

Estudio de la cristalización de Cu_2O y su caracterización por difracción de rayos X, espectroscópica Raman y fotoluminiscencia

H. Solache-Carranco^a, G. Juárez-Díaz^a, J. Martínez-Juárez^b y R. Peña-Sierra^a

^aDepartamento de Ingeniería Eléctrica, SEES,

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional,

Av. IPN 2805, Col. Zacatenco, 07000, México, D.F.,

Teléfono (55) 5747-3777,

e-mail: hsolache@cinvestav.mx

^bCentro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,

14 Sur y Av. San Claudio C.U., 72570.

Recibido el 12 de junio de 2009; aceptado el 30 de septiembre de 2009

Se reportan los resultados de la cristalización de óxido cuproso (Cu_2O) por el método de cristalización secundaria de sustratos de óxido de cobre policristalino en atmósfera de aire seco. El método consiste de dos etapas; en la primera se oxidan placas de cobre policristalino a 1020°C por algunas horas acorde con su espesor, en la segunda se promueve el crecimiento de los cristalitas por recocido térmico a temperaturas de $\sim 1100^\circ\text{C}$ por varias decenas de horas. Se estudió la cinética de crecimiento de los cristales, y las muestras de Cu_2O se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX), espectroscópica Raman y fotoluminiscencia (FL) en función de las condiciones de cristalización. Los resultados de la caracterización por Raman y DRX indican que en las muestras sólo existe la fase Cu_2O . Las mediciones de FL para el intervalo de temperaturas de 10 a 180K permitieron identificar las principales vías de recombinación radiativa. Además de la transición excitónica X° en 610 nm se detectaron tres bandas en 720, 810 y 920 nm generadas por recombinación de excitones ligados en vacancias de cobre y oxígeno. Las transiciones generadas por recombinación de excitones ligados a vacancias se modifican de acuerdo a la duración del proceso de cristalización.

Descriptor: Cu_2O ; cristalización; óxidos semiconductores; difracción de rayos X; espectroscópica Raman; fotoluminiscencia.

The growth of polycrystalline cuprous oxide (Cu_2O) foils with great single-crystalline areas by the secondary crystallization method from polycrystalline copper in dry air atmosphere is reported. The method comprises two stages; in the first one polycrystalline copper foils were converted in cuprous oxide at 1020°C by some hours depending of their thickness, in the second stage the growth of great crystalline areas are promoted by annealing the Cu_2O foils at temperatures near to 1100°C by extended periods. The growth kinetics of the crystallites was studied; X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy scattering and photoluminescence (PL) measurements were done as a function of the crystallization conditions. The XRD and Raman scattering measurements reveal the existence of pure Cu_2O phase. The PL spectra taken from 10 to 180K define the main paths of the radiative recombination processes. Besides of the excitonic transition X° at 610 nm, three strong bands at 720, 810 and 920 nm associated with relaxed excitons at oxygen and copper vacancies, respectively was detected. The relative intensity of the PL transitions of excitons at vacancies change according to the duration of the crystallization process.

Keywords: Cu_2O ; secondary crystallization; semiconductors; X-ray diffraction; Raman scattering; photoluminescence.

PACS: 71.35.Cc; 81.16.Be; 61.10.Eq; 78.55.Hx; 78.40.-q

1. Introducción

La síntesis de óxido cuproso (Cu_2O) con características electro-ópticas adecuadas es importante por su utilidad en diversos dispositivos [1,2]. El uso de Cu_2O en dispositivos opto-electrónicos ha ganado impulso recientemente porque es un óxido semiconductor de conductividad natural tipo *p* entre la gran variedad de óxidos semiconductores [3]. El Cu_2O tiene estructura cúbica, estructura de bandas directas y ancho de banda de 2.1 eV [3]. Sus propiedades eléctricas están controladas por un nivel aceptor en $E_V + 0.4$ eV y dos niveles donores en $E_C - 1.1$ eV y $E_C - 1.3$ eV [4].

Aunque su potencial es notable, el uso de Cu_2O en opto-electrónica está limitado por la poca información existente sobre los métodos adecuados para sintetizarlo y para controlar sus características. Un método útil para sintetizar Cu_2O de alta calidad consiste en promover el modo de crecimiento secundario en muestras de óxido de cobre policristalino, pro-

ceso que se realiza a altas temperaturas y en atmósfera de aire u oxígeno puro [5,15]. De acuerdo al diagrama de fase del sistema Cu-O, el modo de crecimiento secundario debe realizarse dentro de la región de estabilidad del Cu_2O [6]; luego de realizar el proceso de cristalización de Cu_2O , se pueden obtener muestras con áreas cristalinas mayores a una pulgada cuadrada. El óxido de cobre policristalino de partida se puede producir en una etapa previa en la misma atmósfera usando placas de cobre policristalino. La utilidad del método de crecimiento secundario o cristalización secundaria se usa ampliamente en la síntesis de diversos materiales [7-10].

La conductividad tipo *p* del Cu_2O se asocia a vacancias de cobre Cu (V_{Cu}), sin embargo para explicar de manera consistente el comportamiento de la conductividad eléctrica del material debe considerarse la existencia de vacancias de O_2 (V_O). En los pocos trabajos donde se reporta Cu_2O de baja conductividad, ésta se atribuye a la existencia de donores no identificados [11]. Bloem [12] demostró que las vacancias

de oxígeno introducen dos niveles en la banda prohibida del Cu_2O . En los trabajos donde se reportan muestras de Cu_2O con conductividad tipo n se sugiere que ésta se puede asociar al predominio de vacancias de oxígeno [13], aunque las conclusiones no son claras. Por ello es necesario realizar estudios adicionales para aclarar el efecto de los métodos de síntesis en las propiedades fisicoquímicas de Cu_2O .

En este trabajo se reporta la caracterización estructural y óptica de Cu_2O cristalino preparado por el método de cristalización secundaria. Se hace énfasis en la descripción del proceso de cristalización secundaria y los mecanismos que la limitan. Las muestras de Cu_2O fueron caracterizadas por difracción de rayos X, dispersión Raman y mediciones de fotoluminiscencia (FL). Las mediciones de FL se hicieron en función de la temperatura, para correlacionar el origen de las transiciones radiativas con las condiciones de procesamiento.

2. Detalles experimentales

Algunos detalles del método de cristalización secundaria para sintetizar Cu_2O están descritos en las Refs 5 y 15. Como material fuente, en este trabajo se usaron laminillas de cobre policristalino con 99.99% de pureza química y $380\ \mu\text{m}$ de espesor, y geometría cuadrada ($1 \times 1\text{cm}^2$). Previo a los procesos de cristalización las superficies de las muestras se limpiaron usando solventes orgánicos, con una solución $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ (10:1) por 5 s, y un enjuague final con agua deionizada. Para eliminar la humedad en la superficie de las muestras, éstas se secaron bajo un flujo de nitrógeno seco.

El proceso de cristalización consistió de dos etapas; en la primera las laminillas de cobre se oxidaron totalmente a una temperatura de 1020°C por un periodo de 8 hr en atmósfera normal de laboratorio, para formar Cu_2O . El periodo requerido para oxidar totalmente las laminillas de cobre se estimó con base en los datos de la Ref. 16, donde se da la cantidad de óxido de cobre convertido (masa en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) a partir de placas de cobre policristalino como función del tiempo. Los resultados de [16] se confirmaron para las condiciones de nuestro laboratorio. El proceso de cristalización se completó en la segunda etapa del proceso consistente en un recocido térmico a la temperatura de $\sim 1100^\circ\text{C}$ por periodos de hasta 200 hrs. En este proceso se requieren largos periodos de recocido para promover la formación de grandes áreas cristalinas en la muestras de Cu_2O . El proceso de cristalización se hizo en un reactor horizontal operando a presión atmosférica en condiciones normales de laboratorio. La cámara del reactor es un tubo de cuarzo cilíndrico calentado por elementos resistivos. Debido a la gran reactividad química del Cu_2O a las temperaturas de procesamiento, las muestras se fijaron con alambres de platino para evitar el contacto con las paredes de la cámara de cuarzo.

Los procesos de cristalización se realizaron en grupos de ocho muestras de Cu_2O . Para su estudio, después de la etapa de cristalización, las muestras fueron pulidas por métodos químicos y mecánicos para producir superficies con acabado óptico [17].

Se hicieron mediciones de difracción de rayos-X en un equipo BRUKER 08 DISCOVER usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ (1.5406\AA), con 40kV y corriente de 40mA . Los estudios de espectroscopia Raman se hicieron en un equipo Horiba-Jobin Yvon, modelo LabRAM HR800 con resolución de 1 cm^{-1} . Se midió la respuesta de luminiscencia en el intervalo de temperaturas de $10\text{-}180\text{ K}$, usando un monocromador doble marca SPEX, de 80 cm de longitud focal. Las mediciones a 10 K se hicieron en una cámara criogénica de He de ciclo cerrado marca Janis. La señal de FL se excitó usando alternativamente la línea de 325 nm de un láser de He-Cd de 50 mW láser con, o un láser de estado sólido de 50 mW con la línea de 405 nm . Como detector de la señal de FL se usó un tubo fotomultiplicador tipo S1.

3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestran microfotografías de la superficie de dos muestras de Cu_2O cristalizadas a distintos periodos. La Fig. 1a es la superficie de una muestra con un proceso de cristalización por 24 hr a 1040°C ; en este caso se distinguen claramente áreas cristalinas con un diámetro de $\sim 150\ \mu\text{m}$. En la Fig. 1b se ilustra el aspecto de la superficie de una muestra que fue cristalizada a 1040°C por 168 h; en este caso el diámetro promedio de las áreas cristalinas fue de $\sim 1000\ \mu\text{m}$, por lo que la microfotografía muestra una porción del área de un cristal. Estos resultados claramente muestran el incremento en tamaño de los cristales conforme el tiempo del proceso aumenta. Los resultados descritos fueron reproducibles para todo el intervalo de temperaturas de cristalización seleccionadas.

Para determinar la cinética del proceso de cristalización, se procesaron varios grupos de muestras a diferentes temperaturas. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos a 1040 y 1070°C . El tiempo de cristalización de las muestras se fue incrementando en periodos de 24 h hasta alcanzar $\sim 200\text{ h}$. Después de cada periodo se extrajo del reactor una muestra cada vez. El área promedio resultante de los cristales (A_{AV}) para cada periodo se midió con un microscopio metalográfico OLYMPUS acorde al siguiente método:

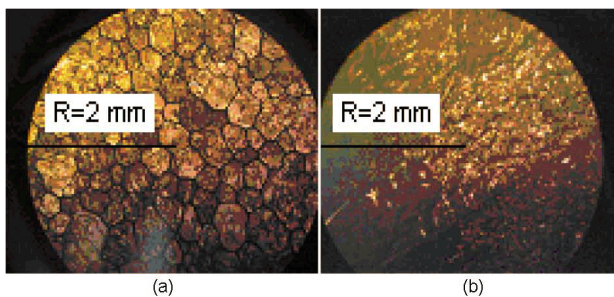


FIGURA 1. Microfotografías de muestras de Cu_2O cristalizadas a 1040°C por periodos de: (a) 24 hr, (b) 168 hr. Se puede notar en la figura (b) el mayor tamaño de los cristallitos con respecto a la figura (a) debido al mayor tiempo de procesamiento.

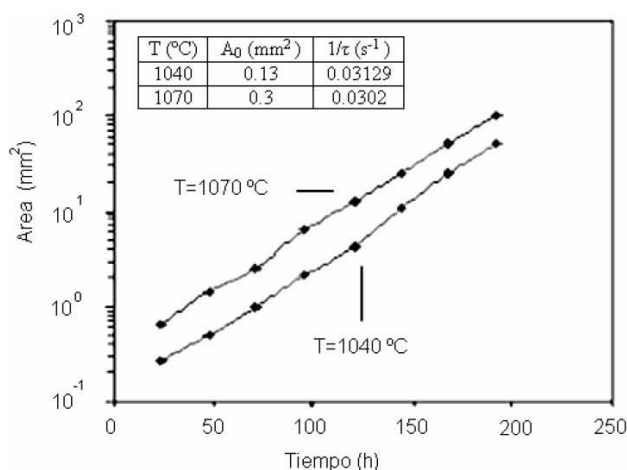


FIGURA 2. Variación del área de los cristales (A_{AV}) versus el tiempo del proceso a dos temperaturas de cristalización, 1040 y 1070 °C. El cuadro insertado muestra los valores extraídos de los datos experimentales para el tamaño de cristal inicial (A_0), y el inverso de la constante de velocidad característica del proceso de cristalización ($1/\tau$).

- (1) Se contó el número de cristales por unidad de área de las microfotografías usando una retícula de referencia (numero de cristales/área).
- (2) El área promedio (A_{AV}) de los cristales de las muestras se obtuvo de la relación entre el área base de la microfotografía (12.56 mm^2) y el número obtenido en (1).

La Fig. 2 corresponde al gráfico del área medida de los cristales, A_{AV} (en mm^2) versus el tiempo de cristalización (h). Los datos obtenidos se ajustan adecuadamente a la ecuación

$$A = A_0 e^{t/\tau} \quad (1)$$

donde A_0 es una constante y τ es la constante de velocidad característica del proceso de cristalización. En el cuadro insertado en la Fig. 2 se incluyen los parámetros A_0 y τ extraídos de los datos experimentales. En todos los grupos de muestras se observaron comportamientos similares, las pendientes son de valor similar, y la intersección con el eje y se sitúa en valores de $\sim 0.036 \text{ mm}^2$.

Los resultados se pueden explicar considerando que la cristalización inicia con el proceso de recocido de las muestras de Cu_2O , que contienen una distribución normal de cristalitas de área promedio A_0 . De esta forma, al inicio de la etapa de cristalización la velocidad de crecimiento de los granos cristalinos puede considerarse como la variación lineal de las fronteras de grano; entonces la velocidad de crecimiento de grano (G) se escribe como [6]

$$G = \frac{K'\sigma}{r}, \quad (2)$$

donde r es el radio de curvatura de los cristalitas, K' es una constante dependiente de la temperatura y σ representa a la tensión superficial de los cristalitas.

Considerando que la razón de crecimiento de los granos está estrechamente relacionada al radio promedio de los cristalitas, la Ec. (2) se puede reescribir en términos del área observable de los mismos durante la cristalización [31]. De esta forma, la Ec. (2) puede describirse como

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = \frac{c_1\sigma}{\bar{R}}, \quad (3)$$

donde \bar{R} es el radio promedio de grano, y c_1 es una constante dependiente de la temperatura. La solución de la Ec. (3) es,

$$\bar{R}^2 - \bar{R}_0^2 = c_2 t \quad (4)$$

donde \bar{R}_0 representa al radio promedio inicial de los granos cristalinos en las muestras de Cu_2O , y c_2 es una constante dependiente de la temperatura. La Ec. (4) es la expresión cuadrática usual para describir el crecimiento de granos cristalinos en régimen normal. De esta manera, al iniciar la etapa de cristalización, se puede considerar que las muestras de Cu_2O policristalino tienen una distribución normal de cristalitas o distribución aleatoria y con fronteras de grano distribuidas de forma aleatoria, donde el área promedio de los cristalitas A_0 puede suponerse proporcional a \bar{R}_0 .

Después de un corto periodo de homogenización, se desarrolla un proceso complejo de interacción en las fronteras de grano en las muestras de Cu_2O . Conforme la segunda fase de la cristalización se extiende por periodos más largos se produce una nueva distribución de cristalitas; este proceso es el régimen de cristalización secundaria o anormal. La formación de la nueva distribución está limitada por la energía en los diversos planos de contacto entre los cristalitas. Algunos factores que afectan las energías de interacción son las vacancias o intersticios. Acorde con la Ref. 32, la energía de tensión en las fronteras de grano debe ser proporcional al número de caras que constituyen al grano cristalino, entonces σ puede expresarse como

$$\sigma \propto \int r dr \quad \text{ó} \quad \sigma \propto r^2 \quad (5)$$

Así, en el régimen secundario la Ec. (2) para la velocidad de crecimiento de grano (G) es

$$G = K'r. \quad (6)$$

Con base en esto, y suponiendo que el tamaño de grano es proporcional al área expuesta de los cristalitas en la superficie de la muestra, entonces la Ec. (6) puede ser rescrita como

$$\frac{dA}{dt} = c_3 A, \quad (7)$$

donde A es el área de los cristalitas y c_3 es la constante de velocidad del proceso de cristalización. La solución de la Ec. (7) tiene la forma

$$A = A_0 e^{t/\tau},$$

donde A_0 corresponderá al tamaño inicial de los cristalitas y τ es la constante de velocidad del proceso. De este modo, la equivalencia entre la Ec. (1) y la solución de la Ec. (7) demuestra que el proceso de cristalización del Cu_2O corresponde al régimen de cristalización secundaria.

En acuerdo con esta discusión, Thompson [33] propone un modelo de capilaridad para describir la cristalización en régimen secundario en laminillas materiales policristalinos con espesor h , acorde a

$$\frac{dr_s}{dt} = M \left[\frac{2(\gamma_s^* - \gamma_s)}{h} + \bar{\gamma}_{gb} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right) \right], \quad (8)$$

donde r_s es el radio de los cristalitas para el régimen secundario, \bar{r} es el radio promedio de los granos en el régimen normal, $\bar{\gamma}_{gb}$ es la energía promedio de las fronteras de grano, γ_s es la energía libre de superficie de los cristalitas y γ_s^* es la energía promedio de superficie que depende de la distribución de las orientaciones relativas a la superficie de la película. La semejanza entre las Ecs. (7) y (8) permite argumentar que el mecanismo que controla al proceso de cristalización está asociado al reacomodo molecular en las fronteras de grano [32,33]. Así, de acuerdo a la Ec. (8), durante el proceso de cristalización anormal, los cristalitas que poseen caras con orientaciones menos estables desaparecen a expensas de los que tienen planos cristalinos más estables.

Para corroborar en modelo anterior, se caracterizaron las muestras cristalizadas de Cu_2O . En la Fig. 3 se presentan los patrones de DRX tomados sobre una distribución uniforme de puntos de una muestra cristalizada a 1040°C para dos periodos distintos; La Fig. 3a muestra el patrón de DRX de una muestra cristalizada por 24 h, y la Fig. 3b el patrón correspondiente a una muestra cristalizada por 72 h. Los patrones de difracción corresponden a los picos de difracción de la fase de Cu_2O (JCPDS card file no 5-0667). No se detectaron trazas de Cu o CuO . En la muestra procesada por un periodo corto, se observaron cinco picos de difracción de la fase Cu_2O correspondientes a las direcciones (110), (211), (220), (310) y (311). Contrariamente, en la muestra procesada por 72 h sólo se detectó un pico estrecho correspondiente a los planos (211). El parámetro de red calculado es $a = 4.27 \text{ \AA}$, valor próximo al estándar para Cu_2O cristalino. Los patrones de DRX obtenidos en cinco puntos diferentes de la muestra cristalizada por 72 h son muy similares, lo que además demuestra la homogeneidad del material.

Las características del espectro de DRX tomado en puntos diferentes de la muestra cristalizada por 24 h indican que el Cu_2O está formada por un conjunto pequeño de cristales con distintas orientaciones. Por otra parte, del espectro de DRX de la muestra cristalizada por 72 h se nota el predominio de los planos cristalinos con orientación (211). La frecuencia de los planos (211) puede explicarse porque éstos tienen la mayor densidad atómica en Cu_2O , y por tanto su energía libre superficial es la mínima [18].

La Fig. 4 contiene el espectro de dispersión Raman de una muestra cristalizada por 96 hrs. Un muestreo sobre una distribución uniforme de puntos en toda el área de la mues-

tra reporta espectros Raman con características similares. Las frecuencias observadas son características de los fonones de Cu_2O . Los picos en 109 cm^{-1} (Γ_{12}^-) y en 154 cm^{-1} [$\Gamma_{15}^{(1)}$ (LO)] corresponden a un modo Raman inactivo y un modo infrarrojo (ir) en cristales perfectos de Cu_2O , respectivamente. La señal más intensa en 218 cm^{-1} es el sobretono de segundo orden $2 \Gamma_{12}^-$. Adicionalmente se detectan: un sobretono de segundo orden, $2 \Gamma_{15}^{(1)}$, en 308 cm^{-1} ; un sobretono de cuarto orden, $4 \Gamma_{12}^-$, en 436 cm^{-1} ; un modo Raman permitido, Γ_{25}^+ , en 515 cm^{-1} ; un modo permitido rojo, $\Gamma_{15}^{(2)}$ (TO, 635 cm^{-1} , LO, 665 cm^{-1}), y una combinación de segundo orden [$\Gamma_{15}^{(1)}$ (LO) + $\Gamma_{15}^{(2)}$] (820 cm^{-1}) [19-25]. Los modos Raman inactivos o modos permitidos infrarrojos que se observaron en las muestras cristalizadas se pueden justificar por la alteración de la estructura cristalina producida por la preparación de la superficie de las muestras para su caracterización. El espectro Raman de la Fig. 4 es similar al reportado por Compaan y Powell [26,27] para monocristales de Cu_2O cuya estructura se alteró en diversos grados por efectos de implantación iónica. Adicionalmente, cabe señalar que

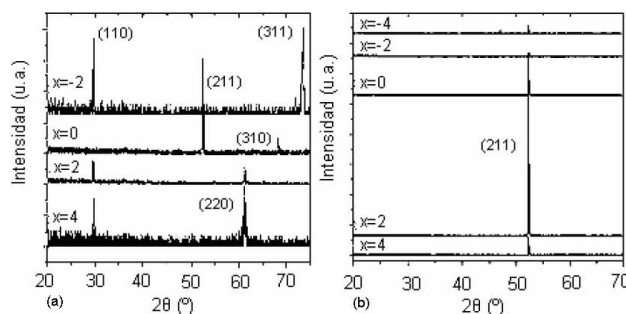


FIGURA 3. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de Cu_2O cristalizadas a $T=1040^\circ\text{C}$ por un periodo de (a) 24 hr, y (b) 72 hr. Los patrones de difracción fueron tomados en distintos puntos del área de la muestra. El patrón tomado en el centro se indica con $x=0$, el marcado con $x=2$ se tomó en la parte media, y el marcado con $x=4$ se tomó en el borde de la muestra.

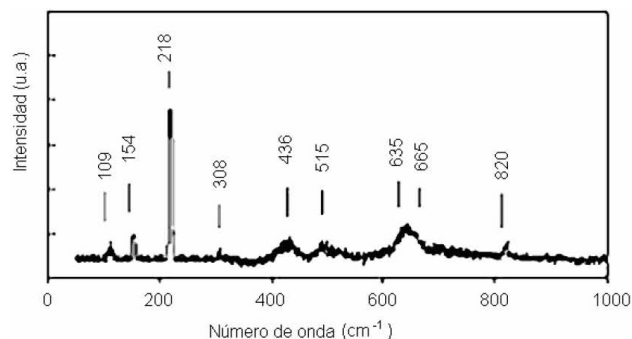


FIGURA 4. Espectro Raman de una muestra de Cu_2O cristalizada por 96 hr. Los picos en 109 cm^{-1} (Γ_{12}^-) y en 154 cm^{-1} [$\Gamma_{15}^{(1)}$ (LO)] corresponden a un modo Raman inactivo y un modo infrarrojo (ir) en cristales perfectos de Cu_2O , respectivamente. El predominio del modo de vibración en 218 cm^{-1} indica la alta calidad estructural de las muestras sintetizadas, en acuerdo con los resultados de DRX.

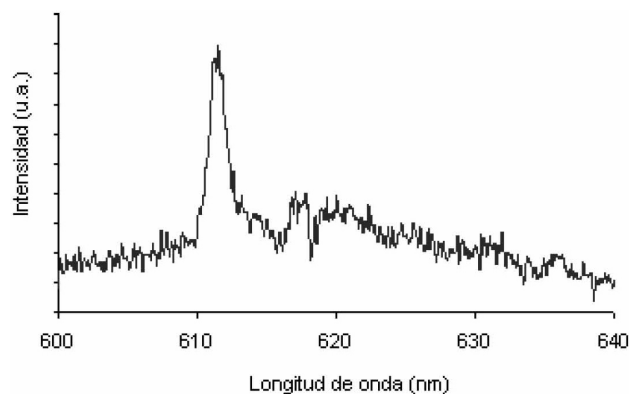


FIGURA 5. Espectro de Fotoluminiscencia a 10 K en una muestra de Cu_2O cristalizada por 192 hr. Las transiciones radiativas banda a banda son observables a muy bajas temperaturas (~ 2 K) y en monocristales de alta calidad, aquí se observa claramente la línea $X_0=610$ nm, correspondiente a la recombinación de excitones sin participación de fonones.

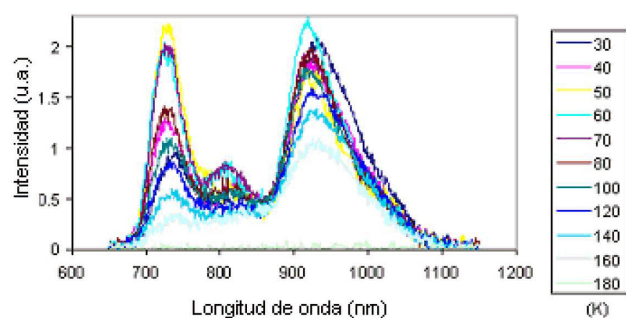


FIGURA 6. Espectros de Fotoluminiscencia tomados de 30 a 180 K en una muestra de Cu_2O cristalizada por un periodo de 192 hr a 1040°C . La banda en 720 nm se produce por recombinación de excitones ligados a vacancias de oxígeno doblemente ionizadas (V_O^{2+}), la banda en 810 nm se produce por recombinación de excitones ligados a vacancias de oxígeno con carga positiva (V_O^+), y la banda en 920 nm se produce por recombinación de excitones ligados a vacancias de cobre (V_{Cu}).

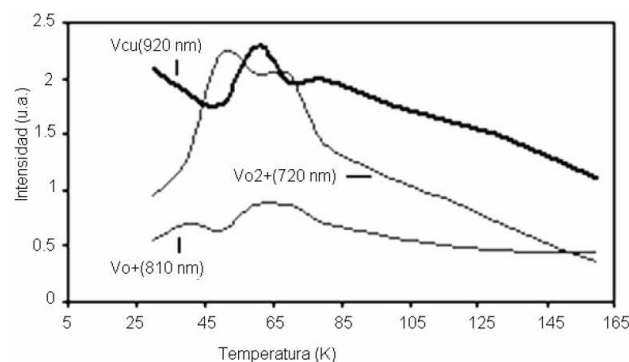


FIGURA 7. Comportamiento de la intensidad de las bandas de FL asociadas a vacancias de oxígeno y cobre desde 30 a 180 K. Para la banda en 810 nm, relacionada a vacancias de oxígeno con una sola carga positiva (V_O^+), los cambios más notables ocurren a 65 K, aunque la intensidad de esta señal es mucho menor que la banda en 720 nm. La banda asociada a vacancias de cobre (V_{Cu}) es siempre la más intensa, y los cambios más notables se producen alrededor de 55 K.

el predominio del modo de vibración en 218 cm^{-1} indica la alta calidad estructural de las muestras sintetizadas, en acuerdo con los resultados de DRX.

Las Figs. 5 y 6 incluyen los espectros fotoluminiscencia (FL) tomados a diferentes temperaturas. Las bandas principales de FL en Cu_2O son dos: La banda de excitones libres y la banda de excitones ligados que se extiende de 450 a 650 nm [13,28,29]. La banda de excitones ligados a vacancias de oxígeno y cobre esta en 630-1200 nm. Las transiciones radiativas banda a banda son observables a muy bajas temperaturas (~ 2 K) y en monocristales de alta calidad en la región de 600-630 nm [28]. La región de excitones ligados se reporta usualmente de 630 a 1200 nm [29]. En el espectro de FL a 10 K de la Fig. 5, se observa claramente la línea $X_0=610$ nm, correspondiente a la recombinación de excitones sin participación de fonones [29].

La Fig. 6 incluye los espectros de FL tomados a diferentes temperaturas en una muestra cristalizada por 96 h. Las mediciones de FL se hicieron de 30 a 180 K porque en este intervalo se manifiestan los cambios más notables [28,29,30]. Las bandas que se observan se describen a continuación: la banda en 720 nm se produce por recombinación de excitones ligados a vacancias de oxígeno doblemente ionizadas (V_O^{2+}), la banda en 810 nm se produce por recombinación de excitones ligados a vacancias de oxígeno con carga positiva (V_O^+), y la banda en 920 nm se produce por recombinación de excitones ligados a vacancias de cobre (V_{Cu}) [28,29,30].

Aunque existen diversos reportes relacionados a la FL en Cu_2O , el comportamiento de la intensidad relativa de cada una de las bandas citadas en función de la temperatura de medición, así como los mecanismos que controlan la cinética de recombinación radiativa no están claramente definidos. La principal razón de esto es por los diversos tipos de muestras utilizadas [29]. Cabe señalar que en los reportes existentes sobre el comportamiento de la FL las muestras de Cu_2O se han sintetizado con distintos métodos, por lo tanto las intensidades de las líneas en 720 nm, dominada principalmente por V_O^{2+} , o la línea en 920 nm, dominada principalmente por V_{Cu} , dependen de la concentración de las vacancias correspondientes. Además, tales intensidades dependen también de la eficiencia de recombinación relativa de los centros asociados.

El comportamiento de la intensidad de FL para las distintas bandas como función de la temperatura de medición se incluye en la Fig. 7. Como puede verse, los cambios más notables corresponden a las transiciones radiativas en las vacancias de oxígeno (V_O^{2+}).

Para la banda en 810 nm, relacionada a vacancias de oxígeno con una sola carga positiva (V_O^+), los cambios más notables ocurren a 65 K, aunque esta señal es de intensidad mucho menor que la banda en 720 nm. La banda asociada a vacancias de cobre (V_{Cu}) es siempre la más intensa, y los cambios más notables se producen alrededor de 55 K. La correlación entre las bandas de FL se han usado para identificar la condición de las vacancias de oxígeno y cobre en el material sintetizado. Todas las señales asociadas a transi-

ciones excitónicas dependen fuertemente del método de preparación del Cu_2O [29,13]. Los resultados mostrados en la Fig. 7 indican un comportamiento distinto al reportado en la literatura, la explicación es por la diferencia en los métodos de preparación. A diferencia de otros reportes, las señales de FL medidas en muestras cristalizadas por más de 72 h resultan intensas y bien definidas.

4. Conclusiones

En suma, se demuestra que se pueden sintetizar cristales de Cu_2O con propiedades estructurales y ópticas excelentes utilizando el método de cristalización secundaria. Las condiciones de procesamiento permitieron obtener muestras de Cu_2O con regiones monocristalinas de áreas de más de 2 mm de diámetro promedio en grandes áreas. El proceso de cristalización se realizó en dos etapas: En la primera, se obtuvo Cu_2O policristalino a partir de placas de cobre. En la segun-

da etapa se cristalizaron las muestras de Cu_2O por el método de cristalización secundaria usando un proceso de recocido a 1040°C por varias decenas de horas para inducir una distribución anormal de monocristales de Cu_2O de gran área. Los difractogramas en las muestras cristalizadas indican que los planos dominantes son los (211), planos que poseen la mayor densidad atómica, y por tanto la energía libre superficial mínima. Los estudios de difracción de rayos X, dispersión Raman, y fotoluminiscencia en las muestras de Cu_2O indican que el material producido tiene calidad suficiente para usarse en el desarrollo de dispositivos semiconductores.

Agradecimientos

Este trabajo es soportado en parte por el CONACYT-México bajo el contrato 49860. Se agradece también el soporte técnico del Ing. Miguel Avendaño y del M.C. Miguel Galván

1. K. Akimoto *et al.*, *Solar Energy* **80** (2006) 715.
2. D.K. Zang, Y.C. Liu, Y.L. Liu, and H. Yang, *Phys. B* **351** (2004) 178.
3. B. Balamurunga and B.R. Mehta, *Thin Solid Films* **396** (2001) 90.
4. A.E. Rakshani, *Solid State Electron* **29** (1986) 7.
5. R.S. Toth, K. Killson, and D. Trivich, *J. Appl. Physics* **31** (1960) 1117.
6. F. Humphreys and M. Hatherly, "Recrystallization and Related Annealing Phenomena" (Pergamon Press, Oxford, 2nd, Edition, 2004).
7. T. Sadoh *et al.*, *Thin Solid Films* **464** (2004) 99.
8. El-Hang Lee and G.A. Rozgonyi, *J. Cryst. Growth* **70** (1984) 223.
9. A.S.A.C. Diniz and C.J. Kiely, *Renewable Energy* **29** (2004) 2037.
10. C.V. Thompson, *Annual Review of Material Science* **20** (1990) 245).
11. H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, *Physical Review B* **76** (2007) 045209.
12. J. Bloem, A.J. Van der Houven van Oordt, and F.A. Kröger, *Physica* **22** (1956) 1254.
13. R. Garuthara and W. Siripala, *Journal of Luminescence* **121** (2006) 173.
14. S. Ishizuka, S. Kato, Y. Okamoto, and K. Akimoto, *J. Cryst. Growth* **237** (2002) 616.
15. H. Solache-Carranco, R. Peña-Sierra, G. Juárez Díaz, "Study of the Crystallization Process of Cu_2O Samples from Polycrystalline Copper Plates", 2007 4th Internacional Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE 2007), pp. 337, Mexico City, Mexico. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=4345036&isnumber=4344971>
16. A. Rönquist and H. Fishmeister, *J. Inst. Met.* **89** (1960) 65.
17. W.R. Runyann, "Semiconductor Measurements and Instrumentation" (McGraw Hill, New York 1975) p. 187.
18. Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter, Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I, Volume III/17E-17F-41C, "Cuprous Oxide (Cu_2O) crystal structure, lattice parameters" (Published by Springer-Verlag, Jun 2006).
19. C. Carabatos, *Phys. Status Solidi* **37** 773 (1970).
20. E.F. Gross, F.I. Kreingol'd, and V.L. Makarov, *ZhETF Pis. Red.* **15** 383 (1972).
21. P.F. Williams and S.P.S. Porto, *Physical Review B* **8** (1973) 1782.
22. A. Compaan and H.Z. Cummins, *Physical Review B* **12** (1972) 4753.
23. K. Reimann and K. Syassen, *Physical Review B* **39** (1989) 11.
24. P.Y. Yu and Y.R. Shen, *Physical Review B* **12** (1975) 1377.
25. P.Y. Yu and Y.R. Shen, *Physical Review B* **17** (1978) 4017.
26. A. Compaan, *Solid State Commun* **16** (1975) 293.
27. D. Powell, A. Compaan and J.R. Macdonald, and R.A. Foreman., *Physical Review B* **12** (1975) 20.
28. S.V. Gastev, A.A. Kaplyanskii, and N.S. Sokolov, *Solid State Commun* **42** (1982) 389.
29. T. Ito and T. Masumi, *J. Phys. Soc. Japan* **66** (1997) 2185.
30. C.K. Teh and F.L. Weichman, *Can. J. Phys.* **61** (1983) 1423 .
31. N. Rivier, *Philos. Mag. B* **47** (1981) L45.
32. M. Hillert, *Acta Metallurgica* **13** (1965) 227.
33. C.V. Thompson, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 763.