



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE CHILE

Facultad de Física
Instituto de Física

"Estudio de fotoconductividad de película delgada de CuFeO_2 tipo
delafossite mediante mediciones de resistencia eléctrica"

Por

Smiljan Andrej Vojkovic Lagno

Tesis presentada a la Facultad de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile,
para optar al grado de Magíster en Física, mención Física Experimental.

Profesor Guía: Prof. Dr. Alejandro Cabrera Oyarzún.

Comisión: Prof. Dr. Roberto Rodríguez - Prof. Dra. Paola Caprile

Mayo 2019, Santiago - Chile
©2019, Smiljan Andrej Vojkovic Lagno

Autorización de Reproducción de la Tesis

©2019, Smiljan Andrej Vojkovic Lagno

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica que acredita al trabajo y su autor.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo en física experimental requiere siempre de apoyos y colaboraciones tanto directas como indirectas, lo que vuelve difícil tarea mencionar y agradecer la labor de todas las personas, tanto en su faceta humana como profesional, que hicieron posible la culminación de esta tesis. Así, el indefectible orden sucesivo no busca privilegiar ni menospreciar el aporte de cada uno. Agradezco a la Pontificia Universidad Católica de Chile y a los Profesores de su Instituto de Física por brindarme la oportunidad de realizar becado el programa de Magister con mención Física Experimental en sus dependencias. Destaco, valoro y agradezco la labor y conducta del Profesor Dr. Alejandro Cabrera en su calidad de tutor de esta tesis, quien con sabio criterio supo entregarme libertades y responsabilidades en su justa medida para realizar y consolidar el trabajo en el laboratorio. Amistad, compañerismo y buena onda ha marcado la relación con la hoy Dra. Susana Rojas, quien aparte de conocimiento y bagaje técnico, supo darme los ánimos necesarios en aquellos momentos que las mediciones y experimentos desafían la labor diaria. Katy Coelho llegó al laboratorio y desde entonces aportó su calidez humana, un valioso punto de vista y conocimiento que nos permitió a todos desarrollar de mejor manera nuestra tarea. También agradezco la disposición y compromiso de José Fernández y Sebastián Elgueta que a medida que se incorporaron al trabajo diario, lo hicieron con empeño y seriedad, facilitando el desarrollo de diversas tareas.

Colaboración desinteresada, consejos y ánimos fue lo que aportaron el Dr. Robert Wheatley, el Prof. Lök Gence y el Prof. Ulrich Volkmann. Gracias a ustedes. Igualmente agradezco el aporte y apoyo de cada una de las secretarías del Instituto, la labor de Cynthia Castillo, Fabiola Cánepa, Juan Acuña, José Galáz, Cecilia Castro y el equipo de los laboratorios de Docencia.

También agradezco el apoyo, amistad y forma de hacer las cosas del Prof. Dr. Álvaro Núñez de la Universidad de Chile, con quien he trabajado ya por 4 años en nanomagnetismo y quien me alentó a cursar el magíster. Desde tiempos del pregrado hasta hoy, valoro la lealtad y reitero mi gratitud con los Profesores Germán Kremer y Nelson Aliaga por su compromiso formativo y apoyo todos estos años. Agradecido también del instinto experimental que me traspasó Simón Cancino y la amistad de Ricardo Osorio, Karla Jiménez y Aníbal López.

Finalmente, y sin perder preponderancia, doy gracias a toda mi Familia, especialmente a mis padres, por su incansable apoyo y resiliencia tanto en el pregrado como durante el desarrollo del magíster para avanzar en la ardua y continúa tarea de formación en Física. Mi gratitud también con todas las personas, que, sin buscarlo, omito en este relato y que me han dado ánimos a lo largo de todos estos años. Gracias a todos!

Tabla de Contenidos

Autorización de Reproducción de la Tesis.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
Tabla de Contenidos.....	iv
Índice de Figuras.....	vi
Resumen.....	vii
1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Producción de Hidrógeno.....	2
2. Marco Teórico.....	6
2.1 Fotólisis del Agua.....	6
2.2 CuFeO ₂	9
2.3 Brecha Semiconductora.....	11
2.4 Efecto Fotoconductor.....	13
2.5 Recombinación de pares Electrón-Hueco.....	13
2.6 Método de Van der Pauw.....	14
2.6.1 Propagación de error en el método de Van der Pauw.....	17
2.7 Responsividad Fotodiodo.....	18
3. Metodología Experimental.....	19
3.1 Equipo Base.....	19
3.2 Muestra y Contactos Eléctricos.....	21
3.3 Disposición y Soporte de la muestra.....	22
3.4 Montaje Experimental.....	23
3.5 Método Experimental.....	26
3.6 Medición Espectro Incidente.....	27
4. Resultados y Análisis.....	29
4.1 Resistencia y resistividad eléctrica en función de longitud de onda.....	29

4.2 Espectro Incidente.....	32
4.2.1 Responsividad Fotodiodo.....	32
4.3 Potencia Incidente Corregida.....	33
4.4 Fotorrespuesta en función de Energía.....	35
4.5 Consideraciones Finales.....	37
5. Conclusiones.....	39
6. Bibliografía.....	42
Anexos.....	49
A.1 Código para cálculo de resistencia usando <i>software</i> Mathematica.....	49
A.2 Tabla de datos resistencia eléctrica en función de longitud de onda.....	50
A.3 Tabla de datos resistividad eléctrica en función de longitud de onda.....	51
A.4 Tabla de datos del espectro incidente - filtro infrarrojo.....	52
A.5 Tabla de datos responsividad fotodiodo de silicio. Datos proporcionados por el fabricante - EdmundOptics.....	54
A.6 Tabla de datos Potencia corregida incidente sobre la muestra en función de longitud de onda.....	56
A.7 Tabla de datos Fotorrespuesta CuFeO ₂ en función de la energía del haz incidente.....	57

Índice de Figuras

Figura 1-1: Brechas semiconductoras reportadas por diversos autores.....	4
Figura 2-1: Esquema fotoelectrodos, membrana y detalle de operación.....	7
Figura 2-2: Esquema celda fotoelectroquímica con fotoelectrodos en serie.....	8
Figura 2-3: Estructura cristalina CuFeO_2 tipo Delafossite.....	10
Figura 2-4: Brecha semiconductor y bandas de energía.....	11
Figura 2-5: Proceso de absorción directa e indirecta.....	12
Figura 2-6: Configuraciones de contactos.....	15
Figura 3-1: Vista general montaje vacío.....	21
Figura 3-2: Geometría muestra y vista general manipulador.....	23
Figura 3-3: Esquema montaje experimental.....	24
Figura 3-4: Perspectiva camino óptico.....	25
Figura 3-5: Esquema conexión contactos muestra - Equipo Radiant RT66-B.....	25
Figura 3-6: Circuito para medición pasiva de resistencia eléctrica.....	26
Figura 4-1: Resistencia eléctrica en función de longitud de onda incidente.....	29
Figura 4-2: Resistividad eléctrica en función de longitud de onda incidente.....	31
Figura 4-3: Espectro incidente con y sin filtro infrarrojo, fotodiodo Si.....	32
Figura 4-4: Responsividad fotodiodo Si.....	33
Figura 4-5: Potencia incidente corregida.....	34
Figura 4-6: Potencia espectral de lámpara Thorlabs SLS201L.....	35
Figura 4-7: Fotorrespuesta en función de energía incidente.....	36

Resumen

El trabajo realizado en esta tesis consiste en el estudio de la dependencia de la resistencia eléctrica en función de la longitud de onda incidente en una película delgada semiconductora de CuFeO_2 de 75 nm de espesor obtenida por técnica de deposición por laser pulsado sobre zafiro y con ello, basándose en el efecto fotoconductor, determinar las brechas semiconductoras del material y así conocer su viabilidad como electrodo para procesos de fotólisis de agua, permitiendo la producción sustentable de hidrógeno gaseoso como fuente de energía. Para ello se mide experimentalmente la resistencia eléctrica de la muestra usando método Van der Pauw, en ambiente de alto vacío, en función de longitud de onda incidente, obtenida con monocromador, en el rango de 450 a 1.080 nanómetros usando lámpara Thorlabs SLS201L. La resistencia en completa oscuridad es de 1,132 $\text{M}\Omega$ y ante luz de amplio espectro de 1,117 $\text{M}\Omega$. El gráfico de cambio en resistencia en función de longitud de onda, corregida según la potencia incidente, muestra cambios de conductividad, asociables a brechas semiconductoras, en 1,3 - 1,7 - 1,9 - 2,0 - 2,1 - 2,3 eV y un cambio notorio entre 2,5 - 2,6 eV que coinciden razonablemente con resultados obtenidos previamente mediante gráficos tipo Tauc en base a datos de espectroscopía de transmisión de la muestra y otras referencias.

1. Introducción

1.1 Antecedentes

La necesidad de buscar otras fuentes de energía que sean renovables y sustentables no sólo se basa en el hecho de que los combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural generan contaminación y gases de efecto invernadero nocivos para el medio ambiente y el planeta [1], sino que también en dos aspectos claves. Por un lado, son fuentes finitas de energía cuyas reservas conocidas indefectiblemente se han ido agotando luego de más de un siglo de intensa explotación y de un consumo energético mundial en constante aumento. En efecto, bajo ciertas estimaciones de consumo futuro, las proyecciones indican que las reservas de petróleo, carbón y gas natural durarían aproximadamente entre 50 y 100 años. También, las fuentes de uranio para energía nuclear rondan plazos similares [1,2].

Por otro lado, y aún más clave para la sociedad moderna es que en el caso del petróleo y sus derivados se obtienen con mayor o menor procesamiento múltiples materiales y sustancias fundamentales en diversas áreas industriales [3] y sin los cuales grandes avances, tecnologías y productos verían afectado severamente su desarrollo, impactando directamente nuestra vida diaria y posibilidades futuras.

Actualmente casi la mitad del petróleo procesado diariamente en EE.UU se utiliza para obtener gasolina de automóvil (47%). En segundo lugar, la producción de combustible de aceite destilado (*Distillate fuel oil*) que incluye al combustible Diesel y el aceite para calefacción corresponden al 20% del consumo diario lo que permite funcionar desde barcos hasta tractores y alrededor del 13% del total corresponden a Líquidos de gas de hidrocarburo (HGL- *Hydrocarbon gas liquids*). Justamente estos últimos refieren a: etano, propano, normal butano, isobutano, gasolina natural, etileno, propileno, butileno e isobutileno que son las materias primas fundamentales para la producción de químicos, gomas y variedad de plásticos [3]. Al final de la cadena, se

obtienen materiales como nylon, PVC, polipropileno, hasta surfactantes de detergentes, pasando por pesticidas, fertilizantes, lubricantes, ceras, válvulas cardíacas, antihistamínicos, pintura doméstica, zapatos, bolsos, neumáticos y un extenso etc. [4,5]

Entonces se requiere encontrar fuentes de energía y/o combustibles renovables y sustentables en proporción suficientemente abundante como para ser actor clave en la demanda energética mundial y que al mismo tiempo tengan un costo razonable considerando los precios actuales que impone el mercado del petróleo y las emergentes energías limpias. Así, un buen combustible debería ser [6]:

- amigable con el medioambiente.
- sustentable.
- parte de un ciclo de producción viable.
- de fácil transporte.
- versátil y fácilmente convertible en otras formas de energía.
- de alta eficiencia. (cantidad / energía obtenida)
- Seguro de usar.

1.2 Producción de Hidrógeno

Un fuerte candidato que cumple varios de los requisitos anteriores es el hidrógeno. Es el primer elemento de la tabla periódica, inodoro, incoloro, generalmente no tóxico, altamente reactivo y difusivo lo que dificulta su almacenamiento. Su disponibilidad es indirecta ya que se encuentra en el agua y en los hidrocarburos. Supera a los combustibles fósiles al ser un "*carrier*" de energía de alta eficiencia (140 MJ/kg) lo que casi triplica el valor de la gasolina [7]. Lo de "*carrier*" proviene del hecho que una vez producido, la combustión con oxígeno es una reacción altamente exotérmica (-242 KJ/mol) cuyo producto es vapor de agua, sin emisión de CO₂, así nuevamente puede ser obtenido y continuar la cadena, configurando lo que se conoce como economía del

hidrógeno [1], reemplazando a los combustibles contaminantes en la mayoría de los rubros (transporte, calefacción, electricidad, etc).

Actualmente cerca del 50% se usa para generar amoníaco que es la base de los fertilizantes nitrogenados, un 8% en la producción de metanol y el resto en la industria petroquímica [1].

El hidrógeno es obtenido mediante diversos procesos como: Reformado de metano con vapor (*SMR* en inglés), Gasificación de Carbón, (Foto)Electrólisis, (Foto)Catálisis, Termólisis, Ciclos Termoquímicos, Fermentación Bioquímica y otros. Cerca del 48% está basado en *SMR*, 30% como subproducto en refinerías e industria petroquímica, 18% por gasificación de carbón, 3,9% por electrólisis y 0,1 por otras fuentes [1]. Aquí yace la principal ironía y paradoja del Hidrógeno; aún cuando tiene amplias ventajas como posible combustible limpio, puede ser utilizado para producción de electricidad con eficiencias del 65% sin emitir gases de efecto invernadero en el punto de uso usando celdas de combustible [1], la gran mayoría de los métodos de obtención se basan justamente en hidrocarburos como el petróleo, el gas natural y el carbón y otros métodos más limpios como la electrólisis igual usan estos productos para producir la energía necesaria para el proceso, no pudiendo así romper el círculo vicioso de extracción, uso y contaminación del mediambiente.

Se han hecho amplios esfuerzos en el desarrollo de la electrólisis, para que la energía base sea obtenida de fuentes renovables como energía solar, eólica, hidráulica o biomasa. Pensando en el objetivo de que las energías renovables logren reemplazar parcial o totalmente a los combustibles fósiles, la intermitencia de suministro principalmente de la solar y eólica, conducen a la necesidad por un lado de redes inteligentes de distribución y por otro a que sea el hidrógeno quien pueda entregar energía en los períodos de tiempo en que las otras no están disponibles [1]. Considerando lo anterior, la Fotólisis, electrólisis usando energía solar, surge como

principal alternativa limpia y sustentable para producción de hidrógeno y con ello se requieren de electrodos estables y de bajo costo que permitan desarrollo a gran escala.

Específicamente, desde el trabajo pionero de Fujishima & Honda [8] se ha trabajado en semiconductores cuya brecha semiconductor permita aprovechar mayor porción del espectro solar. Específicamente, la utilización de celdas fotoelectroquímicas (*PEC*) con semiconductores tanto en el fotoánodo como el fotocátodo se estudian intensamente [10] puesto que son dispositivos más simples, con electrodos de bajo precio y materiales abundantes, resistentes a la corrosión que podrían ser llevados a mayor escala para la producción de hidrógeno.

En los últimos años, el CuFeO_2 , un semiconductor tipo p, ha generado amplio interés puesto que podría ser usado como fotocátodo. Sin embargo, resulta clave conocer con certeza su brecha semiconductor, tema en el cual aún no hay acuerdo en la bibliografía [9 - 32]. A continuación se resumen algunos resultados reportados:

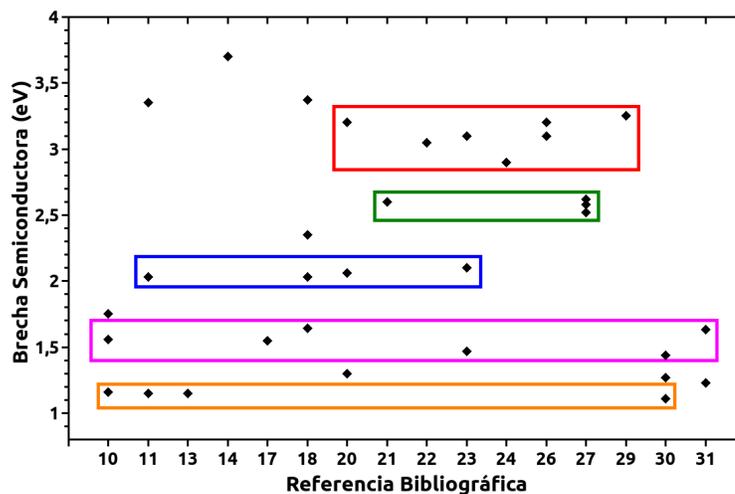


Figura 1-1: Brechas semiconductoras reportadas por diversos autores sin distinguir si son de carácter directo o indirecto. Se aprecian coincidencias en torno a 1,2; 1,6; 2,1; 2,6 y 3 eV.

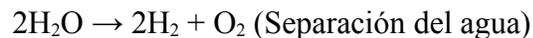
Así, esta tesis se concentra en desarrollar un método experimental que permita encontrar la o las brechas semiconductoras, mediante la medición de la resistencia

eléctrica de una película delgada de CuFeO_2 obtenida por deposición por láser pulsado, según la longitud de onda incidente.

2. Marco Teórico

2.1 Fotólisis del Agua

La posibilidad de obtener hidrógeno molecular a partir del agua, surge de la posibilidad de imitar la fotosíntesis natural, usando materiales y/o estructuras construidas por el ser humano. Específicamente las reacciones de separación son [33]:



Una celda fotoelectroquímica es similar a una electrólisis usual, salvo que uno o ambos electrodos son semiconductores. Son dispositivos sencillos, con pocas estructuras en lo posible de bajo costo, que de ser operativas pueden ser escaladas a nivel más industrial. Básicamente están compuestas por 2 fotoelectrodos, uno para oxidación y uno para reducción, espacialmente separados por una membrana que permite separar los productos de ambas reacciones [9]. La luz pasa por el fotoánodo, que absorbe los fotones con energía mayor a la brecha semiconductor y deja pasar (es transparente) los fotones de menor energía que van a dar al fotocátodo. Aún cuando es posible trabajar con un electrodo semiconductor y un conductor metálico [8] esa configuración obliga a tener un semiconductor que aproveche gran parte del espectro solar y que genere un fotopotencial suficiente (> 1,5 - 1,8 eV) lo que aún es un gran desafío técnico [9]. A continuación se presenta un esquema de una celda fotoelectroquímica con fotoelectrodos en configuración tipo tandem.

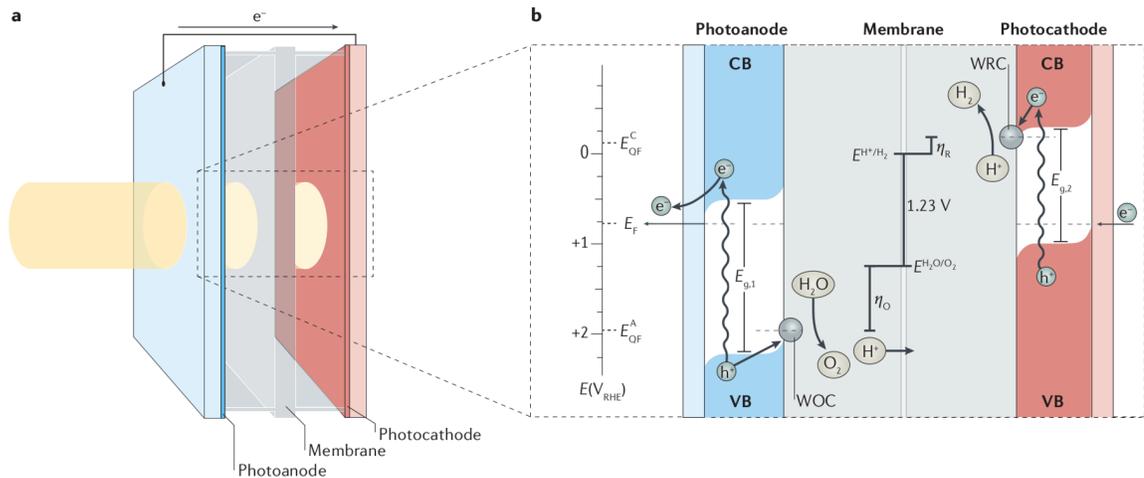


Figura 2-1: Esquema fotoelectrodos, membrana y detalle de operación. (Reproducido con permiso de [9])

El fotoánodo se encarga de absorber el rango de alta energía del espectro solar incidente y permite pasar el resto de los fotones con energía menor a su brecha semiconductor hacia el fotocátodo que tiene una brecha semiconductor menor. Ambos electrodos están conectados por un cable e insertos en el electrolito que en este caso es agua (figura 1a). El proceso es como sigue (figura 1b): Un fotón (f_1) que arriba al fotocátodo, genera que un electrón (e^-) de la banda de valencia sea promovido a la banda de conducción, dejando tras de sí el respectivo hueco electrónico (h^+). Las cargas descritas se separan físicamente y el electrón se acerca a la interfaz agua-fotocátodo, permitiendo la reducción de H^+ a H_2 en el sitio de reducción de agua (WRC en la figura 1b). Al mismo tiempo, un fotón de mayor energía que f_1 , al que llamaremos f_2 , arriba al fotoánodo, generando un hueco electrónico (h^+) en la banda de valencia que se acerca a la interfaz agua-fotoánodo, obteniendo O_2 y H^+ que por la membrana va al fotocátodo en el sitio de oxidación del agua (WOC en la figura 1b). Los electrones que llegan a la banda de conducción del fotoánodo, viajan por el cable externo, recombinándose con los huecos electrónicos presentes en la banda de valencia del fotocátodo.

Usando materiales cuyas brechas semiconductoras fueran de 1,7 eV para el fotoánodo y 1,2 eV para el fotocátodo, se estiman eficiencias optimistas de casi 20% [9],

donde se debe cumplir que la diferencia de potencial entre los huecos electrónicos del fotoánodo y de los electrones del fotocátodo, sea mayor que el potencial de separación necesario para el agua que es de 1,23 eV a 20 °C más potenciales surgidos por la interfaz electrodo-agua y pérdidas óhmicas. A continuación se presenta otro esquema más ilustrativo del dispositivo ideal [33]:

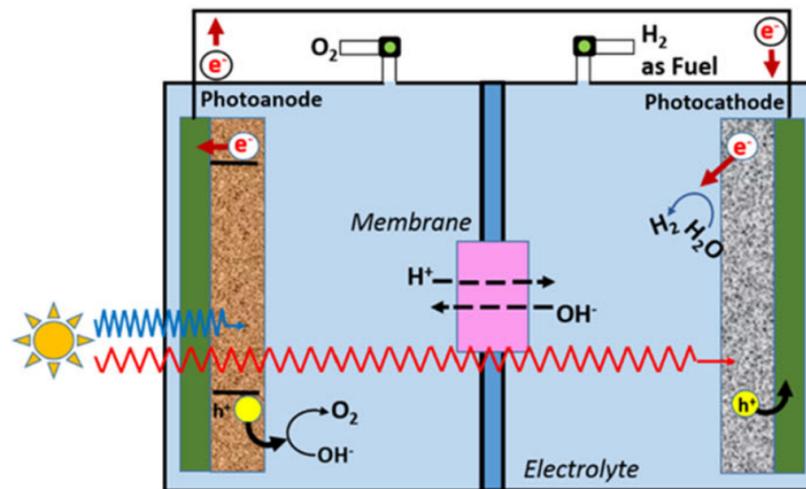


Figura 2-2: Esquema celda fotoelectroquímica con fotoelectrodos en serie. Se muestra explícitamente como se obtiene H₂ como combustible y O₂ como subproducto [33].

Justamente el O₂ como subproducto es el que usado en una celda de combustible que procesa el hidrógeno, consigue obtener nuevamente agua, con lo que se repite el ciclo, significando por un lado el almacenamiento de energía solar como energía química (H₂), el uso de esa energía para luego repetir el proceso, conformando una ideal economía del hidrógeno sin emisión de CO₂. Cabe destacar que el mismo dispositivo puede ser usado para transformar CO₂ en metanol que es otro posible carrier de energía.

En los últimos años han surgido múltiples candidatos para ser usados como fotocátodos [9]. Especial atención han recibido óxidos ternarios basados en Cobre que cristalizan en fase delafossite. En particular, el CuFeO₂ se compone de elementos ampliamente disponibles y de bajo costo, puede ser depositado y controlado su espesor

por varios métodos, estable químicamente en electrolitos básicos, podría funcionar con ciertos dopajes para reducción de CO₂ [34,35] y lo más importante; tendría una brecha semiconductor (*bandgap*) adecuada para aprovechar gran parte del espectro solar, de la cual, hay múltiples resultados reportados. [9-32]

2.2 CuFeO₂

El compuesto CuFeO₂ pertenece a la familia de óxidos con fórmula general ABO₂ donde A es un catión de metal noble monovalente (carga +1) y B un metal trivalente (carga +3). Fue descubierto por Friedel en 1873 [36] quien lo denominó tipo "delafossite" en honor al mineralogista y cristalografista Francés Gabriel Delafosse. Se encuentra en forma natural en zonas oxidadas de minas de cobre y puede ser sintetizado por diversos métodos como electrodeposición, deposición por laser pulsado, método sol-gel, *dip-coating*, etc . El catión A suele ser Pd, Pt, Cu y Ag, mientras que el catión B puede ser Ga, In, Al, Fe, Co o Y. Su estructura cristalina está compuesta por una capa triangular magnética de Fe⁺³ separada por una capa no magnética de Cu⁺O₂ (coordinación lineal), donde los átomos de hierro están ubicados en octaedros distorsionados respecto al eje c de la celda unitaria hexagonal [10,13,37,38].

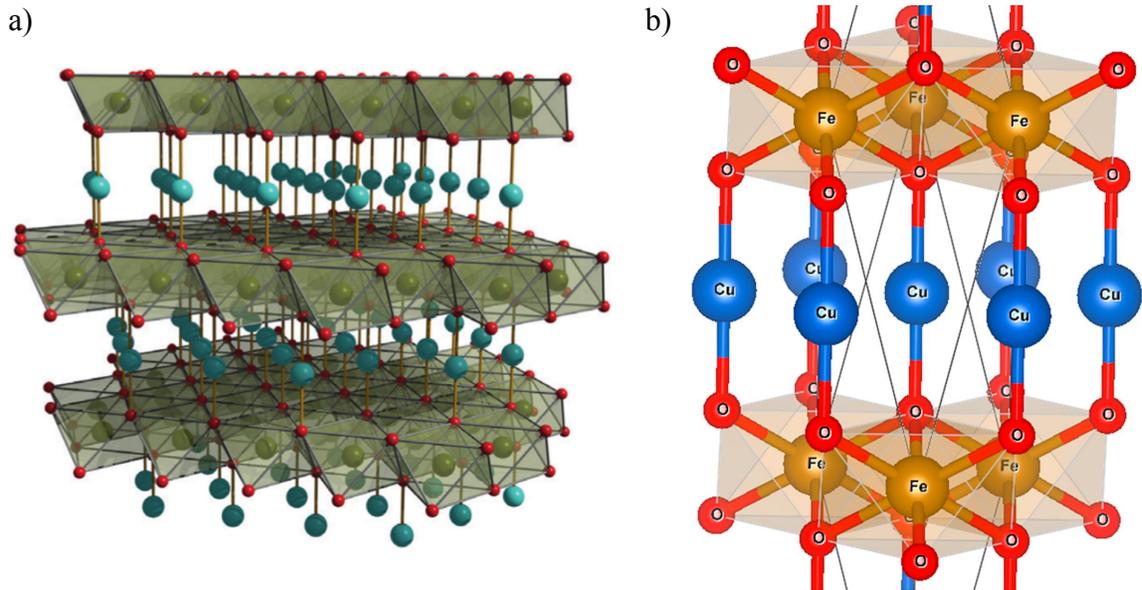


Figura 2-3: Estructura cristalina CuFeO₂ tipo Delafossite. a) muestra cationes Cu⁺ en azul enfrentando octahedros FeO₆ en rojo y verde (Reproducido con permiso de [9]). b) Vista lateral desde otro ángulo donde se muestran explícitamente los enlaces O-Cu-O (Reproducido con permiso de [10]).

Los cationes componen la capa conductora y los octahedros descritos la capa no conductora. La alternancia descrita mejora sus propiedades como emisión de campo, amplio salto de banda óptico y condiciones termoeléctricas [39], lo que le permite aprovechar gran parte del espectro solar en su rol como fotocátodo.

El CuFeO₂ es un material semiconductor intrínseco tipo p, puesto que la conducción eléctrica está mediada por agujeros (*holes*) h⁺ originados en la presencia de átomos llamados aceptores, puesto que ellos aceptan electrones de la banda de valencia para completar los enlaces covalentes con los átomos vecinos, dejando agujeros disponibles para que pueda producirse conducción eléctrica [40].

2.3 Brecha Semiconductora

La teoría de bandas permite distinguir entre aislantes, metales, semiconductores y semimetales. Básicamente sostiene que en un cristal, los electrones están organizados en bandas definidas de energía, separadas por regiones donde no hay orbitales electrónicos. Estas regiones prohibidas en energía se conocen como *Band gaps* (brecha de banda). Dependiendo de la cantidad de electrones en cada banda y si estas se encuentran completas o vacías, se puede distinguir el comportamiento del material.

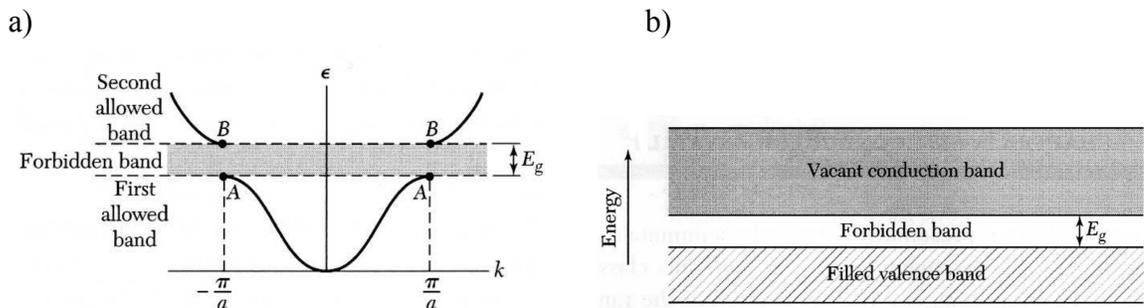


Figura 2-4: (a) Esquema de bandas para electrón en cadena monoatómica lineal. (b) Bandas de energía para un semiconductor a 0 K, indicando la brecha semiconductora (*bandgap*). (Adaptado de [40])

En el caso de semiconductores, estos se clasifican por tener una resistividad eléctrica a temperatura ambiente entre 10^{-2} y 10^9 ohm-cm, rango que puede ser modificado por inclusión de impurezas y que depende fuertemente de la temperatura ($K_B T$). En principio a temperatura cero, un semiconductor se comporta como un aislante, esto es, la banda de valencia están todos los estados electrónicos ocupados y la banda de conducción está vacía (figura 4b). A medida que aumenta la temperatura, los electrones en la banda de valencia son excitados a la banda de conducción donde pueden estar disponibles para conducción eléctrica tanto como los huecos h^+ presentes en la banda de valencia.

La brecha semiconductor (*semiconductor bandgap*) es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia.

Cuando un fotón de cierta energía es absorbido por el material, el electrón es excitado a la banda de conducción dejando un hueco h^+ en la banda de valencia que se comporta como una partícula con carga $+e$. Este proceso ocurre entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más alto de la banda de valencia para el mismo valor en el espacio k y se denomina **Proceso de absorción directa**. Si las bandas están desfasadas en el espacio k , el proceso de absorción requiere ser mediado por la emisión de un fonón, proceso llamado **Proceso de absorción indirecta**. Cabe destacar que a mayores temperaturas los fonones están presentes en el material y por tanto pueden ser absorbidos junto al fotón [40].

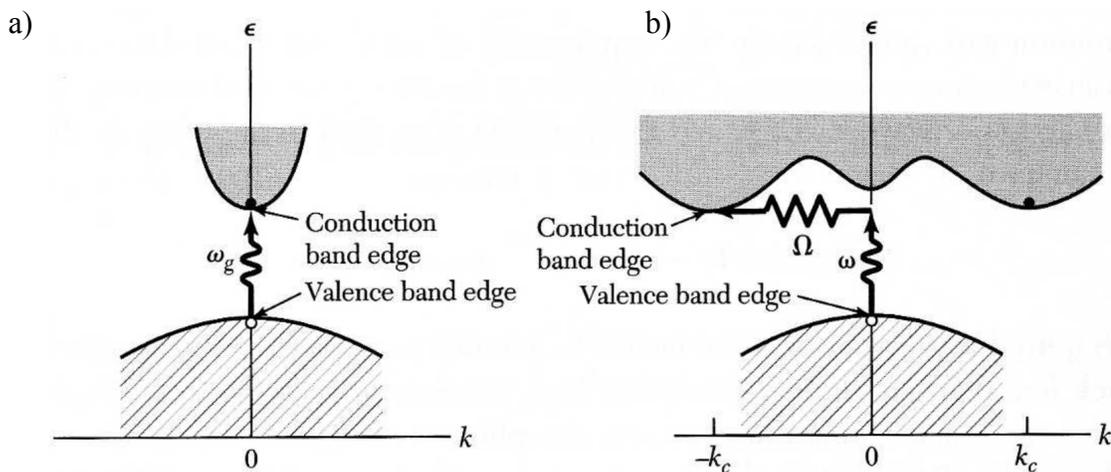


Figura 2-5: (a) Proceso de absorción directa de un fotón con energía igual a la brecha semiconductor. (b) Proceso de absorción indirecta, mostrando intervención del fonón. (Adaptado de [40])

Hay una forma general de clasificar a los semiconductores en dos tipos. Por un lado, los llamados tipo n, donde la conducción eléctrica está mediada por electrones y los llamados tipo p, donde la conducción ocurre mediante los huecos presentes en el material. [40,41]

Se habla de semiconductor intrínseco cuando la densidad de *carriers* (electrones o huecos) generada térmicamente es mucho mayor que la densidad base o la densidad residual de impurezas. En este caso la conductividad de la muestra depende fuertemente de la temperatura. Por el contrario, cuando la conductividad está mediada por las impurezas (dopaje) en el material, se habla de semiconductor extrínseco [40,41]

2.4 Efecto Fotoconductorivo

La incidencia de fotones sobre un material semiconductor conduce a procesos de absorción y con ello a cambios en las concentraciones de portadores de carga (*carriers*) en el material. Cuando un semiconductor está en completa oscuridad, su conductividad está dada por la densidad de electrones y huecos en equilibrio térmico y por las respectivas movilidades de tales *carriers*. Al ocurrir el proceso de absorción directo, fotones con energía mayor a la brecha semiconductor son absorbidos en el material, generándose un exceso de pares electrón-hueco que colaboran en la conducción eléctrica lo que se conoce como fotoconductividad intrínseca. Así la fotoconductividad se define como el cambio neto de conductividad (resistividad) eléctrica bajo iluminación respecto al valor en ausencia de luz incidente.

También existe la fotoconductividad extrínseca, que es cuando los fotones incidentes tienen energía mayor que la energía de activación de los donores o aceptores, pero menor que la energía de la brecha semiconductor. En este caso, la conducción involucra a electrones o huecos según sea el tipo de semiconductor. [41]

2.5 Recombinación de pares Electrón-Hueco

Una vez que se establece la posibilidad de que un semiconductor pueda conducir corriente eléctrica, esta puede verse disminuida debido a lo que se conoce como Recombinación, proceso por el cual el exceso de portadores de carga (*carriers*) generado óptica o eléctricamente son aniquilados. Existen 3 tipos: Recombinación no radiativa,

Recombinación radiativa entre bandas y Recombinación Auger entre bandas. Es importante destacar que existe un principio de balance en los semiconductores que establece que la tasa de generación de portadores de carga es igual a la tasa de recombinación bajo condición de equilibrio térmico, lo que implica condición de neutralidad de carga en la muestra. [41]

2.6 Método de Van der Pauw

La resistencia eléctrica es una propiedad en el bulto (*bulk*) de los materiales y básicamente describe la oposición a la conducción de corriente eléctrica. Esta relación está firme y ampliamente respaldada en la Ley de Ohm, que vincula la resistencia eléctrica con la diferencia de potencial a la que está expuesto el segmento de material y la intensidad de corriente eléctrica que fluye por él [42].

$$\Delta V = R \cdot i \quad (1)$$

donde ΔV es la diferencia de potencial en volts, R la resistencia eléctrica en ohms e i la intensidad de corriente en amperes.

También, si se cuenta con un segmento dimensionado adecuadamente, se puede expresar en función de parámetros del material, que consideran su longitud, sección transversal y una constante propia de cada material conocida como resistividad mediante la siguiente expresión [42]:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad (2)$$

donde ρ es la resistividad del material en Ωm , L la longitud en metros y A el área de su sección transversal en m^2 . Así, si se considera la resistencia eléctrica para una película delgada (*thin film*) y a modo de primera aproximación, usando la ecuación (2) es simple mostrar que en una película delgada, a pesar de la baja cantidad volumétrica de material,

la resistencia puede crecer bruscamente debido a la notoria disminución de la sección transversal, incrementando la dispersión (*scattering*) de los portadores de carga. Por lo demás, (2) no es válida para películas de espesores delgados y menos para geometrías arbitrarias de la muestra.

Sin embargo, en 1958, Leo J. Van der Pauw [43,44] desarrolló un método general para determinar la resistencia de una película delgada de forma arbitraria, sin conocer el patrón de corriente, siempre y cuando, esta cumpliera ciertas condiciones: no tener agujeros, contactos pequeños en el perímetro de la muestra y espesor homogéneo [43,44]. Así, la resistencia eléctrica puede ser determinada a partir de la siguiente ecuación:

$$\exp(\pi R_a/R_s) + \exp(\pi R_b/R_s) = 1 \quad (3)$$

donde R_s es la resistencia de la película delgada que se desea obtener y R_a y R_b son dos resistencias representativas de la muestra que son invariantes ante transformación conforme. A continuación se presentan las configuraciones de contactos más utilizadas considerando [43,44,45].

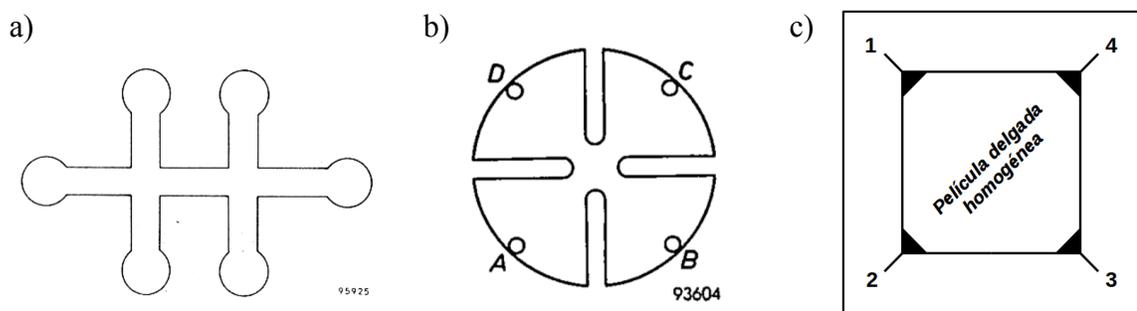


Figura 2-6: a) Configuración tipo *bridge-shaped*, difícil de obtener para muestras muy delgadas. b) Configuración tipo trébol (*cloverleaf*) que es la más recomendada para eliminar lo más posible el efecto de contactos de mayor tamaño y que permite mediciones más óptimas de efecto Hall y c) Configuración de contactos en la esquina de muestra cuadrada que se considera una forma aceptable para medición.

Considerando las recomendaciones del *National Institute of Standards and Technology* - NIST [45] y de *Keithley Instruments* [46], en principio se requieren realizar 8 mediciones de resistencia de la siguiente forma, considerando el orden de los contactos que se presentan en la figura 2-6 c.

$$R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}}, R_{32,41} = \frac{V_{41}}{I_{32}}, R_{43,12} = \frac{V_{12}}{I_{43}}, R_{14,23} = \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (4,5,6,7)$$

$$R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I_{12}}, R_{23,14} = \frac{V_{14}}{I_{23}}, R_{34,21} = \frac{V_{21}}{I_{34}}, R_{41,32} = \frac{V_{32}}{I_{41}} \quad (8,9,10,11)$$

Donde V_{ij} corresponde a la diferencia de voltaje, positiva, tomada entre los contactos i y j e $I_{a,b}$ corresponde a la intensidad de corriente inyectada por a y que sale por b . El conjunto mostrado en (4,5,6,7) es redundante respecto a (8,9,10,11) y sirve para comprobar consistencia de resultados al circular las corrientes en sentido contrario, con lo que se debe cumplir que (4) sea igual a (8), (5) igual a (9), (6) igual a (10) y (7) igual a (11). El teorema de reciprocidad requiere además que:

$$R_{21,34} + R_{12,43} = R_{43,12} + R_{34,21} \quad (12)$$

$$R_{32,41} + R_{23,14} = R_{14,23} + R_{41,32} \quad (13)$$

Si lo anterior no se cumple dentro de un 3 ~ 5 % indica falla en la calidad de los contactos y debe ser corregido si se quieren resultados fiables. Finalmente, R_A y R_B se determinan mediante:

$$R_a = \frac{(R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})}{4} \quad (14)$$

$$R_b = \frac{(R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32})}{4} \quad (15)$$

En el caso de este trabajo, las diferencias son menores al 0.1% confirmando la buena calidad de los contactos eléctricos y con ello R_A y R_B se calculan definitivamente según:

$$R_a = \frac{(R_{12,43} + R_{34,21})}{2} \quad (16)$$

$$R_b = \frac{(R_{23,14} + R_{41,32})}{2} \quad (17)$$

Finalmente, si se conoce el espesor ε de la muestra es posible determinar la resistividad (bulto) del material mediante:

$$\rho = \varepsilon \cdot R_s \quad (18)$$

Sin embargo, la ecuación descrita por (3) no tiene solución analítica para R_s y debe ser resuelta mediante métodos numéricos o en forma gráfica. En este trabajo, se opta por resolver usando software Mathematica© mediante el uso de la función *FindRoot*. En el anexo 8.1 se encuentra la rutina en detalle.

2.6.1 Propagación de error en el método de Van der Pauw

Como la ecuación (3) no permite encontrar analíticamente R_s , no es posible aplicar la fórmula clásica de propagación de error con derivadas parciales [47], que permitiría obtener la resistencia de la lámina incluyendo el efecto de la incerteza de R_A y R_B . Así, se opta por el siguiente camino. Se obtiene la incerteza de $R_{ab,ij}$ mediante la expresión [47]:

$$\Delta R_{ab,ij} = R_{ab,ij} \sqrt{(\sigma V/V)^2 + (\sigma I/I)^2} \quad (19)$$

donde $\Delta R_{ab,ij}$ es la incerteza de $R_{ab,ij}$, σV es el error estándar en la diferencia de potencial medida y σI es el error standard de la intensidad de corriente medida, entendido el error standard como la desviación standard de los datos dividida en el número total de medidas en cada caso para un R particular. Luego usando la regla de propagación de errores en una suma, podemos determinar la incerteza sobre el valor de R_A y R_B . Una vez hecho esto, se determina R_{A-MAX} , R_{A-MIN} , R_{B-MAX} y R_{B-MIN} lo que permite calcular cota superior e inferior para R_s , es decir, básicamente se calcula el valor máximo y mínimo

que podría tomar la resistencia de la lámina resolviendo (3) y la diferencia entre ambos dividida por dos, asumiendo que el valor objetivo está al medio del intervalo, será la incerteza buscada.

2.7 Responsividad Fotodiodo

Para realizar la medición del espectro de luz incidente, se utiliza un fotodiodo de silicio, el cual genera corriente eléctrica en función de la potencia de luz incidente y su grado de respuesta depende de la longitud de onda. Así, los resultados obtenidos deben ser corregidos en función de cuan sensible es el dispositivo frente a cierta longitud de onda, parámetro conocido como responsividad (*responsivity*) que es propia del material que compone al fotodiodo. La respuesta en voltaje está relacionado con la responsividad $R(\lambda)$ según [48,49,50]:

$$V(\lambda) = P_i \cdot R(\lambda) \cdot R_L \quad (20)$$

Donde V es el voltaje final (V), P_i es la potencia incidente (W), $R(\lambda)$ la responsividad en (A/W) que refleja cuanta corriente genera el fotodiodo ante cierta potencia incidente para cierta longitud de onda y R_L la resistencia de carga (Ω) presente en el circuito que permite transformar la corriente generada en un voltaje. Cabe destacar que el diodo puede ser conectado en modo Fotovoltaico o en modo Fotoconductor. En este trabajo se utiliza el primer modo, puesto que reduce las corrientes parásitas cuando el diodo está en plena oscuridad.

3. Metodología Experimental

En consideración del efecto fotoconductor en materiales semiconductores y como este modifica las propiedades de conducción eléctrica cuando la energía incidente es mayor o igual a la brecha semiconductor, se estudia experimentalmente en esta tesis la variación de la conductividad (resistividad) de la muestra en función de la longitud de onda de luz incidente. Se busca encontrar las posibles brechas semiconductoras mediante cambios apreciables de resistencia eléctrica en rango ya definido por trabajos previos, aclarar si hay brecha adecuada para su uso como fotocátodo en producción de hidrógeno, construir montaje experimental adecuado y estable para caracterización de esta y otras muestras y con todo ello aportar a la discusión bibliográfica en el área.

A continuación se presentan los principales aspectos técnicos y metodológicos de carácter experimental que permitieron llevar a cabo satisfactoriamente el trabajo de esta tesis.

3.1 Equipo Base

Usualmente en el estudio, caracterización y análisis en el área de Física del Sólido experimental se trabaja en condiciones de alto vacío, es decir, presión menor a la presión ambiente en varios órdenes de magnitud, de forma que la muestra (película delgada) se encuentre en una atmósfera lo más limpia posible, libre de polvo, grasa y más importante aún, prácticamente en ausencia de gases como el oxígeno que pudieran afectar su estructura mediante oxidación o también de otros gases que pudieran ser fisisorbidos, modificando las propiedades en estudio.

Así, la base del montaje experimental es una cámara de vacío de 4 salidas conectada a un sistema de Vacío marca Pfeiffer modelo HiCube 80 Eco que consta de una bomba de diafragma para realizar prevacío y una bomba Turbomolecular para conseguir presiones de hasta 10^{-8} Torr, garantizando así que todo el estudio se realizó en

ambiente libre de aceites. Para medir la presión dentro de la cámara se acoplan tanto un medidor tipo Bayard-Alpert, marca K.J. Lesker modelo IG2200 y un Analizador de Gases Residuales (*Residual Gas Analyzer / RGA-200*) marca *Stanford Research Systems* (SRS), lo que permite un análisis detallado de todos los gases presentes. Además por la eventualidad de la realización de análisis en presencia de gases como CO₂ o Hidrógeno, se cuenta con válvula de gas marca MDC modelo ULV-150 conectada a sistema de admisión de gases. En la conexión lateral restante se cuenta con ventana para vacío, marca MDC modelo 450002 que servirá para el acceso de luz desde el exterior, permitiendo transmisión entre 380 hasta 2000 nm. [51]. Cabe destacar que todas las conexiones cuentan con sello de cobre salvo la principal entre la cámara y el manipulador que es de Vitón debido a su uso más frecuente.

En la conexión superior, se dispone de conexiones aisladas con cerámica para conexión de calefactor externo y un puerto de conexión para vacío tipo *feed-through* de 8 pines marca Varian de manera de conectar los contactos de la muestra y la termocupla dispuesta con el exterior de la cámara de vacío. En la parte superior se conecta manipulador lineal marca MDC que permitirá disponer la muestra al interior de la cámara de vacío. A continuación vista general:

a)



b)

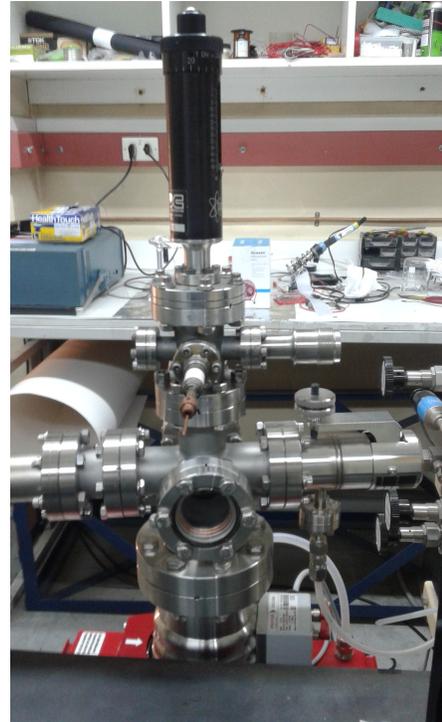


Figura 3-1: Vista general montaje vacío. (a) Sistema de vacío con bomba turbomolecular, conexiones RGA y medidor vacío. (b) Ventana y conexión contactos al exterior.

3.2 Muestra y Contactos Eléctricos

Se dispone de muestra tipo película delgada de CuFeO_2 depositada sobre sustrato de zafiro mediante técnica de deposición por láser pulsado (PLD) realizada en la Universidad de West Virginia, EE.UU por T. Joshi del equipo del Prof. D. Ledermann. Los análisis realizados previamente demuestran que el espesor es de 75 nm y el carácter epitaxial de la muestra [37]. Cabe destacar que la geometría de la muestra es un trozo irregular obtenido a partir de una oblea (*wafer*) de material más grande. Para el estudio de las propiedades eléctricas es necesario la presencia de contactos eléctricos que cumplan las condiciones de la técnica de Van der Pauw. Así, y para evitar que el contacto eléctrico difunda en la muestra, afectando los resultados, se realiza deposición de 4 contactos de platino de 5 nm. de espesor mediante técnica de evaporación por haz de

electrones (*e-beam*). Luego sobre los mismos contactos se depositan 30 nm. de oro (999), mediante técnica de deposición física de vapor (*PVD*). Ver figura 3-2 a.

3.3 Disposición y Soporte de la muestra

Se dispone de una base de macor® de 29 mm. por 30 mm. que mediante una placa de acero inoxidable se encuentra sujeta a manipulador lineal marca MDC modelo BLM-133-2 mediante 4 tornillos y tuercas. Sobre la base cerámica, se ubica calefactor de poliamida marca Omega, modelo KHLV-101/5 puesto que un objetivo posterior es el estudio en función de la temperatura de la muestra. Sobre el calefactor se dispone la muestra y se sujetan ambos mediante presión de pequeños ganchos o pinzas hechos manualmente con alambre de acero inoxidable (AISI 304) de 1 mm. de diámetro que a su vez están sujetos a la misma base cerámica con tornillos y tuercas. Los dos ganchos que tocan la muestra fueron aislados eléctricamente mediante un pequeño trozo de cinta de Kaptón (*Kapton tape*). Cabe destacar que todos los tornillos y tuercas presentes son de acero inoxidable para evitar desgase cuando se esté trabajando en ambiente de alto vacío. El soporte cerámico también cuenta con dos barras de cobre separadas a cada extremo para la conexión del calefactor.

Previamente, 4 trozos de alambre de cobre, diámetro 0,1 pulgadas, fueron respectivamente conectados a cada contacto mediante el uso cuidadoso de pintura de plata. En los respectivos extremos libres, se sueldan contactos macho recubiertos de oro y estos están conectados a extremos hembra soldados a alambres de cobre debidamente recubiertos con funda de fibra de vidrio que finalmente están soldados al punto con los contactos del pasante eléctrico (*feedthrough*) que permite salir al exterior de la cámara de vacío. La temperatura de la muestra se obtuvo con una termocupla Cromel-Alumel en contacto y aislada eléctricamente de la película delgada. Así, 6 contactos de la interfaz vacío-ambiente se encuentran activos. Por otro lado, dos cables tipo funda de cobre trenzado, aislados también con fibra de vidrio, unen los contactos externos de potencia

con los terminales del calefactor. Este diseño permite un sencillo intercambio de muestras, sin modificar las conexiones principales del montaje. Así, el manipulador con todo el sistema descrito es dispuesto verticalmente a través de la conexión superior de la cámara de vacío.

a)



b)

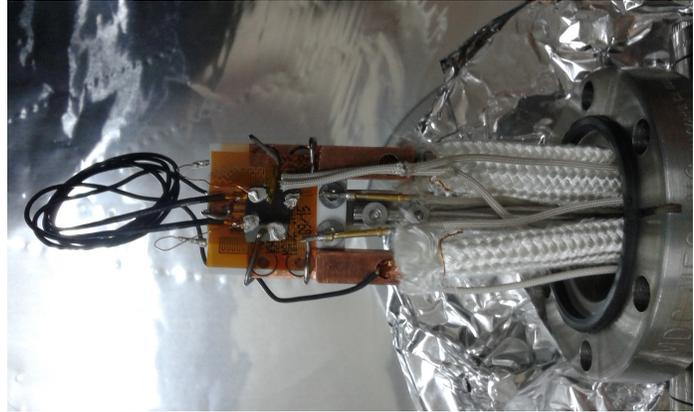


Figura 3-2: a) Geometría muestra. b) Muestra dispuesta sobre calefactor y soporte con las respectivas conexiones. Se aprecia sello vitón usado en la conexión manipulador - montaje vacío.

3.4 Montaje Experimental

Se dispone el sistema de vacío sobre mesa de madera de fabricación propia de forma de nivelar horizontalmente la muestra con el haz incidente proveniente del monocromador (ver base figura 3). Lámpara, lentes, monocromador, rendija, espejo y lente condensadora se encuentran sobre mesa óptica artesanal disponible en el laboratorio junto a los demás equipos como amplificadores sintonizados (*lock-in amplifiers*) y computadores para la toma de datos.

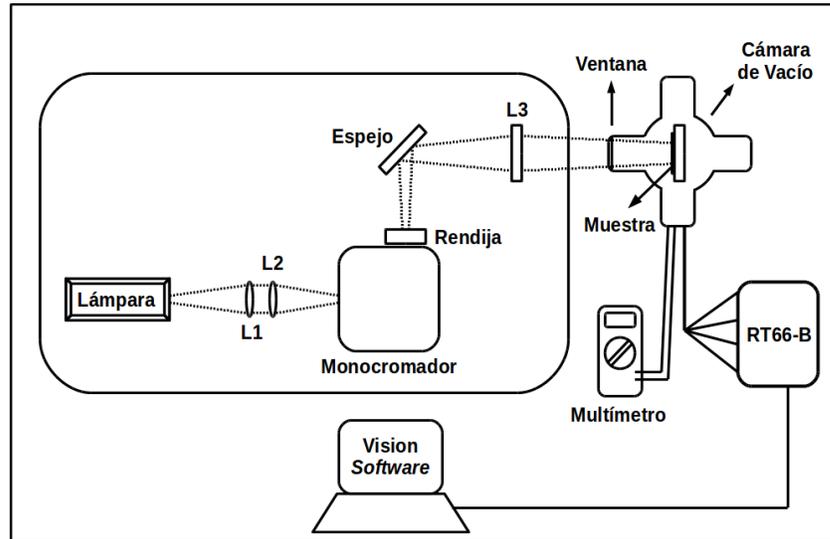


Figura 3-3: Esquema del montaje experimental

La lámpara Thorlabs SLS201L emite haz de luz de amplio espectro sin colimar con potencia nominal de 500 mW a una distancia de 38 cm. del monocromador. El haz es enfocado mediante dos lentes convexas ubicada la primera a 13,5 cm y la segunda a 10 cm. del monocromador (L1 y L2), saliendo la luz por la rendija variable de 1 mm de ancho consiguiendo que el haz tenga una forma casi circular. El haz viaja una distancia de 10 cm. hasta un espejo plano de 2 pulgadas de diámetro, dispuesto a 45° desviando el haz perpendicularmente por 5,5 cm. hacia una lente condensadora (L2), marca Thorlabs modelo LA1384, que permite enfocar el haz en la muestra a través de la ventana de la cámara de vacío, de forma tal que el haz casi circular, circunscribe a la muestra. El espejo y la lente L3 fueron montadas en monturas artesanales de cobre como se aprecia en la siguiente figura:

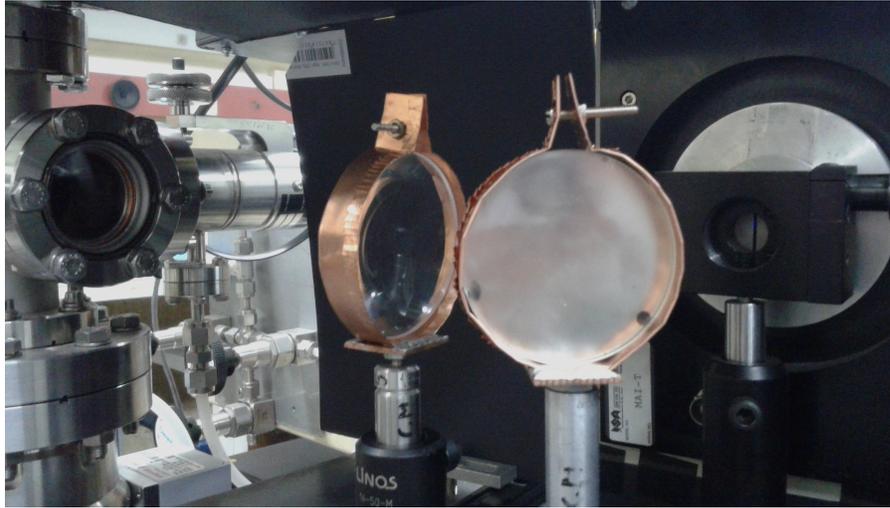


Figura 3-4: Perspectiva rendija - espejo - lente condensadora y ventana cámara de vacío.

Se cuenta con multímetro Fluke modelo 87 V para lectura termocupla y equipo para caracterización de películas delgadas de material ferroeléctrico modelo RT66-B, marca Radiant al que le ha sido conectado un circuito externo, con el consejo del fabricante, para conseguir que el equipo al medir resistencia eléctrica se comporte en forma pasiva y no activa. Se presenta esquema del circuito e imagen del dispositivo construido:

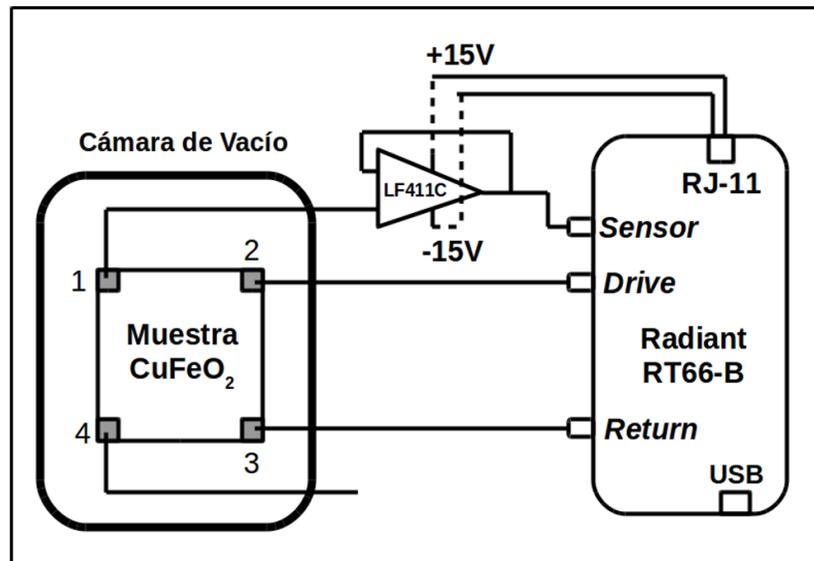


Figura 3-5: Esquema conexión contactos muestra - circuito - Equipo Radiant RT66-B

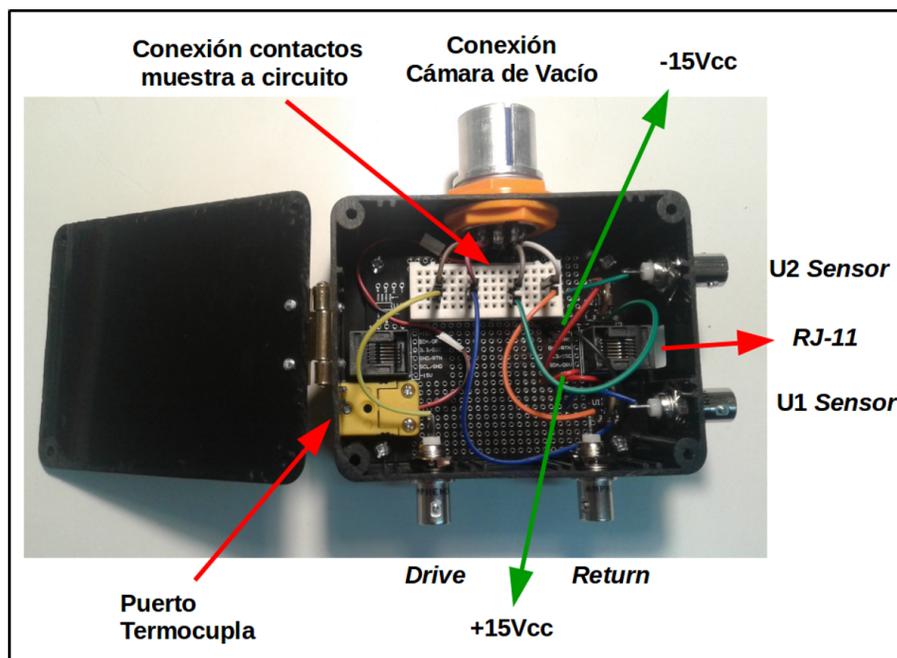


Figura 3-6: Descripción general circuito inserto en caja ad-hoc con conexión tipo amphenol a cámara de vacío. Solo se usó el puerto U1.

3.5 Método Experimental

A través de un computador con software de control Labview, se define longitud de onda del haz de luz que emerge del monocromador en base a la luz enfocada proveniente de la lámpara. Con el laboratorio en completa oscuridad, es decir, sellado de luz externa y luz ambiente apagada, incide el haz de luz sobre la muestra por un tiempo de 20 minutos e inmediatamente comienza la toma de datos mediante el uso del equipo Radiant modificado cuyos resultados son registrados en un computador con *software* Vision. Se realiza medición para una de las configuraciones de contactos, usando voltaje de fuga de 1.5 volt, midiendo 500 datos durante 1000 ms y un *delay* de 100 ms, parámetros conseguidos luego de optimizar el ruido eléctrico y la repetibilidad de los resultados. Se cambia sucesiva y manualmente la configuración de contactos en el circuito que modifica el equipo Radiant (figura 12), demorando en total 8 minutos para cada longitud de onda. Así, se repite el proceso sucesivamente para las distintas

longitudes de onda, controlando antes y después de cada medición que la temperatura de la muestra se encuentre dentro del rango entre 24 y 26 °C. En todo momento la muestra se encuentra en condición de alto vacío del orden de 10^{-6} Torr, cumpliéndose tales condiciones hasta no terminar las mediciones de cada día.

Previamente se mide la resistencia bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, pero con la cámara de vacío completamente a oscuras, para así obtener la resistencia eléctrica de la muestra en ausencia de luz, lo que permitirá comparar los resultados encontrados. También se mide la resistencia eléctrica, cuando sobre la muestra incide luz de amplio espectro obtenida desde el monocromador usando el orden cero de difracción. Esto se realiza con el objeto que la luz incidente de amplio espectro realice el mismo camino óptico que el resto de las mediciones, aún cuando, se sabe que el espectro en el orden cero implica pérdida de intensidad en el rango de longitudes de onda cercanas al ultravioleta.

Se registró datos para determinar resistencia eléctrica cada 10 nm en rango visible entre 450 y 700 nm. Luego se registraron datos en 750, 800, 850, 900, 950, 950, 980, 1.000, 1.030, 1.050 y 1.080 nm. contando con filtro de calidad fotográfica que transmite a partir de 720 nm. estudiando así el comportamiento en la zona infrarroja. Así, se hace énfasis en aquellas zonas del espectro incidente donde la literatura menciona posibles brechas semiconductoras para el material. No se realiza un barrido más exhaustivo basado en consideraciones de tiempo de trabajo y período de la tesis.

3.6 Medición Espectro Incidente

Se ubicó el fotodiodo de Si marca Edmund Optics en el soporte óptico justo después de la ventana de la cámara de vacío, procurando que el haz incidente iluminara el total del área del diodo (35 mm^2). Usando software en ambiente Labview, preamplificador y amplificadores sintonizados se registra el espectro incidente en

función de la longitud de onda con resolución de 10 nm. entre 400 y 1.200 nm. También se registra el espectro incidente, intercalando entre la lente condensadora y el diodo de silicio un filtro de calidad fotográfica, con transmisión a partir de 720 nm. lo que permite obtener el haz infrarrojo libre de segundos órdenes de difracción.

4. Resultados y Análisis

4.1 Resistencia y resistividad eléctrica en función de longitud de onda

En base al método de Van der Pauw mencionado en el marco teórico, se obtiene la resistencia eléctrica de la muestra. Los valores obtenidos oscilan entre 1,132 M Ω en plena oscuridad y 1,107 M Ω para longitud de onda de 1.000 y 1.080 nanómetros. El valor obtenido para luz en el orden cero de difracción es de 1,117 M Ω . A continuación se presentan gráficamente los resultados.

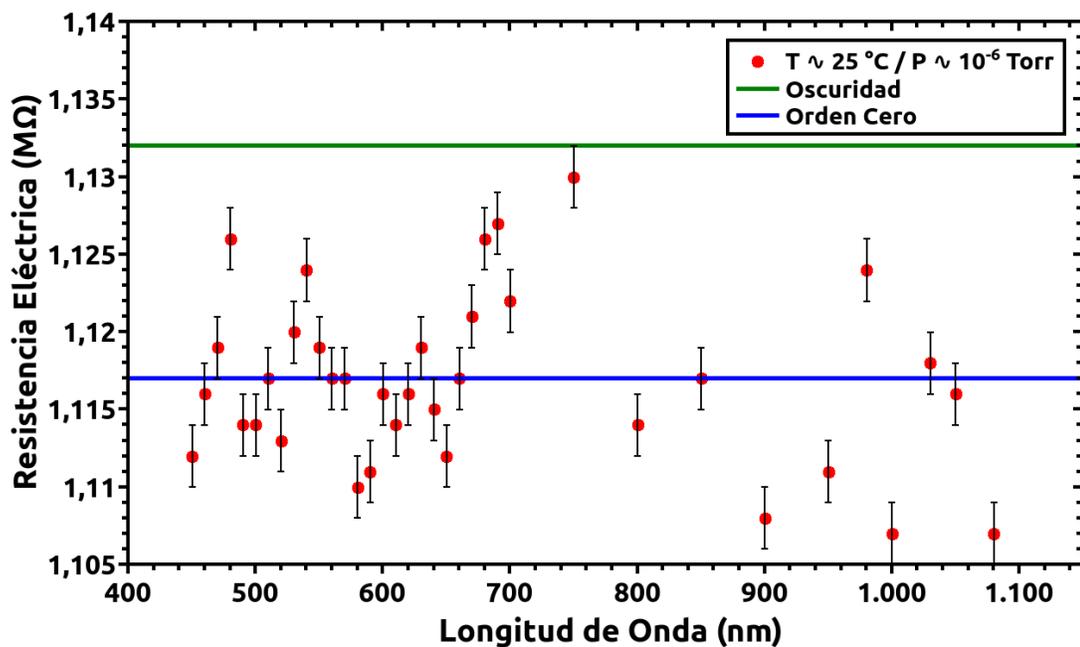


Figura 4-1: Resistencia eléctrica de la muestra en función de longitud de onda incidente. Se omite incerteza eje x por ser menor al diámetro del punto que representa cada dato.

No se observa tendencia estadística apreciable en los datos obtenidos, aunque los valores de resistencia en la zona sobre 700 nm son, en general, más bajos, coincidiendo con la zona infrarroja donde se da el valor mínimo de 1,107 M Ω para 1.000 y 1.080 nm. Lo anterior puede explicarse debido a que la intensidad de la lámpara es mayor en el infrarrojo. También se advierten comportamientos locales bien marcados y puntos para los cuales el cambio en 10 nm en longitud de onda no modifica el valor de la resistencia

como se aprecia en 490 - 500 nm y 560 - 570 nm. Hay tres tendencias locales de crecimiento lineal de la resistencia entre 450 y 480 nm, 510 y 540 y también entre 650 y 690 nm. Se observa también que ningún valor medido supera el valor de resistencia eléctrica en plena oscuridad, lo que reafirma el hecho de que por las propiedades del material, cualquier luz incidente debiera al menos implicar una resistencia igual o menor al caso sin luz (efecto fotoconductor). En la zona infrarroja, la cantidad de puntos no permite extraer más información salvo el máximo local en 980 nm.

Notar que la incerteza asociada a la resistencia eléctrica no supera en ninguno de los casos los $\pm 2000 \Omega$ (ver anexo 8.2.1) y por tanto porcentualmente es menor al 0.18 % lo que reafirma el método de medición de resistencia eléctrica de la muestra. La incerteza asociada a la longitud de onda depende del ancho de la rendija y la dispersión espectral del monocromador de 3,6 nm/mm dando por resultado $\pm 1,8$ nm.

De mediciones previas [35] se conoce el espesor de la muestra como 75 nm. Como la resistencia eléctrica obtenida, ecuación (3), corresponde a la resistencia eléctrica de la lámina (*sheet resistance*), es posible determinar la resistividad de la muestra en función de la longitud de onda, multiplicando cada resistencia por el espesor de la muestra según ecuación (18).

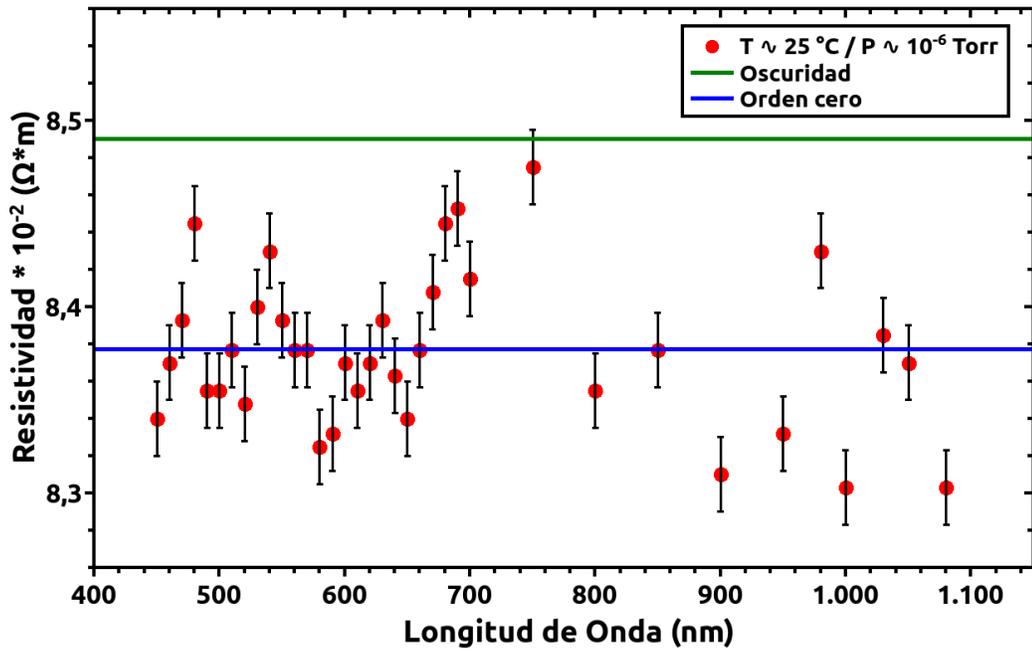


Figura 4-2: Resistividad muestra CuFeO₂ en función de longitud de onda.

Así, las resistividades encontradas son del orden de las resistividades reportadas para semiconductores [40].

4.2 Espectro Incidente

A continuación se presenta el espectro incidente medido con fotodiodo de Silicio obtenido con y sin filtro infrarrojo.

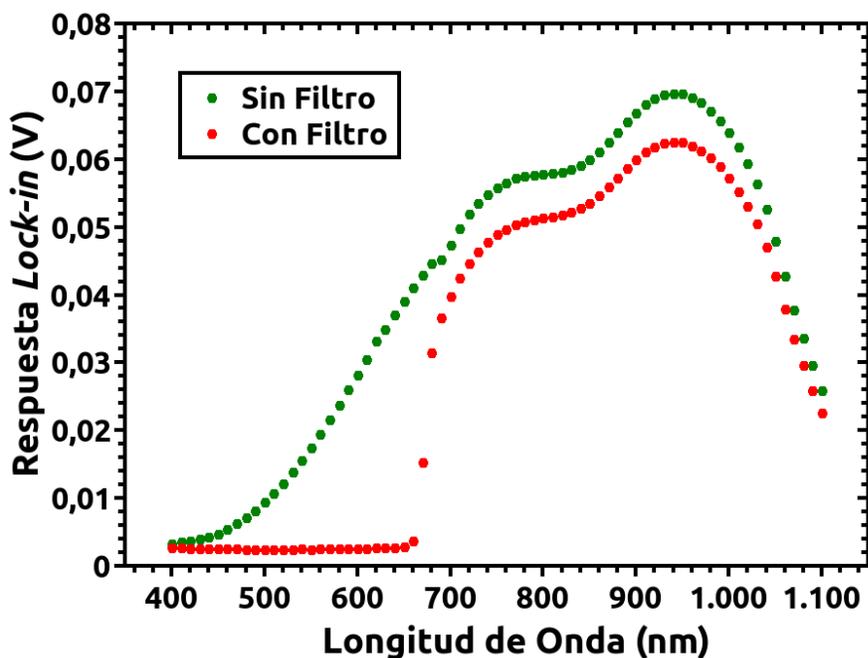


Figura 4-3: Espectro incidente con y sin filtro infrarrojo hasta 1100 nm. que es el límite superior de sensibilidad del fotodiodo.

El máximo de intensidad ocurre en 940 nm. y la diferencia porcentual con y sin filtro es de 11% lo que refleja la pérdida de intensidad debido a la presencia del filtro de calidad fotográfica. Experimentos posteriores sugieren que el peldaño del espectro entre aproximadamente 750 y 900 nm. puede deberse a que el fotodiodo no se encuentre perfectamente perpendicular al haz incidente.

4.2.1 Responsividad Fotodiodo

El gráfico de la figura 15 no representa fielmente el espectro incidente debido a la responsividad del fotodiodo que cuantifica cuanta corriente eléctrica es generada en función de la longitud de onda. Así, es necesario corregir el espectro obtenido según

ecuación (20). Para ello se cuenta con el espectro de responsividad entregado por el fabricante EdmundOptics que se muestra a continuación.

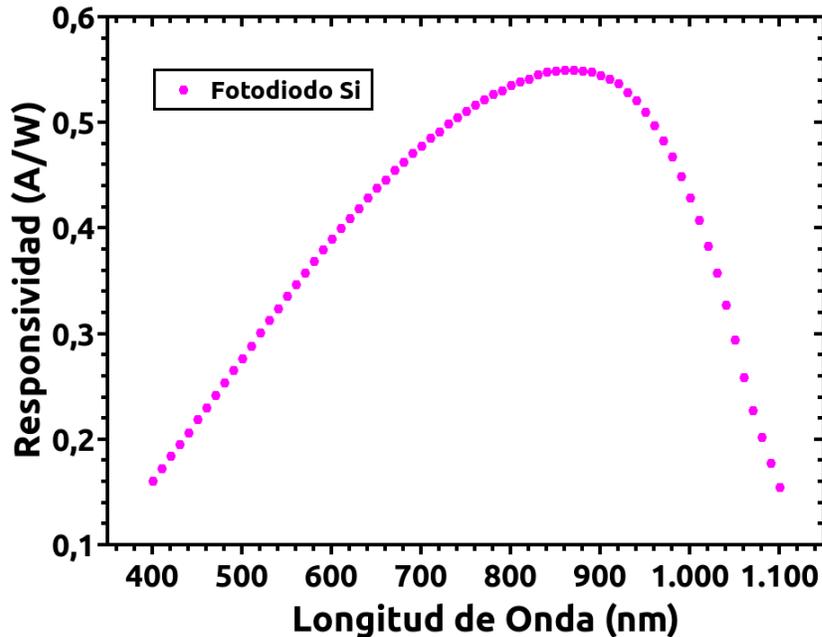


Figura 4-4: Responsividad del fotodiodo UV-100 en función de longitud de onda desde 400 nm. La máxima respuesta se da para 860 - 870 nm con 0,55 (A/W).

4.3 Potencia Incidente Corregida

Para aplicar la ecuación (20) y considerando que el haz incidente tiene un cierto ancho espectral, se integra la respuesta del fotodiodo en un intervalo de ± 2 nm. en torno a cada longitud de onda y cada resultado se divide en la integral de la responsividad en los mismos intervalos multiplicada por la resistencia de carga del preamplificador, obteniendo así, valores que representan la potencia incidente corregida sobre el diodo. Luego, este valor se multiplica por un factor de área relativa para obtener la potencia incidente real sobre la muestra. El factor de área se obtiene como el cociente entre el área de la muestra definida por los cuatro contactos (25 mm^2) y el área del fotodiodo de silicio (35 mm^2).

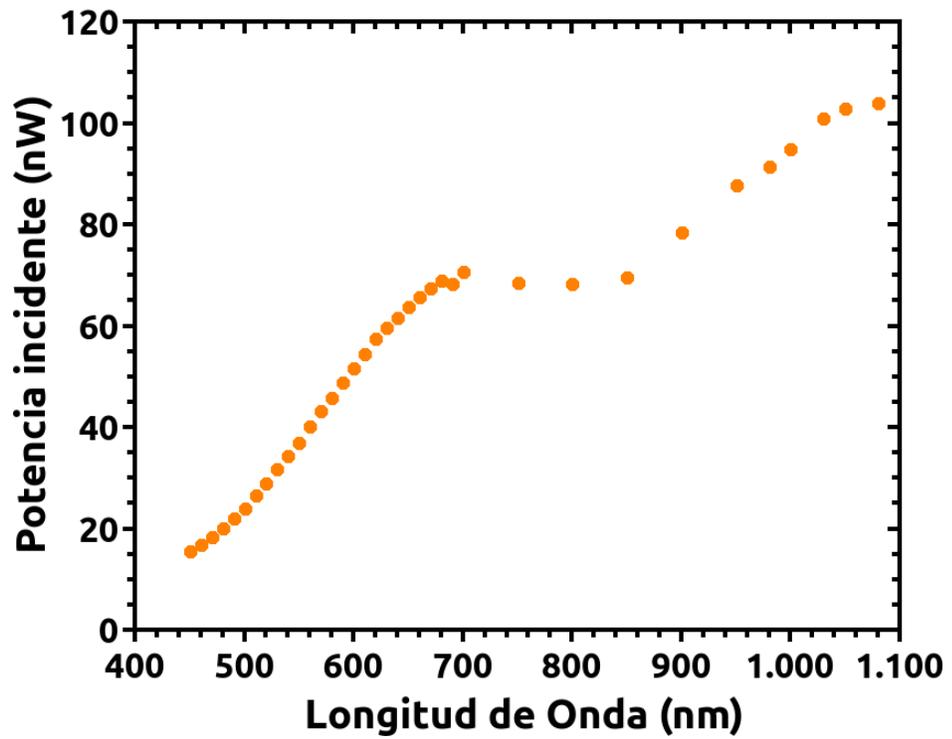


Figura 4-5: Comportamiento real de la potencia incidente sobre la muestra, donde se muestra como la potencia va creciendo en la zona infrarroja.

Cabe destacar que la potencia incidente está en el rango de los nanowatts, aspecto clave a la hora de analizar los resultados.

Para efectos de comparación, se presenta gráfico de la potencia espectral de la lámpara que provee la luz en este experimento.

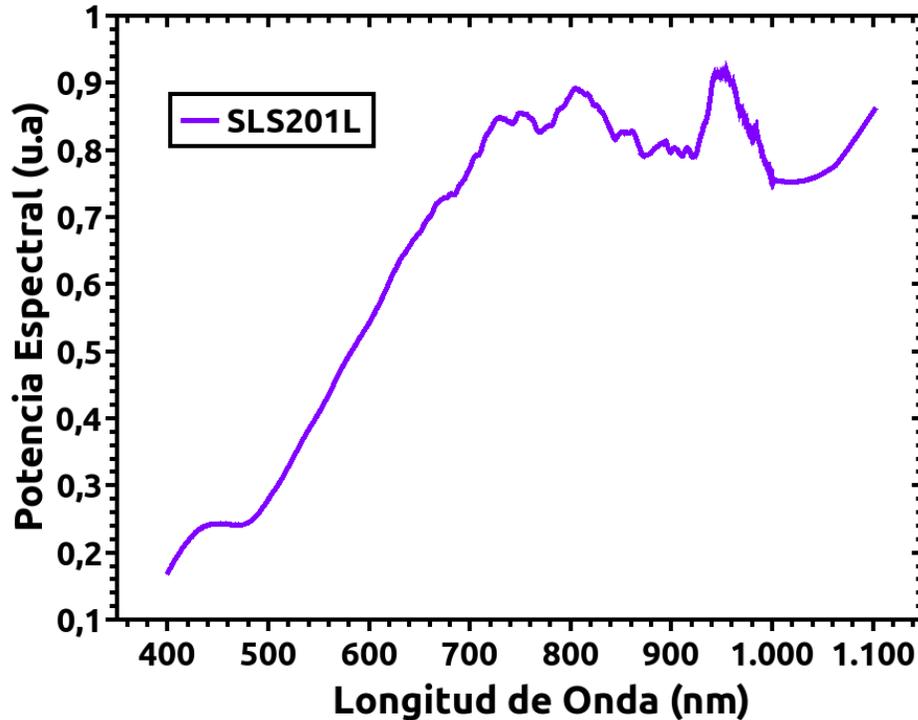


Figura 4-6: Potencia espectral provista por el fabricante de lámpara Thorlabs SLS201L. No se muestran datos sobre 1.100 nm. por ser innecesario para este trabajo.

Se verifica que la potencia es mayor en la zona infrarroja, tal como se observa en la figura 4-5, validando la forma en que se corrige el espectro medido con el diodo de silicio.

4.4 Fotorrespuesta en función de Energía

Con objeto de caracterizar el cambio de resistencia o resistividad eléctrica en función de la longitud de onda, se determina la diferencia en cada caso de la resistencia obtenida R_i menos la resistencia en oscuridad y esto se divide entre la potencia incidente. Así este parámetro indica cuanto más o menos conductora se comporta la muestra para cierta longitud de onda. Así, considerando la potencia corregida incidente, se define la fotorrespuesta según:

$$\Gamma = \frac{\Delta R}{P_i} \quad (22)$$

Donde ΔR es la diferencia entre la resistencia en oscuridad y la resistencia medida y P_i es la potencia incidente corregida para cada longitud de onda, mostrada en la figura 17. A continuación se presenta como varía Γ según longitud de onda.

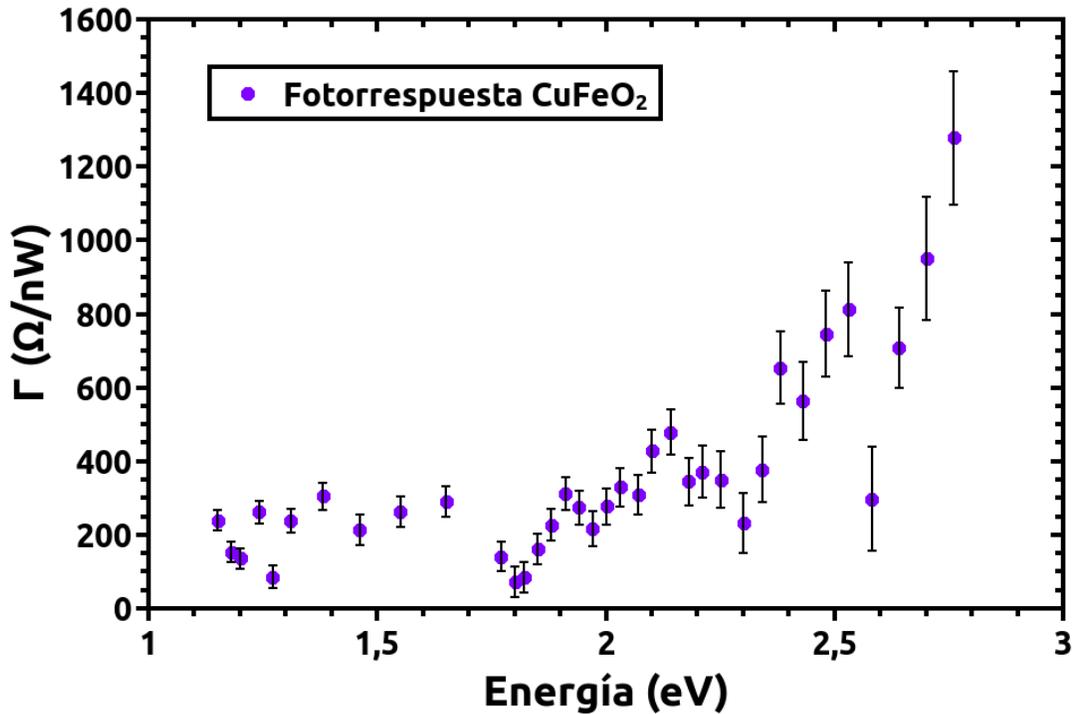


Figura 4-7: Dependencia de Γ en función de energía del haz incidente. Se omite la barra de error en el eje de las energías por ser menor que el ancho del punto que representa cada dato. Incerteza en energía de 0.01 eV. Se utiliza la variación de Resistencia Eléctrica debido a la mayor cantidad de cifras significativas.

Se observa que la incerteza en la fotorrespuesta va disminuyendo conforme disminuye la energía (aumenta longitud de onda) incidente. Esto se explica debido a que la potencia incidente más baja se da justamente en la zona más cercana al ultravioleta.

El mayor cambio de resistencia ocurre para el haz incidente con la mayor energía, lo que es consistente con la idea de que a mayor energía incidente, más conductiva la muestra. Se aprecia claramente una tendencia bastante más clara que la expuesta por la

resistencia eléctrica en función de longitud de onda e incluso, máximos y mínimos locales que en general muestran que la conductividad de la muestra va disminuyendo a medida que disminuye la energía y se acerca a la zona infrarroja.

Si se analiza el tramo entre 450 y 700 nm (mayor a 1,7 eV) se observa comportamiento tipo escalera en que la conductividad aumenta en 2,53 - 2,38 - 2,14 - 2,03 ; 1,91 y 1,77 eV lo que se condice con las brechas semiconductoras reportadas por la bibliografía existente [9-32] y los resultados obtenidos mediante transmisión óptica [37]. La zona infrarroja, bajo 1,7 eV no permite un análisis más certero debido a la cantidad de puntos experimentales, zona que no se explora en detalle puesto que los datos existentes no revelan posibles brechas semiconductoras entre 1,7 y 1,4 eV. Sin embargo, hay cambio notorio de la conductividad para 1,3 y 1,2 eV que sugieren coincidir con brechas semiconductoras ya reportadas [9,37]. Lamentablemente no fue posible explorar el comportamiento de la muestra fuera del rango estudiado, donde también hay brechas semiconductoras reportadas.

4.5 Consideraciones Finales

El proceso de medición requirió de cierto tiempo de exposición de la muestra a la luz incidente antes de poder realizar una medida confiable, aún cuando no se encontró un tiempo mínimo específico, pero si que debía ser mayor a tres minutos, este sugiere un comportamiento capacitivo en la cantidad de portadores de carga que permiten la conducción eléctrica, así, el intervalo de 20 minutos permitió garantizar una condición tipo estado estacionario antes de efectuar la medida de resistencia. Lo anterior implica recombinación de pares electrón-hueco tanto por efectos térmicos como por la propia luz incidente.

La potencia incidente en la muestra está en el rango de los nanowatts y la máxima potencia incidente no supera el miliwatt. La mayoría de estudios realizados a materiales

fotoductores utilizan simuladores solares con irradiación de 100 mW/cm^2 [9,52] o lámparas de Xenón [17] que claramente entregan potencias incidentes en la muestra mucho mayores que en el caso de este trabajo, lo que explica que el cambio de resistencia eléctrica no sea tan notorio respecto al valor en oscuridad.

La muestra disponible para este estudio cumple las condiciones básicas para experimentos ópticos de absorción y reflexión de luz incidente según longitud de onda, pero no así para mediciones de resistencia eléctrica. El método de Van der Pauw requiere que la muestra tenga una geometría especial que usualmente se define en el sustrato en el momento en que la muestra es depositada, independiente del método utilizado. En este caso, la muestra al ser irregular, permite el paso de corriente por múltiples caminos fuera del área definida por los contactos, por lo que, al estar toda la muestra iluminada, la resistencia eléctrica medida, no es caracterización fiel del efecto fotoconductor.

Trabajos recientes indican que el voltaje generado es insuficiente para fotólisis del agua [10], pero otros confirman la producción de hidrógeno gaseoso [52], aunque existen centros de recombinación en superficie que limitan sus propiedades, obligando a buscar recubrimientos apropiados.

5. Conclusiones

El trabajo desarrollado permitió cumplir objetivos propuestos como también construir la infraestructura necesaria, mediante montajes y dispositivos adecuados, para medir la fotorrespuesta de películas delgadas en ambiente de alto vacío, permitiendo así trabajo futuro para diferentes muestras que requieran este análisis. De hecho, una reciente práctica de licenciatura sobre CdS pudo hacer uso de lo desarrollado por esta tesis.

Así, basta cambiar la muestra en el montaje adosado al manipulador para realizar nuevos estudios. Se cuenta con circuito *plug & play* de alta impedancia que permite utilizar el equipo Radiant RT66-B para mediciones de resistencia eléctrica utilizando el método de 4 contactos y con un montaje que permite la modificación de la distancia de enfoque del haz para estudiar muestras de diferentes tamaños. Además el sistema construido permite también la incorporación de gases a la cámara, enriqueciendo la variedad de estudios posibles. Finalmente de adquirir la fuente adecuada, es posible también realizar estudios en función de temperatura de la muestra haciendo uso del calefactor presente en el soporte de la muestra.

Ante los resultados obtenidos, la metodología propuesta permite medir cuantitativamente la respuesta en resistencia eléctrica de un material en forma de película delgada en función de la longitud de onda incidente.

El proceso experimental permite concluir que es necesario un tiempo de exposición de la muestra, para que se produzca el proceso de creación de pares electrón-hueco y con ello una corriente estable en la película, mostrando un comportamiento tipo capacitivo.

Por otro lado, el análisis realizado permite concluir en primer lugar que si existe variación de la resistencia eléctrica de la muestra al incidir luz con diferentes longitudes

de onda, lo que se visualiza en la figura 13 y que las resistencias obtenidas son efectivamente altas, del orden de $M\Omega$, tal como se espera para una película delgada.

El cálculo de las respectivas resistividades, aunque implica una cifra significativa menos, muestra valores del orden de 10^{-2} (Ωm) que son válidas para materiales semiconductores, lo que contribuye a validar el método utilizado.

El cálculo de potencia incidente sobre la muestra confirma que las potencias incidentes son bajo el microwatt, respecto a la intensidad total original de luz (500 mW) debido a la acción del monocromador, reafirmando las precauciones iniciales del trabajo en orden a que una potencia tan baja podría no conducir a variaciones de resistencia eléctrica apreciables y por ello es que inicialmente se trabajó con filtros coloreados, cuyos resultados no fueron satisfactorios.

Finalmente, la fotorrespuesta determinada muestra como el material expuesto se hace más conductor a medida que aumenta la energía del haz incidente y cuyo comportamiento, lejos de ser lineal, da cuenta de notorias variaciones asociables a las energías de las brechas semiconductoras del material, reafirmando el comportamiento de que si los fotones incidentes tienen mayor energía que la brecha, los electrones pasarán a la banda de conducción, incrementando la corriente eléctrica en la muestra y disminuyendo la resistencia eléctrica frente al valor obtenido en plena oscuridad.

Cabe destacar que el resultado encontrado no es plenamente satisfactorio debido que no representa la variación de la resistencia eléctrica en toda la muestra, debido a que ésta no se pensó inicialmente para medidas eléctricas, i.e geometría de la muestra y contactos adecuada para el método de Van der Pauw, sino que para mediciones de tipo óptico.

Así, como tareas posibles a futuro está contar con una muestra depositada sobre máscara con la geometría adecuada para mediciones eléctricas, tanto para este material

como para cualquier otro, contando con luz incidente de mayor intensidad. Luego, realizar estudios incluyendo temperatura y atmósfera con diferentes gases, como también, e idealmente, medir en el mismo montaje tanto la resistencia eléctrica de la muestra como las propiedades ópticas del material y estudiar la correlación de los resultados con ambos métodos.

6. Bibliografía

[1] Guerrero-Lemus, R. & Martinez-Duart, J.M. *Renewable Energies and CO₂ - Lecture Notes in Energy 3 Ch. 1, 2 & 5* (Springer-Verlag, London, 2013).

[2] U.S Energy Information Administration (EIA), Office of Energy Analysis. U.S Department of Energy (DOE), Washington, DC 20585. Annual Energy Outlook 2019 with projections to 2050. www.eia.gov/aeo (2019).

[3] U.S Energy Information Administration Webpage, https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=oil_use (visitada enero 2019).

[4] Products made from petroleum, <https://www.ranken-energy.com/index.php/products-made-from-petroleum/> (visitada enero 2019).

[5] Helmenstine, A.M, *Examples of Petrochemicals and Petroleum Products*. thoughtco.com/petrochemicals-and-petroleum-products-603558 (ThoughtCo, Dec. 23, 2018).

[6] Dincer, I. & Joshi, A.S. *Solar Based Hydrogen Production Systems - SpringerBriefs in Energy Ch. 1, 3 & 4* (Springer-Verlag 2013).

[7] Kumar, S. *Clean Hydrogen Production Methods - SpringerBriefs in Energy Ch. 1* (Springer-Verlag 2015).

[8] Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37-38 (1972).

- [9] Sivula, K. & Van de Krol, R. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Natrevmats* **1**, 15010 (2016).
- [10] Tablero Crespo, C. Potentiality of CuFeO₂-delafossite as a solar energy converter. *Solar Energy* **163**, 162-166 (2018).
- [11] Benko, F. A. & Koffyberg, F. P. Optoelectronic properties of p-type and n-type delafossite, CuFeO₂. *J. Phys. Chem. Solids* **48**, No. 5, 431-434 (1987).
- [12] Barnabé, A., Mugnier, E., Presmanes, L. & Tailhades, Ph. Preparation of delafossite CuFeO₂ thin films by rf-sputtering on conventional glass substrate. *J. Mat. Lett.* **60**, 3468-3470 (2006).
- [13] Joshi, T. et al. Structural and magnetic properties of epitaxial delafossite CuFeO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.* **117**, 013908 (2015).
- [14] Ruei-Sung, Y., Yu-Fu, L. & Yu-Sheng, L. Synthesis and optoelectronic properties of CuFeO₂ semiconductor thin films. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **5**, (12) 646-652 (2016).
- [15] Bera, A., Deb, K., Chattopadhyay, K.K., Thapa, R. & Saha, B. Mixed phase delafossite structured CuFeO₂/CuO thin film on FTO coated glass and its Schottky diode characteristics. *Microelectronic Engineering* **162**, 23-26 (2016).
- [16] Gupta, R.K. et al. Electrical and photoresponse properties of Al/p-CuFeO₂/p-Si/Al MTCOS photodiode. *Solar Energy* **92**, 1-6 (2013).

- [17] Read, C., Park, Y. & Choi, K.S. Electrochemical synthesis of p-type CuFeO₂ electrodes for use in a photoelectrochemical cell. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1872-1876 (2012).
- [18] Riveros, G. et al. Delafossite CuFeO₂ thin films electrochemically grown from a DMSO based solution. *Electrochimica Acta* **164**, 297-306 (2015).
- [19] Choi, D.H. et al. Impurity dependent semiconductor type of epitaxial CuFeO₂ (111) thin films deposited by using a pulsed laser deposition. *Thin solid films* **517**, 3987-3989 (2009).
- [20] Ong, K., Bai, K., Blaha, P. & Wu, P. Electronic structure and optical properties of AFeO₂ (A=Ag, Cu) within GGA calculations. *Chem. Mater.* **19**, 634-640 (2007).
- [21] Omran, A., Thahab, S. & Zgair, I. Structure, surface morphology and optical properties of post-annealed delafossite CuFeO₂ thin films. *Optik* **127**, 3745-3749 (2016).
- [22] Chen, H.Y. & Wu, J.H. Characterization and optoelectronic properties of sol-gel-derived CuFeO₂ thin films. *Thin solid films* **520**, 5029-5035 (2012).
- [23] Prévot, M. et al. Enhancing the performance of a robust sol-gel-processed p-type Delafossite CuFeO₂ photocathode for solar water reduction. *ChemSusChem.* **8**, 1359-1367 (2015).
- [24] Abdelwahab, H.M. et al. Influences of annealing temperature on sprayed CuFeO₂ thin films. *Results in Physics* **9**, 1112-1115 (2018).

- [25] Deng, Z. et al. Characterization of amorphous p-type transparent CuFeO_2 thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at room temperature. *Thin Solid Films* **589**, 17-21 (2015).
- [26] Chen, H.Y. & Fu, G.W. Influences of post annealing conditions on the formation of delafossite- CuFeO_2 thin films. *Appl. Surf. Sci.* **288**, 258-264 (2014).
- [27] Bera, A., Deb, K., Sinthika, S., Thapa, R. & Saha, B. Chemical modulation of valence band in delafossite structured CuFeO_2 thin film and its photoresponse. *Mater. Res. Express* **5**, 015909 (2015).
- [28] Oh, H., Yang, W., Kim, J., Jeong, S. & Moon, J. Enhanced photocurrent of transparent CuFeO_2 photocathodes by self-light-harvesting architecture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 14078-14087 (2017).
- [29] Zhu, T. et al. Room temperature deposition of amorphous p-type CuFeO_2 and fabrication of $\text{CuFeO}_2/\text{n-Si}$ heterojunction by RF sputtering method. *Bull. Mater. Sci.* **39**, No. 3 883-887 (2016).
- [30] Barot, N., Mehta, P., Shah, D. & Panchal, C.J. Structure, I-V characteristics and optical studies of delafossite CuFeO_2 and $\text{CuFe}_{0.96}\text{Ti}_{0.03}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$ prepared under high vacuum. *AIP Conf. Proc.* **1837**, 040031 (2017).
- [31] Omeiri, S., Bellal, B., Bouguelia, A., Bessekhoud, Y. & Trari, M. Electrochemical and photoelectrochemical characterization of CuFeO_2 single crystal. *J. Solid State Electrochem.* **13**, 1395-1401 (2009).

- [32] Abdi, F. & Berglund, S. Recent developments in complex metal oxide photoelectrodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 193002 (2017).
- [33] Alfaifi, B.Y., Ullah, H., Alfaifi, S., Tahir, A. & Mallick, T. Photoelectrochemical solar water splitting: From basic principles to advanced devices. *Veruscript Funct. Nanomater* **2**, BDJ0C3 (2018).
- [34] Rojas, S. et al. Optical detection of carbon dioxide adsorption on epitaxial $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ delafossite film grown by pulsed laser deposition. *Surf. Sci.* **648**, 23-28 (2016).
- [35] Gu, J. et al. Mg-doped CuFeO_2 photocathodes for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide. *J. Phys. Chem. C* **117**, 12415-12422 (2013).
- [36] Friedel, S.S. *C. R. Acad. Sci.* **77**, 211 (1873).
- [37] Wheatley R.A. et al. Comparative study of the structural and optical properties of epitaxial CuFeO_2 and $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ delafossite thin films grown by pulsed laser deposition methods. *Thin Solid Films* **626**, 110-116 (2017).
- [38] Gillispie M.A. *Metal Oxide-Based Transparent Conducting Oxides. Retrospective Theses and Dissertations Paper 1891*. (Iowa State University, 2006).
- [39] Pavunny, S.P., Kumar, A. & Katiyar, R.S. Raman spectroscopy and field emission characterization of delafossite CuFeO_2 . *J. Appl. Phys.* **107**, (2010).
- [40] Kittel, Ch. *Introduction to Solid State Physics Ch. 7-8, 8 ed.* (John Wiley & Sons, 2005).

- [41] Li, S. *Semiconductor Physical Electronics 2 ed.* (Springer-Verlag, New York, 2006).
- [42] Heaney, M. Electrical conductivity and resistivity - *Electrical Measurement, Signal Processing and Displays Ch. 7.* Ed. John G. Webster. (CRC Press, 2003).
- [43] Van der Pauw, L.J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts.* **13**, No.1, 1-9 (1958).
- [44] Van der Pauw, L.J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review* **20**, No. 8, 220-224, (1958/59).
- [45] Resistivity and Hall Measurements, <https://www.nist.gov/pml/engineering-physics-division/popular-links/hall-effect/resistivity-and-hall-measurements> (2018).
- [46] Techniques for measuring resistivity for materials characterization / Van der Pauw and Hall Voltage Measurements with the 4200A-SCS Parameter Analyzer - Applications guide. Keithley - 2018. (https://www.tek.com/materials-char_apps_guide)
- [47] Bevington, P.R. & Robinson D.K. *Data Reduction and Error for the Physical Sciences. Ch. 3, 3 ed.* (Mc-Graw Hill, New York, 2003).
- [48] <https://www.thorlabs.com/tutorials.cfm?tabID=787382FF-26EB-4A7E-B021-BF65C5BF164B> (visitada diciembre 2018).
- [49] Krier, A. (ed.) *Mid-Infrared Semiconductor Optoelectronics (Springer Series in Optical Sciences).* (Springer-Verlag, London, 2006).
- [50] Fox, M. *Optical Properties of Solids.* (Oxford University Press, Oxford, 2001).

[51] https://www.tedpella.com/vacuum_html/NW_KF_Viewports_with_7056_Glass_Window.htm (visitada 9 noviembre 2018).

[52] Prevôt M.S. et al. Evaluating charge carrier transport and surface states in CuFeO_2 photocathodes. *ACS Chem. Mater.* **29**, 4952-4962 (2017).

Anexos

A.1 Código para cálculo de resistencia usando *software Mathematica*

A continuación se presenta en detalle el código necesario para encontrar y graficar solución a la ecuación número 3.

#Definición valores resistencia, caso particular.

Rver = 1.706 10⁵

170600.

Rhor = 3.459 10⁵

345900.

#Instrucción para encontrar resistencia de la lámina (*sheet resistance*).

FindRoot[Exp[-Pi Rver/Rs]+Exp[-Pi Rhor/Rs]==1,{Rs,10⁶}]

{Rs->1.12223*10⁶}

#Instrucción para graficar la función.

Plot [Exp[-Pi Rver/Rs]+Exp[-Pi Rhor/Rs]-1,{Rs,0,10⁷}]

A.2 Tabla de datos resistencia eléctrica en función de longitud de onda

Longitud de Onda (nm)	Resistencia Eléctrica (MΩ)
450	1,112 ± 0,002
460	1,116 ± 0,002
470	1,119 ± 0,002
480	1,126 ± 0,002
490	1,114 ± 0,002
500	1,114 ± 0,002
510	1,117 ± 0,002
520	1,113 ± 0,002
530	1,120 ± 0,002
540	1,124 ± 0,002
550	1,119 ± 0,002
560	1,117 ± 0,002
570	1,117 ± 0,002
580	1,110 ± 0,002
590	1,111 ± 0,002
600	1,116 ± 0,002
610	1,114 ± 0,002
620	1,116 ± 0,002
630	1,119 ± 0,002
640	1,115 ± 0,002
650	1,112 ± 0,002
660	1,117 ± 0,002
670	1,121 ± 0,002
680	1,126 ± 0,002
690	1,127 ± 0,002
700	1,122 ± 0,002
750	1,130 ± 0,002
800	1,114 ± 0,002
850	1,117 ± 0,002
900	1,108 ± 0,002

950	1,111 ± 0,002
980	1,124 ± 0,002
1.000	1,107 ± 0,002
1.030	1,118 ± 0,002
1.050	1,116 ± 0,002
1.080	1,107 ± 0,002

A.3 Tabla de datos resistividad eléctrica en función de longitud de onda

Longitud de Onda (nm)	Resistividad Eléctrica * 10⁻² (Ωm)
450	8,34 ± 0,02
460	8,37 ± 0,02
470	8,39 ± 0,02
480	8,45 ± 0,02
490	8,36 ± 0,02
500	8,36 ± 0,02
510	8,38 ± 0,02
520	8,35 ± 0,02
530	8,40 ± 0,02
540	8,43 ± 0,02
550	8,39 ± 0,02
560	8,38 ± 0,02
570	8,38 ± 0,02
580	8,33 ± 0,02
590	8,33 ± 0,02
600	8,37 ± 0,02
610	8,36 ± 0,02
620	8,37 ± 0,02
630	8,39 ± 0,02
640	8,36 ± 0,02
650	8,34 ± 0,02
660	8,38 ± 0,02
670	8,41 ± 0,02
680	8,45 ± 0,02
690	8,45 ± 0,02
700	8,42 ± 0,02
750	8,48 ± 0,02
800	8,36 ± 0,02
850	8,38 ± 0,02
900	8,31 ± 0,02

950	8,33 ± 0,02
980	8,43 ± 0,02
1.000	8,30 ± 0,02
1.030	8,39 ± 0,02
1.050	8,37 ± 0,02
1.080	8,30 ± 0,02

A.4 Tabla de datos del espectro incidente - filtro infrarrojo

Longitud de Onda (nm)	Señal sin filtro (V)	Señal con filtro (V)			
400	0,00329591	0,00268556	700	0,04742460	0,03985620
410	0,00354005	0,00268556	710	0,04986600	0,04254170
420	0,00372316	0,00256349	720	0,05188010	0,04467800
430	0,00402835	0,00256349	730	0,05352810	0,04638700
440	0,00433353	0,00256349	740	0,05480980	0,04779080
450	0,00476077	0,00256349	750	0,05578640	0,04888940
460	0,00543216	0,00256349	760	0,05657980	0,04968290
470	0,00622562	0,00256349	770	0,05719020	0,05041530
480	0,00714114	0,00250246	780	0,05749540	0,05084250
490	0,00817877	0,00250246	790	0,05767850	0,05114770
500	0,00939947	0,00250246	800	0,05780050	0,05133080
510	0,01074220	0,00250246	810	0,05792260	0,05151390
520	0,01220710	0,00250246	820	0,05810570	0,05175810
530	0,01385500	0,00250246	830	0,05847190	0,05218530
540	0,01556400	0,00256349	840	0,05908230	0,05279560
550	0,01745620	0,00244142	850	0,05999780	0,05358910
560	0,01953140	0,00256349	860	0,06115750	0,05468770
570	0,02166760	0,00256349	870	0,06256150	0,05596950
580	0,02374280	0,00256349	880	0,06402640	0,05731230
590	0,02600110	0,00262453	890	0,06549120	0,05871610
600	0,02819840	0,00262453	900	0,06689500	0,05999780
610	0,03045670	0,00262453	910	0,06805470	0,06109640
620	0,03314230	0,00268556	920	0,06897020	0,06188990
630	0,03491230	0,00268556	930	0,06958060	0,06243920
640	0,03704860	0,00274660	940	0,06970260	0,06256150
650	0,03906270	0,00280763	950	0,06964160	0,06250050
660	0,04107690	0,00378419	960	0,06915330	0,06201200
670	0,04296900	0,01525880	970	0,06835990	0,06127950
680	0,04461690	0,03143330	980	0,06713910	0,06024190
690	0,04516630	0,03668240	990	0,06573530	0,05896020
			1.000	0,06390430	0,05725120
			1.010	0,06176780	0,05523710

Longitud de Onda (nm)	Señal sin filtro (V)	Señal con filtro (V)
1.020	0,05932640	0,05316190
1.030	0,05645780	0,05047630
1.040	0,05267360	0,04705830
1.050	0,04797390	0,04272480
1.060	0,04272480	0,03796410
1.070	0,03772000	0,03344750
1.080	0,03363060	0,02966320
1.090	0,02960220	0,02594010
1.100	0,02594010	0,02264420

A.5 Tabla de datos responsividad fotodiodeo de silicio. Datos proporcionados por el fabricante - EdmundOptics

Longitud de Onda (nm)	Responsividad (A/W)		
400	0,161	700	0,478
410	0,173	710	0,486
420	0,185	720	0,492
430	0,196	730	0,499
440	0,207	740	0,505
450	0,219	750	0,511
460	0,230	760	0,517
470	0,242	770	0,522
480	0,254	780	0,527
490	0,266	790	0,531
500	0,277	800	0,536
510	0,289	810	0,539
520	0,301	820	0,542
530	0,313	830	0,546
540	0,324	840	0,548
550	0,336	850	0,549
560	0,347	860	0,550
570	0,358	870	0,550
580	0,369	880	0,549
590	0,380	890	0,548
600	0,390	900	0,545
610	0,400	910	0,542
620	0,410	920	0,537
630	0,419	930	0,529
640	0,429	940	0,521
650	0,438	950	0,510
660	0,446	960	0,498
670	0,455	970	0,483
680	0,463	980	0,468
690	0,471	990	0,449
		1.000	0,429

Longitud de Onda (nm)	Responsividad (A/W)
1.010	0,408
1.020	0,383
1.030	0,358
1.040	0,328
1.050	0,295
1.060	0,259
1.070	0,228
1.080	0,202
1.090	0,178
1.100	0,155

A.6 Tabla de datos Potencia corregida incidente sobre la muestra en función de longitud de onda

Longitud de Onda (nm)	Potencia corregida incidente (nW)
450	15,6
460	16,8
470	18,3
480	20,1
490	22,1
500	24,1
510	26,6
520	29,0
530	31,7
540	34,3
550	37,0
560	40,2
570	43,3
580	45,8
590	48,9
600	51,6
610	54,4
620	57,6
630	59,6
640	61,6
650	63,7
660	65,7
670	67,4
680	69,0
690	68,3
700	70,6
750	68,5
800	68,3
850	69,7

900	78,5
950	87,8
980	91,4
1.000	95,0
1.030	101
1.050	103
1.080	104

A.7 Tabla de datos Fotorrespuesta CuFeO₂ en función de la energía del haz incidente

Longitud de Onda (nm)	Γ (Ω/nW)
450	$1,28 * 10^3$
460	$9,52 * 10^2$
470	$7,10 * 10^2$
480	$2,99 * 10^2$
490	$8,14 * 10^2$
500	$7,47 * 10^2$
510	$5,64 * 10^2$
520	$6,55 * 10^2$
530	$3,79 * 10^2$
540	$2,33 * 10^2$
550	$3,51 * 10^2$
560	$3,73 * 10^2$
570	$3,46 * 10^2$
580	$4,80 * 10^2$
590	$4,29 * 10^2$
600	$3,10 * 10^2$
610	$3,31 * 10^2$
620	$2,78 * 10^2$
630	$2,18 * 10^2$
640	$2,76 * 10^2$
650	$3,14 * 10^2$
660	$2,28 * 10^2$
670	$1,63 * 10^2$
680	$8,70 * 10^2$
690	$7,32 * 10^2$
700	$1,42 * 10^2$
750	$2,92 * 10^2$
800	$2,64 * 10^2$
850	$2,15 * 10^2$
900	$3,06 * 10^2$

950	$2,39 * 10^2$
980	$8,75 * 10^2$
1.000	$2,63 * 10^2$
1.030	$1,37 * 10^2$
1.050	$1,55 * 10^2$
1.080	$2,40 * 10^2$