



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
UNIDAD QUERÉTARO**

***Estudio del efecto de la temperatura del substrato, de tratamientos  
térmicos y de la adición de azufre, en la composición, estructura  
cristalina y propiedades ópticas de películas delgadas de sulfuro de  
manganeso (MnS) obtenidas por erosión catódica***

Tesis que presenta:

Sandra Andrea Mayén Hernández



para obtener el Grado de:

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de:

Materiales

Directores de tesis:

Dra. Rebeca Castanedo Pérez ✓

Dr. Omar Jiménez Sandoval ✗

CLASIF	
ADON	Tesis-2002
FECHA	6-agosto-02
PRO	Serv Bibli

## Agradecimientos

- ♥ Para variar, primero a mis padres, la señora Artemia Hernández y el señor Jesús Mapén, ya que simplemente sin ellos no estaría aquí. Gracias por su apoyo y confianza incondicionales (como de costumbre).
- ♥ Con todo mi amor a mi hijo Josué Jared, porque no hay conocimiento ni ciencia que pueda dar la satisfacción y el orgullo que da el ser madre.
- ♥ A mi esposo José Santos Cruz, por ser cómplice de tantas “chocoaventuras” estudiantiles; por ser amigo y apoyo en tantos momentos de duda y por compartir conmigo el privilegio y responsabilidad de ser padres.
- ♥ A mis hermanos, Claudia, Edith y Jesús: chicos gracias por ser más inteligentes que yo, ya que de no ser así no hubiera logrado mi superación profesional.
- ♥ A mis sobrinitos, Gerardo, Alan y Angelito, porque son como mis hijos.
- ♥ A mis suegros y en especial a la señora Margarita Cruz, por su apoyo incondicional y por la dedicación y amor que tiene a mi hijito.
- ♥ A mis cuñados, Paty, Mago, Lala, Juli, Edith, Sandy, Guada, Jesús y Dabidsito: niños son la mejor compañía que pudiera tener mi hijito.
- ♥ A mi compañero Ernesto Garnett: Neto la neta esta maestría valió la pena por ti, gracias por no permitir las “campanas”.
- ♥ A mis profesores, quienes con su muy particular modo de ser indudablemente han influido en mi desarrollo profesional para bien. Especialmente agradezco al Doc. Torres (de no ser por usted no hubiera concluido mis estudios de maestría), y también al Doc. Sergio, por mucho el mejor profesor de toda la maestría.

## **Agradezco y doy reconocimiento:**

- ♣ **A la Dra. Rebeca Castanedo Pérez, investigadora adscrita al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro. Gracias por su amistad y asesorías.**
- ♣ **Al Dr. Omar Jiménez Sandoval, investigador adscrito al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro. Gracias por sus aportaciones al presente trabajo.**
- ♣ **A los auxiliares de investigación: M. en C. Joaquín Márquez, por su apoyo y contribuciones, a la colaboración de la Q. en A. Cynthia Zúñiga, al trabajo de caracterización de los ingenieros Francisco Melgarejo y Martín Hernández y al apoyo técnico del ingeniero Pedro García, todos ellos adscritos al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro.**
- ♣ **Al Dr. Ben Chao, de la empresa Energy Conversion Devices, en Troy, Michigan, Estados Unidos, por las mediciones de EDS realizadas.**
- ♣ **Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada durante el periodo de realización de los estudios de maestría y por el proyecto G29312-U, del cual deriva este trabajo. También se agradece el apoyo económico del CONACYT a través del proyecto J31247-U, para la conclusión de la escritura del trabajo.**
- ♣ **A los investigadores, Dr. Miguel Meléndez y Dr. Orlando Zelaya, por aceptar formar parte del Jurado evaluador de mi trabajo de tesis en el examen de grado.**



## Simbología y Abreviaturas

$\alpha$	Alfa, fase cristalina tipo cloruro de sodio; ángulo del haz incidente; coeficiente de absorción de un material
$\beta$	Beta, fase cristalina tipo zincblenda; ángulo de salida del haz transmitido
$\gamma$	Gama, fase cristalina tipo wurtzita
Eg	Ancho de banda prohibida (eV)
RF	Radiofrecuencia (watts)
$e^-$	Electrón
h	Constante de Planck
v	Frecuencia ( $s^{-1}$ ); velocidad de la radiación dentro de un medio
$M^0$	Partículas neutras expelidas del blanco
$M^+$	Partículas positivas expelidas del blanco
$M^-$	Partículas negativas expelidas del blanco
$M^*$	Partículas excitadas expelidas del blanco
$I^0$	Partículas reflejadas neutras, partículas implantadas
$I^+$	Partículas positivas reflejadas
$I^-$	Partículas negativas reflejadas
$I^*$	Partículas excitadas reflejadas
$I_0$	Intensidad del haz incidente
$I_t, I$	Intensidad del haz transmitido
A	Absorbancia
$\lambda_0$	Longitud de onda (nm)
T	Transmitancia; temperatura ( $^{\circ}C$ )
c	Velocidad de la radiación electromagnética en el vacío
$L_{\alpha}, L_{\beta}$	Niveles de alta energía
$K_{\alpha}, K_{\beta}$	Niveles de baja energía
$\theta$	Angulo de difracción
K	Constante de forma del cristal
$\theta_m$	Angulo donde se localiza el máximo de un pico
$\Delta\theta$	Incremento en tetha
u.a.	Unidades arbitrarias
%at	Porcentaje atómico

# Indice

1. Introducción .....	1
2. Antecedentes .....	4
2.1. El sulfuro de Manganeso (MnS) .....	5
2.2. Fundamentos Teóricos .....	9
2.2.1. El proceso de Erosión Catódica .....	9
2.2.1.1. La Erosión Catódica.....	9
2.2.1.2. Antecedentes Históricos .....	9
2.2.1.3. Proceso Básico de Crecimiento .....	10
2.2.1.4. Efectos Físicos y Químicos del Bombardeo de Iones Sobre una Superficie .....	13
2.2.1.4.1. Emisión de Partículas Neutras (Rendimiento de la Erosión).....	14
2.2.1.4.2. Emisión de Otras Partículas .....	15
2.2.1.4.3. Emisión de Radiación.....	17
2.2.1.4.4. Implantación de Iones .....	18
2.2.1.4.5. Capas Alteradas en la Superficie y Difusión .....	18
2.2.1.4.6. Procesos de Disociación .....	19
2.2.1.5. La Descarga Luminiscente con Radiofrecuencia (RF).....	20
2.2.1.6. Efectos del Gas para la Erosión (Presión y Flujo).....	21
2.2.1.6.1. Fuentes de Contaminación del Gas .....	22
2.2.2. Técnicas de Caracterización .....	23
2.2.2.1. Técnicas de Caracterización Óptica .....	24
2.2.2.1.1. Espectroscopia en la Región Ultravioleta-Visible.....	24
2.2.2.1.2. Espectroscopia Raman .....	27

2.2.2.1.2.1. Instrumentación.....	28
2.2.2.2. Técnicas de Caracterización Estructural.....	30
2.2.2.2.1. Difracción de Rayos X.....	30
2.2.2.2.2. Microscopia de Fuerza Atómica .....	34
2.2.2.3. Análisis Químico por Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) y Microsonda.....	39
<b>3. Objetivos .....</b>	<b>42</b>
<b>4. Parte Experimental .....</b>	<b>44</b>
4.1. Preparación de los Substratos.....	45
4.1.1. Desengrasado de los Substratos .....	45
4.1.2. Limpieza de los Substratos con Ataque Químico .....	46
4.2. Preparación de los Blancos .....	46
4.3 Crecimiento de las Películas.....	47
4.4. Tratamientos Térmicos .....	49
4.5. Caracterización y Análisis de las Muestras .....	50
4.5.1. Tratamiento de Datos.....	51
<b>5. Presentación y Discusión de Resultados.....</b>	<b>52</b>
5.1. Crecimiento de las Películas y Tratamiento Térmico.....	53
5.2. Rayos X.....	55
5.2.1. Efecto de la Temperatura del Substrato (Temperatura de Depósito).....	56
5.2.2. Efecto de la Temperatura de Tratamiento Térmico .....	60
5.2.3. Efecto de la Adición de Azufre a los Blancos .....	64
5.2.4. Cálculo del Tamaño de Grano.....	65
5.3. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).....	68
5.4. Espectroscopia UV-Vis .....	74

5.4.1. Espesor de las Películas .....	74
5.4.2. Ancho de Banda Prohibida.....	77
5.5 Espectroscopia Raman.....	82
5.6 Composición Química.....	87
6. Conclusiones .....	93
7. Bibliografía .....	96

# Índice de Figuras

Figura 2.1. Estructuras cristalinas y arreglo de cationes del MnS .....	6
Figura 2.2. Corte transversal de un sistema de crecimiento de películas por erosión catódica.....	11
Figura 2.3. Fenómenos que ocurren en una descarga luminiscente .....	12
Figura 2.4. Procesos que ocurren en la superficie del blanco al erosionar catódicamente por medio de iones. ....	14
Figura 2.5. Interacción de fotones con un material .....	25
Figura 2.6. Esquema de un espectrómetro Raman con fuente de excitación láser .....	29
Figura 2.7. Diagrama esquemático de la sección transversal de un tubo de rayos X sellado .....	30
Figura 2.8. Espectro de emisión producido cuando se usa molibdeno como blanco metálico, en un tubo de rayos X operando a 35 kV .....	31
Figura 2.9. Niveles de energía de los electrones en el molibdeno.....	31
Figura 2.10. Reflexión de un haz de rayos X por los planos ( <i>hkl</i> ) de un cristal ondas .....	33
Figura 2.11. Esquema del cantilever y su punta delgada. ....	36
Figura 2.12. Mecanismo general del microscopio de fuerza atómica .....	38
Figura 2.13. Representación esquemática de un espectrómetro de dispersión de energía .....	41
Figura 4.1. Fotografía del sistema de erosión catódica empleado.....	48
Figura 5.1. Difractograma de rayos X del polvo de MnS utilizado en la preparación de los blancos .....	56

Figura 5.2. Difractogramas de rayos X de las películas crecidas con el blanco R a varias temperaturas .....	57
Figura 5.3. Difractogramas de las películas crecidas con el blanco A' a varias temperaturas .....	58
Figura 5.4. Difractogramas de las películas crecidas con el blanco A a varias temperaturas .....	59
Figura 5.5.a. Difractogramas de las películas crecidas con el blanco R, con y sin tratamiento térmico (STT) .....	61
Figura 5.5.b. Difractogramas de las películas crecidas con el blanco A', con y sin tratamiento térmico (STT) .....	62
Figura 5.5.c. Difractogramas de las películas crecidas con el blanco A, con y sin tratamiento térmico (STT) .....	63
Figura 5.6. Difractogramas de las películas crecidas con blancos con diferentes porcentajes de azufre adicional: blanco R = sin azufre, blanco A' = 5% at S y blanco A = 10% at S .....	66
Figura 5.7. Imágenes MFA de las películas sin tratamiento térmico .....	69
Figura 5.8.a. Imágenes MFA de la película 180R .....	70
Figura 5.8.b. Imágenes MFA de la película 120A' .....	71
Figura 5.9. Espectros UV-Vis de las películas sin tratamiento térmico .....	75
Figura 5.10a. Determinación del ancho de banda prohibida para una película policristalina (TAR) .....	78
Figura 5.10b. Determinación del borde de absorción para una película amorfa (180R) .....	78
Figura 5.11. Espectro Raman de polvo de MnS .....	82
Figura 5.12. Espectros Raman de la película 120A' con y sin tratamiento térmico (STT) .....	84
Figura 5.13. Espectros Raman de las películas crecidas con el blanco A' tratadas a 400°C .....	85

Figura 5.14. Espectros Raman de las películas crecidas con el blanco A' tratadas a 500°C.....	86
Figura 5.15a. Composición química respecto a la temperatura de tratamiento térmico para las películas crecidas con el blanco R (sin azufre adicional) .....	89
Figura 5.15b. Composición química respecto a la temperatura de tratamiento térmico para las películas crecidas con el blanco A' (5% at S).....	90
Figura 5.15c. Composición química respecto a la temperatura de tratamiento térmico para las películas crecidas con el blanco A (10% at S).....	91

## Indice de Tablas

Tabla 4.1. Porcentajes atómicos de azufre adicionado a los blancos.....	46
Tabla 5.1. Películas delgadas de MnS obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato y concentraciones de azufre adicionado al blanco .....	54
Tabla 5.2. Tamaño medio de grano de las películas policristalinas .....	67
Tabla 5.3. Valores de la rugosidad cuadrática media para las películas sin tratamiento térmico.....	72
Tabla 5.4. Rugosidad cuadrática media para las películas 180R y 120A' a distintas temperaturas de tratamiento térmico .....	73
Tabla 5.5. Espesores de las películas sin tratamiento térmico .....	76
Tabla 5.6. Valores de ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) para algunas películas.....	79
Tabla 5.7. Ancho de banda prohibida para las distintas fases presentes .....	80
Tabla 5.8. Comparación de valores de $E_g$ para las fases hexagonal y cúbica de ZnS y CdS .....	81
Tabla 5.9. Composición química en porcentaje atómico de las películas sin tratamiento térmico.....	87
Tabla 5.10. Composición química en porcentaje atómico de las películas con tratamiento térmico.....	88



## RESUMEN

En el presente trabajo se presenta un estudio de las propiedades estructurales y ópticas de películas delgadas de sulfuro de manganeso (MnS), obtenidas mediante la técnica de erosión catódica, como función de la composición de los blancos, de la temperatura del sustrato y de la temperatura de los tratamientos térmicos. Por primera vez se logró la obtención de películas policristalinas de MnS por esta técnica, utilizando temperaturas mayores a la ambiente. Las películas se depositaron utilizando temperaturas de sustrato ambiente, 120 y 180°C, a partir de los siguientes blancos: uno con polvo de MnS solamente, otro con 5% atómico de azufre adicional y un tercero con 10% atómico de azufre adicional. De las tres temperaturas de depósito y con los tres blancos, resultaron un total de nueve películas, a las cuales se les dieron tratamientos térmicos a 200, 400 y 500°C. Se pudo observar que la temperatura del sustrato influye en la amorficidad de las películas depositadas, lo cual está relacionado estrechamente con una deficiencia de azufre. La compensación de dicha deficiencia mediante la adición de azufre a los blancos, derivó en la obtención de películas menos amorfas a películas policristalinas, dependiendo de la cantidad de azufre adicionado. Las mejores películas se obtuvieron con el blanco con 10% atómico de azufre adicional. Las películas depositadas hasta esta etapa presentaron principalmente la fase cristalina  $\gamma$  tipo wurtzita. Los tratamientos térmicos, en algunos casos, produjeron la transición de fase amorfo  $\rightarrow$  policristalino mientras que en el caso de las películas policristalinas se observó una transición de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$ . A 500°C, con la excepción de una película, se obtuvo únicamente la fase  $\alpha$  tipo cloruro de sodio, la más estable del MnS. Las películas con la fase  $\gamma$  presentan un valor de ancho de banda prohibida de 3.3 eV, en tanto que las películas con la fase  $\alpha$  tiene un valor de 3.25 eV. Adicionalmente, en este trabajo se presentan por primera vez los espectros Raman del sulfuro de manganeso, amorfo y policristalino en sus fases  $\gamma$  y  $\alpha$ .

# Abstract

In this work is presented a study on the optical and structural properties of manganese sulphide (MnS) thin films grown by rf sputtering as a function of target composition, substrate temperature and heat treatments carried out after growth. For the first time, polycrystalline MnS thin films were grown by rf sputtering at substrate temperatures higher than room temperature. The temperatures employed were room temperature, 120 and 180°C, using targets of pure MnS and two with 5 and 10at% additional sulphur. The three substrate temperatures and the three target compositions resulted in 9 different samples which were annealed 3d at 200, 400 and 500°C under inert atmosphere. It was observed that the substrate temperature may induce a sulphur deficiency producing amorphous films. Depending upon the amount of sulphur added to the targets such sulphur deficiency was compensated to the point of obtaining polycrystalline films even for those films grown at 180°C. The films with the best crystalline quality were those obtained with the target with 10at% additional sulphur. The as-grown films presented mainly the wurtzite  $\gamma$ -phase. Heat treatments yielded amorphous  $\rightarrow$  polycrystalline phase transitions and in the case of polycrystalline films, the  $\gamma \rightarrow \alpha$  phase transition was induced. After heat treatments at 500°C, only the stable sodium chloride  $\alpha$  phase was obtained. Films with  $\gamma$ -phase have an energy band gap of 3.3 eV and those with  $\alpha$ -phase presented energy band gap of 3.25 eV. In addition, in this work is presented for the first time the Raman spectra of amorphous, and polycrystalline ( $\alpha$  and  $\gamma$  phases) manganese sulphide.

# *1. Introducción*

---

En los últimos años la humanidad ha sido testigo de los avances tecnológicos que día a día cambian nuestra concepción del mundo en que vivimos. Descubrimientos tales como el fenómeno físico de la interacción de la luz con la materia sólida, aunado a la tecnología, han podido ser aplicados y explotados en muchos campos de la vida cotidiana, especialmente en años recientes, donde la electrónica ha extendido su presencia en todos los ámbitos; sin embargo, es preciso señalar que todo este avance no es repentino, sino que involucra un extenso soporte científico que se ha venido realizando desde hace varias décadas.

La creación de dispositivos electrónicos ha involucrado desde sus inicios la generación de tecnologías de fabricación, que a su vez tiene implícito el estudio e investigación de materiales potencialmente útiles en este sentido. Es importante entonces, conocer las propiedades de los materiales, así como las condiciones físicas que lo harán aplicable a una determinada necesidad. Aunque para la producción de circuitos integrados ya se utilizan muchos materiales y tecnologías sofisticadas, la siguiente generación de dispositivos semiconductores deberá ser más rápida. Se pueden acortar los tiempos de respuesta, si los dispositivos se hacen de menor tamaño, si se utilizan semiconductores como el arsenuro de galio (GaAs), en el cual los electrones se mueven de dos a cinco veces más rápido que en dispositivos basados en silicio, etc.

La información hoy día se transmite por luz a través de sistemas de fibras ópticas; los semiconductores, que convierten las señales eléctricas en luz y viceversa son componentes esenciales de estos sistemas. Los dispositivos semiconductores que utilizan la luz en vez de la electricidad pudieran producir computadoras y sistemas de comunicación aun más eficientes.

El propósito es producir componentes electrónicos que requieran de poca energía, operen con mucha rapidez y al mismo tiempo sean económicos.

Mediante la realización de este trabajo, se logró obtener información de cómo cambia la estructura cristalina y las propiedades ópticas del semiconductor sulfuro de manganeso (MnS), con respecto a la composición química, la temperatura del sustrato (o de depósito) y la temperatura de tratamiento térmico posterior al crecimiento; para ello, se depositaron películas delgadas sobre vidrio portaobjetos, mediante la técnica de erosión catódica (*sputtering*, en inglés). Cabe mencionar que en la literatura sólo se encontró un trabajo previo de obtención de películas delgadas de MnS mediante esta técnica, donde únicamente se varía la temperatura del sustrato. Por otra parte, en la poca información disponible sobre el MnS como material, se informa para otras técnicas de obtención, que mediante cambios de temperatura, tanto de depósito como de tratamiento térmico posterior, se puede modificar su estructura cristalina y por tanto, sus propiedades optoelectrónicas; de aquí nuestro interés de estudiarlo variando tanto la composición del blanco, la temperatura del sustrato y la de tratamiento térmico, de manera sistemática. También se determinó el valor del ancho de banda prohibida, cuyo valor depende de la estructura cristalina presente; este parámetro es de especial interés en el caso de un semiconductor como el MnS.

En el capítulo 2 se exponen los antecedentes sobre el sulfuro de manganeso y los pocos estudios que se han efectuado sobre películas delgadas de este material, se presentan, asimismo, los fundamentos teóricos del proceso de erosión catódica y también se explica brevemente cada una de las técnicas de análisis empleadas para la caracterización de las películas.

En el capítulo 3 se encuentran los objetivos del presente trabajo, mientras que la parte experimental se detalla en el capítulo 4. La presentación y discusión de los resultados se presentan en el capítulo 5. Por último, en el capítulo 6 se dan las conclusiones del trabajo.

## *2. Antecedentes*

---

## 2.1. El Sulfuro de Manganeso (MnS)

El sulfuro de manganeso(II), MnS, es un material semiconductor cuyas propiedades ópticas han sido poco estudiadas. Es de interés el estudio de dichas propiedades, para conocer y determinar su posible implementación como material útil en la generación de dispositivos optoelectrónicos, por ejemplo. En general, los materiales semiconductores magnéticos VIIB-VIA son de interés en aplicaciones optoelectrónicas de longitud de onda corta.<sup>1</sup>

El sulfuro de manganeso puede presentar tres estructuras diferentes conocidas como:  $\alpha$ -MnS, la cual es una estructura tipo cloruro de sodio (NaCl) y es la más estable del compuesto;  $\beta$ -MnS, que cristaliza con la estructura de la zincblenda; y  $\gamma$ -MnS con una estructura, tipo wurtzita. En los dos primeros casos, los iones de manganeso forman arreglos de estructura cúbica centrada en las caras, mientras que el tercero tiene un arreglo hexagonal de empaquetamiento compacto; así, en cada caso el manganeso tiene 12 vecinos cercanos de manganeso.<sup>2</sup> Aunque el MnS presenta estas estructuras, también se puede obtener en estado amorfo.

En la forma  $\alpha$ -MnS, donde los iones de azufre ocupan los intersticios octaédricos del arreglo de cationes, los vecinos más cercanos de manganeso están enlazados mediante azufre en una configuración alternada perpendicular Mn-S-Mn, mientras los siguientes 6 vecinos próximos de Mn están unidos por enlaces lineales Mn-S-Mn. Por el contrario, en los arreglos  $\beta$ -MnS y  $\gamma$ -MnS, los iones de azufre ocupan intersticios tetraédricos en la subred de los cationes, por lo que cada manganeso está enlazado tetraédricamente por medio de azufre a sus 12 vecinos adyacentes de Mn. Las tres estructuras y los arreglos de Mn con respecto a sus primeros vecinos catiónicos, así como a los siguientes vecinos cercanos, son

mostrados en la Figura 2.1, donde también se presentan sus respectivas constantes de red.<sup>2</sup>

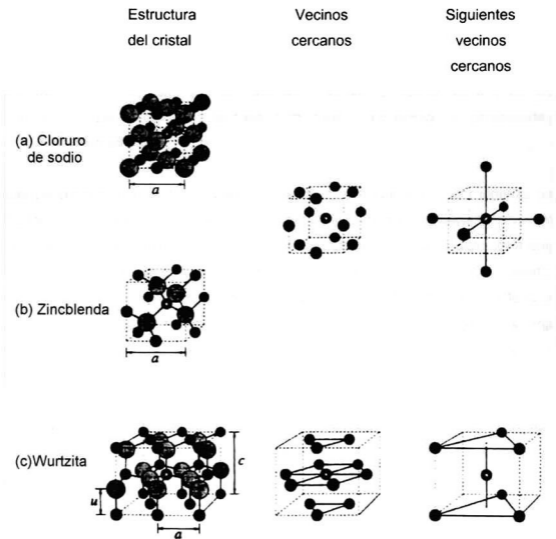


Figura 2.1. Estructuras cristalinas y arreglo de cationes del MnS



La manera más sencilla de obtener y estudiar materiales como el MnS, es como películas delgadas depositadas en algún sustrato; para tal efecto, a la fecha se han utilizado técnicas como la evaporación térmica,<sup>3</sup> depósito por crecimiento en solución,<sup>4</sup> epitaxia de haces moleculares,<sup>5</sup> depósito por baño químico<sup>6</sup> y erosión catódica,<sup>7</sup> entre otras. En películas obtenidas con las técnicas mencionadas, se ha determinado que propiedades ópticas, como la absorción y la luminiscencia, se ven afectadas por la composición y/o la fase estructural.<sup>8 y 9</sup> La temperatura del sustrato (o de depósito) y/o de tratamiento térmico posterior, es uno de los parámetros que determinan la fase estructural, composición y propiedades eléctricas del material.

Las películas delgadas de MnS en sustratos de vidrio obtenidas por algunas de las técnicas mencionadas, presentan un cambio de estructura en dependencia con la temperatura del sustrato. A medida que se incrementa ésta, la estructura que tiene predominio es la octaédrica ( $\alpha$ -MnS); de acuerdo con la técnica empleada, existe una cierta temperatura de crecimiento en donde sólo está presente la fase  $\alpha$ . Los experimentos señalan que se obtiene un arreglo octaédrico a una temperatura de depósito aproximada de 200°C, para el caso de evaporación térmica.<sup>3</sup>

La influencia de la temperatura del sustrato también se observa en películas depositadas en sustratos cristalinos. Por ejemplo, en películas depositadas por epitaxia de haces moleculares sobre arsenuro de galio (GaAs) en direcciones preferenciales, conforme aumenta la temperatura del sustrato aparece la fase  $\alpha$ , pero aún a los 300°C prevalece una mezcla de fases ( $\alpha$  y  $\gamma$ ) para la dirección (001); sin embargo, para esa misma temperatura en la dirección (111) sí se logra obtener únicamente la fase  $\alpha$ .<sup>5</sup>

Las formas coordinadas tetraédricamente  $\beta$  y  $\gamma$  son inestables en un amplio intervalo de temperatura y son fácilmente transformadas a la forma coordinada octaédricamente,  $\alpha$ , por calentamiento.<sup>5</sup> Esta última es la forma estable a

temperatura ambiente y por arriba de ella.<sup>1</sup> Se puede inducir entonces, un cambio de fase mediante una temperatura de tratamiento posterior al depósito; para el caso de evaporación térmica, la transición  $\beta, \gamma \rightarrow \alpha$  se logra a una temperatura de tratamiento de 500°C.<sup>3</sup>

La implementación de una u otra técnica, está en función de la calidad cristalina que se desee, de las propiedades físicas que se requieran, así como de la posible aplicación a la cual se destine el material. Por ejemplo, para películas de MnS depositadas por baño químico, se han obtenido películas amorfas, con un valor de borde de absorción estimado en 3.25 eV.<sup>4</sup> En otros resultados, se lograron obtener películas policristalinas sobre un substrato cristalino, que tenían presentes las fases  $\alpha$  y  $\gamma$  a una temperatura de baño de 40°C, sin embargo, la composición de las películas se alteró por la inclusión de iones oxhidrilo, obteniéndose en realidad películas de  $Mn_x(OH, S)_y$ ; estas películas presentaron un ancho de banda prohibida de 3.02 eV.<sup>6</sup> Por la técnica de erosión catódica, se obtuvieron películas policristalinas a temperatura de depósito ambiente, con la fase  $\gamma$  únicamente y cuyo valor de ancho de banda prohibida se determinó en 3.47 eV.<sup>7</sup> Otro valor informado de ancho de banda prohibida, para películas obtenidas por epitaxia de haces moleculares es 3.0 eV para  $\alpha$ -MnS.<sup>5</sup> También para la fase  $\gamma$  se encontró el valor de 3.5 eV, obtenido mediante la extrapolación de los datos del espectro de excitación para el  $Cd_{1-x}Mn_xS$  con  $X = 1$ .<sup>5</sup>

## 2.2. Fundamentos Teóricos

### 2.2.1. El Proceso de Erosión Catódica

#### 2.2.1.1. La Erosión Catódica

La erosión catódica (en inglés *Sputtering*) es un proceso mediante el cual se bombardea una superficie de interés mediante partículas altamente energizadas, las cuales pueden ser átomos o iones que provocan la erosión de dicha superficie. Si dichas partículas poseen la suficiente energía cinética al incidir sobre la superficie, los átomos o moléculas que constituyen dicho material podrán ser expulsados; este material al depositarse, puede formar películas sobre substratos dentro de un sistema con una configuración adecuada; este proceso es muy utilizado para la elaboración de películas delgadas.

#### 2.2.1.2. Antecedentes Históricos

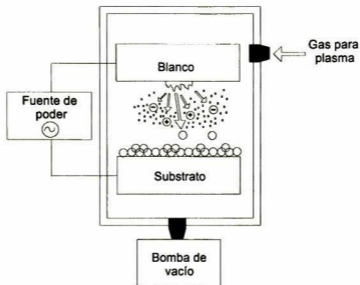
Este proceso fue descubierto por W. R. Grove hace más de 140 años. Grove estudiaba lo que posteriormente sería llamado luces de Neón, o los tubos de luz fluorescente. Él observó una coloración oscura que se formaba en el interior de los tubos, exactamente a un lado de los electrodos, y supuso de manera correcta, que algo del material de los electrodos era de alguna forma transferido a las paredes interiores del tubo.<sup>10</sup>

Sin embargo, tuvo que pasar medio siglo para que Goldstein presentara una evidencia completa de que el proceso de erosión catódica era causado por el continuo bombardeo de los iones positivos de la descarga sobre el cátodo. Goldstein diseñó el primer equipo para llevar a cabo la erosión catódica (*ion-beam*

*sputtering*), al extraer un canal de rayos X mediante un hueco en el cátodo y demostrando la migración de una capa de átomos de oro de las paredes del vidrio enfrente del haz de rayos X. Por otro lado, la primera observación que se tiene registrada de la erosión de las paredes de un tubo de vidrio, usando una fuente de excitación de alta frecuencia, fue hecha en 1933 por Robertson y Clapp. En 1962, Anderson y colaboradores, siguiendo sugerencias anteriores hechas por Whener, mostraron cómo la aplicación de un voltaje a radiofrecuencia (RF) a las paredes externas del tubo de un sistema de erosión catódica asistido por emisión termiónica, era un método eficiente para limpiar las paredes internas del tubo de vidrio; sugirió además que el mismo método podía emplearse para la obtención de películas delgadas. Siguiendo esta idea, Davise y Maisel, desarrollaron un sistema para el crecimiento de películas aislantes sobre sustratos relativamente grandes.

### 2.2.1.3. Proceso Básico de Crecimiento

En la Figura 2.2 se muestra esquemáticamente el corte transversal de un sistema para el crecimiento de películas delgadas por el método de erosión catódica. Básicamente, se coloca un blanco (pastilla del material a ser depositado) en el cañón de RF, el portasustrato se coloca frente al blanco, el cual puede estar aterrizado, conectado a un voltaje, estar libre, conectado a una resistencia eléctrica (para ser calentado), enfriado o alguna combinación de estos casos. Se introduce un gas, el cual proveerá el medio por el cual la descarga luminosa se establezca constante. La presión del gas está en el intervalo de unos pocos militorrs (a 100 militorrs, generalmente); el gas más comúnmente utilizado es el Argón (Ar).



**Figura 2.2. Corte transversal de un sistema de crecimiento de películas por erosión catódica**

Los fenómenos básicos que tienen lugar en el interior de la cámara en el momento de la descarga luminiscente son: excitación, relajación, ionización y recombinación (ver Figura 2.3). De estos fenómenos, el de mayor importancia para la erosión catódica es el de la ionización de los átomos neutros del gas introducido, es decir, la eliminación de electrones de dichos átomos, que se provoca por las colisiones de los electrones acelerados por la diferencia de potencial entre los electrodos, con dichos átomos.

La excitación, por su parte es el proceso de cambio de nivel de energía de un electrón de un átomo o molécula a un nivel de energía más alto.<sup>11</sup>

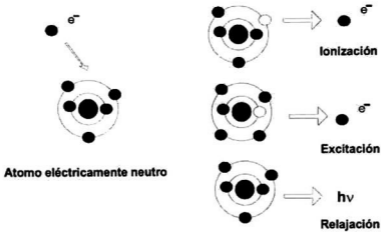


Figura 2.3. Fenómenos que ocurren en una descarga luminiscente

Por otra parte, la relajación es un mecanismo que permite a las moléculas y átomos excitados regresar al estado basal, liberando energía y estar disponibles para absorber posteriormente más radiación incidente.<sup>12</sup>

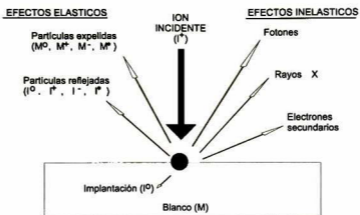
La recombinación es el proceso mediante el cual electrones y huecos se aniquilan.<sup>13</sup>

Cuando la descarga luminosa comienza, los iones positivos golpean al blanco y remueven principalmente átomos neutros por transferencia de momento y estos se depositan formando películas delgadas sobre el sustrato.

## 2.2.1.4. Efectos Físicos y Químicos del Bombardeo de Iones Sobre una Superficie

A continuación, se muestra una lista de los procesos que tienen lugar en la superficie del blanco cuando es bombardeado por iones. En la Figura 2.4 se muestran esquemáticamente dichos procesos.

- ❖ Emisión de partículas neutras
  
- ❖ Emisión de otras partículas:
  - a) Electrones secundarios
  - b) Iones secundarios
  - c) Partículas incidentes reflejadas
  - d) Desadsorción de gases
  
- ❖ Emisión de radiación:
  - a) Fotones
  - b) Rayos X
  
- ❖ Implantación de iones
  
- ❖ Superficies alteradas y difusión
  
- ❖ Procesos de disociación:
  - a) Sublimación
  - b) Disociación química



**Figura 2.4. Procesos que ocurren en la superficie del blanco al erosionar catódicamente por medio de iones**

#### 2.2.1.4.1. Emisión de Partículas Neutras (Rendimiento de la Erosión)

El rendimiento de erosión se define como el número de átomos extraídos de la superficie de un blanco por ion incidente. Este es el parámetro fundamental del proceso de erosión catódica; hasta la fecha, los fenómenos de interacción que contribuyen al rendimiento de la erosión de una superficie no están todavía entendidos por completo. Existe un gran número de artículos que muestran la relación existente entre el rendimiento de la erosión y el momento transferido de las partículas incidentes a los átomos de la superficie del blanco. Existe un valor umbral para la erosión catódica que es aproximadamente igual al del calor de sublimación del material a erosionar. Para los intervalos de energía de interés práctico para procesos de erosión catódica (10-5000 eV), el rendimiento se incrementa con la energía del ion incidente, así como con la masa del mismo.<sup>14</sup>

El rendimiento determina la razón de erosión de los blancos bombardeados, pero no determina necesariamente la razón de crecimiento de las películas



depositadas. El uso del rendimiento de erosión debe hacerse con cuidado, pues en un sistema de descarga luminiscente los iones bombardeantes no son completamente monoenergéticos, y no es necesariamente válido el uso, por ejemplo, de valores de rendimiento de los metales puros, en el caso de que se erosionen aleaciones, compuestos o mezclas.

#### **2.2.1.4.2. Emisión de Otras Partículas**

##### **a) Electrones secundarios**

Si el voltaje entre los electrodos es suficientemente alto, los iones que golpean al cátodo pueden remover electrones de la superficie del blanco. A esta emisión se le conoce como emisión de electrones secundarios. Dichos electrones se aceleran fuera de la superficie de los blancos con una energía inicial igual al potencial del blanco, estos electrones ayudan a mantener la descarga luminosa al ionizar los átomos neutros del gas erosionante, que a su vez bombardean al blanco y remueven más electrones secundarios en un proceso de avalancha; al llegar al sustrato, la energía que mantienen estos electrones después de colisionar es liberada en forma de calor.<sup>15 y 16</sup> Muchos de los electrones secundarios son "termalizados" por colisiones con los átomos del gas, pero aún a altas presiones de gas, un número substancial de electrones mantiene toda la energía del potencial del blanco hasta el impacto con los sustratos.<sup>17 y 18</sup>

##### **b) Iones secundarios**

Muchos de los datos acerca de la emisión de los iones por sólidos debido a bombardeo de iones primarios, se encuentran en la literatura como Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios (SIMS, por sus siglas en inglés). Sin embargo, en un proceso de descarga luminiscente, es poco probable que los

iones positivos que se generen en la superficie del blanco puedan escapar del campo negativo de éste, por lo cual esto resulta de poco interés.

Los iones negativos resultan principalmente de compuestos de especies aniónicas y constituyentes de aleaciones con alta afinidad electrónica. Podemos decir que no se producen iones negativos durante el bombardeo con iones de gases inertes sobre superficies metálicas; los iones negativos, así como los electrones, son acelerados fuera de la superficie del blanco hacia el sustrato, lo que representa otra fuente de bombardeo del sustrato. La evidencia experimental<sup>19</sup> muestra que estos iones llegan al sustrato energéticamente neutralizados al haber sufrido numerosas colisiones durante su trayecto en la descarga luminosa.

#### c) Partículas incidentes reflejadas

Muchas de las partículas primarias que bombardean la superficie del blanco son reflejadas por éste. Estas partículas son neutralizadas y reflejadas como átomos y no como iones. La cantidad de partículas reflejadas es función inversa de la energía de bombardeo primaria, debido a que este efecto compite con la implantación de iones. A bajas energías primarias, las fracciones de reflexión más altas registradas son de 0.4,<sup>20</sup> mientras que a altas energías primarias de bombardeo (> 1000 eV), las fracciones de reflexión típicas son del orden de 0.05. Estas partículas representan nuevamente otra fuente de bombardeo del sustrato durante el crecimiento de películas delgadas.<sup>17</sup>

#### d) Desadsorción de gases

La desadsorción de gases ocurre aún cuando el material del blanco sea muy denso. Inicialmente, los gases adsorbidos en la superficie de los blancos son emitidos fuera de estos y entonces, dependiendo de la naturaleza del blanco, son emitidos gases químicamente adsorbidos, gases ocluidos y gases generados por la descomposición de los compuestos del blanco, en ese orden. Para gases

adsorbidos, hay picos muy marcados en la razón de desadsorción a bajas energías (generalmente  $< 200$  eV) que ha sido atribuido al calor local de la red en un radio del orden de  $10 \text{ \AA}$ .

Los gases que han sido químicamente adsorbidos son expulsados cuando el blanco se bombardea. Los gases ocluidos son emitidos debido al bombardeo en un proceso de desadsorción térmicamente estimulado. Esto representa un problema especial cuando los blancos son comprimidos con calor<sup>21</sup> y con blancos fabricados con polvo,<sup>22</sup> debido a que el efecto de desadsorción de un gas masivo en un blanco poroso es el de contaminar al gas bombardeante, y por lo tanto, a la película depositada. Además, habrá algún efecto en la razón de crecimiento de la película, dependiendo de la naturaleza del gas.

#### **2.2.1.4.3. Emisión de Radiación**

Aquí consideraremos únicamente la radiación emitida durante el proceso de erosión catódica en la superficie del blanco y no la que contribuye a la descarga luminiscente.

##### **a) Fotones**

Los blancos bombardeados emiten radiación visible, así como radiación ultravioleta. El bombardeo de metales y átomos de elementos semiconductores deja al blanco en un estado excitado o ionizado, provocando una resonancia y transiciones electrónicas tipo Auger, con la subsecuente emisión de fotones característicos del material bombardeado. Las transiciones electrónicas no se aplican a vidrios. El efecto de los fotones en el crecimiento de las películas delgadas está principalmente relacionado al daño por la radiación en la superficie de sustratos sensibles a los rayos UV, sin embargo, puede tener la ventaja de ser usado para monitorear el crecimiento.

## b) Rayos X

Los rayos X característicos del blanco, son emitidos por la superficie del blanco a energías por arriba de las del bombardeo de iones primarios. Estos rayos X pueden dañar la superficie de los sustratos que son sensibles a esta radiación; los electrones secundarios altamente energéticos originados en el blanco que llegan al sustrato, pueden generar rayos X en la superficie de este último.

### 2.2.1.4.4. Implantación de Iones

Las primeras partículas que bombardean al blanco pueden quedar encajadas en la superficie de éste, neutralizándose y quedando atrapadas. Esto ocurre aún a energías de erosión relativamente bajas.<sup>23</sup> Cuando estos iones pierden su energía, contribuyen al calentamiento e impurificación del blanco y no erosionan al blanco. La implantación de iones a altas energías puede ser usada en varias aplicaciones, por ejemplo, en la producción de nuevos materiales, entre muchas otras.

### 2.2.1.4.5. Capas Alteradas en la Superficie y Difusión

#### a) Blancos con diferentes componentes

El bombardeo con iones o átomos neutros a una superficie sólida que tiene diferentes componentes, altera la composición química de su superficie debido a la diferencia en el rendimiento de la erosión de sus componentes.<sup>24</sup> La región donde ocurre este cambio se conoce como capa alterada. Cuando comienza la erosión en la superficie, el componente que tiene mayor rendimiento de erosión es removido preferencialmente de la superficie del blanco, enriqueciendo ésta con el componente de menor rendimiento de erosión, por lo que en ese momento se erosionan de la misma manera los componentes hasta llegar a un estado

estacionario. En este estado estacionario, la composición de la erosión es la misma que la del blanco y la capa alterada se reducirá uniformemente con la erosión continua tanto como se mantenga el estado estacionario. El grosor de la capa alterada ha sido explorada con detalle para una gran variedad de blancos.<sup>25 y 26</sup> Las estimaciones de aleaciones metálicas han sido de algunas decenas de Angstroms, mientras que para óxidos la capa es más gruesa, de 1000 Å, aproximadamente.

#### b) Difusión

La difusión afecta severamente la capa alterada y el tiempo para alcanzar el estado estacionario. Esto puede deberse a la difusión inducida por iones implantados, al intervalo promedio del ion, a la temperatura manejada en la superficie de difusión, y a la difusión de capa debida a la implantación en la superficie de átomos del gas para erosión.<sup>27 y 28</sup> La superficie de difusión puede afectar las diferentes fases presentes, el tamaño de grano y la naturaleza de los componentes del blanco.

### 2.2.1.4.6. Procesos de Disociación

#### a) Sublimación

Mucha de la energía de los iones incidentes en los blancos erosionados, se transfiere a la superficie del mismo como calor. Cuando uno o más de los constituyentes del blanco son volátiles, se puede dar lugar a la sublimación del blanco. Aún cuando la superficie posterior del blanco sea enfriada directamente, puede crearse un gradiente de temperatura a través del blanco, sobretodo con materiales que tienen una difusión térmica baja. Esto puede originar diferencias estequiométricas entre el blanco y la película depositada. Para condiciones

estables, es posible evitar este problema enriqueciendo el blanco con el material volátil.<sup>29 y 30</sup>

## b) Disociación química

La gran mayoría de los compuestos tienen una energía de disociación en un intervalo de 10 a 100 eV, debido a lo cual, no es sorprendente que al erosionar con iones a energías de KeV, resulte una disociación química. Lo que es menos evidente es la relación entre la estequiometría de la película y el potencial del blanco erosionado. Por ejemplo, en el caso de blancos de óxidos binarios, las películas en general tienen menos deficiencia de oxígeno si el potencial del blanco es alto, que si el potencial es bajo. Esto es debido a que los potenciales altos del blanco producen más iones secundarios de oxígeno, acelerándolos hacia el sustrato, donde se recombinan, formando el compuesto original. A bajos potenciales, estos iones secundarios no tienen la suficiente energía para sobrevivir a las numerosas colisiones que se encuentran en su camino al sustrato y son aspirados por las bombas de vacío. Si se requiere una estequiometría dada al trabajar con óxidos, nitruros, sulfuros, etc., virtualmente siempre se requiere añadir O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc., al gas de erosión, para asegurar la erosión por gases reactivos. En algunos casos, el erosionar con el 100% de gas reactivo no asegura la estequiometría de la película, debido a que es probable que con compuestos débilmente ligados, el bombardeo del sustrato con el gas reactivo, provoque una erosión preferencial del propio gas, en lugar de incorporarlo a la película.<sup>31</sup>

### 2.2.1.5. La Descarga Luminiscente con Radiofrecuencia (RF)

A cierta radiofrecuencia (5-30 MHz), los electrones oscilantes en la descarga luminiscente adquieren la suficiente energía para provocar colisiones con los átomos neutros del gas y ionizarlos; esto reduce la dependencia de la descarga de

los electrones secundarios, por lo que se puede operar a voltajes más bajos,<sup>32</sup> así como a menores presiones de gas. Como los voltajes RF pueden ser acoplados a través de cualquier tipo de impedancia, los electrodos no necesitan ser eléctricamente conductores. Esto significa que prácticamente es posible erosionar catódicamente cualquier tipo de material, sin embargo, esto no implica que las películas depositadas tengan la misma composición que el blanco.

Un plasma de descarga luminiscente puede ser definido como un gas a temperatura relativamente baja que se mantiene ionizado por electrones altamente energéticos. El estado de un plasma de descarga luminiscente puede ser caracterizado por la densidad de átomos neutros (o moléculas), la densidad de electrones, y la distribución de energía de los electrones, que puede ser calculado aproximadamente por medio de la temperatura de los electrones; los electrones se mantienen frecuentemente en una distribución de velocidad térmica, debido a las colisiones electrón-electrón y a los efectos aleatorios de las oscilaciones del plasma.<sup>33</sup>

Los plasmas difieren de los gases no ionizados, en virtud de que experimentan una tendencia de comportarse de manera colectiva, debido a que la interacción combinada de las partículas del plasma con el campo eléctrico (y/o magnético) aplicado externamente y entre ellos mismos, es grande y de largo alcance.

### **2.2.1.6. Efectos del Gas para la Erosión (Presión y Flujo)**

Los efectos que se producen en la descarga luminiscente al incrementar la presión del gas para la erosión, son el de incrementar la corriente (de electrones y de iones), aumentar la dispersión de las partículas y de frenar las partículas energéticas debido al mayor número de colisiones. Los primeros dos de estos efectos están relacionados y determinan en gran medida las razones de

crecimiento de películas delgadas. El tercero de ellos puede ser usado para maximizar o minimizar la energía de las partículas incidentes sobre el blanco.

En general, es deseable usar el máximo flujo de gas que sea posible, de tal manera que las impurezas creadas constantemente sean extraídas de la cámara de erosión. Se ha informado que esto mejora notablemente la calidad de las películas. Esto implica que el sistema usado para el bombeo debe trabajar de tal manera, que se obtenga la máxima extracción posible para cualquier tipo de gas. Por otro lado, se debe tener cuidado de que no se creen gradientes de presión al lado de los blancos de erosión. De otra manera, estos gradientes producirán un bombardeo no uniforme, con la consecuente no uniformidad de las razones de crecimiento. Los gradientes de presión locales pueden ocurrir en la superficie del blanco (*gettering*), cerca de la salida del gas hacia las bombas de vacío o en los puntos de mayor temperatura del sistema. Para reducir este problema, frecuentemente es necesario introducir el gas en más de un punto dentro del sistema, aunque esto puede resultar problemático, especialmente cuando se trabaja con un gas reactivo.<sup>34</sup>

### 2.2.1.6.1. Fuentes de Contaminación del Gas

La mayor fuente de contaminación de impurezas gaseosas en un sistema de erosión catódica son los gases residuales (principalmente  $H_2O$ ) que quedan después de iniciado el vacío, el degasamiento de las paredes debido al bombardeo, la superficie del blanco (gases adsorbidos cuando el sistema es venteado), gases ocluidos en el propio blanco, el reflujó de los fluidos de las bombas de vacío, pequeños orificios o grietas (reales o virtuales) en la campana de vacío e impurezas de la propia fuente de gas.

Muchas de estas fuentes de contaminación pueden ser eliminadas al hacer previamente un buen vacío, así como una pre-erosión. Por ejemplo, para



minimizar la condensación sobre la superficie de los blancos que ocurre durante el venteo, antes de este debe ser cerrada la llave de agua de enfriamiento de los blancos, o en su lugar, dejar pasar agua caliente para mantener el blanco unos pocos grados por encima de la temperatura ambiente.<sup>34</sup>

## 2.2.2. Técnicas de Caracterización

Existen varias técnicas para el estudio de películas delgadas que nos permiten conocer sus propiedades físicas y saber si las condiciones que se buscan experimentalmente se lograron obtener. Algunas técnicas de caracterización proporcionan información cualitativa o cuantitativa sobre las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas o estructurales de los materiales, entre otras. En nuestro caso, para estudiar las películas, se usaron técnicas ópticas (espectroscopias ultravioleta y Raman), estructurales (difracción de rayos X y microscopia de fuerza atómica) y de análisis químico (EDS, *Energy Dispersive Spectroscopy*).

La información que podemos obtener de las técnicas de caracterización es complementaria, por ejemplo, la espectroscopia ultravioleta-visible nos permite conocer, entre otras cosas, la energía de la banda prohibida del material y la dependencia con la energía de la transmitancia en la región de ventana óptica; la espectroscopia Raman nos permite detectar la presencia de compuestos vía la energía vibracional de las moléculas asociada al tipo de estructura cristalina presente. Por otro lado, con las técnicas de caracterización estructural, la información que obtenemos es referente a la morfología y estructura cristalina. Por último, con el análisis químico podemos determinar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en las películas.

## 2.2.2.1. Técnicas de Caracterización Óptica

La energía de un material consiste de una parte translacional, otra rotacional, otra vibracional y otra electrónica. En una primera aproximación, estas contribuciones de energía se pueden considerar por separado. En el proceso de absorción electrónica de luz los espectros normalmente presentan una pendiente en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético dependiendo del ancho de banda prohibida. La rotación pura da una elevación de la absorción en la región de las microondas o en el infrarrojo lejano. Las vibraciones moleculares producen bandas de absorción en casi toda la región infrarroja del espectro.<sup>35</sup>

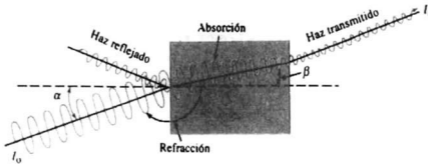
Una gráfica de absorción contra longitud de onda (o frecuencia) se llama espectro de absorción de esa especie molecular y sirve como "huella digital" para su identificación.<sup>36</sup> Las moléculas, incluso las diatómicas, exhiben un espectro que es mucho más complicado que uno atómico. La complejidad adicional se debe a que la energía molecular se forma de componentes cuantizadas asociadas con la rotación y vibración de la molécula, además de las transiciones electrónicas observadas en los átomos.

### 2.2.2.1.1. Espectroscopia en la Región Ultravioleta-Visible

El método más directo, y quizá el más simple, para analizar la estructura de bandas de un semiconductor, es medir su espectro de absorción en la región ultravioleta-visible (UV-Vis). En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita un electrón de un estado menor (banda de valencia) a uno de mayor energía (banda de conducción). Así, al insertar una película de un semiconductor en la salida de un monocromador y estudiar sus cambios en la radiación transmitida, se pueden conocer las transiciones posibles que puede hacer un electrón. Dichas transiciones pueden ser: banda a banda, excitónica, entre sub-bandas, banda-impureza, transiciones por cargas libres dentro de una

banda, y también las resonancias debidas a estados vibracionales de la red y las impurezas.<sup>37</sup>

De esta forma, cuando un haz incide en una superficie, una parte de éste se refleja, otra porción no reflejada por el material es absorbida o transmitida a través del mismo, como se muestra en la Figura 2.5.



**Figura 2.5. Interacción de fotones con un material**

La absorbancia de un material se define por la ecuación:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.1)$$

donde  $I$  es la intensidad del haz transmitido e  $I_0$  es la intensidad del haz incidente.

Por otra parte, la fracción del haz absorbida está relacionada con el espesor de la muestra y con la forma como interactúa la energía con el material. La intensidad del haz, después de atravesar el material una distancia  $x$ , esta dada por:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material para los fotones;  $I$  es la intensidad del haz cuando llega a la superficie posterior, siendo  $x$  igual al espesor del material.

Algunos espectros típicos de absorción en películas delgadas presentan oscilaciones debidas a la interferencia de las reflexiones múltiples de los rayos reflejados (o transmitidos) desde las dos superficies de la muestra, produciendo máximos y mínimos en la intensidad. Para el caso de películas delgadas, los fenómenos de interferencia se observan cuando la longitud de onda de la luz incidente es del mismo orden de magnitud que el espesor de la película.

Puede pensarse que estas oscilaciones representan un obstáculo para la interpretación adecuada de los espectros, sin embargo su análisis permite obtener información sobre el índice de refracción y el espesor de las películas. Una vez conocido alguno de estos valores, se utilizan los valores de longitud de onda para los cuales existen mínimos (o máximos) de interferencia y se aplica la relación:

$$d = \frac{i}{2n} \frac{\lambda_0 \lambda_i}{(\lambda_0 - \lambda_i)} \quad (2.3)$$

donde  $i$  es el número de mínimos (máximos) entre los máximos (mínimos) ubicados en las longitudes de onda  $\lambda_0$  y  $\lambda_i$ ,  $n$  es el índice de refracción y  $d$  es el espesor de la película. Esta relación, por lo tanto, nos permite determinar ya sea el índice de refracción o el espesor de la película, una vez conocido uno de estos parámetros.<sup>37 y 38</sup>

A causa de la interacción entre los fotones y las moléculas de la muestra, la potencia del haz se atenúa de  $I_0$  hasta  $I$ . La transmitancia,  $T$ , del material es entonces, la fracción de radiación transmitida e incidente y se define como la razón:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.4)$$

sin embargo, frecuentemente la transmitancia se expresa como un porcentaje, es decir:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.5)$$

Por otro lado, mientras que la velocidad de propagación de la radiación electromagnética es menor a la velocidad en el vacío, dependiendo de los tipos y concentraciones de átomos, iones o moléculas del medio, es evidente que la radiación interactúa con la materia de alguna forma y la medida de tal interacción se determina mediante el índice de refracción. Este se define como:

$$n_i = \frac{c}{v_i} \quad (2.6)$$

donde  $n_i$  es el índice de refracción para una frecuencia determinada  $i$ ,  $v_i$  es la velocidad de la radiación dentro del medio y  $c$  es su velocidad en el vacío. En los sólidos, este parámetro comprende por lo general valores desde 1.3 a 2.5 e incluso hasta magnitudes superiores.

### 2.2.2.1.2. Espectroscopia Raman

Cuando una radiación monocromática es dispersada por moléculas, una pequeña fracción de aquella se observa que tiene una frecuencia distinta a la de la radiación incidente; este efecto se conoce como efecto Raman. Desde su descubrimiento en 1928, el efecto Raman se ha constituido en un método importante para la elucidación de la estructura molecular, para localizar diferentes

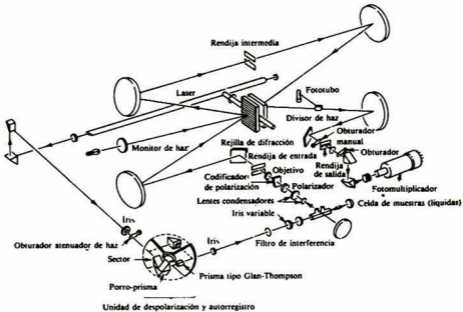
grupos funcionales o enlaces químicos en las moléculas, y para el análisis cuantitativo de mezclas complejas, particularmente para los componentes mayoritarios. No obstante que los espectros vibracionales Raman están relacionados con los espectros de absorción de infrarrojo, los espectros Raman se obtienen en forma distinta, por lo que la información que contienen se considera como complementaria. Las vibraciones que son activas en la dispersión Raman, pueden ser inactivas en el infrarrojo y viceversa. Un aspecto único de la dispersión Raman consiste en que cada línea posee una polarización característica, y estos datos de polarización contienen información adicional acerca de la estructura molecular.

El efecto Raman resulta cuando un haz intenso de radiación monocromática pasa a través de una muestra cuyas moléculas producen un cambio en su frecuencia y polarizabilidad como resultado de sus movimientos vibracionales. Recordando que para observar un efecto vibracional en el infrarrojo, la vibración deberá producir un cambio en el momento dipolar permanente de la molécula. El momento dipolar es el producto de la carga del dipolo y de la distancia de separación de las cargas. Por otra parte, para que una vibración sea activa en el efecto Raman, debe cambiar la polarizabilidad de la molécula durante la vibración. La polarizabilidad es el valor del momento dipolar inducido dividido entre la intensidad del campo que produce esa inducción. En otras palabras, la nube electrónica de la molécula debe formarse más fácilmente en un extremo de la molécula, durante la vibración, que en el otro, lo cual estrictamente constituye un efecto cuántico.

#### **2.2.2.1.2.1. Instrumentación**

Una fuente de radiación monocromática intensa, una detección sensible y un alto poder de colimación libre de radiaciones parásitas extrañas, deben ser los elementos básicos contenidos en un espectrómetro Raman. El monocromador de doble red holográfica minimiza la radiación parásita que procede de la longitud de

onda de excitación del láser. Se utiliza un sistema óptico de tipo visual y el espectro total se cubre con una sola rejilla, Figura 2.6.



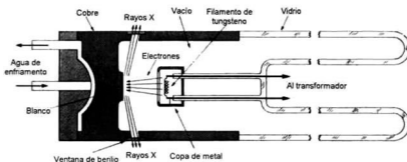
**Figura 2.6. Esquema de un espectrómetro Raman con fuente de excitación láser**

El uso de excitación láser permite que la espectroscopia Raman se realice sobre muestras en casi cualquier estado: líquido, en solución, en sólidos transparentes o translúcidos, en polvo, granalla o gases.<sup>36</sup> En cada uno de estos casos se obtiene información sobre la frecuencia de las vibraciones atómicas y/o moleculares de la muestra analizada.

## 2.2.2.2. Técnicas de Caracterización Estructural

### 2.2.2.2.1. Difracción de Rayos X

Los rayos X usados para la difracción son ondas electromagnéticas en el intervalo 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å). En la producción de rayos X para la aplicación en difracción, se aplica un alto voltaje (35 kV) entre el cátodo y el ánodo metálico (el blanco), ambos en vacío, como se muestra en la Figura 2.7. Cuando el filamento de tungsteno se calienta, libera electrones por emisión termoiónica y son acelerados por una gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, ganando así energía cinética. Cuando los electrones golpean al ánodo (como molibdeno), los rayos X son emitidos. Debido a que la mayoría de la energía cinética de los electrones acelerados es convertida en calor (cerca del 98%), el ánodo debe ser enfriado externamente.

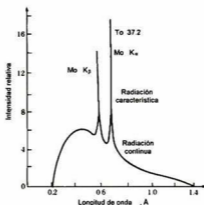


**Figura 2.7. Diagrama esquemático de la sección transversal de un tubo de rayos X sellado**

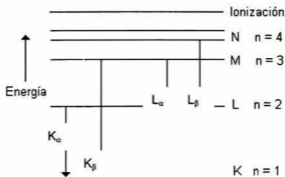
En la Figura 2.8 se muestra el espectro continuo de los rayos X en el intervalo de longitud de onda de 0.02 a 0.14 nm para un blanco de molibdeno y una diferencia de potencial de 35 kV. El espectro muestra dos picos de radiación, designados



como las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ . Las longitudes de onda de las líneas son características para cada elemento. El origen de la radiación de las líneas características  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ , se explica como sigue. Primero, los electrones K (electrones en la capa  $n = 1$ ) son sacados del átomo por electrones altamente energéticos que bombardean el blanco, dejando átomos excitados. Enseguida, algunos electrones en capas más altas ( $n = 2$  ó  $3$ ) caen a niveles de energía más bajos, para reemplazar los electrones emitidos de la capa K, dando como resultado un fotón con una energía característica de la transición L ( $n = 2$ ) a la K ( $n = 1$ ), llamada la línea  $K_{\alpha}$ , como se indica en la Figura 2.9.



**Figura 2.8. Espectro de emisión producido cuando se usa molibdeno como blanco metálico, en un tubo de rayos X operando a 35 kV**



**Figura 2.9. Niveles de energía de los electrones en el molibdeno**

Dado que las longitudes de onda de los rayos X son aproximadamente iguales a la distancia entre los planos atómicos en los sólidos cristalinos, cuando éstos inciden en un sólido aparecen picos de difracción debido a efectos de interferencia.

Consideremos un haz monocromático (sólo una longitud de onda) de rayos X que incide en un cristal, como se muestra en la Figura 2.10. Para simplificar, reemplacemos los planos cristalinos de los centros atómicos dispersores por planos cristalinos que actúan como espejos, reflejando el haz incidente de rayos X.

En la Figura 2.10, las líneas horizontales representan un grupo de planos cristalinos con índices de Miller (hkl). Cuando un haz incidente de rayos X monocromático, de longitud de onda  $\lambda$ , incide sobre este grupo de planos a un ángulo tal que los haces reflejados no están en fase, se producirá un haz no reforzado, Figura 2.10 (a), por lo que se dice que ocurre interferencia destructiva. Si los haces reflejados están en fase, ocurre reforzamiento del haz, esto es, ocurre interferencia constructiva, Figura 2.10 (b).

Consideremos ahora los rayos X incidentes 1 y 2 indicados en la Figura 2.10 (c). Para que estos rayos estén en fase (interferencia constructiva), la distancia extra de viaje del rayo 2, que es igual a  $MP + PN$ , debe ser un número entero de longitudes de onda  $\lambda$ . Así

$$n\lambda = MP + PN \quad (2.7)$$

donde  $n = 1, 2, 3, \dots$  es llamado el orden de difracción. Como  $MP$  y  $PN$  son iguales a  $d_{hkl}\sin\theta$ , donde  $d_{hkl}$  es el espacio interplanar de los planos cristalinos de índices (hkl), la condición para la interferencia constructiva (como la producción de un pico de difracción de radiación intensa) debe ser:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.8)$$

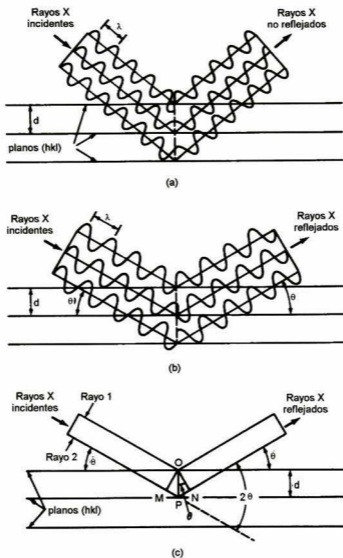


Figura 2.10. Reflexión de un haz de rayos X por los planos ( $hkl$ ) de un cristal. (a) No se refleja el haz por el ángulo arbitrario de incidencia. (b) A el ángulo de Bragg,  $\theta$ , los rayos reflejados se refuerzan, ya que están en fase. (c) Lo mismo que en (b), omitiendo la representación de las ondas

Esta ecuación, conocida como ley de Bragg, da la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados constructivamente, en términos de la longitud de onda  $\lambda$ , de la radiación incidente de rayos X y de los espacios interplanares  $d_{hkl}$  de los planos cristalinos.<sup>39</sup> La reflexión de Bragg puede ocurrir sólo para longitudes de onda  $\lambda \leq 2d$ . Por esta razón es que no se produce difracción de los planos cristalinos usando rayos de luz. La ley de Bragg es consecuencia de la periodicidad de la red. Nótese que la ley no se refiere a la composición de la base de átomos asociada con cada punto de la red.<sup>40</sup>

El análisis moderno de cristales por rayos X emplea un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación para detectar el ángulo e intensidad del haz difractado. A través de un sensor y un sistema electrónico de conteo, una computadora presenta la intensidad del rayo difractado, mientras el sensor, montado en un goniómetro (instrumento para medir ángulos), está en sincronización con el espécimen sobre un intervalo de valores  $2\theta$ .

#### **2.2.2.2. Microscopia de Fuerza Atómica**

Actualmente, los microscopios de barrido mediante puntas, SPM (del inglés: Scanning Probe Microscopy), han ganado gran reconocimiento como herramientas para la investigación. En una variedad de campos científicos estos microscopios proveen gran cantidad de información acerca de la naturaleza de las superficies, morfología, y su estructura química y electrónica.

El término SPM actualmente se aplica a una clase variada de instrumentos con arquitectura y características similares. Estos instrumentos permiten medir con precisión la superficie de un material, usando un diminuto rastreador posicionado muy cerca de la superficie. Este tipo de instrumentos rastrea la superficie en forma controlada, tomando medidas a intervalos regulares. Su sensibilidad y su capacidad para posicionarse con precisión, hacen posible obtener medidas

superficiales con una alta resolución y también características físicas de la muestra, tales como estados de energía del electrón, conductividad, respuesta térmica y fuerzas interatómicas.

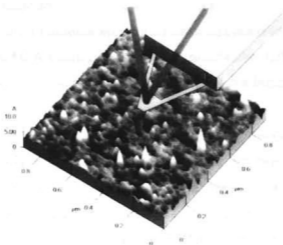
Los dos SPM's más ampliamente usados son el microscopio de tunelamiento, STM (del inglés: Scanning Tunneling Microscope) y el microscopio de fuerza atómica, MFA (o AFM, del inglés: Atomic Force Microscope). Ambos son relativamente nuevos. El STM emplea una punta metálica que es deslizada sobre una muestra conductora, las imágenes superficiales que se obtienen tienen resolución atómica y mide su densidad electrónica local. El MFA es una variación del STM que permite su uso en el estudio de la topografía, no sólo de materiales conductores, sino también de materiales aislantes, con resolución comparable.

El microscopio de fuerza atómica reconoce la superficie de una muestra con una punta aguda de unas cuantas micras de largo y, a menudo, de menos de 100 Å de diámetro. La punta está localizada en el extremo libre de un cantilever que mide entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ , como se muestra en la Figura 2.11. Las fuerzas entre la punta y la muestra causan que el cantilever se doble o desvíe. Un detector mide las desviaciones del cantilever mientras la punta se desliza sobre la muestra para examinarla o, equivalentemente, la muestra se desliza bajo la punta con el mismo fin. Las mediciones de las desviaciones del cantilever se almacenan en una computadora para que ésta genere un mapa de la topografía de la superficie.

En un MFA, varias fuerzas contribuyen para producir la desviación del cantilever. La más comúnmente asociada con la microscopía de fuerza atómica es una fuerza interatómica de naturaleza electrostática, llamada fuerza de van der Waals.

En la microscopía de fuerza atómica, existen dos modos de operación, dependiendo de la distancia a la cual se encuentra la punta, de la superficie de la muestra. El primero es llamado de contacto, en el cual el cantilever es sostenido a menos de unos pocos Angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza

interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva; el segundo es el llamado de no-contacto, en el cual el cantilever es sostenido a una distancia del orden de una decena a varias centenas de Angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es atractiva (como resultado de las interacciones de van der Waals de largo alcance).



**Figura 2.11. Esquema del cantilever y su punta delgada**

Además de las fuerzas repulsivas y de van der Waals descritas anteriormente, existen dos fuerzas que generalmente se presentan durante la operación del modo de contacto: una fuerza capilar ejercida por una capa de agua que a menudo se presenta en el medio ambiente, y la otra es la fuerza ejercida por el cantilever en sí. La fuerza capilar surge cuando el agua se coloca alrededor de la punta, aplicando una intensa fuerza atractiva (aproximadamente  $10^{-8}$  N), que mantiene la punta en contacto con la superficie. La magnitud de la fuerza capilar depende de la separación punta-muestra. La fuerza ejercida por el cantilever es como la fuerza de un resorte comprimido. La magnitud y el signo (repulsivo o atractivo) de la fuerza del cantilever depende de la deflexión del cantilever y de su constante de resorte.

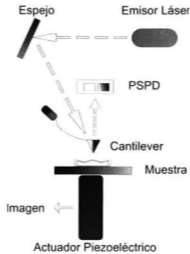
---

Los MFA's operados en el modo de no-contacto (MFA-NC), proveen la medición de la topografía de la muestra con muy poco o nada de contacto de la punta con la superficie de la muestra.

En el MFA-NC, el cantilever del sistema vibra cerca de su frecuencia de resonancia, con una amplitud que va de una decena a varias centenas de Angstroms. Luego, se detectan los cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud de vibración cuando la punta se acerca a la superficie de la muestra. Esto es ventajoso en el caso de estudios sobre muestras suaves o elásticas. Existe otro modo de operación de MFA cuando una muestra puede ser dañada por rayado de la punta del MFA sobre su superficie, llamado modo de contacto intermitente.

La mayoría de los MFA's del mercado detectan la posición del cantilever por medio de técnicas ópticas. El tipo más común es el siguiente: un rayo láser rebota en el costado del cantilever hacia un fotodetector, PSPD (del inglés: Position Sensitive Photodetector), sensible a la posición. Cuando el cantilever se flexiona, la posición del rayo láser en el detector cambia. El PSPD puede medir por sí mismo desplazamientos de la luz tan pequeños como 10 Å. La razón de la longitud de la trayectoria entre el cantilever y el detector y la longitud del cantilever, sólo produce una amplificación mecánica. Como resultado, el sistema puede detectar movimientos verticales de la punta del cantilever del orden de sub-Angstroms. En la Figura 2.12 se presenta un esquema del arreglo experimental mencionado anteriormente.

Existen otros métodos de detección de la desviación del cantilever. Una, particularmente elegante, es la de fabricar un cantilever de un material piezorresistivo de modo que su desviación puede ser detectada eléctricamente. Para éste, el láser y el PSPD no son necesarios.



**Figura 2.12. Mecanismo general del microscopio de fuerza atómica**

Una vez que la desviación del cantilever ha sido detectada, se genera la imagen del grupo de datos topográficos usando uno de los dos modos diferentes de operación: de altura constante o de fuerza constante. En el primero, la variación de la desviación del cantilever puede ser usada directamente para generar el grupo de datos topográficos, porque la altura se ajusta al ir reconociendo la superficie. Este modo de aplicación se usa a menudo para tomar imágenes a escala atómica de superficies planas, donde la desviación del cantilever y las variaciones en la fuerza aplicada son pequeñas. También para cuando se desea grabar imágenes al tiempo real de cambio de las superficies, donde la velocidad de barrido es esencial.

En el segundo modo de operación, de fuerza constante, la desviación del cantilever puede ser usada como entrada a un circuito de retroalimentación que mueve el rastreador hacia arriba y hacia abajo en z, en respuesta a la topografía, manteniendo la desviación del cantilever constante. En este caso, la imagen se genera a partir del movimiento del rastreador (scanner). Manteniendo constante la desviación del cantilever, la fuerza total aplicada a la muestra es constante. En



este modo, la velocidad de rastreo está limitada por el tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación, pero la fuerza total ejercida por la punta sobre la muestra, está bien controlada. Este modo de operación es el preferido en la mayoría de las aplicaciones.<sup>41</sup>

Los MFA's rutinariamente se usan para medir superficies microrugosas de obleas semiconductoras. Más recientemente, se han usado para caracterizar estructuras planas y optimizar procesos de limpieza y corrosión. Otras aplicaciones incluyen análisis del tamaño de grano para varios metales, análisis de partículas y mediciones de dimensiones críticas (CD) en las direcciones x, y y z. El mayor atractivo de los MFA's es su habilidad única de producir imágenes tridimensionales y de escala atómica, así como medidas de una variedad de películas, tanto conductoras como aislantes. Además, opera a condiciones ambientales y casi no requiere preparación de la muestra.

### **2.2.2.3. Análisis Químico por Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) y Microsonda**

El análisis químico en microscopia de barrido electrónico por microsonda de electrones es realizado mediante medición de la energía y la distribución de intensidad de la señal de rayos X generada en la muestra, por un haz de electrones enfocado.

En 1968, Fitzgerald, Keil y Heinrich publicaron un artículo importante, en el cual describieron por primera vez el uso de un detector de estado sólido de rayos X en un microanalizador de haces de electrones. Aunque su sistema fue apenas capaz de resolver elementos adyacentes, demostró la viabilidad de unir los dos instrumentos. Los siguientes años vieron un periodo de mejoramiento rápido en la resolución del detector, de 500 eV a menos de 150 eV, haciendo la técnica mucho más adecuada para los requerimientos del microanálisis. Hoy la idea de usar

detectores de estado sólido para espectroscopia de rayos X de mediana energía (1 – 12 keV) ya no es novedad, puesto que pueden ser encontrados en un porcentaje grande de microscopios electrónicos de barrido y transmisión, así como en analizadores de microsonda de electrones.<sup>42</sup>

Los principios de operación de los detectores de estado sólido están ilustrados en la Figura 2.13. La señal de rayos X de la muestra pasa a través de una ventana delgada de berilio, hacia un detector de Si(Li) p-i-n (tipo p, intrínseco, tipo n) polarizado en inverso y enfriado. La absorción de cada fotón individual de rayos X individual lleva a la expulsión de un fotoelectrón, el cual cede la mayor parte de su energía para la formación de pares electrón-hueco. Estos, a su vez, son barridos por la polarización aplicada para formar un pulso de carga, el cual es entonces convertido en un pulso de voltaje por un preamplificador sensible a la carga. La señal es amplificada y moldeada por un amplificador principal y finalmente pasa a un analizador multicanal, donde los pulsos son ordenados por voltaje. La distribución de voltaje puede ser mostrada en una pantalla o en un graficador X – Y. Los conteos de la memoria del analizador multicanal en instrumentos más recientes, van a una computadora donde son procesados para su identificación y/o cuantificación. La montura de la cámara del detector se sella bajo vacío para prevenir contaminación y para poder mantener más fácilmente una temperatura baja, lo cual es esencial para reducir el ruido. La temperatura baja es necesaria también para limitar la movilidad de los iones de litio inicialmente introducidos en el cristal de silicio y así neutralizar centros de recombinación, haciendo por ello posible la creación de una región intrínseca grande del tamaño deseado.<sup>42</sup>

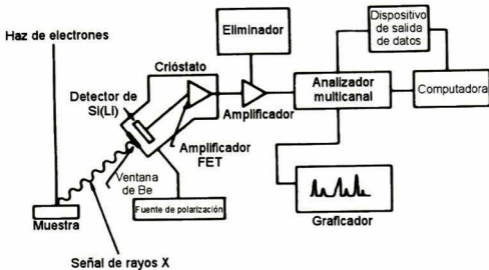


Figura 2.13. Representación esquemática de un espectrómetro de dispersión de energía

### 3. *Objetivos*

---

- 3.1. Con base en los resultados conocidos, se buscará mejorar la composición de las películas crecidas por erosión catódica mediante la incorporación de azufre al blanco de MnS.
- 3.2. Determinar la influencia de la temperatura del sustrato en la estructura cristalina y propiedades ópticas de las películas.
- 3.3. Estudiar la transición del material policristalino al amorfo, como función de la temperatura del sustrato y composición de las películas.
- 3.4. Determinar los cambios de fase estructural, como función de tratamientos térmicos posteriores al crecimiento y analizar los cambios en las propiedades físicas inducidos por las transiciones de fase estructural.
- 3.5. Determinar las variaciones en el ancho de banda prohibida de las películas, como función de la composición y/o fase estructural presente.

## *4. Parte Experimental*

---

## 4.1. Preparación de los Substratos

Existen varios factores que influyen en el crecimiento de una película delgada; algunos de éstos, como son la adherencia y la homogeneidad, dependen en gran medida del tipo de sustrato donde se deposite, así como de la limpieza previa que se le practique a éste.

Para la realización de este trabajo se utilizaron como sustratos vidrios portaobjetos, a los cuales se les realizaron dos procedimientos de limpieza que a continuación se describen.

### 4.1.1. Desengrasado de los Substratos

- Se lavan los vidrios con una solución de jabón neutro (que no deja residuos) para eliminar polvos.
- Se enjuagan con agua corriente y después con agua desionizada.
- Se colocan en un recipiente con la suficiente agua desionizada que los cubra y se llevan a un baño ultrasónico por espacio de 15 segundos.
- Se secan muy bien con pistola de nitrógeno gaseoso; este paso es importante ya que, de quedar residuos de agua, se pueden manchar los sustratos con el disolvente que a continuación se utiliza.
- Ya secos los sustratos, se colocan en otro recipiente también seco y se cubren con xileno, se someten a ultrasonido por 5 minutos, a fin de eliminar la grasa que pudieran tener.
- A continuación se enjuagan con acetona y en el mismo recipiente se vierte más acetona hasta cubrirlos; se dejan 5 minutos en el ultrasonido.
- Se enjuagan con etanol y se procede como en el punto anterior.

- Por último se secan con la pistola de nitrógeno y se almacenan envueltos en papel aluminio.

## 4.1.2. Limpieza de los Substratos con Ataque Químico

Se mezclan tres partes de agua desionizada con una parte de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) de concentración 32%. Se colocan los substratos de tal modo que queden cubiertos por la solución anterior y se ponen a ebullición por espacio de tres horas. Se dejan enfriar, se lavan con agua desionizada y se pueden secar o, preferentemente, dejar inmersos en etanol y conforme se utilicen secarlos. Con esta limpieza nos aseguramos retirar de la superficie del substrato residuos indeseables.

## 4.2. Preparación de los Blancos

Se elaboraron varios blancos de MnS con concentraciones diferentes de azufre adicional (Tabla 4.1), siguiéndose en todos los casos el mismo procedimiento para obtenerlos.

**Tabla 4.1. Porcentajes atómicos de azufre adicionado a los blancos**

Clave de identificación del blanco	% atómico de azufre adicional
R	0
A'	5
A	10



Cabe señalar que los porcentajes anteriores no fueron los únicos con los que se trabajó; también se exploraron concentraciones de azufre de 15, 30 y 50% atómico, sin embargo, como se explica en el siguiente capítulo (sección 5.2.3), los mejores resultados se obtuvieron con los porcentajes indicados en la Tabla 4.1.

Se utilizó polvo de MnS marca Aldrich al 99.9% de pureza y azufre marca ProChem al 99.995% de pureza. El MnS o la mezcla homogeneizada de MnS y S se comprimieron en un dado metálico a 20 toneladas durante tres minutos, se retiró paulatinamente la presión y se giró el dado 180°; se volvió a comprimir durante otros tres minutos y después se retiró poco a poco la presión.

### 4.3. Crecimiento de las Películas

Las películas se crecieron en un sistema de erosión catódica tipo magnetrón, modelo CRC-100, marca Plasma Science, con fuente de radiofrecuencia a 13.56 MHz. La potencia incidente fue en promedio de 80 Watts, empleando gas argón (Ar) para generar el plasma. El sistema cuenta con una bomba mecánica Alcatel para iniciar el vacío en la cámara y otra bomba turbomolecular modelo Varian V-60 para alcanzar el vacío máximo del equipo ( $\sim 10^{-6}$  millitorrs). Para crecer películas por arriba de la temperatura ambiente, cuenta con una resistencia eléctrica y un controlador de temperatura. En la Figura 4.1 se muestra una fotografía de este arreglo.

Para iniciar propiamente el crecimiento de las películas, primero se montó el blanco, asegurándose de que existía un buen contacto entre éste y el portablancos; después se colocó el sustrato y se cerró la cámara. Cuando se inicia el vacío, en pocos minutos el equipo debe alcanzar el vacío máximo; de no ocurrir esto, hay que verificar posibles fugas en los sellos de la cámara, principalmente.



**Figura 4.1. Fotografía del sistema de erosión catódica empleado**

Una vez alcanzado el vacío, se mantuvo así el sistema por espacio de 15 minutos, con el objeto de extraer la humedad que pudiera contener el blanco, así como los gases ocluidos en éste. Se procedió a encender el sistema de enfriamiento del blanco y después se hizo circular el argón hasta lograr una presión estable de 5 militorrs; una vez conseguido esto, se encendió la fuente de RF y se presionó el botón de inicio del equipo al mismo tiempo que se fue aumentando poco a poco la potencia; una vez que se produjo el plasma, se llevó la potencia hasta 80 Watts. Aquí es importante regular la presión de Ar, ya que la presión dentro de la cámara fluctúa por efectos de humedad o gases contenidos en el blanco, los cuales se liberan preferentemente en el momento en que la superficie del blanco empieza a ser erosionada; esto puede ocasionar que se pierda la generación de plasma.

El tiempo de depósito de las películas, se consideró a partir del momento en que se logró estabilizar la presión y por lo tanto, mantener el plasma a la potencia ya mencionada. En todos los casos las películas fueron depositadas en un lapso de tres horas y no en todas se logró el depósito a 80 Watts (en un caso sólo se pudo mantener estable el sistema hasta 50 Watts de potencia).

Se crecieron películas a temperatura ambiente (TA), 120°C y 180°C. Para estas dos últimas, después del proceso de evacuación de la cámara, se conectó la resistencia eléctrica que se localiza en el portasubstratos y en su controlador se estableció el valor de temperatura deseado. Cuando se alcanzó la temperatura establecida en el controlador, se continuó con el proceso antes descrito. Estas películas se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente dentro de la cámara manteniendo el flujo de argón.

## 4.4. Tratamientos Térmicos

Con base en lo informado en la literatura, se determinó hacer tratamientos térmicos posteriores al depósito de las películas, a 200, 400 y 500°C; esto, a fin de observar posibles cambios en la estructura cristalina y/o composición. Para tal efecto, cada muestra se dividió en cuatro partes, para ser sometidas a los tratamientos térmicos arriba mencionados y dejando una sin tratamiento.

Se utilizó un horno horizontal marca Lindberg/Blue, el cual puede alcanzar una temperatura máxima de 1100 °C. Se colocaron las muestras y se hizo pasar un flujo "lento" de nitrógeno de alta pureza durante el tratamiento. Se programó una rampa de calentamiento de 3 °C por minuto; una vez alcanzada la temperatura, se mantuvo así por 1.5 horas y luego se dejó enfriar apagando el horno y manteniendo el flujo de nitrógeno.

## 4.5. Caracterización y Análisis de las Muestras

A cada una de las películas presentadas en la Tabla 5.1 (página 54), se les practicó la siguiente serie de estudios.

- Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X en un difractómetro Rigaku D/max-2100, con radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ); con un ángulo rasante de  $1.5^\circ$  y un tiempo de adquisición de señal de 0.3 segundos cada  $\Delta\theta = 0.02^\circ$ .
- Calidad microestructural superficial por microscopia de fuerza atómica en un microscopio modelo SPC.400, de Park Scientific Instruments.
- Determinación de transmitancia en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer, modelo Lambda-2, en el intervalo de 300 a 1100 nm.
- Medición del espesor por diferencia de altura entre el substrato y la película en un perfilómetro marca Dektak II. Esta técnica solo se aplicó a las muestras sin tratamiento térmico.
- Medición de dispersión inelástica de luz en un espectrómetro Raman marca Dilor, modelo Labram, con un láser de helio-neón (He-Ne) en la longitud de onda de 632.8 nm (línea roja) y otro láser de argón (Ar) con una longitud de onda de 488 nm (línea azul). Las mediciones se efectuaron con el primer láser a temperatura ambiente, con un objetivo de 100X.
- Determinación de la composición química; realizada por la técnica de microanálisis en un microscopio electrónico de barrido en el laboratorio analítico de la empresa Energy Conversion Devices, en Troy, Michigan, Estados Unidos.

## 4.5.1. Tratamiento de Datos

Los datos que de algunas de las técnicas de análisis mencionadas se derivaron, fueron tratados para determinar otros parámetros que a continuación se describen.

- Mediante la integración de los picos de los difractogramas obtenidos por rayos X, efectuada utilizando el paquete computacional PeakFit v4, se calculó el tamaño de grano promedio para algunas películas.
- Con la técnica AFM es posible determinar la rugosidad cuadrática media de las películas.
- A las muestras sin tratamiento se les midió el espesor con un perfilómetro, como se indicó anteriormente, y también se obtuvo este parámetro mediante un análisis de las oscilaciones de interferencia de los espectros de transmitancia, en el siguiente capítulo se presenta una tabla con los valores calculados.
- De los espectros de transmitancia, también fue posible determinar para algunas películas el valor del ancho de banda prohibida; esto se hizo obteniendo la curva  $(\alpha h\nu)^n$  (en  $[\text{cm}^{-1}\text{eV}]^2$ ) contra  $h\nu$  (energía en eV) de cada espectro, donde:  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $n = 2, \frac{1}{2}$  para transiciones directas e indirectas permitidas, respectivamente.
- De los experimentos Raman fue posible medir por primera vez (pues no hay informes en la literatura de ello) los espectros Raman del MnS en sus diversas estructuras cristalinas, así como el espectro Raman del MnS amorfo. Esta espectroscopia nos permitió dar un seguimiento a las transiciones de fase estructurales inducidas por los tratamientos térmicos.

En el capítulo siguiente se resumen y comentan todos los resultados anteriores.

## 5. *Presentación y Discusión de Resultados*

---

## 5.1. Crecimiento de las Películas y Tratamientos Térmicos

En el presente trabajo se obtuvieron películas delgadas de sulfuro de manganeso mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia. Se pudo determinar que el crecimiento de dichas películas depende fuertemente de parámetros como la temperatura del sustrato, la potencia de la fuente de radiofrecuencia y la presión dentro de la cámara de vacío.

La temperatura del sustrato es determinante en la composición química que tiene la película; en el único trabajo que se encontró referente a este material (realizado en este mismo laboratorio del Cinvestav) y con esta técnica, se informa que conforme aumenta la temperatura del sustrato hay deficiencia de azufre.<sup>7</sup> Debido a esto, en este trabajo se decidió añadir azufre (en concentraciones de 5 y 10% atómico) a dos de los blancos de MnS y observar su efecto.

La única limitante en cuanto a temperatura de sustrato se refiere, es la máxima temperatura de trabajo del equipo. Este puede operar hasta los 200°C, que por cuestiones de seguridad sólo se llegó hasta los 180°C. Entonces, para observar el efecto de la temperatura del sustrato se crecieron películas a temperatura ambiente, 120 y 180°C. Además, es importante resaltar que cuando inicia propiamente el proceso de erosión, la temperatura dentro de la cámara aumenta (aproximadamente 10 grados), por lo que hay que tener esto en consideración cuando se crecen películas por arriba de la temperatura ambiente.

En cuanto a la presión, se observó que ésta también aumenta cuando la erosión catódica se inicia. Esto es porque en el blanco se atrapan gases del ambiente y humedad, debido al proceso mediante el cual se obtiene (compresión de polvos en

prensa hidráulica). Con el controlador de la presión del gas para generar el plasma, se reguló la presión para mantenerlo, ya que si la presión disminuía, éste se perdía. Por otro lado, si la presión se dejaba aumentar por encima de los 10 millitorrs se encendía la alarma de la bomba turbomolecular indicando mal funcionamiento. El sistema alcanzaba la estabilidad después de media hora, a partir de haberse iniciado la generación del plasma; tanto la temperatura como la presión presentaban fluctuaciones muy pequeñas.

En la Tabla 5.1 se resumen las condiciones a las cuales se obtuvieron las películas y el código de identificación que se dio a éstas de acuerdo con la temperatura del sustrato y la cantidad de azufre adicionado al blanco (ver Tabla 4.1, página 46)

**Tabla 5.1. Películas delgadas de MnS obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato y concentraciones de azufre adicionado al blanco**

Azufre adicional en el blanco (%at)	Condiciones de crecimiento	Código de la película
0	Temperatura ambiente RF 82 Watts	TAR
	120°C RF 80.4 Watts	120R
	180°C RF 80.7 Watts	180R
5	Temperatura ambiente RF 80.3 Watts	TAA'
	120°C RF 80.3 Watts	120A'
	180°C RF 82 Watts	180A'
10	Temperatura ambiente RF 81.2 Watts	TAA
	120°C RF 81.2 Watts	120A
	180°C RF 52.5 Watts	180A



En todos los casos las películas se crecieron por espacio de tres horas y solamente una se depositó a 52.5 Watts. El MnS es un material muy resistivo por lo que en general fue difícil acoplar el sistema para generar el plasma; especialmente cuando se crecieron las películas a temperaturas mayores a la ambiente.

Otro parámetro muy dependiente de la temperatura es la fase cristalina presente en las películas. Esta se modifica tanto con la temperatura del sustrato, como con la temperatura de tratamiento térmico. Con los tratamientos térmicos se pudo observar más este efecto de transición que con la temperatura del sustrato, debido a que en la información disponible en la literatura se dice que dichas transiciones se han observado a partir de los 300°C,<sup>3</sup> temperatura que no se contempló en los crecimientos, por las razones ya mencionadas.

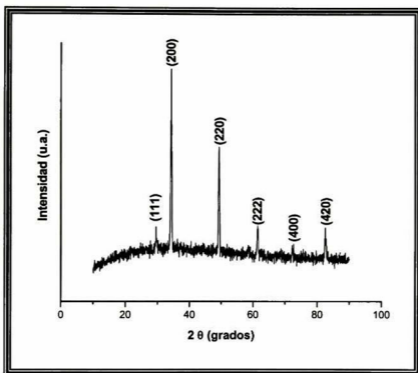
Se realizaron tratamientos térmicos a 200, 400 y 500°C a todas las películas mencionadas en la Tabla 5.1, de tal modo que se dispuso de cuatro muestras diferentes por película crecida (incluida la que no tiene tratamiento), dándonos un total de 36 muestras.

## 5.2. Rayos X

Mediante esta técnica de análisis, se pudieron identificar las fases cristalinas presentes de MnS en cada película y también dar seguimiento a las transiciones de fase inducidas por los tratamientos térmicos. A continuación se presentan los resultados discutiendo, primeramente la influencia de la temperatura del sustrato, luego la de los tratamientos térmicos y por último qué efecto tuvo la adición de azufre a los blancos.

### 5.2.1. Efecto de la Temperatura del Substrato (Temperatura de Depósito)

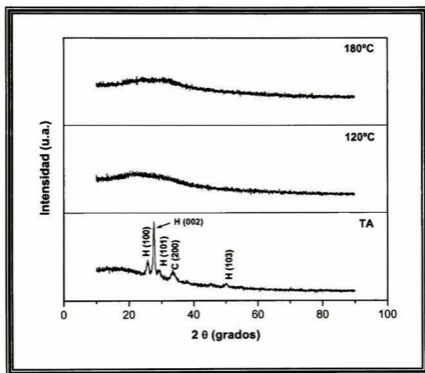
Como referencia en la Figura 5.1 se presenta el difractograma de rayos X que se obtuvo del polvo de MnS empleado en la preparación de los blancos. La estructura es acorde con el tipo alabandita, cuyo arreglo es cúbico centrado en las caras (tipo cloruro de sodio).



**Figura 5.1. Difractograma de rayos X del polvo de MnS utilizado en la preparación de los blancos**

En la Figura 5.2 se presentan los difractogramas correspondientes a las películas depositadas con el blanco de MnS puro (blanco R) sin tratamiento térmico; en ellos podemos observar el efecto de la temperatura del sustrato. Para la película

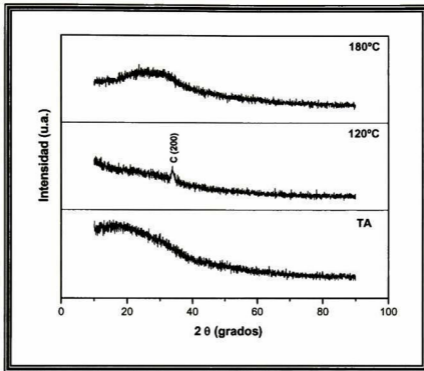
depositada a temperatura ambiente se pudo determinar que están presentes principalmente, picos correspondientes a la estructura hexagonal, mientras que para las otras temperaturas se obtuvieron películas amorfas. Estos resultados reproducen los informados previamente, donde este comportamiento se explica por medio del diagrama de fases del azufre, el cual muestra que a la presión de depósito y a las temperaturas de 120 y 180°C, el azufre sublima y puede ser extraído por la bomba turbomolecular.<sup>7</sup>



**Figura 5.2. Difractogramas de rayos X de las películas crecidas con el blanco R a varias temperaturas**

Los difractogramas de la Figura 5.3 pertenecen a las películas crecidas con el blanco A' (5% atómico de azufre adicionado al blanco) y como se puede observar, solo la crecida a 120°C presentó cierta cristalinidad mientras que las otras dos

resultaron amorfas. El plano que produce la difracción observada corresponde a la estructura cúbica tipo cloruro de sodio.



**Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de las películas crecidas con el blanco A' a varias temperaturas**

Por último, las películas crecidas con el blanco A (10% atómico de azufre adicionado al blanco), Figura 5.4, presentaron policristalinidad para las tres temperaturas que se trabajaron, observándose principalmente picos correspondientes a la estructura hexagonal.

Estos resultados concuerdan con los presentados por Goede y colaboradores,<sup>3</sup> donde se observa para películas de MnS crecidas por evaporación térmica al vacío, que por debajo de una temperatura de sustrato de 200°C, las fases presentes son la hexagonal y la cúbica.

En resumen, las películas de MnS depositadas utilizando un blanco sin azufre adicional, cuando se incrementa la temperatura del sustrato a 120° y 180°C, pasan a ser amorfas. Las películas dejan de ser amorfas cuando en el blanco se adiciona un 10% atómico de azufre; en estas últimas el efecto que tiene la temperatura del sustrato es modificar la intensidad de los picos correspondientes a los planos cristalinos presentes en la fase hexagonal. Por consiguiente la policristalinidad o amorficidad depende en parte de la temperatura del sustrato, pero también existe una dependencia con la composición química, como se verá más adelante cuando se presenten los resultados de EDS. Estos dos factores, temperatura de sustrato y composición química de las películas, están relacionados entre sí.

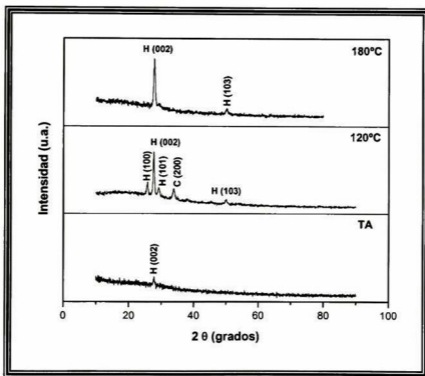


Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de las películas crecidas con el blanco A a varias temperaturas

## 5.2.2. Efecto de la Temperatura de Tratamiento Térmico

En las muestras que presentaron amorficidad (120R, 180R, TAA', 180A') y también en la muestra 120A', los difractogramas (Fig. 5.5.a, b y c) muestran un cambio evidente a partir de los tratamientos a 400°C; a esta temperatura hay un reajuste a nivel atómico y se empieza a presentar cierta cristalinidad. El pico denotado con un asterisco en las Figuras 5.5.a, b y c, se atribuye a óxido de manganeso(II) (MnO), el cual presenta también una estructura cúbica tipo cloruro de sodio.

Las películas depositadas con el blanco A (10% atómico de azufre adicional) presentan un cambio de fase de la estructura hexagonal (tipo wurtzita) a la cúbica (tipo cloruro de sodio), con el tratamiento térmico, con la excepción de la película 180A. A 500°C, ya se observa únicamente la fase cúbica que es la más estable, para las películas TAA y 120A, mientras que la película 180A presenta una estructura hexagonal en todo el intervalo de temperaturas de tratamiento explorado.

El hecho de que a una temperatura de tratamiento de 500°C se presente la fase  $\alpha$  preferentemente, concuerda bien con lo observado previamente para técnicas como evaporación térmica al vacío.<sup>3</sup>

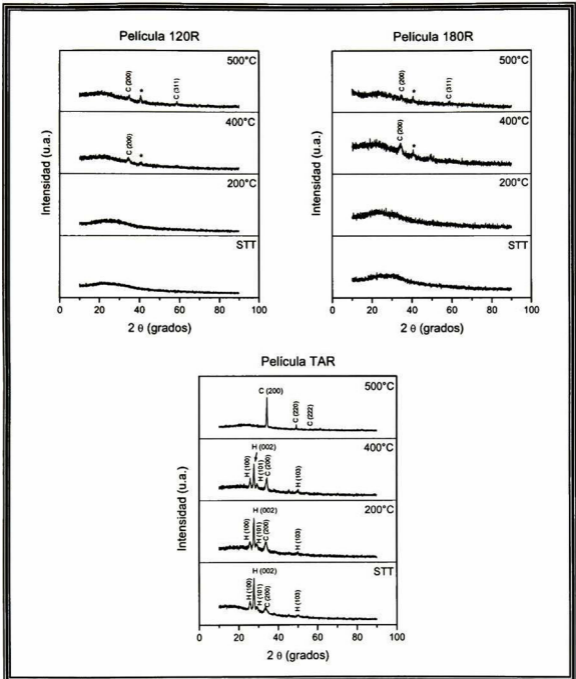


Figura 5.5.a. Difractogramas de rayos X de las películas crecidas con el blanco R, con y sin tratamiento térmico (STT)

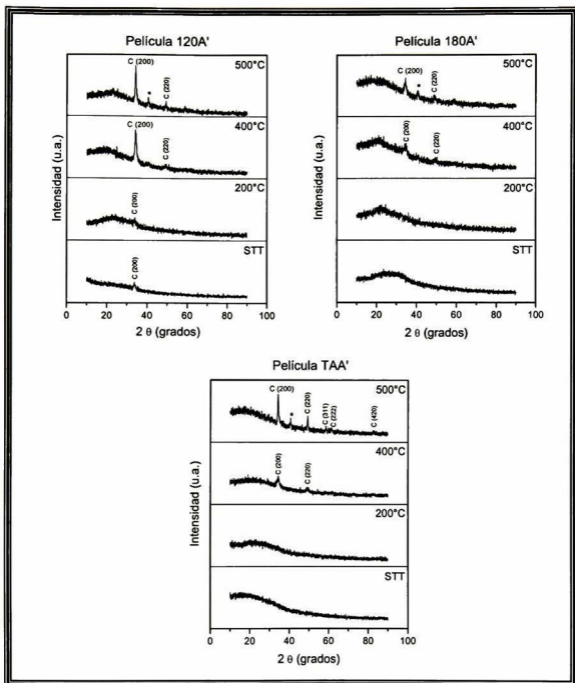


Figura 5.5.b. Difractogramas de rayos X de las películas crecidas con el blanco A', con y sin tratamiento térmico (STT)



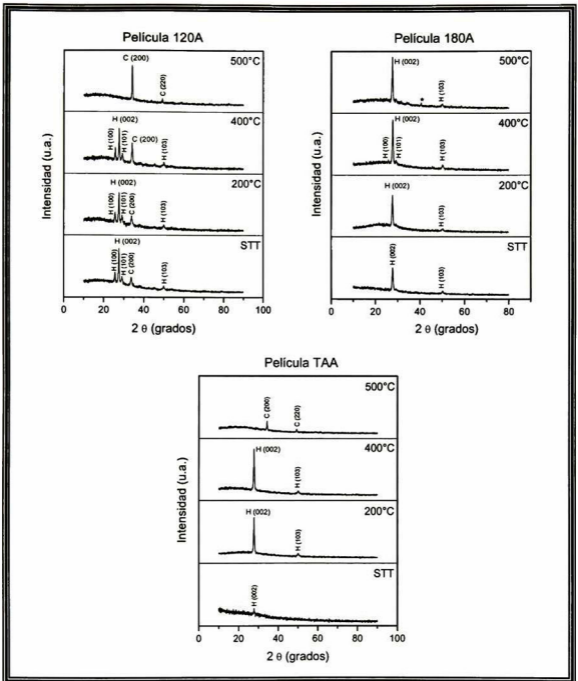


Figura 5.5.c. Difractogramas de rayos X de las películas crecidas con el blanco A, con y sin tratamiento térmico (STT)

### 5.2.3. Efecto de la Adición de Azufre a los Blancos

La adición de azufre a los blancos se hizo con el fin de evitar la pérdida de éste a temperaturas de depósito por encima de la ambiente.<sup>7</sup> El blanco de 10% atómico, fue con el que mejores películas se depositaron, ya que con el de 5%, aparte de resultar amorfas, se tuvieron problemas de adherencia. Con los tratamientos térmicos posteriores, además de obtener cristalinidad en algunos casos, fue posible modificar la orientación de los planos; la composición química se modifica de manera poco significativa, de acuerdo con las mediciones realizadas. Por esta razón, en esta parte no se discuten los difractogramas de los tratamientos térmicos, debido a que la adición de azufre básicamente influye en el depósito de la película.

En la Figura 5.6 se presentan los difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico con los distintos blancos que se trabajaron. A temperatura de depósito ambiente, no resulta favorable la adición de azufre debido a que tiende a amorfizar el material. Sin embargo, cuando el crecimiento se realiza a 120°C se requiere de un 5% atómico adicional de azufre en el blanco para disminuir la amorficidad y de un 10% para tener un material policristalino. Cuando la temperatura de sustrato es mayor (180°C), se observa cristalinidad hasta que se tiene una mayor concentración de azufre en el blanco (10%). De esto podemos concluir que, conforme se incrementa la temperatura de sustrato, se requiere mayor concentración de azufre en el blanco para que las películas que se depositen con éste no sean amorfas. Ahora, la adición de azufre al blanco de MnS no puede ser indefinida, se experimentó con concentraciones mayores a 10% atómico y en todos los casos las películas resultaron ser amorfas y con poca adherencia; de los experimentos con concentraciones por debajo del 10% resultaron películas amorfas, de acuerdo a esto, se pudo establecer que el 10% atómico era un porcentaje óptimo de azufre que se podía adicionar al blanco para obtener películas con buena calidad cristalina y sin problemas de adherencia. Los resultados de esta parte experimental, en donde se encontró el valor óptimo de

azufre adicional, no se presentan para centrar la discusión en los resultados que se cree son los más relevantes.

## 5.2.4 Cálculo del Tamaño de Grano

De los datos obtenidos de los difractogramas de las películas, fue posible determinar el tamaño medio de grano, aplicando la ecuación de Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_m} \quad (5.2)$$

y

$$\beta = B - b_{eq} \quad (5.3)$$

donde  $D$  es el tamaño medio de grano en Angstroms en función de la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X incidentes (1.59 Å);  $K$  es una constante de forma del cristal cuyo valor es 0.9;  $\theta_m = \frac{\theta}{2}$ , que es el ángulo donde se localiza el máximo del pico;  $B$  es el ancho medio del pico y  $b_{eq}$  es el ángulo de anchura de la rejilla de difracción (este valor es de 0.12 para el equipo con el que se midieron las muestras).  $\beta$  se usa en radianes, por lo que el denominador de la ecuación 5.2 se multiplica por  $\frac{\pi}{180}$ . Los valores de  $\theta_m$  y  $B$  fueron calculados en el paquete computacional PeakFit v4. Los resultados para los picos principales de las películas policristalinas se presentan en el Tabla 5.2.

Para la fase  $\gamma$ , el tamaño medio de grano oscila entre los 192.7 y 276.4 Angstroms, mientras que para la fase  $\alpha$  el tamaño de grano se encuentra en el intervalo de 104.6 a 279.4 Angstroms.

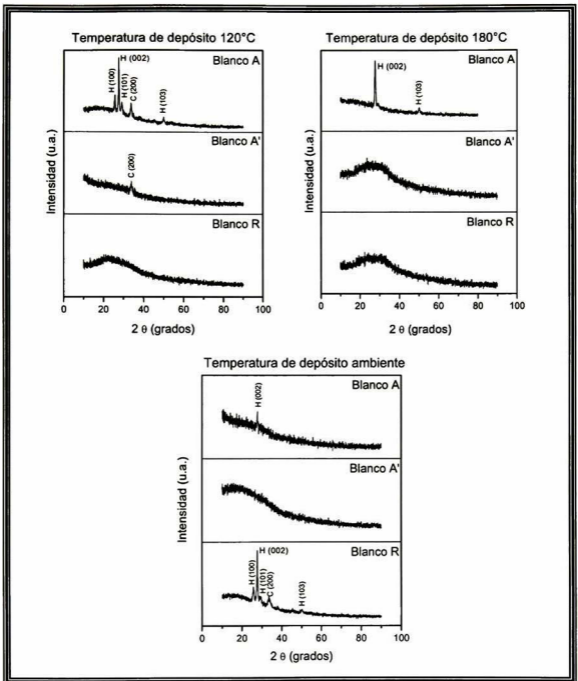


Figura 5.6. Difractogramas de rayos X de las películas crecidas con blancos con diferentes porcentajes de azufre adicional: blanco R = sin azufre, blanco A' = 5% at S y blanco A = 10% at S

Tabla 5.2. Tamaño medio de grano de las películas policristalinas

Código de la película	Temperatura de tratamiento [°C]	Fase del pico	Tipo de estructura	Tamaño medio de grano [Å]
TAR	STT*	$\gamma$	Wurtzita	223.3
TAA	STT	$\gamma$	Wurtzita	207.7
120A	STT	$\gamma$	Wurtzita	275.4
180A	STT	$\gamma$	Wurtzita	207.9
TAR	200	$\gamma$	Wurtzita	240.9
TAA	200	$\gamma$	Wurtzita	270.7
120A	200	$\gamma$	Wurtzita	235.1
180A	200	$\gamma$	Wurtzita	233.0
TAR	400	$\gamma$	Wurtzita	235.1
TAA	400	$\gamma$	Wurtzita	192.7
120A	400	$\gamma$	Wurtzita	235.1
120A'	400	$\alpha$	NaCl	104.6
180A	400	$\gamma$	Wurtzita	217.0
TAR	500	$\alpha$	NaCl	292.9
TAA	500	$\alpha$	NaCl	259.4
120A	500	$\alpha$	NaCl	279.4
180A	500	$\gamma$	Wurtzita	255.3
TAA'	500	$\alpha$	NaCl	211.0
120A'	500	$\alpha$	NaCl	147.1

\* STT = Sin tratamiento térmico

### 5.3. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

En la Figura 5.7 se muestran las imágenes de MFA de las películas sin tratamiento térmico. En éstas, podemos observar cómo se modifica la morfología de acuerdo con la temperatura del sustrato (en forma vertical) y con la cantidad de azufre adicionado al blanco (en forma horizontal).

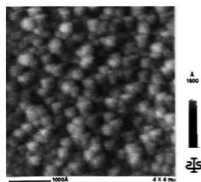
Conforme aumenta la temperatura de depósito, en rayos X se observó que las películas se hacían amorfas, lo cual es consistente con los resultados de MFA, ya que en las correspondientes imágenes se aprecia que las películas se van haciendo menos rugosas, excepto para las películas con el blanco A (página 59), las cuales permanecen policristalinas.

Ahora, considerando el aumento de azufre en el blanco, se observa que las películas adquieren más rugosidad; en rayos X esto se interpreta como un acomodo atómico que resulta en la policristalinidad de las películas.

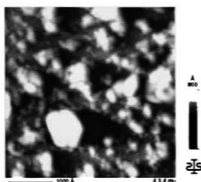
La excepción son las películas crecidas a temperatura ambiente, donde, a pesar de que las películas TAR y TAA son ambas policristalinas, se observa en general un mayor tamaño de grano para la primera, en concordancia con los resultados de rayos X, que indican que la mejor cristalinidad se obtiene para el blanco sin azufre adicional (TAR; ver página 66).

En las Figuras 5.8.a y b, se presentan algunas imágenes representativas de películas con tratamiento térmico. Por ejemplo, para la película 180R (Figura 5.8.a), de un estado amorfo se induce el cristalino, pero la estructura resultante forma agregados no bien definidos. Para la película 120A' (Figura 5.8.b) se observa más que un cambio en la cristalinidad, una reorientación de los planos cristalinos y en sus respectivas imágenes de MFA se aprecia un cambio en el tamaño de los agregados.

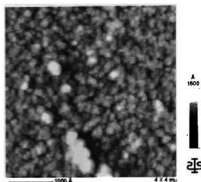
Película TAR (policristalina)



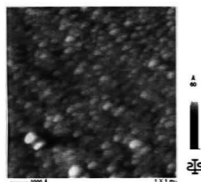
Película TAA' (amorfa)



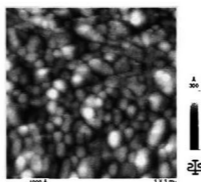
Película TAA (policristalina)



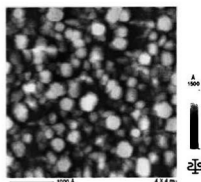
Película 120R (amorfa)



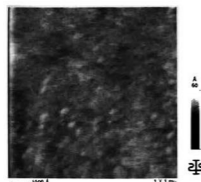
Película 120A' (amorfa)



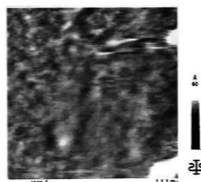
Película 120A (policristalina)



Película 180R (amorfa)



Película 180A' (amorfa)



Película 180A (policristalina)

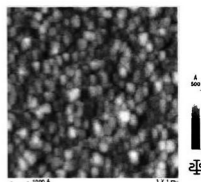
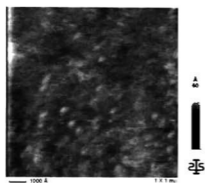
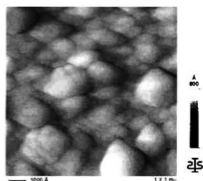


Figura 5.7. Imágenes MFA de las películas sin tratamiento térmico

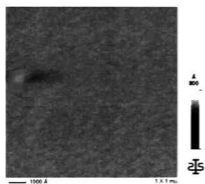
Película sin tratamiento térmico



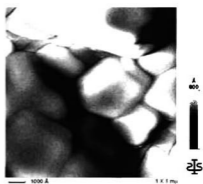
Película tratada a 400°C



Película tratada a 200°C

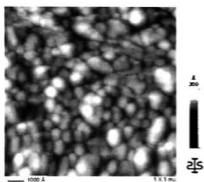


Película tratada a 500°C

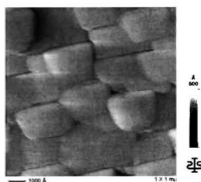
**Figura 5.8.a. Imágenes MFA de la película 180R**



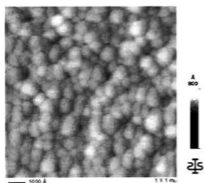
Película sin tratamiento térmico



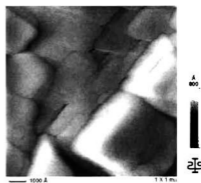
Película tratada a 400°C



Película tratada a 200°C



Película tratada a 500°C

**Figura 5.8.b. Imágenes de la película 120A'**

Con el *software* del equipo de MFA, se pudo determinar la rugosidad cuadrática media (RCM) de las películas (Tabla 5.3). Estos valores corresponden a las áreas mostradas en las imágenes de MFA.

**Tabla 5.3. Valores de la rugosidad cuadrática media para las películas sin tratamiento térmico**

<b>Código de la película</b>	<b>RCM [Å]</b>
TAR	152.33
120R	4.90
180R	4.05
TAA'	164.99
120A'	36.61
180A'	7.11
TAA	143.93
120A	49.81
180A	46.62

Para las películas crecidas con el blanco R, de la tabla 5.3 se observa que la rugosidad disminuye en un 96% aproximadamente al aumentar la temperatura. Esto es acorde con las respectivas imágenes, ya que en la primera (TAR) se aprecia un arreglo de pequeñas esferas, mientras que en las siguientes se va perdiendo hasta verse casi lisa la superficie, lo que concuerda con la amorficidad presente en las muestras 120R y 180R. De igual manera el valor bajo encontrado de rugosidad para la muestra 180A' concuerda con que es amorfa. Sin embargo,

las películas obtenidas con el blanco A, presentan una disminución aproximadamente del 65% en la rugosidad, al aumentar la temperatura de depósito, pero siguen siendo policristalinas.

En la Tabla 5.4 se dan los valores correspondientes a las muestras 180R y 120A' con tratamiento térmico.

**Tabla 5.4. Rugosidad cuadrática media para las películas 180R y 120A' a distintas temperaturas de tratamiento térmico**

Código de la película	Temperatura de tratamiento [°C]	RCM [Å]
180R	STT*	4.05
	200	10.93
	400	43.35
	500	163.01
120A'	STT	36.61
	200	34.96
	400	29.30
	500	124.00

\*STT = Sin tratamiento térmico

En ambas películas la rugosidad aumenta conforme se incrementa la temperatura de tratamiento. También ambas películas en su forma policristalina presentan únicamente la fase estructural cúbica tipo cloruro de sodio, aunque la película 120 A' desde un principio la tiene presente, mientras que la 180R la presenta a partir del tratamiento térmico a 400°C.

## 5.4. Espectroscopia UV-Vis

Las películas que se depositaron en su mayoría eran semitransparentes de un color café oscuro, aunque algunas presentaron un color café claro; cuando se midieron en el espectrofotómetro UV-Vis, los espectros mostraron una serie de oscilaciones a longitudes de onda altas (energías bajas), que están relacionadas con el espesor que tienen las películas. En la Figura 5.9 se presentan los espectros en el intervalo de 300 a 1100 nm de las películas sin tratamiento térmico.

A partir de los datos de transmitancia se determinó el espesor de todas las películas, con y sin tratamiento térmico; de los resultados se observó que prácticamente este valor no se modifica, por lo que solamente se midieron en el perfilómetro los espesores de las películas sin tratamiento térmico.

### 5.4.1. Espesor de las Películas

De la teoría sabemos que cuando se presentan fenómenos de interferencia, es debido a que la longitud de onda de la luz incidente es del mismo orden de magnitud que el espesor de la película, por lo que el análisis de las oscilaciones de los espectros de transmitancia nos permite determinar ese parámetro. Aplicando la ecuación (2.3) que se describió en la sección 2.2.2. (página 26):

$$d = \frac{i}{2n} \frac{\lambda_o \lambda_i}{(\lambda_o - \lambda_i)}$$

donde  $i$  es el número de mínimos ubicados entre la posición de los máximos en  $\lambda_o$  y  $\lambda_i$ ,  $n$  es el índice de refracción y  $d$  es el espesor de la película.

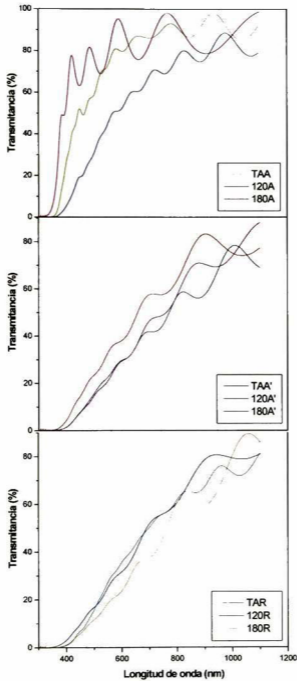


Figura 5.9. Espectros UV-Vis de las películas sin tratamiento térmico

Considerando  $i = 1$ , el valor del índice de refracción como  $n = 2.026$  para las películas cuya fase estructural es hexagonal<sup>7</sup> y de  $n = 2.7$  para las películas con fase estructural cúbica tipo cloruro de sodio,<sup>9</sup> y con  $\lambda_o$  y  $\lambda_i$  en micrómetros, se obtuvo el espesor. Los resultados de estos cálculos se presentan en la Tabla 5.5, donde también se dan los valores medidos del perfilómetro y un porcentaje de error definido como:

$$\%Error = \left| \frac{d_c - d_p}{d_p} \right| \times 100 \quad (5.4)$$

donde  $d_c$  es el espesor calculado de los espectros de transmitancia y  $d_p$  es el espesor medido en el perfilómetro.

**Tabla 5.5. Espesores de las películas sin tratamiento térmico**

Código de la película	Valor de n empleado	$d_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	%Error
TAR	2.026	1.3608	1.2875	5.69
120R	2.026	0.7454	0.6558	13.66
180R	2.026	0.8952	0.6525	37.19
TAA'	2.7	0.7441	0.7268	2.38
120A'	2.7	0.6450	0.8888	27.43
180A'	2.7	0.5076	0.5816	12.72
TAA	2.026	1.0687	1.2180	12.26
120A	2.026	1.2791	1.1398	12.22
180A	2.026	0.6575	0.5210	26.20

\*Espesor calculado de las franjas de interferencia en la transmitancia

\*\*Espesor medido en el perfilómetro

## 5.4.2. Ancho de Banda Prohibida

Con los datos de transmitancia y con la fórmula

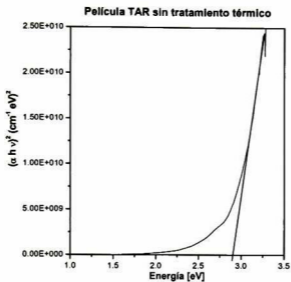
$$\alpha = \frac{2.303 \times \log\left(\frac{1}{T}\right)}{d} \quad (5.5)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $T$  la transmitancia normalizada ( $T/100$ ) y  $d$  el espesor de la película en cm, se determina el valor de  $\alpha$ . Luego, se hace el producto  $(\alpha h\nu)^n$ , donde el exponente  $n$  va a depender de si la transición es directa ( $n = 2$ ) o indirecta ( $n = 1/2$ ); para las películas amorfas se determina el borde de absorción óptico tomando  $n = 1/2$ . Por último, los valores de longitud de onda,  $\lambda$ , de los espectros de transmitancia se expresan en unidades de energía (eV). Entonces con estos cálculos se puede obtener la curva  $(\alpha h\nu)^n$  en  $[\text{eV}\cdot\text{cm}^{-1}]^n$  versus  $h\nu$  (energía en eV); la cual presenta una parte recta que se extrapola al eje de las abscisas, cuya intersección nos da el valor del ancho de banda prohibida, según el modelo descrito por la relación:

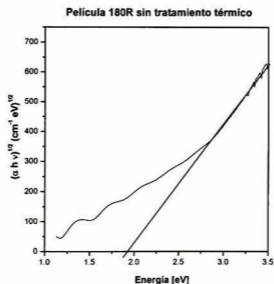
$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (5.6)$$

para  $h\nu \geq E_g$  y  $A$  es una constante.

En las Figuras 5.10a y 5.10b se muestra este procedimiento para una película policristalina y para una amorfa respectivamente.



**Figura 5.10a. Determinación del ancho de banda prohibida para una película policristalina (TAR)**



**Figura 5.10b. Determinación del borde de absorción para una película amorfa (180R)**



Los valores calculados de algunos anchos de banda prohibida (Eg, para películas policristalinas) y bordes de absorción (para películas amorfas) se presentan en la Tabla 5.6.

**Tabla 5.6. Valores de ancho de banda prohibida (Eg) para algunas películas**

<b>Efecto de la temperatura del sustrato</b>				
<b>Código de la película</b>	<b>Temperatura de tratamiento [°C]</b>	<b>Fases presentes</b>	<b>Eg directo [eV]</b>	<b>Borde de absorción [eV]</b>
TAR	STT*	$\alpha$ y $\gamma$	2.9	
120R	STT	Amorfa		1.9
180R	STT	Amorfa		1.9
<b>Efecto de la temperatura de tratamiento térmico</b>				
<b>Código de la película</b>	<b>Temperatura de tratamiento [°C]</b>	<b>Fases presentes</b>	<b>Eg directo [eV]</b>	<b>Borde de absorción [eV]</b>
TAR	STT	$\alpha$ y $\gamma$	2.9	
TAR	500	$\alpha$	2.6	
120R	STT	Amorfa		1.9
120R	200	Amorfa		2.4
120R	500	$\alpha$	3.2	
180R	STT	Amorfa		1.9
180R	200	Amorfa		2.1
180R	500	$\alpha$	3.28	
TAA'	200	Amorfa		2.9
TAA'	400	$\alpha$	3.4	
TAA'	500	$\alpha$	3.13	
TAA	STT	$\gamma$	3.31	
TAA	400	$\gamma$	3.3	
120A	STT	$\alpha$ y $\gamma$	3.21	

\*STT = Sin tratamiento térmico

Para poder observar las tendencias de valores de ancho de banda prohibida y de borde de absorción, se presenta la Tabla 5.7.

**Tabla 5.7. Ancho de banda prohibida para las distintas fases presentes**

Código de la película	Temperatura de tratamiento [°C]	Fases presentes	Eg directo [eV]	Borde de absorción [eV]
TAR	STT*	$\alpha$ y $\gamma$	2.9	
120A	STT	$\alpha$ y $\gamma$	3.21	
TAA	STT	$\gamma$	3.31	
TAA	400	$\gamma$	3.30	
TAA'	400	$\alpha$	3.40	
TAR	500	$\alpha$	2.60	
120R	500	$\alpha$	3.20	
180R	500	$\alpha$	3.28	
TAA'	500	$\alpha$	3.13	
120R	STT	Amorfa		1.9
120R	200	Amorfa		2.4
180R	STT	Amorfa		1.9
180R	300	Amorfa		2.1
TAA'	200	Amorfa		2.9

\*STT = Sin tratamiento térmico

Considerando las películas que presentan fases puras, es posible establecer que el valor del ancho de banda prohibida de las películas con estructura cúbica ( $\alpha$ -MnS) es  $\sim 3.25$  eV; mientras que este valor aumenta ligeramente a  $\sim 3.3$  eV para películas con estructura hexagonal ( $\gamma$ -Mns). Los valores del borde de absorción en el caso de las películas amorfas varían entre 1.9 y 2.9 eV, dependiendo de la

densidad de los niveles de defectos introducidos entre las bandas de conducción y valencia.

En la literatura se encontró un valor de 3 eV para películas con la fase  $\alpha$ ,<sup>5</sup> mientras que para películas con la fase  $\gamma$  se encontraron valores de 3.47 y 3.5 eV.<sup>5 y 7</sup> Si comparamos los valores obtenidos en el presente trabajo con los informados en la literatura, podemos observar que siguen la misma tendencia, presentando la fase  $\gamma$  el valor más alto de  $E_g$ .

Es interesante mencionar que, otros semiconductores, como el ZnS y el CdS, también presentan un valor de  $E_g$  más alto para su fase hexagonal (Tabla 5.8).<sup>43</sup>

**Tabla 5.8. Comparación de valores de  $E_g$  para las fases hexagonal y cúbica de ZnS y CdS**

Semiconductor	Fase cristalina	Valor de $E_g$ [eV]	Diferencia [eV]
ZnS	Hexagonal	3.74	0.08
	Cúbica	3.66	
CdS	Hexagonal	2.53	0.03
	Cúbica	2.50	

## 5.5. Espectroscopia Raman

Los siguientes resultados de Raman son el primer estudio que se ha hecho con esta técnica al MnS. En la Figura 5.11 se presenta el espectro Raman de polvo de MnS, indicándose la posición de los picos más significativos. Este espectro corresponde a la fase  $\alpha$ , que como ya se vió en rayos X tiene una estructura tipo cloruro de sodio. Como puede observarse el espectro está dominado por un modo intenso en  $640\text{ cm}^{-1}$  (M), apareciendo otros de menor intensidad a frecuencias menores.

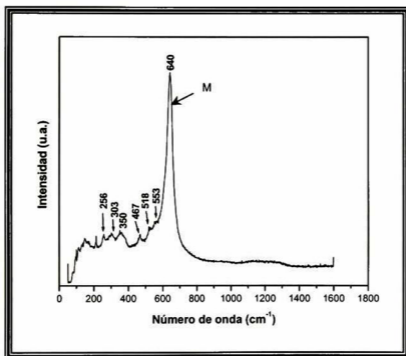


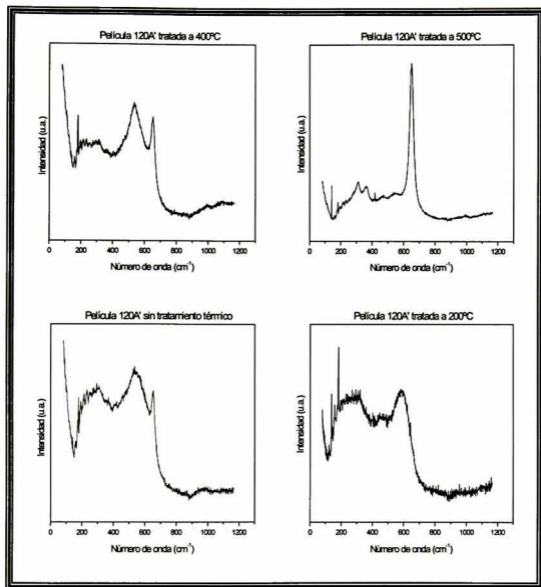
Figura 5.11. Espectro Raman de polvo de MnS

La serie que se muestra en la Figura 5.12 (películas 120A'), es una serie que en rayos X presentó poca policristalinidad a temperatura ambiente y con el tratamiento a  $200^{\circ}\text{C}$  (Figura 5.5.b, página 62). Posteriormente con el incremento

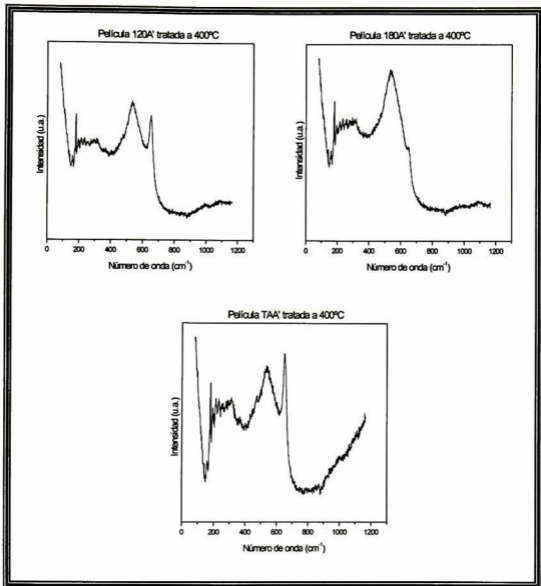
en la temperatura de tratamiento se favoreció el acomodo atómico, obteniéndose una película policristalina con la fase  $\alpha$  presente. A la transición anterior, también se le dió seguimiento con espectroscopia Raman y en los espectros se observa como va disminuyendo la parte amorfa hasta llegar a un espectro muy similar al del polvo de MnS. Se puede notar que el pico ancho entre 500 y 600  $\text{cm}^{-1}$  es característico de la fase amorfa y que conforme se incrementa la temperatura de tratamiento la intensidad del pico M aumenta hasta dominar el espectro en la muestra tratada a 500°C (en fase  $\alpha$ ).

En la serie mostrada en la Figura 5.13 (películas depositadas con el blanco A' y después tratadas a 400°C), se observa el efecto de la pérdida de azufre, conforme se incrementa la temperatura del sustrato; los espectros Raman muestran que la película tiende hacia la amorficidad ya que el pico característico de la estructura cúbica (M) disminuye en intensidad. Esto es consistente con lo que se observa también en rayos X, ya que estas películas presentan en menor grado policristalina (Figura 5.5.b, página 62).

La serie TAA', 120A' y 180A', tratadas a 500°C (Figura 5.14), presentan un comportamiento similar al del caso anterior de las películas tratadas a 400°C; la pérdida de azufre durante el crecimiento de la película, hace que se reduzca de manera importante la intensidad del pico M, característico de la fase  $\alpha$ .



**Figura 5.12. Espectros Raman de la película 120A' con y sin tratamiento térmico (STT)**



**Figura 5.13. Espectros Raman de las películas crecidas con el blanco A' tratadas a 400°C**

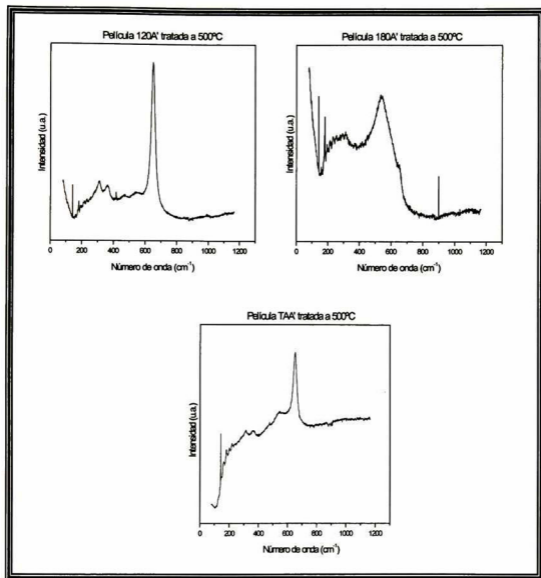


Figura 5.14. Espectros Raman de las películas crecidas con el blanco A' tratadas a 500°C



## 5.6 Composición Química

Se determinó la composición química de todas las películas sin tratamiento térmico y también de las películas con tratamiento térmico, esto con el fin de corroborar si la composición medida en las primeras cambió o no después de los tratamientos; los resultados anteriores se muestran en las Tablas 5.9 y 5.10, respectivamente.

**Tabla 5.9. Composición química en porcentaje atómico de las películas sin tratamiento térmico**

Código de la película	% Atómico de azufre [S]	% Atómico de manganeso [Mn]
TAR	46.6	50
120R	33.9	63.6
180R	33.8	63.9
TAA'	43.4	53.9
120A'	37.3	60.6
180A'	32.6	64.7
TAA	47.2	49.2
120A	47.5	49.6
180A	48.7	48.8

En la Tabla 5.9, se observa que los porcentajes no suman cien por ciento, esto es debido a que en estas películas se encontró cloro en el porcentaje restante al 100%: Se determinó que el cloro está presente en el polvo de MnS con el que se prepararon los blancos, muy probablemente se encuentre como  $MnCl_2$ . En las

mediciones de las películas con tratamiento térmico no se tomó en cuenta el cloro presente y las correspondientes composiciones se presentan en la Tabla 5.10.

**Tabla 5.10. Composición química en porcentaje atómico de las películas con tratamiento térmico**

Código de la película	Tratamiento térmico [°C]	% Atómico de azufre [S]	% Atómico de manganeso [Mn]
TAR	200	45.2	54.8
120R	200	31.6	68.4
180R	200	31.5	68.5
TAA'	200	41.7	58.3
120A'	200	35.9	64.1
180A'	200	29.2	70.8
TAA	200	42.4	57.6
120A	200	45.9	54.1
180A	200	45.4	54.6
TAR	400	44.3	55.7
120R	400	27.5	72.5
180R	400	31.3	68.7
TAA'	400	40.2	59.8
120A'	400	35.6	64.4
180A'	400	29.3	70.7
TAA	400	49.3	50.7
120A	400	45.7	54.3
180A	400	40.1	59.9
TAR	500	42.3	57.7
120R	500	20.2	79.8
180R	500	28.1	71.9
TAA'	500	36.5	63.5
120A'	500	31	69
180A'	500	28.1	71.9
TAA	500	39.4	60.6
120A	500	43.5	56.6
180A	500	43.9	56.1

En la Tabla 5.10 se puede apreciar que la tendencia general es que haya una deficiencia de azufre, pero también ésta es más marcada conforme se incrementa la temperatura de tratamiento; por ejemplo, basta comparar las películas sin tratamiento térmico con sus semejantes a 500°C. Para apreciar la influencia de la temperatura tanto de depósito como de tratamiento térmico, en la composición química de las películas, se presentan en las Figuras 5.15a 5.15b y 5.15c las composiciones versus temperatura de tratamiento, siendo el primer punto el correspondiente a la película depositada a temperatura ambiente.

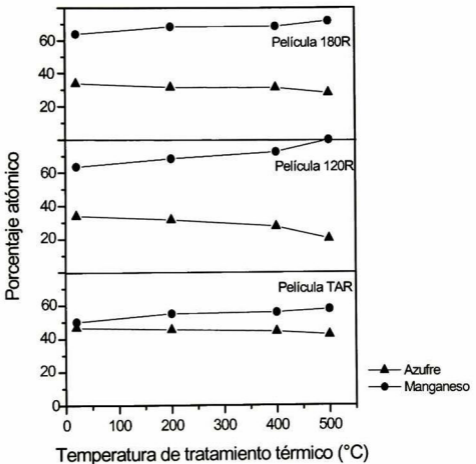


Figura 5.15a. Composición química respecto a la temperatura de tratamiento térmico para las películas crecidas con el blanco R (sin azufre adicional)

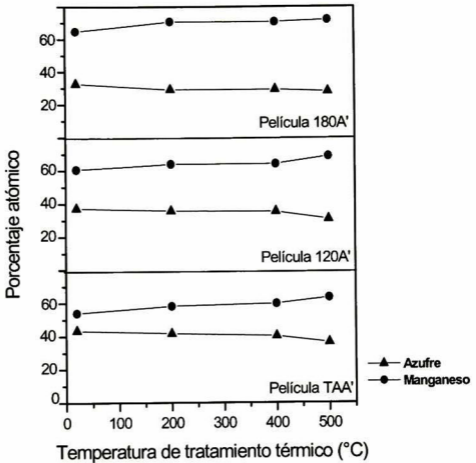
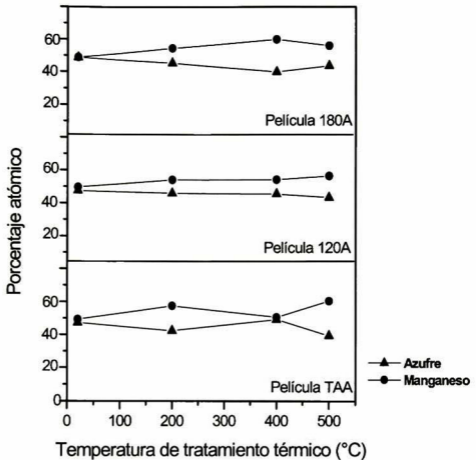


Figura 5.15b. Composición química respecto a la temperatura de tratamiento térmico para las películas crecidas con el blanco A' (5% at S)



**Figura 5.15c. Composición química respecto a la temperatura de tratamiento térmico para las películas crecidas con el blanco A (10% at S)**

De la Figura 5.15a se puede observar que el porcentaje de azufre disminuye, con el incremento de la temperatura del sustrato, como se había discutido en la sección 5.2.1 (página 56), así como con la de tratamiento térmico. La película que mantiene porcentajes cercanos a la estequiometría del MnS es la TAR depositada a temperatura ambiente y sin tratamiento térmico, de todas las TAA depositadas con el blanco R (sin azufre adicional).

El porcentaje atómico de azufre adicionado al blanco A' (5% at) no fue suficiente para compensar la deficiencia de S, ya que como puede verse en la Figura 5.15b, las películas presentan porcentajes de azufre y manganeso que se encuentran aún alejados de la estequiometría 1:1 esperada para el MnS. Este efecto de pérdida de S se incrementa con el aumento de la temperatura de depósito y también de la temperatura de tratamiento térmico.

Por último, las películas crecidas con el blanco A (Figura 5.15c), son las que mantienen porcentajes de S y Mn, más cercanos a la estequiometría del MnS; aunque de manera general se observa también el efecto de pérdida de azufre por aumento de la temperatura de tratamiento.

## 6. Conclusiones

---

1. Por primera vez se obtuvieron películas policristalinas de MnS por la técnica de erosión catódica utilizando temperaturas de sustrato mayores a la temperatura ambiente (y menores a 200°C). Esto se logró adicionando azufre a los blancos de MnS en cantidades apropiadas.
2. Las películas sin tratamiento térmico que resultaron de mejor calidad cristalina fueron las depositadas utilizando blancos con un 10% atómico adicional de azufre.
3. En la caso de las películas depositadas sin azufre adicional en el blanco, el aumento en la temperatura de sustrato produce amorficidad, la cual se asocia a una baja incorporación de azufre en la película.
4. Los tratamientos térmicos ocasionan transiciones de fase cristalina, de la fase hexagonal ( $\gamma$ -MnS) a la fase estable que es la cúbica tipo cloruro de sodio ( $\alpha$ -MnS) y de la amorfa a la fase cúbica. A la temperatura de tratamiento térmico de 500°C todas las películas, con excepción de la depositada a una temperatura de sustrato de 180°C, con el blanco A (10% atómico de azufre adicional), presentan únicamente la fase estable, esto es la tipo  $\alpha$ .
5. La concentración de azufre en las películas depende fuertemente de la temperatura de sustrato, a mayor temperatura se tiene una menor concentración de éste. Este mismo comportamiento se presenta con los tratamientos térmicos, pero en menor grado.
6. Las películas que presentan mejor estequiometría son las depositadas a partir del blanco que contiene un 10 % atómico de azufre adicional. Por ejemplo, las depositadas a temperatura de sustrato de 120°C (sin



tratamiento térmico) tienen una composición de azufre de 47.5% at y 49.6% at de manganeso; y la depositada a 180°C (sin tratamiento térmico) presenta una composición de 48.7% at de azufre y 48.8% at de manganeso.

7. No fue posible hacer crecimientos con blancos con concentraciones de azufre adicional mayores al 10% atómico, debido principalmente a problemas para acoplar el sistema y de adherencia.
8. Las películas de MnS con fase  $\gamma$  presentan una energía de banda prohibida directa de 3.3 eV, y las obtenidas con fase  $\alpha$  tienen un valor promedio en su ancho de banda directa de 3.25 eV. En el caso de las películas amorfas, el borde de absorción está en el intervalo de 1.9 eV a 2.9 eV.
9. Hasta donde se sabe, en este trabajo se presentan por primera vez los espectros Raman del MnS. En el caso de las películas amorfas se presenta una banda ancha característica alrededor de 530  $\text{cm}^{-1}$ . Conforme la película se vuelve policristalina, aparece un pico en 640  $\text{cm}^{-1}$  que domina el espectro, siendo su intensidad proporcional al grado de cristalinidad de la película. La presencia de este pico es independiente de la fase cristalina del MnS.
10. Se encontraron las condiciones de depósito apropiadas para obtener películas delgadas de MnS en su fase  $\gamma$  pura. Esto abre la posibilidad de estudiar las propiedades del MnS con esta fase.

## 7. Bibliografía

---

1. Skromme, B. J., Zhang, Y. y Smith, D. J., *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 18 (1995).
2. Hines, R. I., Allan, N. L., Bell, G. S. y Mackrodt, W.C., *J. Phys.*, **9**, 7105 (1997).
3. Goede, O., Heimbrodt, B., Weinhold, B., Schnürer, E. y Eberle, H. G., *Phys. Status Solidi (b)*, **143**, 511 (1987).
4. Pramanik, P., Akhter, M. A. y Basu, P. K., *Thin Solid Films*, **158**, 271 (1988).
5. Okijama, M. y Tohda, T., *J. Cryst. Growth*, **117**, 810 (1992).
6. Lokhande, C. D., Ennaoui, A., Patil, P. S., Giersig, M., Muller, M., Diesner, K. y Tributsch, H., *Thin Solid Films*, **330**, 70 (1998).
7. Oidor Juárez, I. G., *Tesis de Licenciatura: Crecimiento de Películas Semiconductoras de Sulfuro de Hierro (FeS) y Sulfuro de Manganeso (MnS), para el Estudio de sus Propiedades Estructurales y Ópticas*, Instituto Tecnológico de Querétaro, Santiago de Querétaro, junio de 2000.
8. Goede, O., Heimbrodt, W. y Weinhold, V., *Phys. Status Solidi (b)*, **136**, K49 (1986).
9. Huffman, D. R. y Wild, R. L., *Phys. Rev.*, **156**, 3 (1967).
10. Chapman, B. y Mangano, S., *Introduction to Sputtering, Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, Noyes Publications, Nueva Jersey (1988), p. 292.

- 
11. Pitt, V. H. (Ed.); *The Penguin Dictionary of Physics*, Penguin Books, Londres (1977), p. 141.
  12. Harris, D. C. y Bertolucci, M. D., *Symmetry and Spectroscopy*, Dover Publications, Nueva York (1978), p. 134.
  13. Neamen, D. A., *Semiconductor Physics and Devices*, 2ª ed., Irwin, Chicago (1997), pp 168.
  14. Almen, O. y Bruce, G., *Nucl. Instrum. Methods*, **11**, 257 (1961).
  15. Toombs, P. A. B., *J. Phys. D*, **1**, 662 (1968).
  16. Shintani, Y., Nakanishi, K., Takawaki, T. y Tada, O., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 1875 (1975).
  17. Ball, D. J., *J. Appl. Phys.*, **43**, 3047 (1972).
  18. Chapman, B. N., Downer, D. y Guimares, J. L., *J. Appl. Phys.*, **45**, 2125 (1974).
  19. López López, S., *Tesis de Doctorado: Composición, Estructura y Propiedades Ópticas de Películas Delgadas de  $Cu_xCd_{1-x}Te$* , Centro de Investigación y de Estudios Avanzadas del IPN, Depto. de Física, México, D. F., junio de 2000.
  20. Konelsen, E. V., *Can. J. Phys.*, **123**, 758 (1961).
  21. Vossen, J. L., *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**, 5 (1971).


- 
22. Bacuvier, P. y Lavallee, P., *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 1101 (1976).
  23. Comas, J. y Caroselola, C. A., *J. Electrochem. Soc.*, **155**, 656 (1968).
  24. Gullan, E., *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 55 (1959).
  25. Dove, D. B., Gambino, R. J., Cuomo, J. J. y Kobliska, R. J., *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 965 (1976).
  26. Winters, H. F. y Cobum, J. W., *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 176 (1976).
  27. Pickering, H. W., *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 618 (1963).
  28. Murti, D. K. y Kelly, R., *Thin Solid Films*, **33**, 149 (1968).
  29. Vossen, J. L. y O'Neill, J. J., *RCA Rev.*, **29**, 149 (1968).
  30. Kelly, R., *Radiat. Eff.*, **32**, 91 (1972).
  31. Murti, D. K. y Kelly, R., *Radiat. Eff.*, **35**, 79 (1975).
  32. Koeing, D. K. y Maissel, L. I., *IBM J. Res. Dev.*, **14**, 168 (1970).
  33. Thornton, J. A. y Penfold, A. S., *Cylindrical Magnetron Sputtering, Thin Films From Free Atoms and Particles*, Academic Press, Nueva York (1978), cap. 2.
  34. Vossen, J. L. y Cuomo, J. J., *Glow Discharge Sputter Deposition, Thin Films Processes*, Academic Press, Nueva York (1978), cap. 1.

- 
35. Colthup, N. B., Lawrence, H. D. y Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3<sup>ª</sup> ed., Academic Press Inc., San Diego, California (1990), pp. 1-15.
  36. Willard, H. H. y Merritt, L. L., *Métodos Instrumentales de Análisis*, Grupo Editorial Iberoamérica, México (1991), pp. 106-108, 279-280, 313-327.
  37. Pankove, J. I., *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., Nueva York (1971), pp. 34, 94-95.
  38. Runyam, W. R., *Semiconductor Measurements and Instrumentation*, Mc Graw Hill, Nueva York (1975), p. 166.
  39. Smith, W. F., *Materials Science and Engineering*, 2<sup>ª</sup> ed., Mc Graw Hill, Nueva York (1990), pp. 102-106.
  40. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 7<sup>ª</sup> ed., John Wiley and Sons, Nueva York (1996), p. 29.
  41. Howland, R. y Benatar, L., *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments, 1996.
  42. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, Ch. y Lifshin, E., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2<sup>ª</sup> ed., Plenum Press, Nueva York (1984), pp. 222-224.
  43. Greenaway, D. L. y Harbeke, G., *Optical Properties and Band Structure of Semiconductors*, 1<sup>ª</sup> ed., Pergamon Press, Oxford (1968), p. 90.


EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE LA I. Q. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ TITULADA: *"Estudio del efecto de la temperatura del sustrato, de tratamientos térmicos y de la adición de azufre, en la composición, estructura cristalina y propiedades ópticas de películas delgadas de sulfuro de manganeso (MnS) obtenidas por erosión catódica"*, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS XVII DIAS DEL MES DE MAYO DE 2002.

  
DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ

  
DR. OMAR JIMÉNEZ SANDOVAL

  
DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL

  
DR. MIGUEL MELÉNDEZ LIRA

  
DR. ORLANDO ZELAYA ANGEL



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000003787