

## EL POTENCIAL DEL NITRURO DE COBRE COMO UN SEMICONDUCTOR VERDE PARA LA FOTODETECCIÓN

**S. Fernández<sup>1</sup>, M.I. Rodríguez-Tapiador<sup>1,2</sup>, F.B. Naranjo<sup>3</sup>, J. Grandal<sup>4</sup>, N. Gordillo<sup>5,6,7</sup>, E. Blanco<sup>8,9</sup>, E. Márquez<sup>8,9</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Energía, Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CIEMAT), Avda. Complutense 40, 28040 Madrid, susanamaria.fernandez@ciemat.es

<sup>2</sup>Universidad Rey Juan Carlos, Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Tulipán, s/n, 28933 Móstoles.

<sup>3</sup>Grupo de Ingeniería Fotónica (GRIFO), Departamento de Electrónica, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Alcalá. Campus Universitario, 28871 Alcalá de Henares, Madrid.<sup>4</sup>ISOM y Departamento de Electrónica Física, Ingeniería Eléctrica y Física Aplicada. Universidad Politécnica de Madrid. Avda. Complutense, 30 28040 Madrid.

<sup>5</sup>Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM), Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

<sup>6</sup>Laboratorio de Microelectrónica, Departamento de Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

<sup>7</sup>Instituto Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid.

<sup>8</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real.

<sup>9</sup>Instituto Universitario de Investigación en Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT), Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real.

**Resumen:** El nitruro de cobre ( $Cu_3N$ ) se está posicionando como un material muy prometedor gracias a sus excelentes propiedades optoelectrónicas y su respeto al medio ambiente, en campos como la fotodetección. Este estudio tiene como objetivo determinar su capacidad de absorción en función de las condiciones de depósito (concretamente, se evalúan la temperatura de sustrato y la presión de trabajo) empleadas en su fabricación por pulverización catódica reactiva. Los resultados revelan que las láminas depositadas son cristalinas, con una relación Cu/N cercana a la estequiométría cuando se deposita en un ambiente de nitrógeno ( $N_2$ ) puro y a una temperatura de sustrato de 100°C, presentando absorbancias significativamente altas del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, en este trabajo se muestran fotodetectores basados en películas delgadas de  $Cu_3N$ , fabricadas bajo estas condiciones, que exhiben buenas prestaciones, con valores de photocorriente y fotosensibilidad a 10 V de  $3.8 \times 10^{-8} \text{ A}$  y 9644.9%, respectivamente.

**Palabras clave:** nitruro de cobre, pulverización catódica reactiva, absorbancia, fotodetección.

### 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

El nitruro de cobre ( $Cu_3N$ ) es un material que está resultando cada vez más interesante debido a su estructura anti- $ReO_3$  y a su amplio rango de valores de energía de energía de gap  $E_g$ , entre 0.8 y 1.7 eV, modulable según la técnica de depósito y las condiciones empleadas [1-3]. Entre sus otros atractivos destacan que es un semiconductor no tóxico, metaestable y de bajo coste, constituido por elementos abundantes en la corteza terrestre y con elevada estabilidad a temperatura ambiente (RT). Por todo ello, el  $Cu_3N$  ha ido ganando terreno paulatinamente en diferentes campos de aplicación, como es el caso del almacenamiento óptico [4], las uniones túnel [5], la conversión de energía solar [6] y la energía solar fotovoltaica [7]. Este material se ha fabricado con éxito utilizando una amplia variedad de métodos: la deposición química en fase de vapor (CVD) [8], la deposición por láser pulsado (PLD) [9], y la pulverización catódica reactiva por radiofrecuencia (RF) [10]. Destaca este último porque permite procesos

sencillos a bajo costo, con bajo consumo energético (depósito a RT), y sin necesidad de usar gases tóxicos. En este trabajo, se presenta la fabricación de láminas delgadas de  $Cu_3N$  mediante pulverización catódica reactiva, con el objetivo de proporcionar una mejor comprensión del impacto que tienen las condiciones de depósito sobre las propiedades del material. Para ello, se prepararon películas delgadas a diferentes temperaturas de sustrato (RT y 100 °C) en diferentes entornos (en mezcla de gases nitrógeno ( $N_2$ ) y argón (Ar) y en  $N_2$  puro). Se realizaron análisis detallados de la estructura, la morfología, la composición química y las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas de  $Cu_3N$ . Los resultados obtenidos pretenden proporcionar información relevante sobre el papel de los gases  $N_2$  y Ar y de la temperatura del sustrato en la calidad de las láminas. Ambos parámetros se consideran cruciales si se pretende aplicar el material en dispositivos.

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

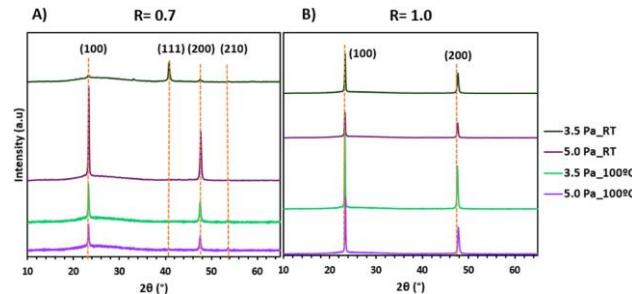
La fabricación del  $Cu_3N$  se realizó en un sistema de pulverización catódica monocámara comercial

(MVSytem LLC, Golden, CO, EE.UU.) sobre vidrio resistivo y obleas de silicio. Los sustratos se limpiaron antes de introducirlos en la cámara de depósito para eliminar las capas de óxido superficial, en el caso de las obleas de silicio, y cualquier posible residuo, en el caso del vidrio. El blanco utilizado para la pulverización catódica reactiva fue un blanco de cobre metálico de 3 pulgadas de diámetro y alta pureza (99.99 %) (Lesker Company, St. Leonards-on-Sea, Reino Unido). La presión base en la cámara de pulverización fue  $2.6 \times 10^{-5}$  Pa y las presiones de trabajo utilizadas, 5.0 y 3.5 Pa, se alcanzaron estrangulando la válvula de "mariposa" que se encuentra en la salida a la cámara. La potencia de RF aplicada fue de 50 W (a 13.56 MHz), y la distancia sustrato-blanco se fijó en 10 cm. El proceso se realizó a temperatura ambiente (RT) y a 100 °C, parámetro controlado por un termopar tipo K. Los gases de proceso, N<sub>2</sub> (99.999 %) y Ar (99.99995 %), se introdujeron en la cámara a través de controladores de flujo mísico (MFC) MKS (MKS Instruments, Andover, MA, EE. UU.). La presión parcial de N<sub>2</sub>, representada por R = N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub>, se estableció en 0.7 y 1.0 (N<sub>2</sub> puro). El espesor de la película se determinó con un Perfilómetro Dektak 8 (Bruker, San José, CA, EE. UU.). Para la determinación de la cristalinidad, se realizó un análisis de difracción de rayos X (XRD) con un sistema comercial (Panalytical Ltd. modelo PW3040/00 X'Pert MPD/MRD) con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm). La composición química de las películas se determinó mediante espectroscopia de retrodispersión de Rutherford y no Rutherford (RBS y no RBS), combinadas con análisis de reacción nuclear (NRA). El análisis de la estructura molecular se realizó mediante espectroscopía Raman usando un láser de 532 nm y dos rejillas de difracción (600 y 1800 gr/nm). La energía de banda prohibida del Cu<sub>3</sub>N, así como los coeficientes de absorción, se determinaron mediante espectroscopía UV-VIS-NIR (PerkinElmer Lambda 1050, Waltham, MA, Estados Unidos) y de elipsometría en ángulos de incidencia de 50°, 60° y 70°, utilizando un elipsómetro analizador rotatorio Woollam V-VASE (RAE). Por último, para analizar la capacidad de fotodetección del material se evaporaron contactos de Al (100 nm) (Fig. 1). Las curvas de corriente-voltaje, I-V, se obtuvieron en presencia de luz con un simulador solar de clase A (Steuernagel SC575) calibrado a AM1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) y en condiciones de oscuridad. La topografía de las láminas delgadas depositadas se determinó usando un equipo de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) Bruker Dimension FastScan usando el modo de amplitud modulada y una punta de silicio (ACT AppNano). La rugosidad de la superficie de las muestras, mediante el análisis del error cuadrático medio (RMS), así como el tamaño de grano, se determinaron utilizando el software Gwyddion.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La velocidad de depósito estimada para las láminas fabricadas en ambiente de N<sub>2</sub> es de 0.06-0.08 nm/min, y ligeramente superior, en torno a 0.10 nm/min, cuando se usa la mezcla de gases Ar+N<sub>2</sub>. La Figura 1 muestra los espectros de difracción de rayos X para las láminas hechas en Ar+N<sub>2</sub> (a) y en N<sub>2</sub> (b). Se observa un pico de

difracción más intenso referido a la orientación del plano (100) del Cu<sub>3</sub>N, correspondiente a láminas que son ricas en N. Esto es más evidente en las láminas depositadas en N<sub>2</sub>, debido a la mayor presencia de N en el plasma. La excepción se presenta en la muestra depositada en Ar+N<sub>2</sub> a 3.5 Pa, donde el pico de difracción de mayor intensidad es el correspondiente al plano (111), indicativo de láminas ricas en Cu [10].



**Figura 1.** Espectros de difracción de rayos X de las muestras de Cu<sub>3</sub>N, en función de las condiciones de depósito.

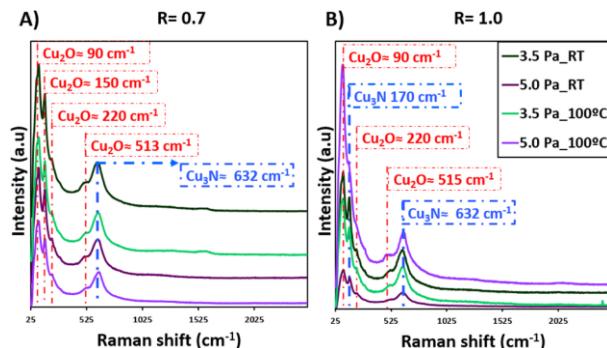
Los datos sobre la composición de las láminas, recogidos en la Tabla 1, revelan que las muestras que se depositan en una atmósfera de N<sub>2</sub> puro presentan una composición más próxima a la estequiométría, independientemente de la temperatura del sustrato.

**Tabla 1.** Composición química obtenida (no RBS) en función de las condiciones de depósito.

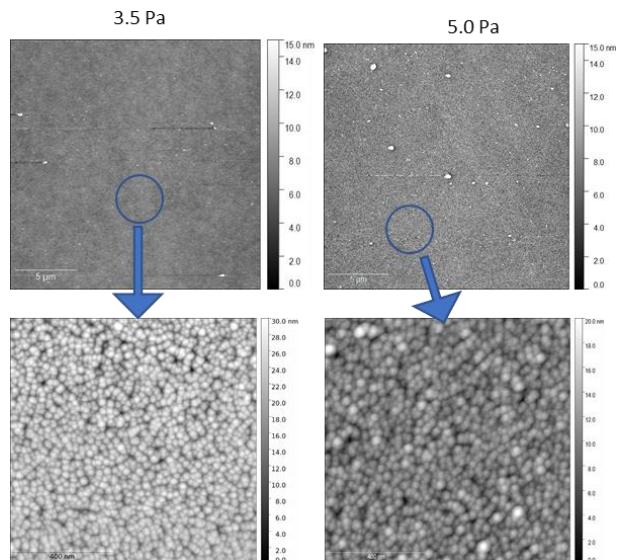
T (°C)	Presión (Pa)	R	Cu (%at)	N (%at)	Cu/N
RT	3.5	0.7	69.0	31.0	2.2
RT	5.0	0.7	70.0	30.0	2.3
RT	3.5	1.0	73.5	26.5	2.8
RT	5.0	1.0	71.3	28.7	2.5
100	3.5	0.7	62.0	32.0	1.9
100	5.0	0.7	70.0	30.0	2.3
100	3.5	1.0	74.5	25.5	2.9
100	5.0	1.0	71.0	29.0	2.4

El análisis de la estructura molecular realizado por espectroscopía Raman mostrado en la Figura 2 revela la presencia de bandas alrededor de  $630 \pm 2$  cm<sup>-1</sup> independientemente de la temperatura de sustrato y de la composición del plasma. Además, las láminas depositadas a R=1.0 presentan un pico en torno a 170 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al Cu-N-Cu. También se aprecian bandas características del Cu<sub>2</sub>O a 90 cm<sup>-1</sup>, 150 cm<sup>-1</sup>, 220 cm<sup>-1</sup> y 515 cm<sup>-1</sup>, que no se observan en los difractogramas de rayos X, lo que es indicativo de una oxidación al ser expuestas al aire.

Tras el análisis de las superficies de las láminas por AFM se concluye que, en general, son superficies muy planas (con rugosidades en torno a los 3 nm) y compactas, con una morfología típica granular. No aparecen imperfecciones como agujeros y/o protuberancias. A modo de ejemplo, la Figura 3 recoge las superficies de las muestras depositadas en N<sub>2</sub>, a RT y a las presiones de 3.5 y 5.0 Pa.



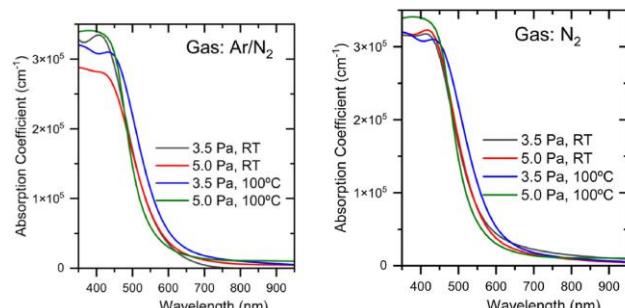
**Figura 2.** Espectros Raman de las láminas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  fabricadas.



**Figura 3.** Imágenes de AFM de la superficie de láminas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  a RT, y presiones de 3.5 y 5.0 Pa de  $\text{N}_2$  puro.

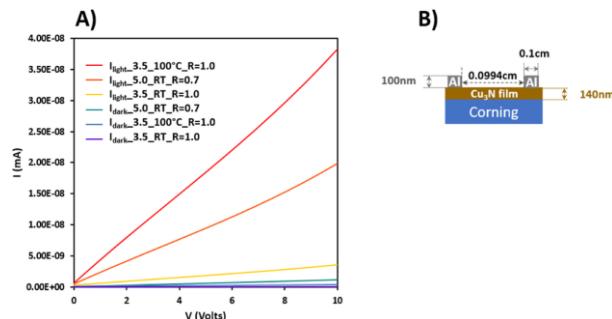
Los principales parámetros ópticos se han obtenido utilizando un modelo óptico de cuatro capas que consiste en: sustrato de vidrio/capa de  $\text{Cu}_3\text{N}$ /capa de rugosidad/ambiente. Los valores estimados para la energía de gap directa e indirecta se encuentran comprendidos entre 2.1-3.7 eV y 0.45-2.2 eV, respectivamente, en función de los parámetros en estudio [11]. En la Figura 4 se observa que, independientemente de la atmósfera usada durante el depósito, al incrementar la temperatura de sustrato a 100 °C, el borde de absorción se desplaza hacia el rojo en las muestras preparadas a 3.5 Pa y hacia el azul en las preparadas a 5.0 Pa. Además, los valores de absorción en torno a los 400 nm son superiores a  $3.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  en la mayoría de los casos, lo que se considera crucial si se quiere utilizar este material como absorbente solar.

Por último, las láminas depositadas a la presión de 3.5 Pa se han utilizado para fabricar fotodetectores de tipo fotoconductor y estructura planar, cuyo diseño se muestra en la Figura 5B). Las curvas I-V en iluminación y en oscuridad, medidas a una tensión de polarización de entre -10 V y 10 V, se presentan en la Figura 5A. En general, se observa una respuesta claramente mejorada en el modo de iluminación con respecto a la medida en oscuridad, que presenta corrientes ( $I_D$ ) prácticamente nulas en todos los casos.

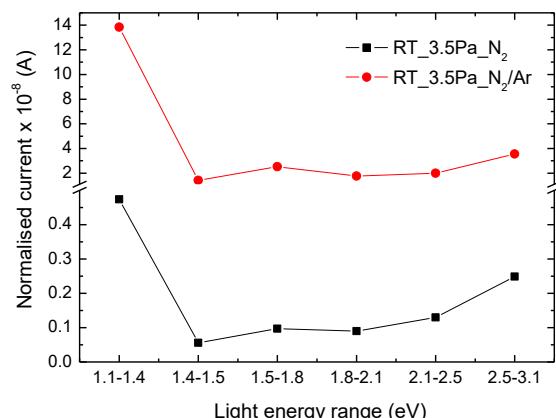


**Figura 4.** Coeficiente de absorción de las láminas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  depositadas en  $\text{Ar}+\text{N}_2$  y en  $\text{N}_2$  en función de la temperatura de sustrato y de la presión de trabajo.

Por otro lado, se han medido las características I-V en función del rango de energía de la fuente de luz utilizada. El objetivo es determinar la influencia de la longitud de onda de la luz en la absorción del material. La Figura 6 muestra la respuesta mejorada del dispositivo bajo la luz, normalizada a la potencia de la luz incidente, en el rango de longitud de onda dado. Como se puede observar, la corriente normalizada bajo iluminación es mayor para el dispositivo fabricado en la atmósfera  $\text{N}_2$ , independientemente del rango de energía de la iluminación. Por otro lado, la mejor respuesta se presenta en el rango de energía de 1.1-1.4 eV, que se corresponde con el límite de absorción de este material.



**Figura 5.** A) Curvas I-V en oscuridad (dark) e iluminación (light) obtenidas para el dispositivo esquematisado en B).



**Figura 6.** Intensidad de photocurrent medida a 5V y normalizada, en función del rango de energía de la fuente de luz con la que se ilumina a las láminas de  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

La Tabla 2 recoge los principales parámetros obtenidos (ganancia, G y fotosensibilidad, S) para los fotodetectores fabricados, en función de las condiciones de depósito de las láminas de Cu<sub>3</sub>N utilizadas en el dispositivo. A pesar de la mejor calidad del Cu<sub>3</sub>N depositado en atmósfera de N<sub>2</sub>, los parámetros G y S son ligeramente inferiores a los mostrados por el dispositivo fabricado con la lámina hecha usando mezcla de gases Ar/N<sub>2</sub>, lo que se atribuye a su menor absorción [12]. En esta tabla también se recogen los datos de la respuesta del fotodetector medida seis meses más tarde. Se observa que el fotodetector fabricado con la película depositada en N<sub>2</sub> puro sufre un menor deterioro, con una disminución del 72%, en comparación con el 85% obtenido para el dispositivo fabricado con la película de Cu<sub>3</sub>N depositada en la mezcla de gases Ar+N<sub>2</sub>.

**Tabla 2.** Principales parámetros del fotodetector medidos a 5 V, usando el espectro AM1.5G como fuente de luz, en función del tiempo de fabricación del dispositivo.

Cu <sub>3</sub> N_RT_3.5 Pa	G t = 0	G t = 6m	S (%) t = 0	S (%) t = 6m
N <sub>2</sub>	23	7.0	2200	600
N <sub>2</sub> +Ar	27	4.8	2640	380

Estos datos demuestran, por un lado, la capacidad del Cu<sub>3</sub>N como fotodetector y por otro, la importancia de las condiciones de deposición en la maximización del rendimiento del dispositivo.

#### 4. CONCLUSIONES.

En este trabajo se demuestra el potencial del Cu<sub>3</sub>N en el campo de la fotodetección. Los resultados corroboran la estrecha relación entre las propiedades del material y las condiciones de depósito, y cómo esto influye en el rendimiento del dispositivo en el que se emplea.

#### 5. FINANCIACIÓN.

Este trabajo ha recibido financiación parcial por parte de MEDIDA C17.I2G: CIEMAT. Nuevas tecnologías renovables híbridas, Ministerio de Ciencia e Innovación, Componente 17 “Reforma Institucional y Fortalecimiento de las Capacidades del Sistema Nacional de Ciencia e Innovación”. Medidas del plan de inversiones y reformas para la recuperación económica financiado por la Unión Europea—Next Generation EU.

#### 6. AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al personal técnico del CMAM su apoyo y por el acceso al tiempo de haz con los códigos de propuesta STD013/23, STD036/23 y STD001/24. Los autores también agradecen el apoyo en las medidas de AFM a la ICTS MICRONANOFOABS perteneciente al MICIU.

#### 7. REFERENCIAS

- [1] Cho, S. Effect of substrate temperature on the properties of copper nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Curr. Appl. Phys.* 2012, 12, S44–S47.
- [2] Ji, A.L.; Huang, R.; Du, Y.; Li, C.R.; Wang, Y.Q.; Cao, Z.X. Growth of stoichiometric Cu<sub>3</sub>N thin films by reactive magnetron sputtering. *J. Crys. Growth* 2006, 295, 79–83.
- [3] Rahmati, A.; Ghohestani, M.; Badehian, H.; Baizaee, M. Ab initio study of the structural, elastic, electronic and optical properties of Cu<sub>3</sub>N. *Mater. Res.* 2014, 17, 303–310.
- [4] Zhao, Y.; Zhao, J.; Yang, T.; Zhang, J.; Yang, J.; Li, X. Enhanced write-once optical storage capacity of Cu<sub>3</sub>N film by coupling with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective layer. *Ceram. Int.* 2016, 42, 4486–4490.
- [5] Borsa, D.M.; Grachev, S.; Presura, C.; Boerma, D.O. Growth and properties of Cu<sub>3</sub>N films and Cu<sub>3</sub>N/γ'-Fe<sub>4</sub>N bilayers. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 1823–1825.
- [6] Zakutayev, A.; Caskey, C.M.; Fioretti, A.N.; Ginley, D.S.; Vidal, J.; Stevanovic, V.; Tea, E.; Lany, S. Defect tolerant semiconductors for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1117–1125.
- [7] Ebaid, M.; Larson, D.M.; Bustillo, K.C.; Turner, J.H.; Cooper, J.K. Saw-tooth heat-cycling nitridation of metallic Cu yields first photoactive p-Cu<sub>3</sub>N for PEC applications. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 10714–10721.
- [8] Modin, A.; Kvashnina, K.O.; Butorin, S.M.; Werme, L.; Nordgren, J.; Arapan, S.; Ahuja, R.; Fallberg, A.; Ottosson, M. Electronic structure of Cu<sub>3</sub>N films studied by soft x-ray spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008, 20, 235212.
- [9] Gallardo-Vega, C.; De la Cruz, W. Study of the structure and electrical properties of the copper nitride thin films deposited by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, 8001–8004.
- [10] 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. 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* 2023, 13, 2950.
- [11] Rodríguez-Tapiador, M.I.; Mánuel, J. M.; Blanco, E.; Márquez, E.; Gordillo, N.; Sainz, R.; Merino, J., Fernández, S., Effect of N<sub>2</sub> concentration on structural, morphological, and optoelectronic properties of Cu<sub>3</sub>N films fabricated by RF magnetron sputtering for photodetection applications. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2025, vol. 188, 15, 109176.
- [12] Rodríguez-Tapiador, M.I.; Gordillo, N., Jiménez-Suárez, A., Asensi, J.M., Naranjo, F.B., Carella, E., Malo, M., Fernández, S., Optoelectronic and nanomechanical properties of sputtered Cu<sub>3</sub>N thin films: a versatile material for sustainable energy applications. *Chemical and Materials Sciences: Research Findings* 2025, vol. 4, 127-162. <https://doi.org/10.9734/bpi/cmsrf/v4/5679>.