] A. Chuang. Multi-layer growth CuAlO₂ and effects of doping Fe₂O₃. *Tesis de Maestria*, Institute of Nanotechnology and Microsystems Engineering:2008, Taiwan.
 - [16] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe. Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO₂. *Journal of Applied Physics*, 88:4159–4163, 2000.
 - [17] A.N. Banerjee, C.K. Ghosh, S. Das, K.K. Chattopadhyay. Electro-optical characteristics and field-emission properties of reactive dc-sputtered p-CuAlO_{2+x} thin films. *Physica*, B 370:254–276, 2005.
 - [18] H. Gong, Y. Wang y Y. Luo. Nanocrystalline p-type transparent CuAlO semiconductor prepared by chemical-vapor deposition with Cu(acac)₂ and Al(acac)₃ precursors. *Applied Physics Letters*, 76:3959, 2000.
 - [19] G. Dong, M. Zhang, Xu.vZhao, Y. Li y H. Yan. Influence of working gas pressure on structure and properties of CuAlO₂ films. *Journal of Crystal Growth*, 311:1256–1259, 2009.
 - [20] P.R. Willmott y J.R.Huber. Pulsed laser vaporization and deposition. *Rev. Mod. Phys.*, 72:315–328, 2000.
 - [21] D.P. Norton, Y. W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm and T. Steiner. ZnO: growth, doping & processing. *MaterialsToday*, Institute of Nanotechnology and Microsystems Engineering:36, 2004.
 - [22] R. Diaz. Estudio de crecimiento de CuAlO₂ por PLD. *Tesis de Maestria*, 2009, Universidad de Puerto Rico, Mayaguez.
 - [23] M. Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, San Diego, California, 1992.
 - [24] R. J. Tilley. *Understanding Solids - The Science of Materials*. JOHN WILLEY & SONS, 2004.
 - [25] A. L. Patterson. The Scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical Review*, 56:978–982, 1939.
 - [26] http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscope.
 - [27] H. Buberth y H. Jenett. *Surface and Thin Films Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*. Wiley-VCH Verlag, Federal Republic of Germany, 2002.
 - [28] R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Physics*, 16:1214–1222, 1983.
 - [29] L. J. Van der Pauw. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. *Philips Research Reports*, 13:1–9, 1958.
 - [30] D. C. Look. *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices*. John Wiley & Sons, Wright State University, USA, 1992.