

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

UNIDAD QUERETARO

**CRECIMIENTO POR EROSION CATODICA Y ESTUDIO
DE PELICULAS DELGADAS DE n-ZnSe:Al
PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS**

Tesis que presenta

JORGE RUBIN SAENZ

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis: Sergio Joaquín Jiménez Sandoval

CINVESTAV IPN
SERVICIO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN
SERVICIO DOCUMENTAL

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

CLASIF.:	A404.2 • 83 7104
ADQUIS.:	SSI-101
FECHA:	3-VI-2008
PROCED.:	DON.-2008
	\$ _____

I.D. 137890-5001

Agradezco y doy amplio reconocimiento

- **A la colaboración de la Dra. Delia Cristina Altamirano Juárez, profesora de la Universidad de la Sierra Sur de Oaxaca.**
- **A la colaboración plena del Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, investigador adscrito al Cinvestav unidad Querétaro.**
- **Al CONACyT por la beca otorgada para la realización de este trabajo de tesis**
- **A los Investigadores Dr. Omar Jiménez Sandoval y al Dr. Aldo Humberto Castro por aceptar formar parte del jurado evaluador de mi trabajo de tesis en mi examen de grado**

Índice General

Resumen	i
1 Introducción	1
Objetivos	4
2 Antecedentes	5
2.1 Semiconductores	5
2.2 Seleniuro de Zinc	12
3 Técnica de crecimiento	17
3.1 La erosión catódica	17
3.2 Proceso de erosión catódica	18
3.3 Erosión catódica a radiofrecuencia (RF)	24
3.4 Sistemas tipo magnetrón	25
4 Técnicas de caracterización	29
4.1 Difracción de Rayos X	29
4.2 Espectroscopia de dispersión de energía	33
4.3 Espectroscopia Uv-Vis	36
4.4 Espectroscopia Raman	42
4.5 Caracterización Eléctrica	45
5 Desarrollo experimental	51
5.1 Preparación de sustratos	51
5.2 Elaboración de blancos	52
5.3 Crecimiento de películas por erosión catódica	52
5.4 Detalles experimentales del crecimiento de películas de ZnSe puro y ZnSe impurificado con aluminio	56

6	Resultados y discusión de resultados	60
6.1	Obtención de las curvas de velocidad de depósito de los blancos de ZnSe y Al	60
6.2	Películas de ZnSe	62
6.3	Películas de ZnSe:Al	69
6.4	Tratamiento térmico	78
7	Conclusiones	87
	Perspectivas	88
	Firmas del Jurado	89

Abstract

In this thesis is presented a study on the growth of ZnSe and ZnSe:Al thin films by using the radio frequency sputtering technique. The growth of the ZnSe thin films was carried out at different substrate temperatures. In order to establish preliminary criteria for the growth of this material, the optical, chemical, structural and lattice vibrational properties of the as-grown films were studied. The growth of n-type ZnSe:Al thin films was carried out by co-sputtering by using simultaneously two targets: one made of ZnSe and the other of Al. These films were grown at a substrate temperature of 300 °C, and it was possible to obtain different Al concentrations by applying different powers to this target, while keeping constant the power applied to the ZnSe target. The films were analyzed by different techniques in order to obtain information on their structural, chemical and optical properties. The results showed that the films were polycrystalline with excellent optical properties for photovoltaic applications, and that both the band gap and the lattice vibrational properties depend upon the Al concentration, which favors a cubic-to-hexagonal phase transition as the Al concentration is increased. Finally, values of resistivity and free carrier density of annealed films are reported with comments on their usefulness for future solar cell applications.

Resumen

En esta tesis se explora el crecimiento de películas delgadas por la técnica de erosión catódica a radio frecuencia usando como blanco una pastilla hecha de polvo ZnSe comprimido realizando el crecimiento a diferentes temperaturas y se estudian sus propiedades ópticas, químicas, estructurales y vibracionales con el objeto de establecer algunos criterios preliminares de crecimiento para este material. Posteriormente se realiza el crecimiento de películas delgadas de ZnSe:Al por la técnica de co-erosión catódica donde se erosionaron simultáneamente dos blancos: uno de ZnSe y el segundo de Al. Las películas fueron crecidas a una temperatura de 300 °C y fue posible obtener diferentes concentraciones de Al aplicando diferentes potencias RF a dicho blanco y manteniendo constante la potencia aplicada al blanco de ZnSe. Se realiza un estudio de las propiedades estructurales, químicas y ópticas de las películas. Los resultados muestran que las películas son policristalinas con excelentes propiedades ópticas y que tanto el valor de la banda prohibida como las propiedades vibracionales de la red cristalina dependen fuertemente de la concentración de aluminio, promoviendo una transición de su fase cúbica a hexagonal, a medida que se incrementa la concentración de aluminio. Finalmente, se reportan los valores de resistividad eléctrica adecuados para probables aplicaciones en celdas solares.

1 Introducción

No podríamos disfrutar de las comodidades del mundo actual sin la existencia de los materiales conocidos como semiconductores, los cuales hasta la fecha presentan una vertiginosa carrera de desarrollo que pareciera no tener fin. La necesidad tecnológica de fabricar dispositivos semiconductores de menores dimensiones, más rápidos y de bajo consumo de energía ha convocado a un gran número de investigadores en muchas partes del mundo para trabajar experimentando con nuevos materiales semiconductores, procesos novedosos, herramientas eficientes y en general, cualquier esfuerzo que demuestre tener posibilidades de innovación.

Una vertiente importante de los dispositivos semiconductores, son los dispositivos optoelectrónicos, en ellos las velocidades de manejo de flujo de información es verdaderamente enorme. Esta necesidad provoca una orientación hacia dispositivos cuya velocidad de conmutación sea equiparable a la de la luz, con los subsecuentes desafíos que ello implica.

Es tan amplia la aplicación de los materiales semiconductores que son utilizados también para la generación de energía. En efecto, la actual declinación de las reservas de energía no renovables y los cambios climáticos que ello involucra por su irracional utilización, ha motivado la búsqueda incesante de sistemas generadores de energía amigables con el medio ambiente, los cuales deben ser económica y socialmente sustentables.

Una importante motivación para la realización de este trabajo es el coadyuvar a los esfuerzos de la humanidad en pro del desarrollo de los materiales semiconductores, tanto para aplicaciones en dispositivos de aplicación general, como en el área de generadores de energía basados en el aprovechamiento de la energía solar.

Actualmente, las celdas solares que se han fabricado no son económicamente viables debido, principalmente, a que no ha sido posible fabricar celdas con la suficiente eficiencia a precios competitivos. Esto ha desencadenado la búsqueda de nuevas tecnologías y materiales en diferentes grupos de investigación. Como parte de estos esfuerzos, el Dr. Sergio Jiménez Sandoval, adscrito a esta unidad Querétaro del Cinvestav, ha desarrollado una aleación cuaternaria tipo *p* a base de CuCdTeO con un alto coeficiente de absorción óptica y con propiedades eléctricas controlables. Por otro lado, el trabajo desarrollado durante esta tesis tiene como objetivo principal el fabricar y estudiar películas de ZnSe tipo *n* impurificadas con aluminio y evaluar su posible aplicación como capa ventana para una heteroestructura del tipo *n*-ZnSe:Al/*p*-CuCdTeO. Además que representa una oportunidad para conocer de cerca este prometedor material y familiarizarse con las técnicas de crecimiento por erosión catódica y de caracterización.

De las múltiples posibilidades de semiconductores para utilizarse como material ventana se escogió al seleniuro de zinc debido a sus excelentes propiedades ópticas (borde de absorción abrupto y alta transmisión óptica); respuesta espectral en el rango azul-verde (de intensa radiación solar), y amplia banda prohibida de aproximadamente 2.7 eV a temperatura ambiente. Sin embargo, a pesar de sus excelentes propiedades, crecer este material representó un reto debido a que las técnicas utilizadas previamente para este propósito eran muy diferentes a las disponibles en nuestros laboratorios. Entre ellas, podemos mencionar las técnicas de crecimiento de películas de ZnSe que utilizan láseres pulsados y el depósito por vapores químicos. Adicionalmente, en la literatura existen trabajos en los que se logra procesar al ZnSe como un material de apropiada conductividad eléctrica mediante la aplicación de tratamientos térmicos muy agresivos (altas temperaturas del orden de 1000 °C y por periodos prolongados de tiempo del orden de una semana). Uno de los principales problemas es la alta resistividad ($\sim 10^{13} \Omega\text{-cm}$) que presentan los cristales de ZnSe, lo cual es debido, según algunos autores, al fenómeno de auto compensación de carga, y a la alta ionicidad de su enlace, lo que favorece la creación de dislocaciones y fracturas. Esto ocasiona que la red cristalina sea muy sensible a cualquier esfuerzo y que se promueva con relativa facilidad la generación de defectos en la red.

El presente trabajo representó un verdadero reto ya que existieron muchas dificultades técnicas, además de las inherentes al proceso de erosión catódica, que condujeron a la necesidad de realizar algunas modificaciones al sistema. En primer lugar, se utilizó un blanco fabricado a partir de polvo de ZnSe (comprimido), el cual era muy difícil manejar so pena de romperlo o degradar su superficie, además el desagradable olor que emitía al destapar la cámara de crecimiento obligó a adecuar el laboratorio donde está ubicado el equipo, un mantenimiento al sistema de calentamiento del sustrato, un sistema de alineación blanco-sustrato guiado por láser, entre otras mejoras necesarias.

La presente tesis está dividida de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 se dan antecedentes breves de conceptos básicos que se manejan a lo largo del trabajo. En el Capítulo 3, que versa sobre la técnica de crecimiento de las películas, se describe de manera concisa los fundamentos del método de erosión catódica a radiofrecuencia utilizada en este trabajo. El Capítulo 4, técnicas de caracterización, da información general acerca de una variedad de equipos de caracterización tales como el difractómetro de Rayos X, espectrómetros Raman, UV-Vis, mediciones por efecto Hall y de composición química por espectroscopia de dispersión de energía, así como los principios básicos de operación de estos equipos y algunos datos técnicos. Dentro de la parte experimental, el Capítulo 5, da una descripción detallada del sistema de crecimiento y de metodologías prácticas para realizar el crecimiento de las películas delgadas. El Capítulo 6, es una recopilación y presentación de la información obtenida mediante las técnicas de caracterización, y donde se realiza una discusión de los resultados obtenidos. Finalmente, en el Capítulo 7 se dan las conclusiones del trabajo.

Objetivos

- Crecer películas delgadas de ZnSe tipo n por la técnica de erosión catódica usando aluminio como impureza.
- Optimizar parámetros de crecimiento tales como temperatura de sustrato y presión de argón para obtener películas de n-ZnSe de buena calidad cristalina y conductividad eléctrica.
- Estudiar las propiedades estructurales, ópticas, de transporte eléctrico, así como la composición química de las películas de ZnSe para las diferentes concentraciones del impurificante.

2 Antecedentes

2.1 Semiconductores

Los elementos de la tabla periódica situados entre los grupos III y VII, los llamados "metaloideos" al igual que algunos compuestos como ZnSe, ZnO, CdTe, GaAs, InP, entre otros, no poseen características bien definidas en lo que a conductividad eléctrica se refiere, es decir, sometidos a altas temperaturas, mezclados con impurezas o en presencia de luz, la conductividad de estos elementos y compuestos puede aumentar de forma espectacular y llegar a alcanzar niveles cercanos a la de los metales. Estos elementos y compuestos son los llamados semiconductores (entre los cuales se encuentra el silicio por supuesto) que imponen el ritmo de vida actual. Muchos aparatos electrónicos construidos a partir de dispositivos semiconductores son el motor del desarrollo de la civilización y seguramente lo seguirán siendo por muchos años, sin embargo para hablar de manera más cuantitativa es necesario introducir el concepto de bandas de energía.

Teoría de bandas de energía

La formación de orbitales característicos en sólidos a partir de sus orbitales atómicos, es descrito en la Figura 2.1.1 Cuando el número de orbitales atómicos es el mismo que el número de orbitales moleculares, el total de orbitales en el sólido debe ser el mismo que el número de orbitales atómicos involucrados. En una pequeña molécula, los niveles de energía de los orbitales moleculares están bien separados el uno del otro. Como en un sólido existe un gran número de átomos, los orbitales moleculares están por muy cercanamente

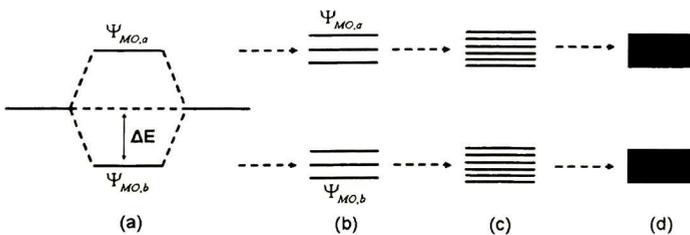


Figura 2.1.1 Esquema de diagramas de energía para orbitales moleculares de (a) dos, (b) seis, (c) muchos orbitales atómicos y (d) para un sólido, donde $\Psi_{MO,a} = \Psi_A + \Psi_B$ y $\Psi_{MO,b} = \Psi_A - \Psi_B$.

espaciados como se muestra en la Figura 2.1.1 d), (En un mol ese espaciamiento entre orbitales atómicos es de alrededor de 10^{-18} eV). Para los electrones, esos estados de energía del sólido pueden considerarse como un grupo continuo de orbitales moleculares. Debido a esta característica de continuidad los orbitales moleculares son usualmente llamados banda-x, donde x representa el orbital atómico. Si el orbital atómico es el orbital 1s, el grupo es llamado como la banda 1s.

Nivel de Fermi

El principio de *Pauli* permite explicar la distribución de electrones por energías en el sólido, a 0°K se sitúan por niveles de la escala de energías, a dos electrones en cada nivel, comenzando del más bajo hasta el de más alto nivel, determinado por el número de electrones libres que hay en el sólido. Figura 2.1.2 a). Si hay N electrones libres, el número de niveles ocupados será $N/2$, este caso el gas de electrones es totalmente “degenerado”. El nivel de energía que separa a los niveles totalmente ocupados de los no ocupados se llama nivel de *Fermi*.

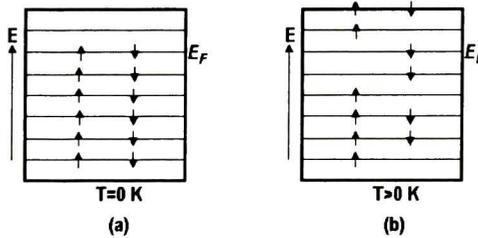


Figura 2.1.2 Distribución de electrones por niveles de energía, para $T=0^\circ\text{K}$ y $T>0^\circ\text{K}$, las flechas indican la dirección de los espines.

La elevación de la temperatura a partir de 0°K influye solamente sobre los electrones que se hallan cerca del nivel de Fermi los cuales se excitan y pasan a estados adyacentes desocupados de mayor energía, Figura 2.1.2 b). La degeneración va eliminándose paulatinamente y los electrones que se encuentran en niveles de energía más bajos (muy inferiores al nivel de Fermi) en virtud del principio de Pauli no pueden participar en el movimiento térmico ya que para eso sería necesario que al elevarse la temperatura pasaran a los niveles de energía siguientes mas elevados, pero estos ya están ocupados. A menudo una

banda totalmente llena con electrones se denomina *banda de valencia* y una parcialmente llena, *banda de conducción*.

Clasificación de los sólidos.

a) Conductores. Si la última banda esta parcialmente ocupada, al aplicar un campo eléctrico, los electrones que llenan el nivel próximo al límite de ocupación migran a niveles de energía más elevados (banda de conducción), produciéndose la conducción eléctrica, ver Figura 2.1.3

b) Aislantes. Si la banda de valencia esta totalmente ocupada por electrones y separada de la banda libre que le sigue por una banda prohibida grande, un campo eléctrico no puede crear corriente eléctrica (a menos que se produzca ruptura del dieléctrico), ya que la energía los electrones en la banda llena no puede ser modificada, Figura 2.1.3 (a).

c) Semiconductores. Si la anchura de de la banda es menor, típicamente entre 1.0 y 3.5 eV, se dice que el cristal es un semiconductor. En los semiconductores a expensas de la energía térmica $K_B T$, un número apreciable de electrones son promovidos a la banda de conducción. A temperaturas muy bajas todo semiconductor se convierte en un material con características dieléctricas, Figura 2.1.3 (d).

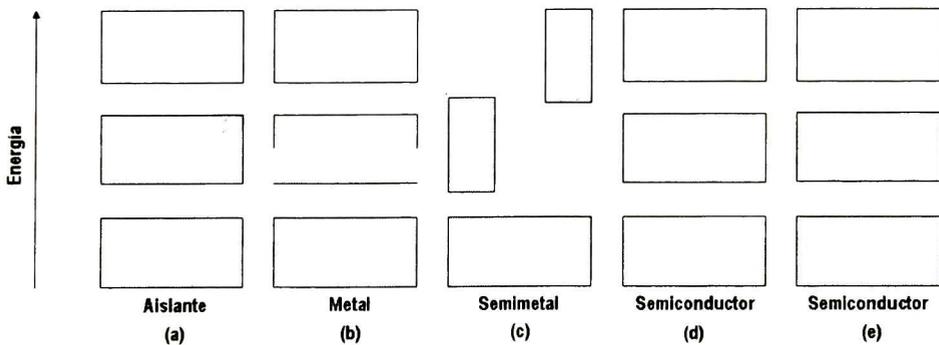


Figura 2.1.3 Esquema de la ocupación electrónica de las bandas permitidas de energía correspondientes a aislantes, metales, semimetales y semiconductores.

d) Semimetales. Si el límite inferior de la primera banda vacía de electrones se encuentra ligeramente por debajo del límite superior de la última banda totalmente llena de electrones (existe un pequeño traslape). Incluso a 0 °K la banda superior algo poblada, y al mismo tiempo que la banda inferior esta algo vacía Figura 2.1.3 (c)

En la Figura 2.1.3 se esquematiza la ocupación electrónica, la dimensión vertical de las cajas indica las regiones de energía permitida, las zonas sombreadas indican las regiones llenas de electrones. En un semimetal una banda esta casi llena y otra casi vacía en el cero absoluto, a diferencia un semiconductor que en el cero absoluto se transforma en un aislante. De los dos semiconductores el de la izquierda esta a una temperatura finita, con algunos portadores excitados térmicamente. El otro semiconductor tiene un déficit de electrones debido a impurezas.

La banda prohibida E_g

La banda prohibida es la diferencia de energía entre el punto mas bajo de la banda de conducción y el mas elevado de la banda de valencia. El punto mas bajo de la banda de conducción se llama borde de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia se llama borde de la banda de valencia, Figura 2.1.4

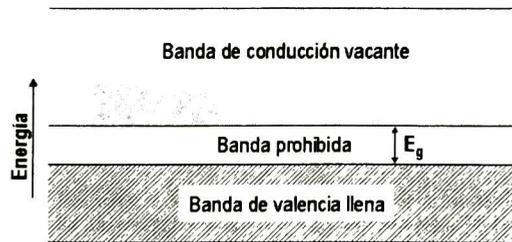


Figura 2.1.4 Esquema de banda de un semiconductor intrínseco

Semiconductores intrínsecos y semiconductores con impurezas

La excitación de un electrón deja un defecto localizado en la estructura del enlace covalente en un cristal, que se puede identificar como un estado de banda de valencia que podría ser ocupado por otro electrón, pero en realidad esta vacío, este defecto constituye el

hueco. Debido a la energía térmica de la red tanto el electrón como el hueco pueden deambular libremente dentro del cristal de forma aleatoria. El mecanismo de movilidad del hueco puede explicarse al considerar que un electrón de un enlace covalente adyacente ocupe el hueco en el enlace vecino, completando así la pareja de enlace en el sitio original del hueco, pero transfiriendo la ubicación del hueco al lugar de donde provino el electrón. Esta migración del hueco también puede producirse por agitación térmica de la red. Los electrones y los huecos se moverán en respuesta a la aplicación de un campo eléctrico y pueden dar origen a una corriente eléctrica que fluye por el cristal, Figura 2.1.5.

A un semiconductor en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente por agitación térmica a través de la banda prohibida de energía, se conoce como *semiconductor intrínseco*. Los huecos y los electrones creados de esta manera se denominan *portadores intrínsecos* de carga.

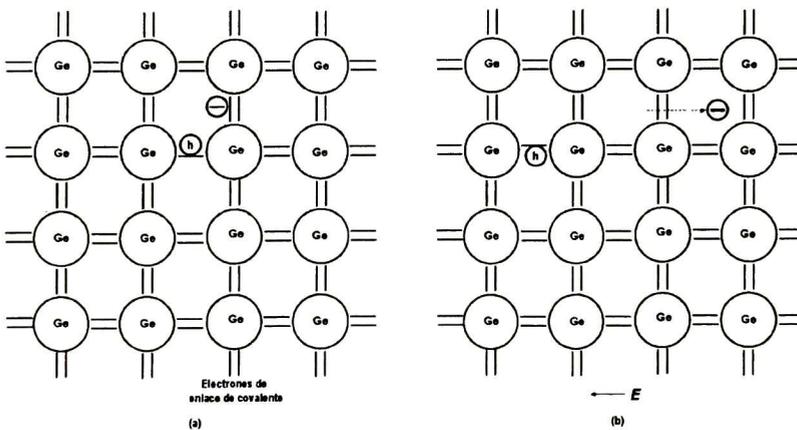


Figura 2.1.5 (a) Un electrón libre y un hueco producidos por la ionización térmica de un electrón que originalmente se encontraba en un enlace covalente. **(b)** Movimiento del electrón libre (hacia la derecha) y del hueco (hacia la izquierda) cuando se aplica un campo eléctrico E .

Al introducir cantidades muy pequeñas de algún elemento del grupo V de la tabla periódica en la red cristalina de Si o Ge (grupo IV) como impurezas sustitucionales, estos átomos ocupan sitios de la red que estarían ocupados inicialmente por átomos de Si o Ge. Los átomos impurificantes con valencia cinco, es decir con cinco electrones de valencia, cuatro de ellos son ocupados para formar enlaces covalentes con átomos circunvecinos de la red de Si o Ge, y el quinto se enlaza a átomos solo de manera electrostática, por ende se

pueden ionizar con facilidad mediante la agitación térmica de la red a temperaturas normales para proporcionar una conducción eléctrica adicional. Entonces el átomo de impureza que queda se convierte en un ión positivo que sin embargo es inmóvil ya que está fuertemente unido a cuatro átomos vecinos por medio de enlaces covalentes, Figura 2.1.6 (a) En cristales que tienen este tipo de impureza, en el que existen mas electrones que huecos se denominan *semiconductores tipo n*.

Si en lugar de átomos del grupo V se introducen a ala red de Si átomos del grupo III (Al, Ga, In) se observara un efecto muy distinto, esos átomos tienen solo tres electrones de valencia que pueden compartir para formar enlaces covalentes con tres átomos cercanos, pero el cuarto enlace carece de un electrón, en efecto existe un hueco adicional que se crea en la estructura de enlace covalente en el átomo de la impureza. Este hueco puede migrar fácilmente alejándose del sitio de la impureza debido a que un electrón adicional de algún enlace covalente cercano puede migrar al sitio de la impureza y llenar el cuarto

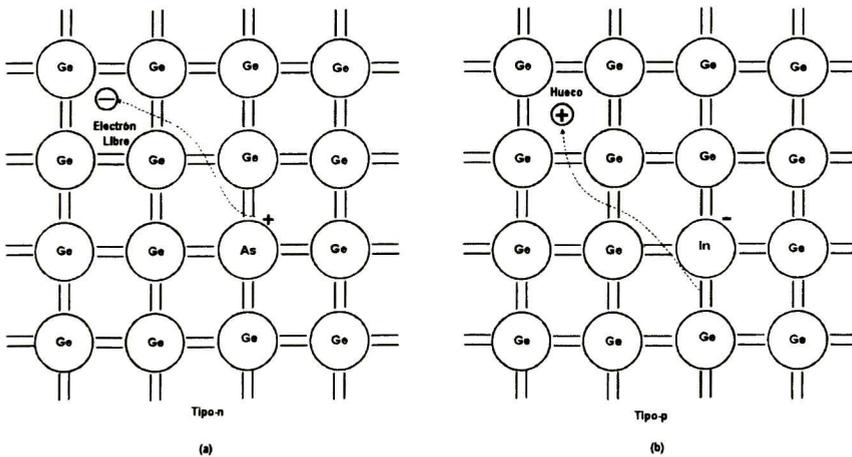


Figura 2.1.6 (a) Electrón libre originado por la ionización de un átomo de impureza de arsénico (V), (b) hueco libre producido por la ionización de un átomo de impureza de indio (III).

enlace del par de electrones, a continuación el hueco se asocia con algún átomo cercano Figura 2.1.6 (b). En cristales que tienen predominantemente este tipo de impureza que tienen más huecos que electrones se les conoce se le conoce como *semiconductores tipo p*.

Absorción interbanda

En un cristal semiconductor el mecanismo de conducción esta asociado principalmente a los portadores libres, cuando la energía de un fotón que incide en el cristal es comparable con el ancho de la banda prohibida, ocurre un proceso diferente, un fotón puede excitar un electrón de un estado ocupado de la banda de valencia a otro desocupado de la banda de conducción. Este proceso es llamado *transición interbanda*. Si los fonones son de menor energía que E_g , estos no son absorbidos y en consecuencia el semiconductor es transparente. El umbral de absorción de radiación electromagnética de frecuencia ω_g determina la anchura de la banda prohibida $E_g = \hbar\omega_g$. El proceso de absorción directa de un fotón por el cristal con la creación de un par electrón-hueco se ilustra en la Figura 2.1.7(a).

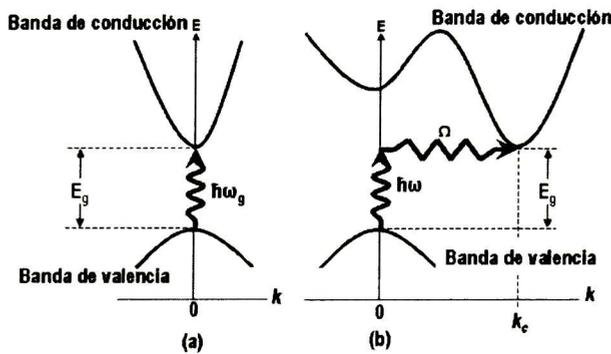


Figura 2.1.7 (a) Transición óptica directa y (b) Transición óptica indirecta.

El caso de transición indirecta de un fotón con energía de mínima de la banda prohibida no satisface los requisitos de conservación de los vectores de onda, Figura 2.1.7 (b), pero si se crea en el proceso un fonón de vector de onda \mathbf{K} y frecuencia Ω , entonces resulta que:

$$k(\text{fotón}) = k_c + K \cong 0$$

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega \quad (2.2)$$

La energía del fonón $\hbar\Omega$ es generalmente mucho menor que E_g , pero un fonón con vector de onda grande puede proveer cantidad de movimiento para el cristal por que las

energías de los fonones son generalmente pequeñas (~ 0.01 a 0.03 eV) comparada con la anchura de la banda prohibida.

2.2 Seleniuro de Zinc (ZnSe)

Los semiconductores II-VI, son compuestos denominados calcogenuros que forman preferentemente enlaces de tipo covalente, sin embargo, la mayoría de sus propiedades físicas y crecimiento cristalino son considerablemente gobernadas por el carácter iónico presente en ellos. Enlaces de carácter más iónico favorecen la formación de vacancias a menor energía, que es uno de los principales defectos de los semiconductores II-VI, además de la falta de estequiometría durante la formación del crecimiento de sus cristales [1].

La alta ionicidad de los enlaces de estos compuestos también favorece la creación de dislocaciones de baja energía y de fracturas, lo que ocasiona que la red cristalina sea muy sensible a cualquier esfuerzo y facilita la generación de defectos en la red. Similarmente, la alta ionicidad favorece la tendencia para formar estructuras hexagonales, y a sufrir bifurcación de planos (en inglés, "twining") extensivamente durante el crecimiento. El ZnSe y el ZnS muestran una transición de fase de estado sólido, de su estructura hexagonal de alta temperatura a una de tipo zincblenda a menor temperatura. La tendencia al polimorfismo es considerado el origen de la bifurcación planar: El paso por la transición térmica durante el proceso de enfriado induce alta densidad de bifurcaciones. Estos factores son claramente los

Material [structure @ RT]	λ	M_p [°C]	E_g @ RT [eV]	ΔH_f @ RT [kJ/mol]	W [Wcm ⁻¹ K ⁻¹]	Hex.-cub. transition temperature	Lattice parameter [nm]
ZnTe (ZB)	0.49	1298	2.26	119	0.18	—	0.61034
ZnSe (ZB)	0.63	1526	2.67	159	0.19	1425	0.56690
ZnS (ZB)	0.77	1718	3.66	201	0.166	1020	0.54094
ZnO (W)	0.8	1880	3.4	350	0.54	—	a = 0.32501 c = 0.52071

RT = Room temperature

Tabla 2.2.1 Datos importantes de los calcogenuros de Zn. Mp: el punto de fusión, Eg: valor de la banda prohibida, ΔHf: entalpías de formación, λ: ionicidad, W: conductividad térmica, temperatura de transición de estructura hexagonal a cúbica y parámetros de red de los calcogenuros de Zinc.

que tienen mayor impacto durante el proceso el crecimiento de cristales. De los compuestos de II-VI, los calcogenuros de Zn presentan enlaces fuertes, altos valores de E_g , las más altas energías de formación y altos puntos de fusión, Tabla 2.2.1.; se proporciona también la temperatura de transición hexagonal a cúbica de ZnSe y ZnS [4].

Propiedades del Seleniuro de Zinc (ZnSe)

El ZnSe es un compuesto que llama la atención debido a su amplia respuesta espectral, ideal para aplicaciones en el rango verde-azul del espectro; su amplio ancho de banda prohibida, 2.7 eV a 300 K, es ideal para aplicaciones optoelectrónicas. En 1991 se presentó el primer diodo láser basado en ZnSe.

Existen diferentes técnicas de preparación de películas delgadas de ZnSe tales como ablación láser (PLAD), erosión catódica, epitaxia por haces moleculares (MBE), depósito por baño químico (CBD), depósito en vapor químico (CVD), epitaxia en fase líquida (LPE), entre otras. Los cristales de ZnSe presentan alta resistividad ($\sim 10^{13} \Omega\text{cm}$), se ha argumentado que la razón de la alta resistividad del ZnSe se debe a su fuerte tendencia a la autocompensación de impurezas donadoras poco profundas por vacancias de Zinc [4]. Sin embargo, cálculos teóricos sugieren que la energía de formación debería ser demasiado alta como para que los defectos nativos sean fuente significativa de compensación en el ZnSe. La explicación de la tendencia a la autocompensación no resulta clara hasta la fecha. A continuación se resumen las principales características del seleniuro de zinc [1,2, 3 y 4].

- Compuesto del grupo II-VI
- Estructura cristalina tipo zinc blenda
- Constante de red de 5.669 Å
- Banda prohibida de 2.7 eV a temperatura ambiente (directa)
- Transmisión óptica $\sim 70\%$ en el intervalo 0.5-22 μm
- Apropiado para aplicaciones en LEDS, láseres, dispositivos ópticos y optoelectrónicos
- Técnicas de elaboración: ablación láser, depósito por vapor químico, epitaxia en fase líquida, baño químico y erosión catódica, entre otras.

Estructura Cristalina

Como los átomos de Zn están localizados en un sitio tetraédrico, el número de coordinación es cuatro. Además, cada átomo de Se está rodeado de cuatro átomos de Zn. La estructura cúbica del ZnSe (Zincblenda), resulta cuando átomos de Zn son puestos en una red (fcc) y átomos de Se en otra red (fcc), Figura 2.2.1.

La celda es cúbica y los átomos de Zn están ubicados en: (000) ; $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$; y las coordenadas para los átomos de Se son $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$. La red es tipo cúbica centrada en las caras y existen cuatro moléculas de ZnSe por celda convencional. En la Figura 2.2.2 se muestra un patrón de difracción de Rayos X característico de polvo de ZnSe con la identificación de los planos cristalinos

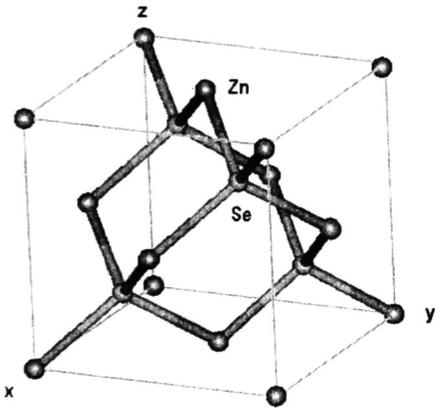


Figura 2.2.1 Estructura del ZnSe (tipo zinc blenda)

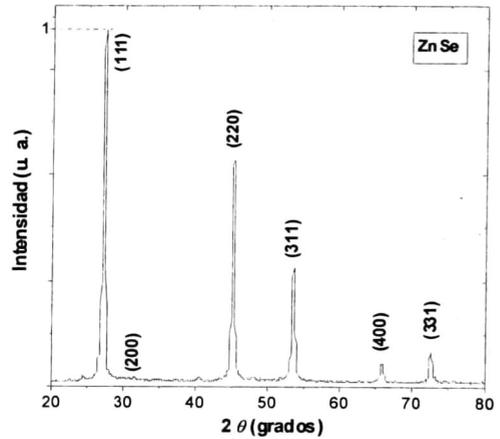


Figura 2.2.2 Difractograma de Rayos X de polvo de ZnSe.

En la Figura 2.2.3 se muestra un diagrama de la estructura de bandas del ZnSe. El punto de energía cero se localiza en el límite de la banda de valencia. La banda prohibida del ZnSe es de tipo directa, con la banda más alta de valencia y la banda mínima de conducción en el punto Γ ($k=0$). La banda prohibida tiene un valor de 2.7 eV.

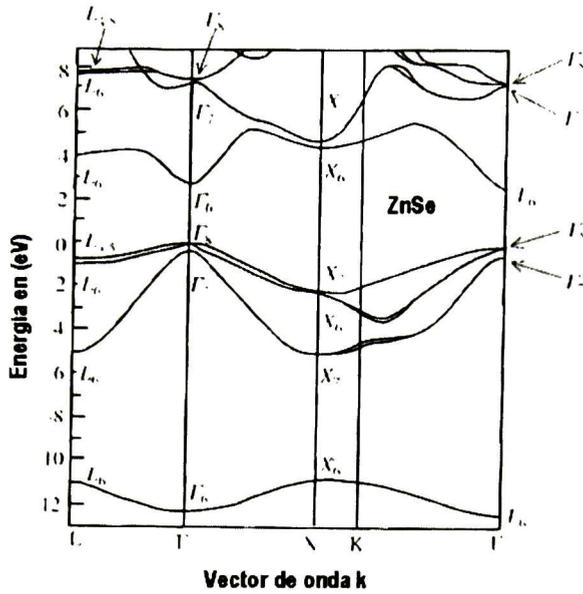
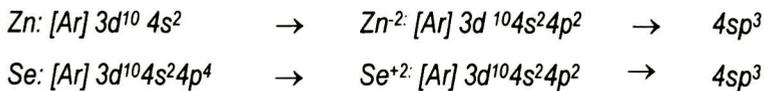


Figura 2.2.3 Estructura electrónica de bandas del ZnSe.

Enlace cristalino

La configuración electrónica de valencia del Zn es $[Ar] 3d^{10}4s^2$ y para el Se $[Ar] 3d^{10}4s^24p^4$ al compartir un electrón de valencia, ambos tienen la configuración sp^3 típica del enlace híbrido.



Considerando sus valores respectivos de electronegatividad en valor porcentual del ZnSe (18.2 % según la fórmula de Pauling) se establece dentro de las características del enlace covalente, sin embargo esta misma diferencia de electronegatividades le confiere una componente iónica, en la cual la distribución electrónica se desplaza hacia el átomo más electronegativo (Se), propia de los semiconductores II-VI.

Bibliografia

- [1] R.J. Stirn and A. Noui: Appl. Phys. Lett. 48 (26) 30 June 1986.
- [2] D.D. Nedeoglo and V.A. Kasiyan: Phys. Stat. sol. (b) 210, 301 (1998).
- [3] J. Gebauer, Krause-Rehberg, M. Prokesch and K. Irmscher: Physical Review B 66, 115206 (2002).
- [4] Chris G. Van Walle: Phys. Stat. sol. (b) 229, 221-228 (2002).
- [5] Byrappa, Crystal Growth Technology, B. William Andrew Publishing, Noyes, 2003

3 Técnica de crecimiento

3.1 La erosión catódica

Introducción

En 1852, Grove [1] observó una coloración oscura en tubos luminiscentes, muy cerca del lado de los electrodos, y supuso que algo del material de los electrodos de alguna manera se había transferido a las paredes del tubo, en ese momento descubrió la erosión catódica.

La erosión catódica (en inglés: "sputtering") es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material (blanco) mediante el bombardeo de éste por iones energéticos de otra especie diferente. La pulverización catódica es producida principalmente por el intercambio de momento entre los iones incidentes y los átomos del material.

Este fenómeno se usa de forma extensiva en la industria de los semiconductores para depositar películas finas de diversos materiales sobre obleas de algún semiconductor. Se puede usar también para aplicar capas finas sobre cristales para aplicaciones ópticas, etc. Una ventaja importante de la pulverización catódica como técnica de depósito es la pureza de las películas depositadas, cuya concentración es la misma que el material del blanco. Esto contrasta con las técnicas evaporativas, en las que el componente que se evapora a menudo de forma preferencial, tiene una composición distinta al material fuente.

El plasma

Un plasma es un gas que contiene especies cargadas y neutras, incluyendo algunas o todas de las siguientes: electrones, iones, átomos y moléculas, que forman un conjunto eléctricamente neutro.

Para formar y sostener un plasma se requiere de alguna fuente de energía para producir la ionización requerida. En estado estable la velocidad de ionización debe balancear la pérdida de iones y electrones del volumen del plasma por efectos de recombinación, difusión o convección con los alrededores. Con frecuencia se habla del plasma como un estado de agregación de la materia con características propias, a diferencia de un gas común, los plasmas conducen electricidad y son fuertemente influidos por los campos magnéticos.

3.2 Proceso de erosión catódica

En la figura 3.1 se muestra un esquema de un sistema de erosión catódica usado para un proceso de fabricación de películas delgadas, en el cual el blanco es el material que se desea depositar (cátodo) y el sustrato (donde se va a depositar el material) colocado de manera opuesta y paralela. Al sistema se le hace un vacío típicamente del orden de 10^{-3} Torr, y se inyecta un flujo controlado de gas, este gas puede ser noble para crecer películas con composición idéntica al material que se desea depositar, o algún otro tipo de gas si se desean crecer películas con diferente composición de blanco. Por ejemplo, si se desean crecer nitruros se inyecta gas de nitrógeno, o carbono para crecer carburos etc.

Para promover el proceso de pulverización catódica, se aplica un voltaje de polarización (del orden de varios kilovolts) entre el ánodo y el cátodo. Bajo esas condiciones es posible que se observe una descarga luminiscente entre los dos electrodos, el gas presente en la cámara se ioniza, los iones son proyectados al blanco removiendo principalmente átomos neutros por transferencia de momento, los cuales se condensan en el sustrato en forma de película.

La acción del campo eléctrico acelera electrones que colisionan con los átomos neutros del gas introducido, ionizándolo o llevándolo a un estado de excitación que provoca la vistosa descarga luminosa. Durante este proceso se llevan a cabo algunos fenómenos físicos tales como excitación, ionización, recombinación atómica, entre otros, Figura 3.2.2.

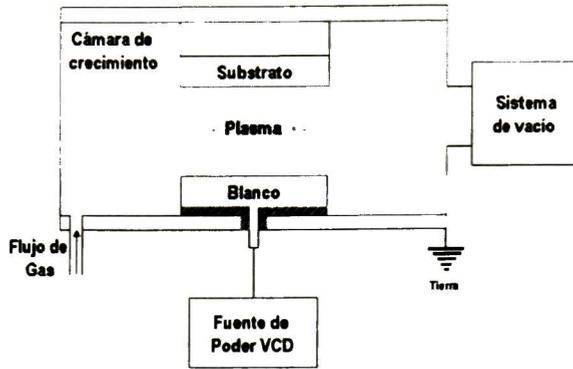


Figura 3.2.1 Sistema de erosión catódica básico.

Cuando un electrón incidente choca con un átomo, pueden ocurrir dos cosas. El átomo puede ionizarse, perder un electrón y quedar con carga positiva; o puede expulsar algún electrón de un orbital interno, es decir el átomo queda en un estado excitado, finalmente el átomo excitado regresa a su estado base liberando energía en forma de fotón, es decir sufre un proceso de relajación. La energía liberada corresponde a la diferencia energética entre dos orbitales atómicos, esto se manifiesta como emisión luz. Por ejemplo para el argón la emisión de la descarga luminiscente es de color violeta.

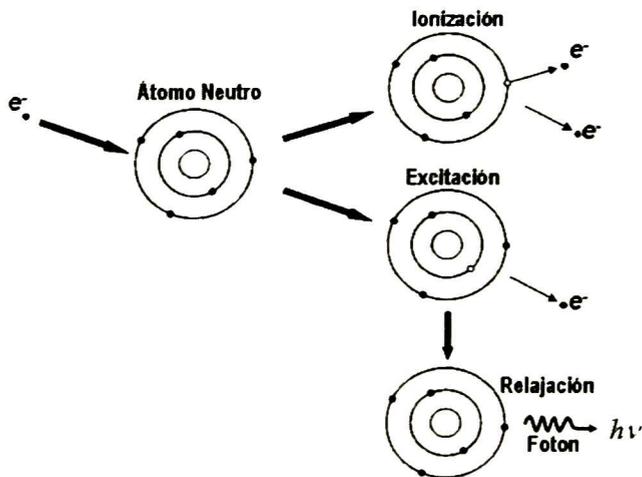


Figura 3.2.2 Fenómenos que ocurren durante la descarga luminiscente.

Interacciones Ion-Superficie

Cuando los iones golpean la superficie del blanco (material a depositar), transfieren su energía a los átomos en las capa superficiales del blanco. Dependiendo de su energía pueden ser implantados en el material, provocando daños estructurales que van más allá de superficie, otros son reflejados. Como consecuencia de un bombardeo continuo, algunos iones provocan un desacomodo de la red, y eventualmente la expulsión de los átomos del blanco. Todos estos procesos provocan el calentamiento del blanco pudiendo llevar a la fusión del mismo si no se provee de un mecanismo de enfriamiento eficiente.

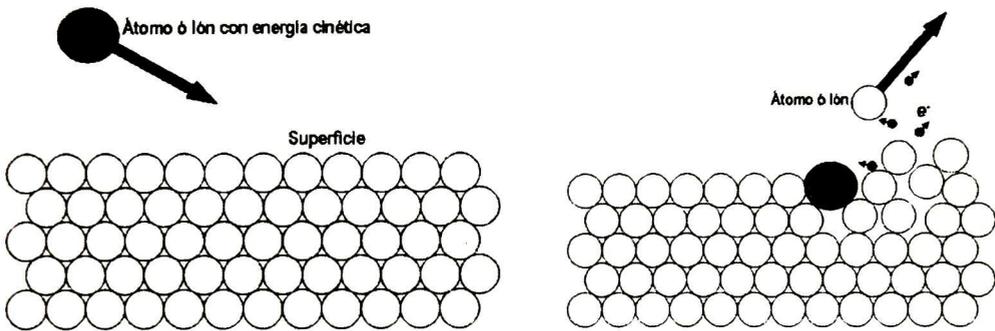


Figura 3.2.3 La pulverización catódica es causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones.

Adicionalmente a esto, otros fenómenos se llevan a cabo durante el bombardeo iónico, la liberación de electrones llamados "secundarios", Figura 3.2.3, los cuales son esenciales como fuente extra de partículas para el sostenimiento del plasma. El número de átomos expulsados de la superficie por ión incidente es definido como el *rendimiento de erosión* (en inglés: "sputtering yield") y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco, y la energía de enlace del sólido. Existe un valor de umbral para la erosión catódica, el cual es aproximadamente igual al calor de sublimación del material a erosionar.

Emisión de otras partículas

Durante el bombardeo iónico, además de la expulsión de átomos de material también es posible la emisión de partículas adicionales (Figura 3.2.4), tales como:

- Electrones secundarios, los iones pueden remover electrones de la superficie del blanco
- Iones secundarios, iones negativos que resultan de compuestos de especies aniónicas y constituyentes de aleaciones de alta afinidad electrónica y son acelerados hacia el sustrato por el campo eléctrico al igual que los electrones secundarios
- Partículas incidentes reflejadas, un buen número de partículas bombardeantes son reflejadas por el blanco, en forma de átomos y no como iones.
- Desadsorción de gases, ocurre cuando el material del blanco es muy denso, los gases inicialmente adsorbidos en la superficie del blanco son expulsados por efecto del bombardeo iónico.

Emisión de radiación:

- Radiación electromagnética que puede ser emitida tanto en metales como en semiconductores; las partículas incidentes pueden excitar átomos del blanco para luego liberar energía en forma de fotón.
- Rayos X, son emitidos con la energía característica del blanco, deben tomarse en cuenta cuando el material es sensible a este tipo de radiación.

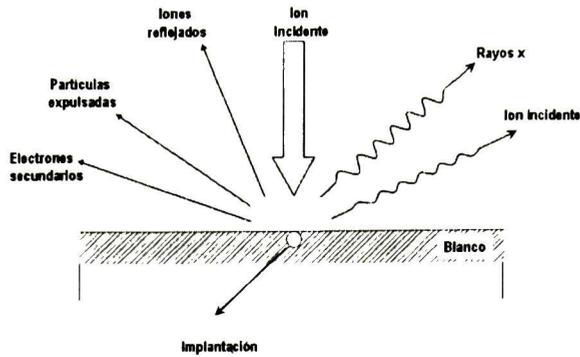


Figura 3.2.4 Procesos que ocurren en la superficie del blanco.

Condensación en el sustrato

La *composición química* de los materiales depositados es gobernada por la temperatura del sustrato y/o la atmósfera de depósito. A bajas temperaturas la composición de la película depositada coincide con la del blanco, pero a altas temperaturas esto puede no ocurrir, debido a la reevaporación de materiales con alta presión de vapor. Las moléculas del gas de la atmósfera de la cámara deben tomarse en cuenta durante el crecimiento. Las moléculas reactivas de un gas (erosión catódica reactiva) reaccionan con las especies depositadas y esto provoca el crecimiento de películas de composición diferente a la del blanco. Por ejemplo, para crecer óxidos, se introduce oxígeno a la cámara, la concentración del oxígeno en la película depende de la presión parcial de este gas.

Las *propiedades cristalinas* de las películas depositadas son controladas por el material y la temperatura del sustrato, si se desea crecer películas amorfas se puede utilizar vidrio o cerámicos como sustrato a temperaturas por debajo de la temperatura de cristalización. Para materiales policristalinos se puede utilizar vidrio o cerámicos como sustrato a temperaturas arriba de la temperatura de cristalización. Para crecer monocristales y debido al proceso de crecimiento epitaxial en general son crecidos sobre sustratos monocristalinos. A baja velocidad de depósito y a baja temperatura epitaxial, esto es conocido como epitaxia en fase vapor. En contraste, las películas policristalinas depositadas sobre un cristal es necesario darles un tratamiento térmico posterior para convertirlas a películas con

características monocristalinas. En la Tabla 3.2.1 se resumen las condiciones de depósito y sus propiedades cristalinas de las películas.

1	Fase amorfa	$T_S < T_C$	
2	Policristalino	$T_S > T_C$	
		$T_S < T_C$	Post-fusión
3	Monocristales	$T_S > T_{EPI}$	
	(Substrato monocristalino)	$T_S < T_C$	Post-fusión
		(Epitaxia en fase sólida)	

Tabla 3.2.1. Condiciones de depósito y propiedades cristalinas, T_C es la temperatura de cristalización y T_S es la temperatura del sustrato.

Los átomos erosionados que se condensan en el sustrato migran sobre la superficie hasta que se ligan con otro átomo o encuentran un defecto en el sustrato, la película crece partir de esos núcleos (núcleos de crecimiento) formando islas que emergen como un depósito continuo (Figura 3.2.5). Podemos decir que seis son los fenómenos más importantes durante el crecimiento.

- 1) Adsorción física.
- 2) Difusión superficial.
- 3) Reacción química entre las especies presentes.
- 4) Nucleación.
- 5) Crecimiento.
- 6) Difusión

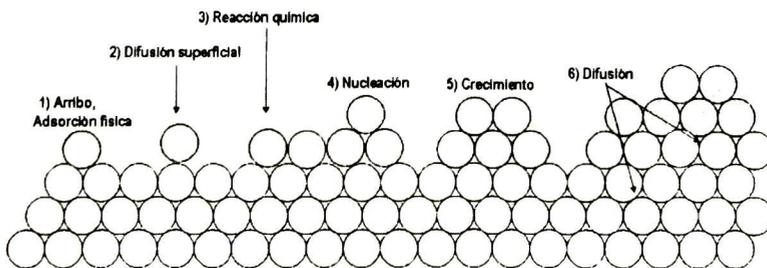


Figura 3.2.5. Los átomos pulverizados tienden a condensarse de vuelta a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara de erosión.

En la figura 3.2.6 se muestra el diagrama de zonas de Thornton, el cual sintetiza la dinámica del crecimiento de películas metálicas en función de la temperatura del sustrato normalizada a la temperatura de sublimación T_M y la presión de erosión P .

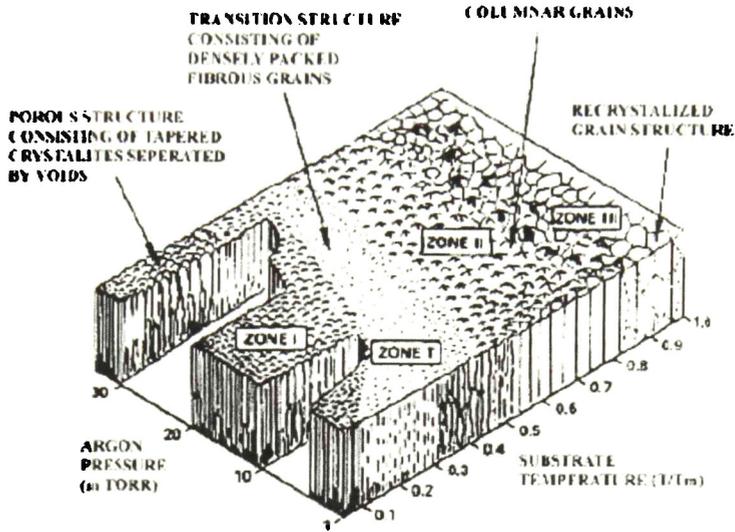


Figura 3.2.6 Diagrama de zonas elaborado por Thornton (1974) donde se muestra el efecto de los parámetros de crecimiento en la dinámica de crecimiento de una película delgada.

3.3 Erosión catódica a radiofrecuencia (RF)

La sustitución de un blanco aislante en vez de otro metálico de un sistema de erosión catódica de diodo de corriente directa (DC), provoca que la descarga luminiscente no pueda sostenerse debido a la aparición de una carga producida por la incidencia de los iones positivos en la superficie del blanco. Para solventar este problema se reemplaza la fuente de poder de DC por otra de radio frecuencia, sistema de erosión catódica por radio frecuencia (en inglés "RF sputtering").

El sistema de erosión rf fue observado por Robertson y Clapp en 1933. El sistema RF tipo diodo requiere de una red de acoplamiento de impedancia entre la fuente de poder y la cámara de descarga, Figura 3.3.1.

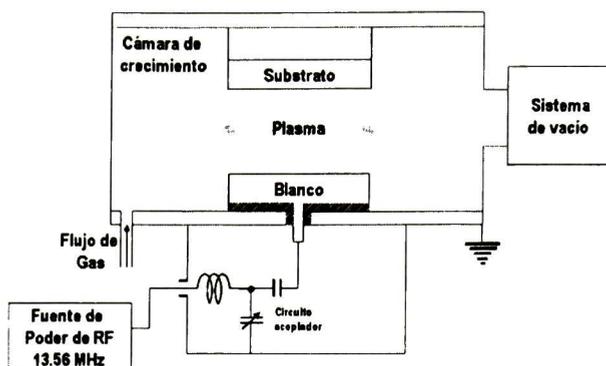


Figura 3.3.1 Sistema diodo RF-sputtering.

Al trabajar con fuentes de poder de radio frecuencia se presentan dos efectos importantes. Los electrones oscilan en el espacio luminoso reduciendo la dependencia de los electrones secundarios al bajar los voltajes de operación y las presiones de trabajo del gas, eficientando de esta forma el proceso. Los electrodos no necesitan ser grandes para tener una buena conducción pues el voltaje de RF utiliza un sistema de acoplamiento a la carga, digamos que es posible erosionar prácticamente cualquier material.

La impedancia de la fuente de poder de radio frecuencia de un sistema diodo RF siempre es de 50 ohms, la impedancia de la cámara de descarga es de 1 a 10 K Ω . En los sistemas prácticos la frecuencia de operación de la fuente RF es de 13.56 Mhz, la cual fue asignada por la FCC (Federal Communication Commission) para la operación de estos sistemas

3.4 Sistemas tipo Magnetron

En 1935 Penning fue el primero en observar bajas presiones de trabajo al emplear campos magnéticos superpuestos en el área de descarga de un sistema diodo DC. La Figura 3.4.1 muestra un cátodo (cañón) compuesto de un electroimán permanente, los polos del

electroimán están orientados de tal manera que el centro del eje del arreglo sea el primer polo y el anillo del borde anular sea el otro.

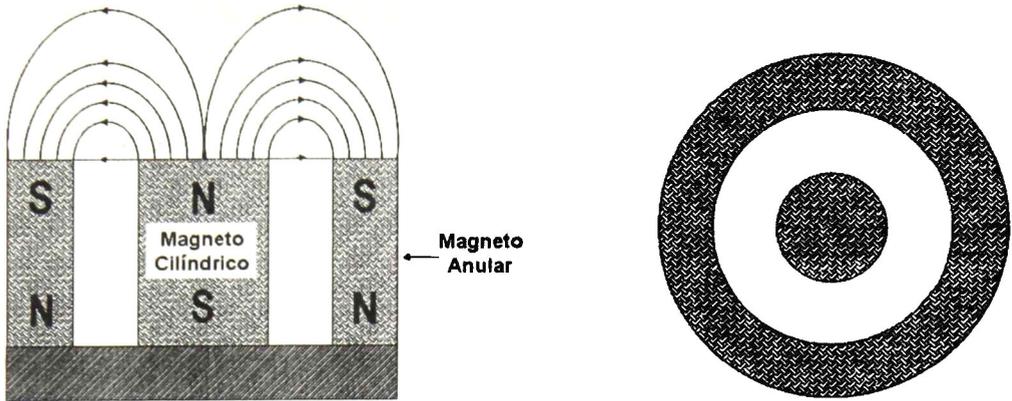
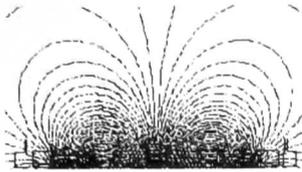


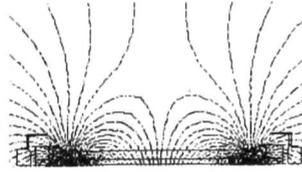
Figura 3.4.1 Construcción de un blanco con magnetrón.

Las líneas de campo magnético atraviesan del polo central al polo anular esbozando una trayectoria parabólica. Estas líneas cortan la superficie del cátodo cerca de los polos y son aproximadamente paralelas a la superficie del cátodo, al orientar el campo magnético de manera radial, existe un camino anular al rededor de la superficie en la que el impulso $\vec{E} \times \vec{B}$ es paralelo a la superficie del cátodo y forma un camino cerrado. Los electrones secundarios emitidos desde el cátodo como resultado del bombardeo de iones son confinados a esa región aproximadamente anular, resultando en un incremento de la ionización y un plasma más denso.

La Figura 3.4.2 muestra magnetrones balanceado y desbalanceado. El término balanceado describe a magnetrones convencionales. El término desbalanceado se usa para describir magnetrones capaces de producir iones bombardeantes de la película delgada durante el depósito.



Magnetron con campo magnético balanceado



Magnetron con campo Magnético desbalanceado

Figura 3.4.2. Magnetron balanceado y desbalanceado.

Debido al aumento de densidad de los iones bombardeantes en los blancos con magnetron se produce un desgaste desigual en su superficie, ver Figura 3.4.3.

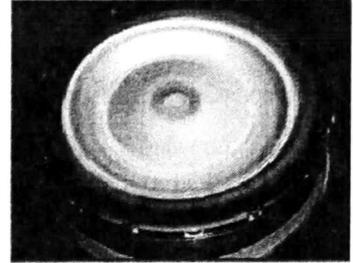


Figura 3.4.3 Desgaste desigual en un cañon con magnetron.

Bibliografía

- [1] Handbook of sputter deposition technology, Kiyotaka Wasa and Shigeru Hayakawa, NOYES Publications, 1992, USA.
- [2] The materials Science of thin films, Milton Ohring, Academia Press, 1992, USA.
- [3] Efecto de la incorporación de oxígeno en las propiedades estructurales de y ópticas de la aleación $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, José Santos Cruz, Cinvestav, 2002, Querétaro, México.
- [4] S. Jiménez Sandoval, Tesis Doctoral, Depto. de Física del Cinvestav, 1998, México.
- [5] Handbook of Plasma Processing Technology - Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions Edited by: Rosnagel, S.M.; Cuomo, J.J.; Westwood, W.D. © 1990 William Andrew Publishing, Noyes, Title Details, Ordering Info.

4. Técnicas de caracterización

La medición de las propiedades de las películas delgadas es indispensable para estudiar y establecer el tipo de aplicación en dispositivos. En la actualidad existen muchos métodos de evaluación para determinar sus principales propiedades, químicas, cristalográficas, eléctricas, ópticas y mecánicas. El proceso de crecimiento determina las propiedades de una película delgada, y viceversa, al estudiar las propiedades de una película delgada podemos modificar el proceso de crecimiento hasta optimizarlo, en pro de una mejor calidad de película, reducción costos y tiempo de producción.

4.1 Difracción de Rayos X

En 1885 Roentgen observó que una radiación altamente penetrante de naturaleza desconocida se produce cuando electrones rápidos inciden sobre la materia. Estos rayos X tenían la propiedad de propagarse en línea recta, aún a través de un campo eléctrico o magnético, de atravesar fácilmente placas, de hacer relucir sustancias fosforescentes y de revelar placas fotográficas.

Fundamentos

Una carga eléctrica al ser acelerada produce radiación electromagnética, un electrón que se mueve rápidamente y es llevado bruscamente a la posición de reposo sufre también una aceleración. A la radiación que se produce bajo esta circunstancia se le da el nombre en alemán de "*bremstrahlung*", radiación de frenado.

En 1912 se ideó un método para medir la longitud de onda de los Rayos X por medio de difracción en una redícula. Max Von Laue advirtió que las hipotéticas longitudes de onda de los Rayos X eran del orden de Å aproximadamente. Propuso que se usaran cristales para difractar los Rayos X, de modo que la redícula cristalina regular del cristal hiciera las veces de

la red de difracción tridimensional. Se realizaron experimentos y se encontraron radiaciones con longitudes de onda de entre 0.13 \AA a 0.48 \AA , que son del orden de 10^{-4} la longitud de onda en la luz visible, y por tanto 10^4 más energética. Con fines de clasificación las radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda comprendidas el intervalo de 10^{-11} a 10^{-8} m se consideran actualmente como Rayos X.

La Figura 4.1.1 muestra un diagrama de un tubo de Rayos X, un cátodo adyacente es calentado por efecto Joule, por el que pasa una corriente eléctrica, produce una gran cantidad de electrones por emisión termoiónica. La alta diferencia de potencial, existente entre el cátodo y un blanco metálico (ánodo) acelera los electrones hacia este último. La superficie del ánodo forma un ángulo con el haz de electrones, y los Rayos X salen del ánodo a través de la parte lateral del tubo, el vacío que se le hace al tubo tiene por objeto permitir que los electrones lleguen al ánodo sin impedimento.

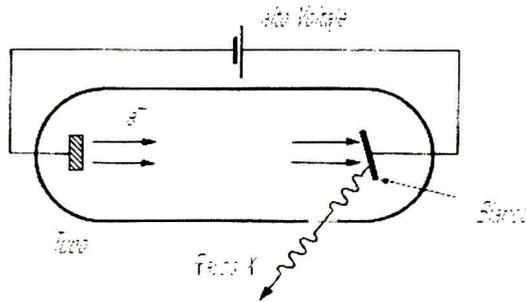


Figura 4.1.1 Diagrama del arreglo experimental utilizado para la producción de Rayos X a partir de un blanco metálico

En la Figura 4.1.2 se muestra el espectro de radiación de Rayos X que resultan cuando se bombardean ánodos de cobre y molibdeno con electrones. Sobre el llamado espectro continuo aparecen las llamadas líneas características K-alfa ($K\alpha$) y K-beta ($K\beta$). El principio de los espectros continuos aparece a una longitud de onda que es aproximadamente $12.4 \text{ \AA}/V$, en donde V representa la diferencia de potencial (kV) entre filamento y ánodo. Para

una misma tensión entre ánodo y filamento, sólo se excitan las radiaciones características del Molibdeno (a la izquierda de la Figura 4.1.2).

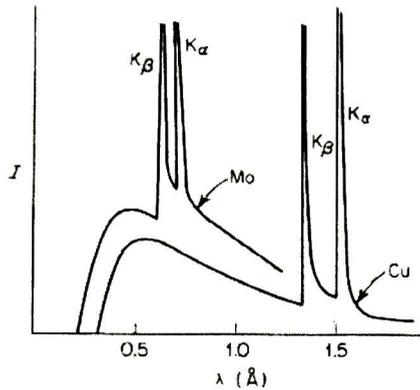


Figura 4.1.2 Espectro de radiación de rayos X que resultan cuando se bombardean ánodos de cobre y molibdeno con electrones.

Difracción de Rayos X

Un haz monocromático de rayos X que incida sobre un cristal se dispersara en todas direcciones dentro de él, pero, debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente, mientras que en otras lo harán destructivamente, Figura 4.1.3 Se puede considerar que los átomos de un cristal pertenecen a grupos que definen familias de planos paralelos.

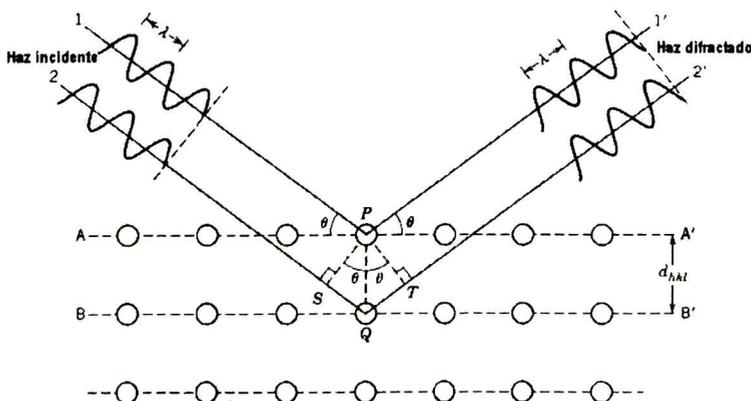


Figura 4.1.3 Los Rayos X son difractados por una la red cristalina

La diferencia de camino óptico entre los rayos 1 y 2 es $2x = 2SQ = 2QT$. Donde, de la figura

$$2x = 2d\text{sen}(\theta) \quad (4.1.1)$$

$$\text{Sen}(\theta) = (x/d), \quad x = d\text{Sen}(\theta) \quad (4.1.2)$$

$$n\lambda = 2d\text{Sen}(\theta) \quad (4.1.3)$$

Cuando esta diferencia de camino óptico es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda ($n\lambda$) de los Rayos X, estos interferirán constructivamente y originará un aumento en la intensidad de la radiación medida en el detector (pico de difracción). A este resultado se le conoce como *Ley de Bragg*. Esta ley representa la condición que se debe de cumplir para observar un pico de difracción producido por la interferencia constructiva de dos haces de Rayos X que son dispersados por un sólido cristalino.

Difractómetros de Rayos X

Existen muchas variantes de difractómetros y accesorios para estudios especializados, por ejemplo cámaras de alta y baja temperatura, geometría de reflexión o de transmisión etc. Las técnicas de medición en difractómetros en los que el sistema de detección es generalmente un detector de radiación y un sistema mecánico denominado goniómetro, están basadas en la ley de Bragg. La Figura 4.1.4 muestra un esquema de un difractómetro con goniómetro.

La geometría un tubo de Rayos X para difracción se basa en la obtención de haces puntuales para las cámaras de detección. Para las determinaciones de difracción es necesario que el haz de Rayos X incidente sea monocromático, para esto los tubos de Rayos X usados en difracción tienen un ánodo de algún elemento que produzca poca radiación característica para facilitar su monocromatización y por otra parte que sus longitudes de onda sean adecuadas, pues el valor de $\text{Sen}(\theta)$ no puede ser mayor que la unidad por lo que el valor de

λ ha de ser siempre menor de $2d$. Los medios de monocromatización de la radiación son filtros de Ross también llamados filtros β que dejan pasar solo la radiación α .

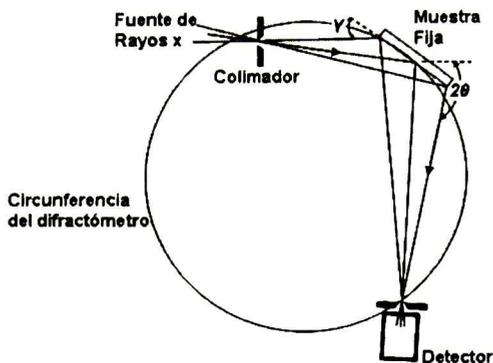


Figura 4.1.4 Esquema de un difractómetro de Rayos x.

Tamaño de grano

El tamaño de grano de las películas delgadas puede ser determinado usando Rayos X por medio de la fórmula de Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{(W - w)\cos\theta} \tag{4.1.4}$$

Donde K es la constante de forma del cristal con valor práctico igual 1, λ es la longitud de onda de los Rayos X (para el cobre $\lambda=1.540562 \text{ \AA}$), W es el ancho medio de pico de difracción de mayor intensidad, w es el ancho medio instrumental estimado para D mayor a 10000 \AA . El valor de w usual de rejilla se toma como $w = 0.12$.

4.2 Espectroscopia de dispersión de energía

La técnica conocida por sus siglas en inglés como EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) es una técnica extremada útil para la identificación de especies en el análisis

químico de materiales. Cuando una muestra es bombardeada por electrones, estos interactúan con la muestra produciendo la emisión de una serie de señales posibles de detectar, entre ellas Rayos X que son característicos de los elementos químicos presentes. La técnica EDS se basa en la detección y análisis de las energías presentes en esa radiación emitida por la muestra.

Fundamentos

Durante la dispersión inelástica de electrones en una muestra, pueden ocurrir dos fenómenos.

1. Desaceleración de los electrones incidentes en el campo eléctrico del sistema electrónico del átomo llevando a la formación de un espectro continuo de Rayos X "bremsstrahlung" (radiación de frenado).
2. Interacción del haz electrónico, con los orbitales internos puede resultar en la expulsión de electrones (Figura 4.2.1), llevando al átomo a un estado excitado con una vacancia en un orbital electrónico interno. Esta transición involucra un cambio en energía, que puede manifestarse, ya sea en la generación de Rayos X ó en la expulsión de electrones (proceso Auger).

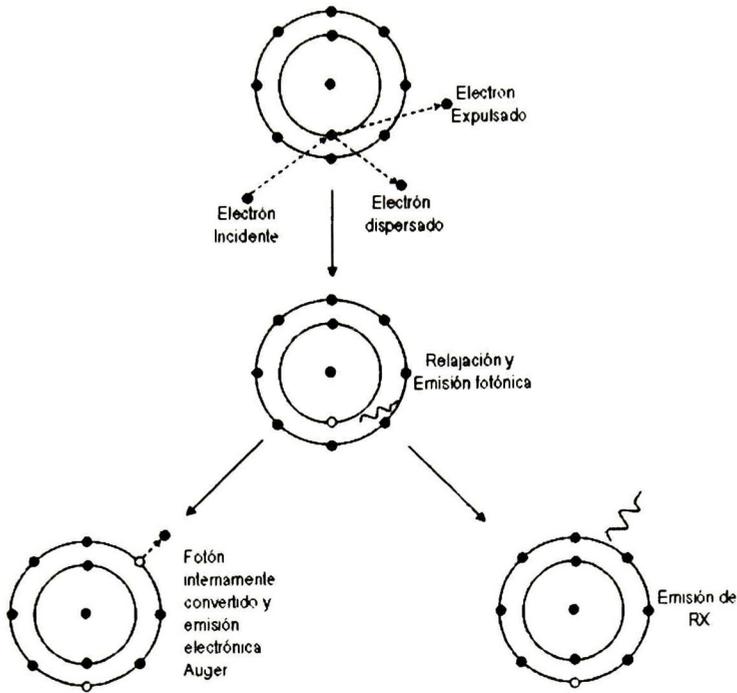


Figura 4.2.1 Proceso de excitación atómico con la obsecuente des-excitación con emisión de Rayos X o emisión de electrones Auger.

Cuando la energía de los Rayos X emitida se relaciona con la diferencia de dos niveles de energía bien definidos del átomo, son referidos como Rayos X característicos del elemento. Un haz electrónico con suficiente energía, puede expulsar electrones de orbitales internos K, L o M llevando al átomo a estado ionizado o estado excitado. El átomo se relaja a su estado base original (de menor energía), en alrededor 10^{-12} s después de la ionización [1]. En el proceso de relajación, las transiciones electrónicas ocurren de un orbital a otro, y un posible resultado en tales transiciones, es que el exceso de energía que el átomo excitado contiene, puede liberarse en forma de un fotón de radiación electromagnética. La energía del foton es igual a la diferencia de energía de los dos orbitales involucrados en la transición. Para transiciones de orbitales internos la energía es tal que el foton esta en el rango de Rayos X del espectro electromagnético

Espectrómetro de dispersión de energía

El corazón de un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) es un diodo PIN hecho de cristal de silicio dopado con átomos de litio Si(Li). En el cristal existen tres capas, una capa semiconductor tipo n, una zona intrínseca central y una capa tipo p. La superficie más externa de la capa n se recubre una película delgada de oro que permite la conexión eléctrica, a menudo se cubre también con una ventana de berilio (Be) que es transparente a los Rayos X. La señal de salida se colecta en una capa de aluminio (Al) que recubre al silicio tipo p.

En la Figura 4.2.2 se muestra el esquema simplificado de un sistema EDS típico. La señal de Rayos X proveniente de la muestra pasa a través de la ventana de berilio. El detector de Si(Li) es polarizado inversamente, la absorción de cada foton de Rayos X lleva la formación de un fotoelectrón muy energético el cual pierde parte de su energía en la generación de pares electrón-hueco que son barridos por la aplicación la polarización, dando lugar a la formación de un pulso de carga que es convertido a voltaje por un pre-amplificador sensitivo de carga (FET). La señal es de esta forma amplificada y filtrada por un amplificador principal y finalmente pasada a un analizador multicanal (MCA), donde los pulsos son seccionados por voltaje; la distribución de voltaje puede desplegarse en un tubo de rayos catódicos o un graficador X-Y. En instrumentos modernos la información del contenido de la memoria del MCA es enviada a un sistema de adquisición de datos y procesada (identificación de picos o cuantificación) por una computadora.

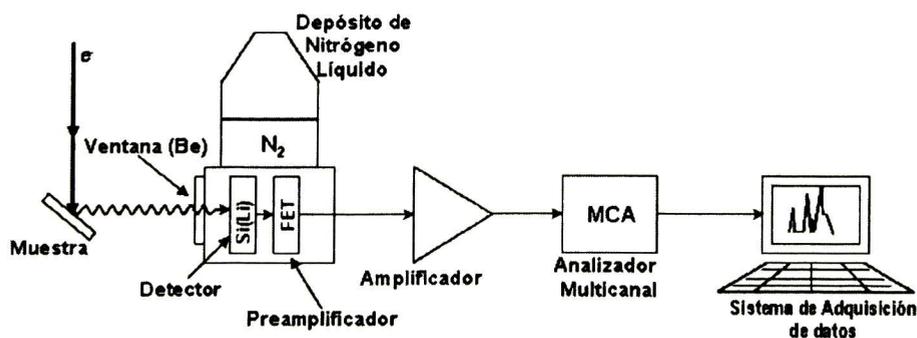


Figura 4.2.2 Esquema simplificado de un sistema EDS.

Como puede apreciarse en la Figura 4.2.2 se utiliza un sistema de refrigeración de nitrógeno líquido, esto es necesario para mantener el ruido electrónico a un nivel tolerable y para limitar la movilidad de los iones de litio introducidos en el cristal de silicio, neutralizado los centros de recombinación, de esa forma se garantiza la estabilidad de la región intrínseca, y mantiene la operación óptima del detector.

4.3 Espectroscopia UV-VIS

De las técnicas de caracterización de materiales semiconductores, las ópticas proporcionan una rica información de sus propiedades electrónicas, composición, defectos, etc. Las propiedades ópticas de los materiales son el fundamento para muchas aplicaciones de semiconductores tales como láseres, LEDs y fotodetectores. La espectroscopia UV-Vis (ultravioleta-visible, típicamente 200 a 1000 nm) es una de las técnicas más usada para la medición de la banda prohibida debido a su simplicidad y precisión.

Fundamentos

Cuando una radiación electromagnética en la región óptica de longitudes de onda interactúa en un sólido, ocurren dos fenómenos importantes: conservación de la energía del cuanto de luz e interacciones con el medio, donde la energía del cuanto de luz se transforma.

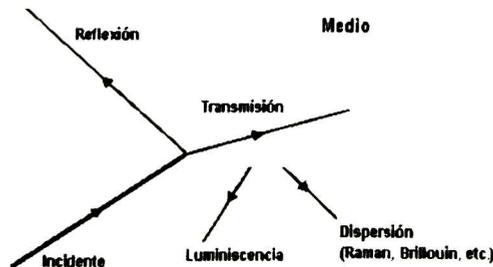


Figura 4.3.1 Diagrama esquemático de un proceso de óptica lineal que ocurre en la superficie y el interior de un medio.

En la Figura 4.3.1 se muestra un esquema donde un sólido es iluminado en la superficie un medio, una fracción de luz incidente es reflejada y el resto transmitida. Dentro del medio algo de la radiación puede ser absorbida o dispersada, mientras el resto pasa a través de la muestra. Algo de la radiación electromagnética puede disiparse como calor o reenviarse con otra frecuencia de radiación emitida, esta última llamada fotoluminiscencia. La dispersión de las ondas es debido a inhomogeneidades del medio, estas pueden ser estáticas o dinámicas, un ejemplo de una fluctuación dinámica es la densidad de fluctuaciones asociadas con una onda acústica. La dispersión de luz por ondas acústicas es referenciada como dispersión Brillouin [2]. La dispersión por otro medio de excitación elemental (vibraciones de la red, fonones) es conocido dispersión Raman.

Los fenómenos aquí descritos son cuantificados por un conjunto de parámetros que determinan las propiedades del medio a nivel microscópico. El coeficiente de reflexión R se define como la razón de la potencia reflejada a la potencia incidente en una superficie. El coeficiente de transmisión T se define como la razón de la potencia transmitida a la potencia incidente. Si no existe absorción o dispersión se cumple por conservación de energía que

$$R + T = 1 \quad (4.3.1)$$

la propagación a través de un medio transparente se describe con el índice de refracción n . Este se define como la razón de la velocidad de la luz en el espacio libre c a la velocidad de la luz en el medio v .

$$n = \frac{c}{v} \quad (4.3.2)$$

El índice de refracción depende de la frecuencia de la onda incidente. La absorción de la luz por un medio óptico es cuantificada por el coeficiente de absorción α , esta es definida como la fracción de potencia absorbida por una unidad de longitud en un medio. Si una onda se propaga en la dirección z , y la intensidad (potencia óptica por unidad de área) en z es $I(z)$ entonces el decremento de intensidad en una porción de grosor dz es:

$$dI = -\alpha dz \times I(z) \quad (4.3.3)$$

Esto puede ser integrado en la ley de Beer

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (4.3.4)$$

el coeficiente de transmisión en un medio absorbente de grosor l es dada por

$$T = (1 - R_1) e^{-\alpha l} (1 - R_2) \quad (4.3.5)$$

donde R_1 y R_2 son la reflectividades de las superficies frontal y trasera respectivamente, si las reflectividades de las superficies frontal y trasera son iguales, entonces tenemos que

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha l} \quad (4.3.6)$$

si un semiconductor es excitado con radiación electromagnética, los portadores de carga libre formados en virtud de la absorción de la luz, se ponen en movimiento al aplicarse una diferencia de potencial, es decir se produce el fenómeno de fotoconductividad. De esta forma para los fotones con energía menor que la banda prohibida el semiconductor es transparente (los fotones no son absorbidos). En la región de longitudes de onda pequeña ($h\nu$ grande) se observa un espectro continuo de absorción intensa limitada por el borde de absorción que ocurre para energías $h\nu \cong E_g$. En mayoría de los semiconductores se observa este borde en la región infrarroja del espectro, en dependencia con la estructura de las bandas energéticas, la absorción entre bandas ocurre a través de transiciones ópticas directas o indirectas.

Para transiciones directas, se encuentra que el coeficiente de absorción puede ser calculado por la expresión

$$h\nu\alpha = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.3.7)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón absorbido, E_g es al ancho de banda prohibida del material y A^* esta dado por

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (4.3.8)$$

Donde m_h^* y m_e^* son las masas efectivas del hueco y el electrón respectivamente, q es la carga elemental del electrón, n es el índice de refracción, c la velocidad de la luz en el vacío y h es la constante de Plank, $h\nu$ y E_g se expresan en eV.

Para transiciones indirectas el coeficiente de absorción esta dado por

$$\alpha_a h\nu = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{1 - e^{-E_p/KT}}, \quad h\nu > E_g - E_p \quad (4.3.9)$$

donde E_p es la energía del fonón involucrado en la transición.

En el caso de la emisión de un fonón, el coeficiente de absorción es

$$\alpha_e h\nu = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - e^{-E_p/KT}}, \quad h\nu > E_g + E_p \quad (4.3.10)$$

debido a que ambas transiciones, absorción y emisión fonónica son posibles entonces

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e \quad (4.3.11)$$

Para $h\nu > E_g + E_p$.

Medición de la banda prohibida electrónica para semiconductores

Si conocemos los espectros de transmisión o absorción y tomando en cuenta las ecuaciones (4.3.1) y (4.3.3) podemos calcular α por medio de la ecuación:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{l} \quad (4.3.12)$$

Donde l es el espesor de la película y T la transmisión normalizada a uno

- Si consideramos la ecuación (4.3.7) esta se cumple para una región limitada de variaciones de $(h\nu - E_g)$. La dependencia de $(\alpha h\nu)^2$ respecto de $h\nu$ en un intervalo determinado, donde es lineal, permite calcular el valor de E_g : si graficamos tal dependencia, el punto de intersección de la recta con el eje $h\nu$ permite obtener el valor de la banda prohibida, E_g para transiciones directas.
- Para transiciones indirectas, podemos calcular el ancho de la banda prohibida E_g , al graficar la dependencia de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ respecto de $h\nu$ con un procedimiento similar al mencionado en el punto anterior.

Espectrómetro de doble haz

Un espectrómetro es un sistema óptico que transmite una banda específica del espectro electromagnético. Rechaza diferentes longitudes de onda dispersadas. Las aplicaciones típicas son el aislamiento de una banda angosta de una fuente de luz continua para mediciones de absorción, análisis de emisión para moléculas y átomos excitados para identificar compuestos desconocidos por análisis de comparación. El espectro UV y visible además puede ser usado para determinar la concentración de un compuesto cromóforo en una mezcla usando la ley de Beer-Lambert.

En la Figura 4.3.2 se muestran los componentes de un típico espectrómetro UV/Vis de doble haz. Un haz de luz de la fuente de luz UV/Vis es separada en sus longitudes de onda componente por un prisma o rejilla difracción. Cada haz monocromático (una sola longitud de onda) es dividido en dos haces de igual intensidad por un semiespejo. El haz pasa a través de un pequeño contenedor transparente conteniendo la solución del compuesto (o muestra) que será estudiado en un solvente transparente. El otro haz, el de referencia, pasa a través de una cubeta idéntica conteniendo solo el solvente (o substrato). Las intensidades de esos haces luminosos son medidas por detectores electrónicos y comparadas. La intensidad del haz de referencia, el cual sufre muy poco o nada de absorción es definida como I_0 . La intensidad del haz de la muestra se denota como I , sobre un corto periodo de tiempo, el espectrómetro automáticamente escanea todas las componentes de longitud de onda en la manera descrita. La región (UV) es escaneada normalmente de 200 a 400nm, y la porción visible de 400 a 800nm. Cualquier espectrómetro consiste de los siguientes componentes básicamente de:

1. Fuente de Luz
2. Monocromador
3. Compartimiento de muestra
4. Detector

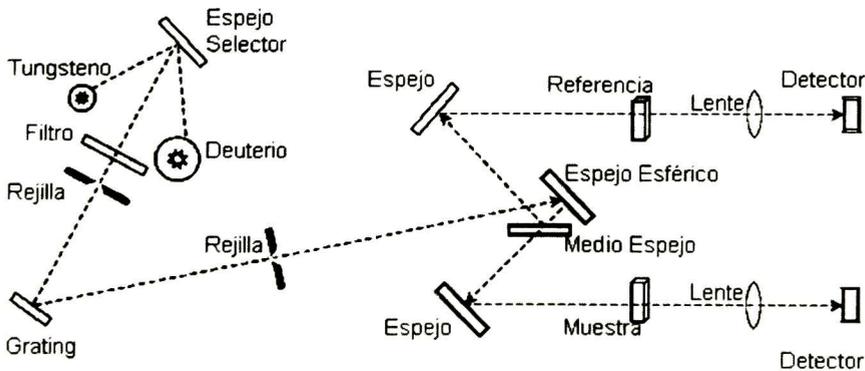


Figura 4.3.2 Esquema de un espectrómetro UV-Vis típico de doble haz

4.4 Espectroscopia Raman

Cuando incide luz monocromática en una muestra y esta es dispersada de manera inelástica, se produce el fenómeno conocido como dispersión Raman, en honor de su descubridor Sir Chandrasekhra Venkata Raman en 1928.

Proceso Raman

El efecto Raman se produce cuando un fotón interactúa sobre una molécula distorsionando su nube electrónica (polarización), llevándola a estados de energía inestables de corta duración denominados "estados virtuales", siendo reirradiado el fotón rápidamente. Se produce una dispersión elástica cuando ésta es debida únicamente a la distorsión de la nube electrónica, provocando que los cambios de frecuencia en los fotones sea muy pequeña, en virtud de la masa comparativamente ligera de los electrones, esta es una dispersión fuerte y tiene la misma frecuencia de la incidente, dispersión *Rayleigh*.

Sin embargo, cuando se produce movimiento nuclear en el proceso de dispersión, en este caso la dispersión es inelástica y la energía del fotón incidente respecto de la energía del fotón dispersado es diferente, siendo esta la dispersión Raman. Este es un proceso débil, solo uno de cada 10^7 fotones son dispersados por efecto Raman. En el proceso de dispersión Raman la promoción de un estado vibracional base m (Figura 4.4.1) a un estado excitado de mayor energía n por absorción de energía por parte de la molécula es llamado dispersión *Stokes*. Debido a la energía térmica algunas moléculas pueden estar en el estado excitado n , la dispersión de ese estado al estado base m (Figura 4.4.1) se conoce como dispersión *anti-Stokes* involucrando una transferencia de energía a los fotones dispersados. Usualmente la dispersión Stokes es la observada en la espectroscopia Raman, sin embargo la dispersión anti-Stokes es preferible cuando existe interferencia o en aplicaciones de termometría.

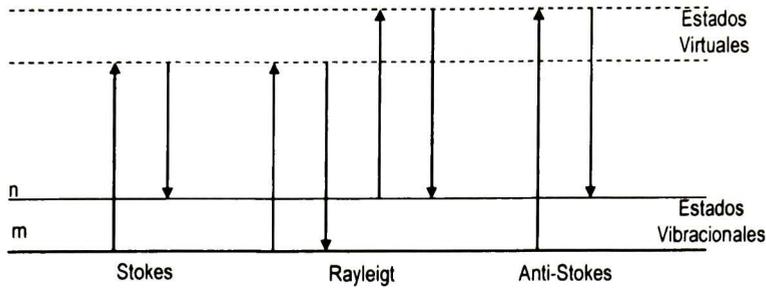


Figura 4.4.1 Procesos de dispersión Raman.

Resonancia Raman

Cuando la muestra es irradiada con una línea de excitación cuya energía corresponde a la transición electrónica de un grupo cromóforo particular en una molécula, se favorece de manera selectiva las intensidades de las líneas Raman en órdenes entre 10^2 a 10^6 mayores respecto de las intensidades de las líneas Raman normales. El efecto de resonancia Raman resulta de la promoción de un electrón a un estado electrónico-vibracional excitado, Fig. 4.4.2, acompañado por un proceso de relajación inmediato hasta un nivel vibracional de estado basal. En un proceso de dispersión la transición ocurre antes de que el núcleo alcance su estado de equilibrio del estado excitado, en contraste con un proceso de absorción, donde la transición es rápida pero el electrón es absorbido en la molécula y el núcleo es relajado al equilibrio en el estado excitado.

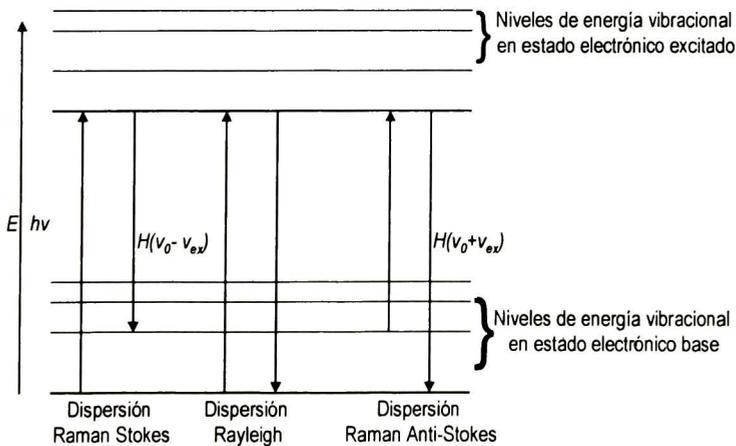


Figura 4.4.2 El efecto de resonancia Raman resulta de la promoción de un electrón a un estado electrónico-vibracional excitado.

Espectrómetro Raman

El esquema de Figura 4.4.3 ilustra un arreglo típico para un espectrómetro Raman. La función de un espectrómetro Raman es rechazar la intensa dispersión Rayleigh y detectar las componentes débiles de frecuencias Raman. Una fuente de radiación monocromática intensa, una detección sensible y un alto poder de colimación libre de radiaciones parasitas, deben ser los componentes básicos en un espectrómetro. Algunas adiciones a sistemas modernos es el sistema de control computarizado para la recolección de datos y láseres capaces de excitar regiones cercanas al Uv e infrarrojo cercano.

Cinco son los componentes mínimos que poseen los espectrómetros Raman:

1. Fuente de excitación: Láseres de Ar⁺ (emisión en 351.1-514.5 nm), Kr⁺ (emisión en 337.4-676.4 nm) y He-Ne (632.8 nm).
2. Sistema de iluminación y recolección de la luz dispersada
3. Porta muestra
4. Monocromador
5. Sistema de detección: Contador de foto-conteo, tubo fotomultiplicador o dispositivo de carga acoplada (CCD)

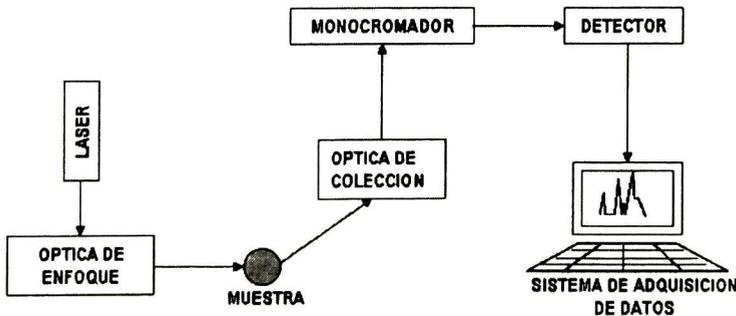


Figura 4.4.3 Esquema de un espectrómetro Raman.

Nota práctica

El espectro Raman experimental es frecuentemente graficado en función del número de onda: 1 cm^{-1} que equivale a una desviación de energía de 0.124 meV .

4.5 Caracterización eléctrica

Podemos decir que la caracterización eléctrica comprende tres niveles de comprensión. La resistencia R y la conductancia G son obtenidas como cantidades físicas medibles, a decir de la corriente y el voltaje. Sin embargo su conocimiento no nos puede ayudar a entender porque diferentes materiales presentan resistencias diferentes. Esto nos lleva al segundo nivel, que tiene que ver con las propiedades *intrínsecas* de los materiales, resistividad (o conductividad) independiente del carácter geométrico de la muestra.

En tiempos recientes, relativamente hablando, y en particular desde la aparición de los semiconductores y la mecánica cuántica, complementaria de la explicación de la teoría eléctrica, se presentaron soluciones aceptables al problema del transporte eléctrico, que llevo a definiciones de densidad de portadores n y movilidad μ (tercer nivel).

Efecto Hall

Cuando a una muestra (semiconductor) se le aplica una corriente I y esta es puesta en un campo magnético B perpendicular a la dirección de la corriente, según la ecuación de Lorentz, $\vec{F} = -q\vec{v} \times \vec{B}$ (Figura 4.5.1). Esto provoca una acumulación de carga del en un lado

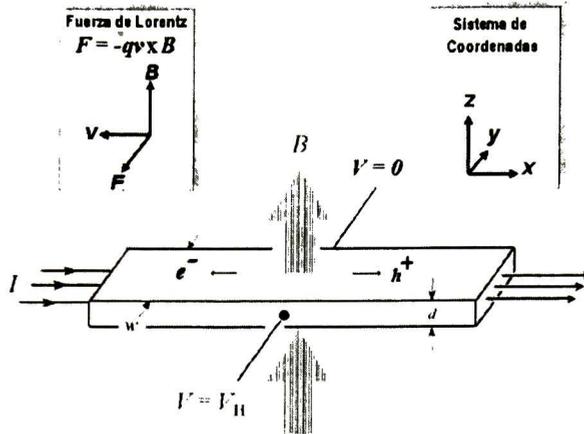


Figura 4.5.1 Diagrama esquemático del efecto Hall. Las cargas positivas (huecos) y las negativas (electrones) experimentan una fuerza en la direcciones opuestas.

de la muestra, si el material es tipo n el exceso de carga será negativo, o positivo si en material es tipo p . Esta carga neta induce un campo eléctrico en la dirección negativa (y), el campo eléctrico Hall. El campo Hall produce una diferencia de potencial a través del semiconductor llamado voltaje Hall (V_H), $V_H = IB / end$ donde I es la corriente, B el campo magnético, e es la carga del electrón, d es el espesor de la muestra y n es la concentración de portadores. De esta forma podemos calcular la concentración de portadores en función de parámetros medibles, tal que

$$n_s = \frac{IB}{eV_H} \quad (4.5.1)$$

donde $n_s = nd$ densidad de hoja. Si la resistencia de hoja involucra la densidad de hoja y la movilidad, es posible determinar la movilidad hall μ por medio de la ecuación.

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_S IB} = \frac{1}{qn_s R_S} \quad (4.5.2)$$

Técnica van der Pauw

Este método es ampliamente usado en la industria para determinar la resistividad de muestras uniformes. Se pueden medir muestras arbitrarias (pero conectadas, sin huecos ni islas no conductoras) una muestra en forma de película delgada contiene cuatro pequeños contactos ohmicos en la periferia, preferentemente en las esquinas como se muestra en la Figura 4.5.2

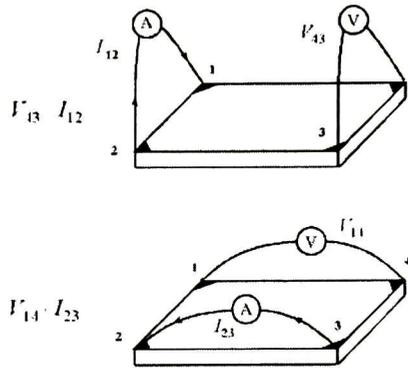


Figura 4.5.2 La muestra contiene cuatro pequeños contactos ohmicos en las esquinas.

El objetivo de medir la resistividad, es determinar la resistencia de hoja R_S . Van der Pauw demostró que dos resistencias características asociadas R_A, R_B y la resistencia de hoja R_S están relacionadas a través de la siguiente relación

$$\exp(-\pi R_A / R_S) + \exp(-\pi R_B / R_S) = 1 \quad (4.5.3)$$

la cual es resuelta numéricamente para R_S ; la resistividad ρ , entonces puede ser calculada por

$$\rho = R_S d \quad (4.5.4)$$

Para obtener las dos resistencias características se aplica una corriente I de CD entre los contactos 1 y 2 y se mide el voltaje V_{43} como se muestra en la Figura 4.5.3. Luego se aplica

se aplica la corriente I entre los contactos 2 y 3 y se mide el voltaje V_{14} entre los contactos 1 y 4. De esta forma R_A y R_B se pueden calcular con la siguiente expresión. El objetivo de

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \text{ y } R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (4.5.5)$$

las mediciones Hall en la técnica van der Pauw es determinar la densidad de portadores de hoja n_s por la medición de voltaje de Hall V_H . La medición de voltaje de Hall consiste en la medición de una serie de voltajes con una corriente constante I y un campo magnético constante aplicado perpendicular al plano de la muestra, Fig. 4.5.3 Para medir el voltaje Hall V_H una corriente I es forzada a través del par opuesto de contactos 1 y 3 y el voltaje Hall $V_H (= V_{24})$ se mide en los contactos 2 y 4. Una vez que el voltaje Hall es obtenido, la densidad de portadores de hoja n_s puede calcularse por $n_s = IB / e |V_H|$.

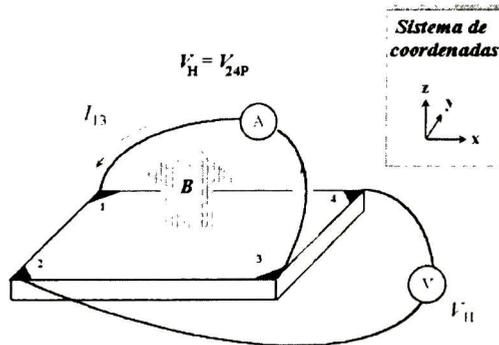


Figura 4.5.3 La medición de voltaje de Hall consiste en la medición voltajes con una corriente constante I y un campo magnético B constante aplicado perpendicular al plano de la muestra.

Consideraciones prácticas

Existen aspectos prácticos que deben considerarse cuando se realizan mediciones

Hall:

1. Contactos óhmicos del mismo tamaño.
2. Uniformidad de la muestra.
3. Efectos termomagnéticos, debido a la inuniformidad de la muestra.
4. Los efectos fotoconductivos y fotovoltaicos pueden ser minimizados al realizar las mediciones en oscuro.

Bibliografía

- [1] Scanning electron microscopy and x ray microanalysis, Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick e. Echlin, David C. Joy, Charles Fiori and Eric Lifshin, Plenum Press, New York, 1984, ISBN 0-306-40768-X.
- [2] Fundamentals of Semiconductors, Peter Y. Yu and Manuel Cardona, Springer, Germany, 1999, ISBN 3-540-65352-X.
- [3] Optical Properties of Solids, Mark Fox, Oxford University Press, 2001, Great Britain.
- [4] Introductory Raman Spectroscopy, Jhon R. Ferraro and Kazuo Nakamoto, Academia Press, USA, 1994.
- [5] Métodos Instrumentales de Analisis. Hobart H. Willard, Linne L. Merrit, Jr, John A. Dean and Frank A. Settle, Jr. Grupo Editorial Íberoamérica, Mexico.
- [6] Modern Raman Spectroscopy, Ewen Smith and Geoffrey Dent, John Wiley & Sons, Ltd. England, 2005
- [7] Encyclopedia Of Materials Characterization, C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr. and Shaun Wilson, Butterworth-Heinemann, USA, 1992.
- [8] Principios de Analisis Instrumental, Skoog, Holler and Nieman, Mc Graw Hill, España, 1992.
- [9] The Materials Science of Thin Films, Milton Oring, Academic Press, USA, 1992.
- [10] Física del Estado Sólido, P. V. Pavlov, A. F. Jojlov, Editorial MIR, URSS, 1987
- [11] Introducción a la Física del Estado Sólido, Charles Kittel, Editorial Reverte, España, 1995.
- [12] Micro-Raman spectroscopy: a powerful technique for materials research, S. Jimenez-Sandoval, Elsevier, Microelectronics Journal 31 (2000) 419-427.
- [13] Estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de ZnO Impurificadas con Al, obtenidas por la técnica SOL:GEL (Tesis de Maestría), Delia C. Altamirano Juárez, Cinvestav, Querétaro, México, 2001.
- [14] A Method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, L. J. van der PAUW, Philips Research Reports, Vol 13 No. 1, Netherlands, 1958.

5 Desarrollo Experimental

5.1 Preparación de sustratos

Antes de realizar el depósito de una película delgada siempre es conveniente efectuar la limpieza del sustrato, debido a que es altamente probable que grasa, polvo, u otros agentes contaminantes estén adheridos a la superficie del mismo y como se ha mencionado anteriormente durante el proceso de crecimiento de una película delgada se llevan a cabo procesos fisicoquímicos, los cuales se pueden ver alterados y producir efectos inesperados en la adherencia de la película al sustrato, homogeneidad, formación de defectos, entre otros.

El tipo de sustrato puede variar en virtud del tipo de crecimiento que se desea. Si se hace un crecimiento a altas temperaturas de sustrato es importante tomar en cuenta el punto de fusión del mismo, para evitar alguna reacción química indeseada o el desprendimiento de partículas del sustrato.

Limpieza de sustratos

El tipo de sustrato utilizado fue vidrio porta objetos, a continuación se explica de manera detallada el proceso de limpieza efectuado en los sustratos.

- Lavado con jabón neutro especial para este propósito (Dextran) y agua destilada.
- Posteriormente los sustratos fueron sometidos a tres procesos de limpieza basada en solventes en una cuba ultrasónica por 15 minutos, con el objeto de minimizar el contenido de grasa adherido. En cada proceso se utilizaron solventes o mezcla de solventes, a continuación se enumeran de manera consecutiva cada etapa.
 - a) mezcla a partes iguales de alcohol, xileno y acetona.
 - b) Acetona
 - c) Alcohol
- Finalmente los sustratos fueron almacenados en un depósito de vidrio con alcohol de alta pureza.

5.2 Elaboración de blancos

Los blancos a utilizar en el crecimiento de películas delgadas por la técnica de erosión catódica deben ser de alta pureza. Existe en el mercado una extensa variedad de blancos con excelentes características de calidad y grado de pureza. Sin embargo, debido el costo que representa se opta comúnmente por la elaboración de los blancos; para ello se utiliza polvo del material a erosionar que es sometido a un proceso de compactación en un “dado” de acero inoxidable, siendo el polvo comprimido por una prensa hidráulica a una presión de 20000 Kg/cm², Figura 5.2

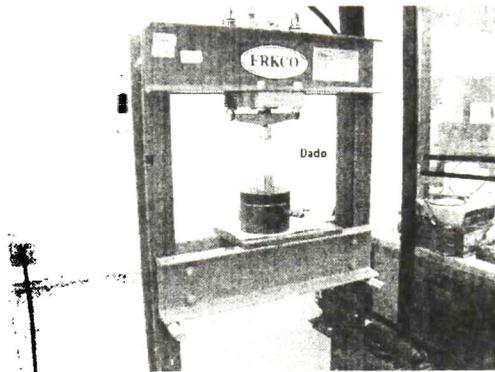


Figura 5.2 Foto de la prensa hidráulica y dado para la elaboración de pastillas a partir de materiales en polvo.

Para elaborar el blanco de ZnSe se utilizó polvo de ZnSe marca ALDRICH con una pureza de 99.99%. Para realizar la impurificación del ZnSe en un proceso de co-sputtering se utilizó un blanco de aluminio con un 99.99 % de pureza marca Kurt Lesker.

5.3 Crecimiento de películas por erosión catódica

La elaboración de películas delgadas por la técnica de erosión catódica implica la manipulación de sistemas de vacío, monitoreo de presión y temperatura. Es importante conocer la operación de todos los sistemas y subsistemas del equipo de erosión catódica. La omisión o descuido pueden provocar el daño a la unidad o a la salud de la persona que opera el sistema. Para crecer películas delgadas de manera exitosa es importante manipular de manera cuidadosa reactivos y materiales. Además de minimizar el riesgo de daños a la salud por su potencial peligrosidad.

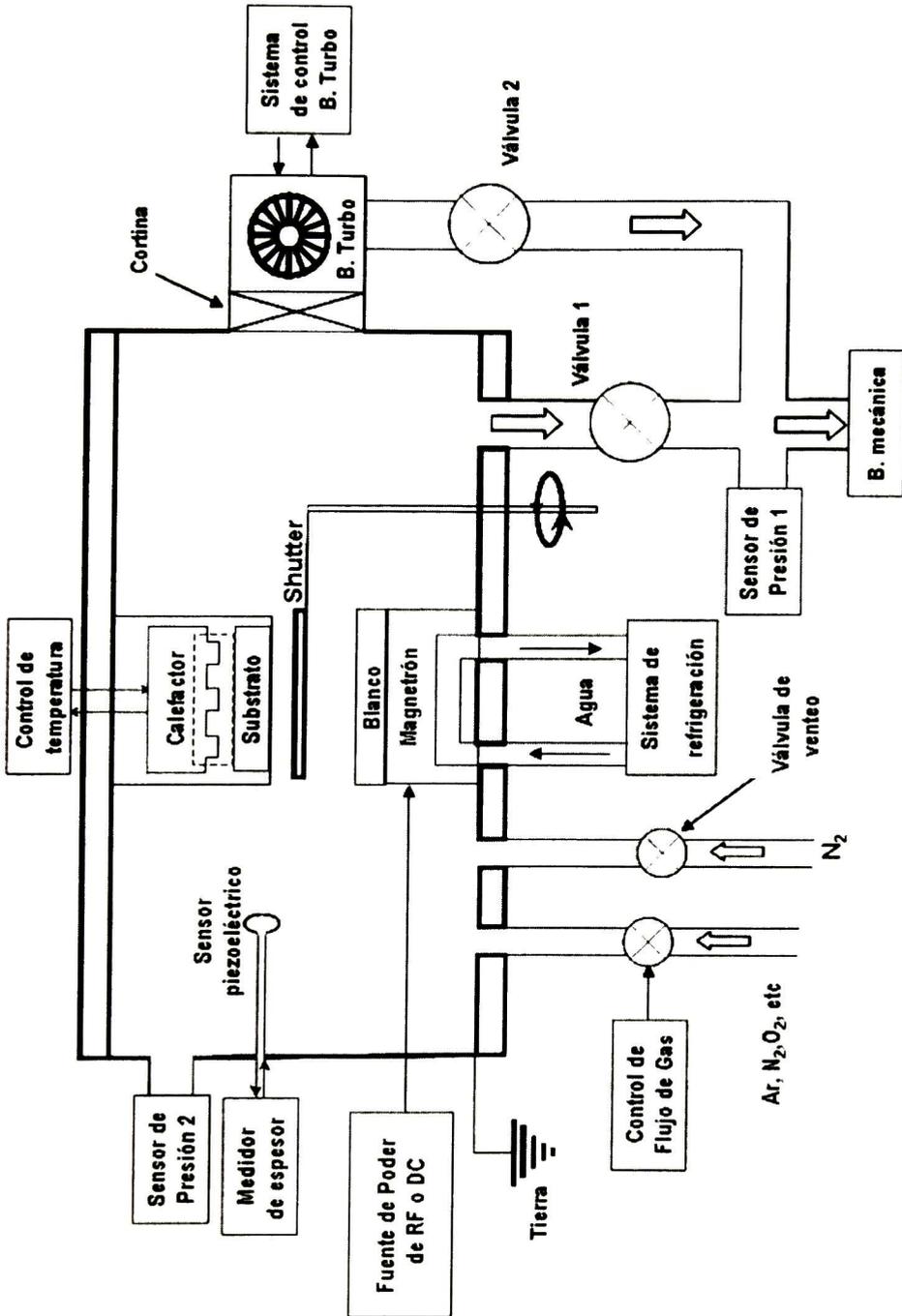
Descripción del sistema

El equipo utilizado para la obtención de las películas delgadas fue un sistema RF tipo magnetrón, marca INTERCOVAMEX, modelo V4. Este sistema es bastante robusto posee una cámara de crecimiento extensa de 22 pulgadas de diámetro con un sistema de refrigeración y presenta excelente estabilidad y alta potencia de erosionado (hasta de 600 watts).

- Posee dos cañones (magnetron porta blancos) los cuales son enfriados por un sistema de refrigeración con un flujo continuo de agua fría regulable. Esta capacidad es muy importante por que el blanco sufre un calentamiento tal que puede afectar el blanco y dañar los imanes del cañón.
- Tiene la capacidad para medir espesores, ya esta equipado con un medidor de espesores piezoeléctrico marca Maxtec, el cual puede medir la velocidad de depósito así como la estimación del espesor de la película depositada.
- Posee dos potentes fuentes de poder de radio frecuencia que pueden manejar hasta 600 Watts de potencia, con sus respectivas redes de acoplamiento de impedancia que se calibran de manera automática o manual y sensores de voltaje de polarización, monitoreo de potencia directa y potencia reflejada (estos dos parámetros indican que tan bien están acopladas las impedancias de la fuente de poder y la RF descarga luminosa).
- Posee dos obturadores, que sirven para realizar un pre-erosionado (antes de realizar el deposito de las películas delgadas es altamente recomendable realizar una erosión catódica durante por lo menos 3 minutos, obstruyendo el deposito de material en el substrato) con el objeto de "limpiar" el blanco removiendo átomos superficiales que están en contacto con el medio ambiente).
- El flujo de gas introducido a la cámara de crecimiento es una variable muy importante para obtener películas de buena calidad, por lo que el en sputtering V4 es realizado por medio de válvulas electrónicas de alta precisión (MKS 247) que controlan el flujo gas de acuerdo a las necesidades de depósito.

- El sistema de vacío esta compuesto de dos bombas. Una bomba de vacío mecánica marca Alcatel que permite hacer un pre-vacío del orden de 10^{-4} torr, el pre-vacío es necesario para que la bomba turbomolecular pueda llegar a la presión base más rápidamente. Una vez que existen las condiciones de vacío necesarias es posible utilizar la bomba turbomolecular marca Alcatel, la cual es capaz de llevar a la cámara a vacíos del orden de 10^{-6} Torr. Cabe mencionar que esta bomba posee un controlador electrónico que indica las revoluciones por minuto, temperatura, tiempo de operación y permite programar parámetros como velocidad de operación, alarmas, mantenimiento etc.
- El sistema posee una válvula especial tipo "cortina" que permite aislar la cámara de crecimiento de la bomba turbomolecular. Esta válvula debe ser operada con sumo cuidado ya que, suponiendo que la bomba turbomolecular este operando y en la cámara de vacío este expuesta al aire, y la cortina sea abierta, existe alta probabilidad de daños en la turbina de la bomba, en virtud de las altas velocidades de operación de hasta 27,000 rpm.
- La temperatura de sustrato es otro de los parámetros que son determinantes para el crecimiento de películas delgadas. El sistema esta equipado con un sistema de calentamiento que permite realizar depósitos a altas temperaturas de sustrato de hasta 700 °C.

En la Figura 5.3.1 se muestra un diagrama esquemático del sistema de crecimiento empleado para crecer las películas (Intercovamex modelo V4). Cabe hacer la aclaración que las válvulas V1, V2 y la válvula de venteo, son válvulas operadas manualmente. En las Figuras 5.3.2 y 5.3.3 se muestran fotografías del equipo y del panel de control del sistema.



Esquema de sistema sputtering V4

Figura 5.3.1 muestra un diagrama esquemático del sistema del sistema de RF magnetron Sputtering, marca INTERCOVAMEX, modelo sputtering V4

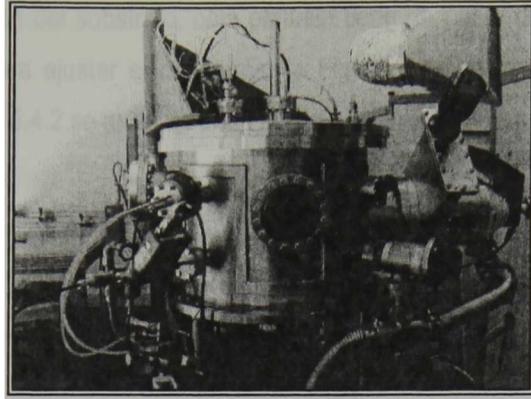


Figura 5.3.2 Cámara de crecimiento del sistema RF tipo magnetrón, marca INTERCOVAMEX, modelo V4.



Figura 5.3.3. Panel de control del sistema de erosión catódica.

5.4 Detalles experimentales del crecimiento de películas de ZnSe puro y ZnSe impurificado con aluminio.

A continuación se hace una descripción detallada de la optimización de los parámetros de crecimiento de las películas delgadas de ZnSe puro.

Alineación del cañón de ZnSe

Se diseñó un pequeño pero útil sistema láser para la alineación de los cañones del equipo. Este consta de una escuadra láser, que es colocada encima del blanco a calibrar, el dispositivo tiene un switch que dispara un diodo láser. El láser es proyectado en una pantalla

que simula la ubicación del substrato, esta pantalla tiene un punto de calibración en el cual debe caer el láser para ajustar el cañón. En la Figura 5.4.1 se muestra un esquema del proceso y en la Figura 5.4.2 se muestra una foto del sistema de calibración láser.

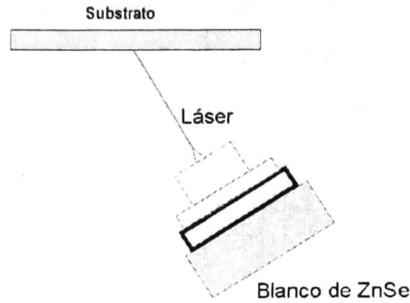


Figura 5.4.1 Proceso de calibración de un blanco de ZnSe con ayuda de la escuadra láser.

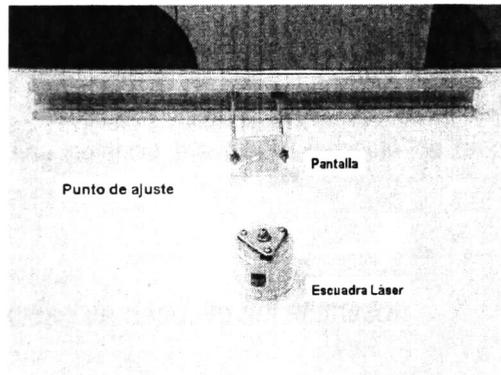


Figura 5.4.2 Fotografía del sistema de calibración del láser, con sus accesorios, es importante tener cuidado de que la pantalla coincida exactamente en la posición del substrato en la cámara de crecimiento.

Una vez calibrado el cañón con el blanco de ZnSe, se procedió a buscar una presión de gas de Ar adecuada para el crecimiento de ZnSe; esto se logró creciendo varias películas a diferentes presiones de trabajo. Se les realizó un estudio de cristalinidad y se determinó que a un flujo de Ar de 5 sccm y una presión de 4×10^{-4} Torr se obtenía la mejor cristalinidad.

Valoración de la velocidad de depósito del ZnSe

Primero se calibró el sistema medidor de espesores integrado al sistema para el ZnSe, realizando varios crecimientos con diferentes tiempos de depósito y corroborando los espesores de las películas obtenidas con un perfilómetro tipo Dektak II. Se realizó un crecimiento con un flujo de gas de Ar de 5 sccm a temperatura ambiente y se monitoreo la velocidad proporcionada por el medidor de espesores integrado al sistema. Se varió la potencia del cañón de 0 a 100 Watts de potencia de radio frecuencia. Y finalmente se verificó el espesor final con el perfilómetro.

Crecimiento de películas delgadas de ZnSe con diferentes temperaturas de substrato

Para determinar la influencia de la temperatura en la cinética de crecimiento de las películas delgadas de ZnSe se realizaron varios crecimientos a diferentes temperaturas desde 100 °C hasta 350 °C, con flujo de gas de Ar de 5 sccm. La distancia del cañón al blanco fué de 13.5 cm y la presión de trabajo de 4×10^{-4} Torr y una potencia RF de 45 watts (se optó por esta potencia por ser una potencia intermedia respecto de la prueba de velocidad de depósito).

Valoración de la velocidad de depósito del aluminio

Primero se calibró el sistema medidor de espesores integrado al equipo para el blanco de aluminio realizando varios crecimientos con diferentes tiempos de depósito y corroborando los espesores de las películas obtenidas con un perfilómetro Dektak II.

Se realizo un crecimiento con un flujo de gas de Ar de 5 sccm a temperatura ambiente y se monitoreó la velocidad proporcionada por el medidor de espesores integrado al sistema. Se varió la potencia del cañón de 0 a 140 Watts de potencia RF. Y finalmente se verificó el espesor final con el perfilómetro.

Crecimiento de películas delgadas de ZnSe impurificadas con Al

Para obtener películas delgadas de ZnSe impurificadas con Al se procedió a configurar el sistema de crecimiento de tal manera que se erosionaran simultáneamente los dos blancos (co-erosión). Durante el proceso de crecimiento se mantuvo constante la potencia RF del cañón de ZnSe a 75 Watts con una distancia de blanco-substrato de 13.5 cm. La potencia de RF del cañón de Al se varió de 16 a 45 watts (para lograr diferentes grados de impurificación) con una distancia blanco-substrato de 12.5 cm. La temperatura del substrato se mantuvo fija a 300 °C. Esta temperatura fue elegida debido a que, como se mencionó anteriormente, una probable aplicación para este material es la obtención de una heterounión y el material con el que se desea hacer dicha heterounión (CuCdTeO) se crece a 350 °C. Por otro lado, en la literatura se afirma que la temperatura de 300 °C es apropiada para crecer películas de ZnSe de alta calidad. Los depósitos fueron realizados con un flujo de Ar de 5 sccm y el tiempo de crecimiento fue de una hora, lo que permitió obtener películas con espesores del orden de 1 micrómetro.

Los equipos utilizados para la caracterización de las diferentes películas obtenidas por la técnica de erosión catódica, fueron los siguientes:

- Espesor: Perfilómetro marca Dektak II.
- Análisis estructural: difractómetro de rayos X marca Rigaku D/max-2100 (radiación $\text{CuK}\alpha_1$ con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).
- Topografía superficial microscópica: Microscopio de fuerza atómica Park Scientific Instruments, modelo SPC400.
- Dispersión Raman: Espectrómetro Raman modelo Labram, marca Dilor.
- Espectroscopia UV-Vis: Espectrómetro marca Perkin-Elmer, modelo Lambda-2 (rango de 300 a 1100 nm).
- Composición química: Microscopio electrónico de barrido marca Philips, modelo XL30 ESEM.

6 Resultados

6.1 Obtención de las curvas de velocidad de depósito de los blancos de ZnSe y Al

Las curvas de calibración de cada uno de los materiales utilizados como blancos, conocida como la razón de crecimiento del compuesto deseado, son necesarias para la interpretación de resultados, ya que cada una de ellas será diferente debido a las características propias de cada compuesto base a ser sometido a las condiciones de erosión especificadas para el crecimiento de la película.

Primeramente, se presentan las curvas de calibración de cada uno de los materiales utilizados. Posteriormente se analiza la caracterización realizada a las películas de ZnSe puro, así como de las películas de ZnSe con aluminio.

Curva de razón de crecimiento del ZnSe

El objetivo principal del estudio de la velocidad de depósito es poder determinar el espesor de una película *in situ*. Esto permite cuantificar la concentración de las especies en un proceso de impurificación o de formación de una aleación, como la que se pretende obtener a través de este trabajo. La Figura 6.1.1 muestra la curva de velocidad de depósito ($\text{\AA}/\text{seg}$) para el ZnSe en función de la potencia aplicada al cañón. Como puede apreciarse en la figura, esta curva presenta un comportamiento de tipo exponencial.

Curva de razón de crecimiento del Aluminio

En la Figura 6.1.2 se muestra la razón de crecimiento del aluminio, la curva presenta un comportamiento de tipo lineal en todo el rango de potencias de RF estudiadas. Un punto importante observado durante la prueba, es que si se empezase el ensayo de velocidad con la mínima potencia para establecer un plasma estable (16 watts), según el medidor de velocidad de depósito no existiría tal. Es necesario aplicarle una potencia mínima (umbral) para que

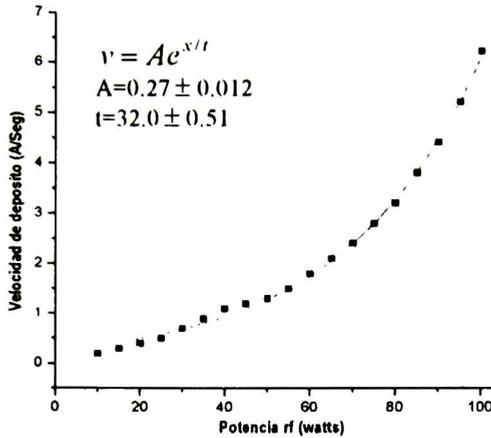


Figura 6.1.1 Razón de crecimiento del ZnSe en función de la potencia aplicada.

inicie el proceso de erosión. En nuestro caso la potencia mínima con la cual comienza la erosión es de 40 Watts. Una vez iniciado el proceso de erosión y después de su estabilización ya era posible aplicar la mínima potencia de erosión, la mostrada en la figura de referencia. La explicación de este fenómeno aún no es clara, pero podría estar asociada a la existencia de una capa de oxido de aluminio en la superficie del blanco, formada por su exposición al medio ambiente, la cual al inicio presentaría un sistema de dos capas (Al_2O_3/Al), haciendo necesario la aplicación de una mayor potencia para iniciar la erosión del blanco.

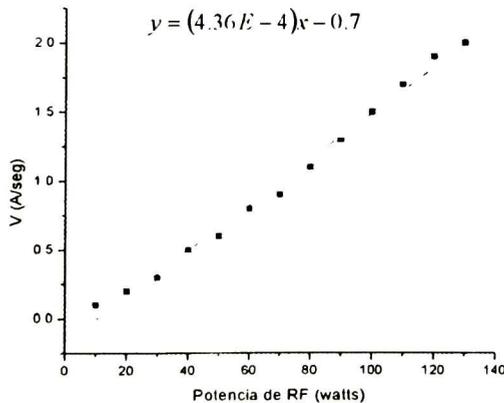


Figura 6.1.2 Curva de razón de crecimiento del aluminio.

6.2 Películas de ZnSe.

En la Figura 6.2.1 se muestra una fotografía de las películas de ZnSe puro obtenidas por la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia. Puede apreciarse que las películas presentan buena transparencia, homogeneidad y el característico tono amarillo de este material. El tono mas intenso corresponde a una película de mayor espesor.

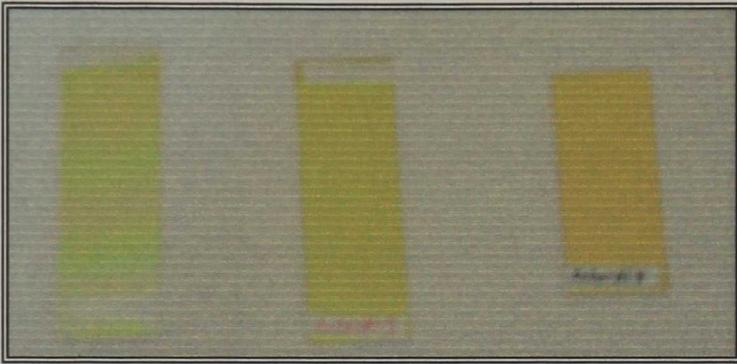


Figura 6.2.1 Películas de ZnSe puro obtenida por la técnica de RF sputtering.

Condiciones de crecimiento

- Blanco de ZnSe hecho a partir de polvo comprimido de 99.99% de pureza marca ESPI
- Temperatura del sustrato de vidrio: 100-350 °C en incrementos de 50 °C
- Presión de trabajo: 10^{-4} – 10^{-3} Torr
- Potencia de RF aplicada al blanco de ZnSe: 45 watts
- Tiempo de crecimiento: 1 hora
- Flujo de gas argón: 5 sccm

Difracción de Rayos X para películas de ZnSe en función de la temperatura

En la Figura 6.2.2 se muestran los difractogramas normalizados de Rayos X de las películas de ZnSe crecidas a temperaturas de sustrato que van de 100 a 350 °C. Todas las muestras presentan un patrón de difracción correspondiente a una película policristalina con una

marcada orientación preferencial en la dirección cristalográfica (111) de la fase cúbica. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, se puede observar también la presencia de picos de difracción en las direcciones (220) y (311).

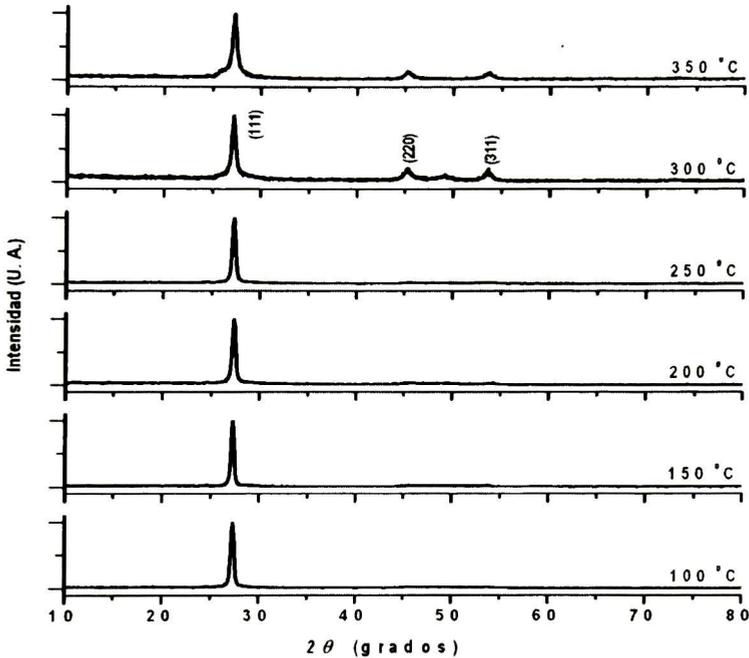


Figura 6.2.2 Difractogramas de rayos X de películas de ZnSe crecidas a diferentes temperaturas de sustrato.

Tamaño de grano

Los tamaños de grano se obtuvieron de los difractogramas de Rayos X a través de la relación de Scherrer. Los valores obtenidos se encuentran graficados en la Figura 6.2.3 donde se puede apreciar un máximo en el tamaño de grano correspondiente a una temperatura de sustrato de 200 °C, tendiendo a disminuir al incrementarse la temperatura. Cabe mencionar que los anchos medios de los picos de difracción utilizados para el cálculo de los tamaños de grano fueron obtenidos mediante ajustes de los picos de difracción a curvas gaussianas. Es interesante observar como el incremento en el ancho medio de los picos de difracción (i.e. tamaño de grano menor) se ve acompañado de la aparición de otros picos de difracción tales como el (220) y el (311).

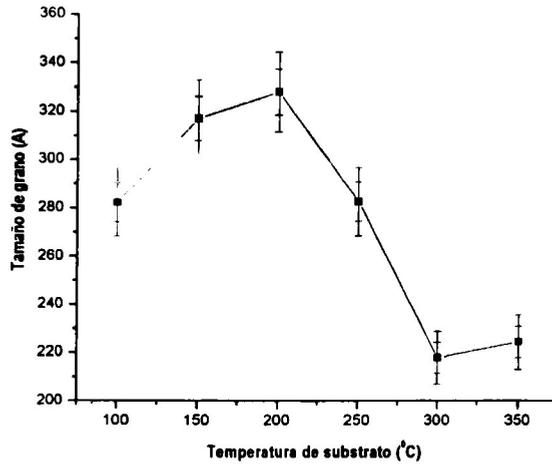


Figura 6.2.3 Gráfica de tamaño de grano en películas de ZnSe crecidas sobre sustratos de vidrio en función de la temperatura de sustrato.

En la Figura 6.2.4 se muestran dos imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM) de películas crecidas a 150 y 300 °C. Al incrementarse la temperatura de sustrato se favorece el crecimiento de algunos de los cúmulos, los cuales cambian su morfología a una menos alargada y de aspecto menos uniforme.

Las microfotografías obtenidas por (SEM), Figura 6.2.5, evidencian también la pérdida de uniformidad en la forma y distribución de los agregados.

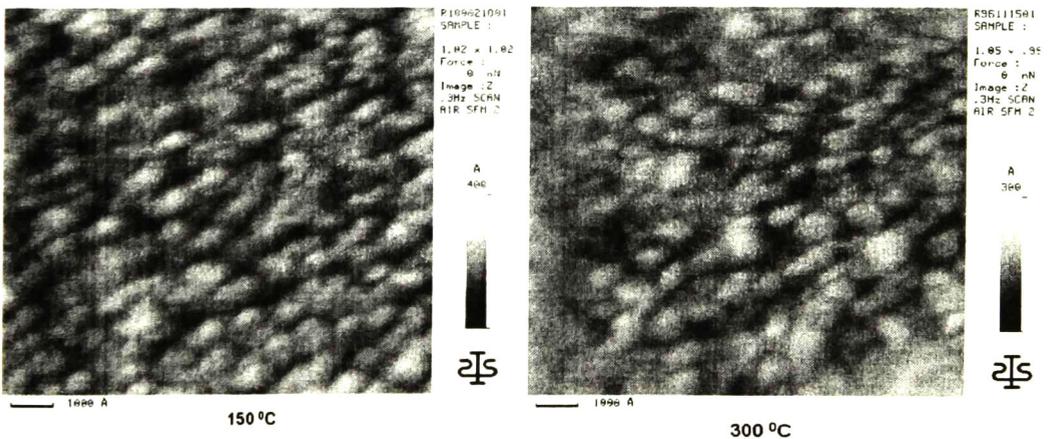


Figura 6.2.4 Imágenes de AFM de películas de ZnSe para las temperaturas de sustrato indicadas.

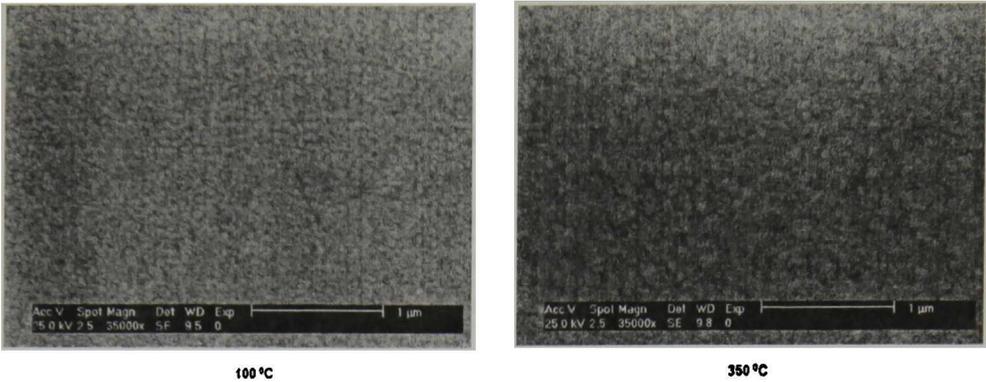


Figura 6.2.5 Microfotografías obtenidas por SEM para películas de ZnSe crecidas a las temperaturas de sustrato indicadas.

Composición química (EDS)

La elaboración de los blancos de ZnSe representó un verdadero problema, ya que los blancos eran demasiado frágiles y con el simple manejo se quebraban o perdían su textura superficial. Después de muchos intentos de obtener una pastilla manipulable, se optó por intentar una práctica de algunos laboratorios que consiste en adicionar alcohol (etanol) durante la compactación del polvo por la prensa hidráulica, y en efecto las pastillas mejoraron notablemente sus propiedades mecánicas. Sin embargo, con el fin de corroborar que el alcohol no afectaba su composición química, se le practicó un análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS), observándose que las películas crecidas presentaban un alta concentración de oxígeno, por lo que se desechó la idea de utilizar alcohol. Se eligió mejorar la técnica del transporte del blanco al cañón del sputtering.

En la Tabla 6.2.1 se hace una comparación de la composición de las películas obtenidas con una pastilla con alcohol como “aglomerante” con respecto de otras obtenidas con ZnSe puro y también con respecto a la composición química del polvo de ZnSe utilizado para fabricar los blancos. La diferencia es enorme, al parecer parte del agua disuelta en el alcohol permanece y queda atrapada por el polvo de ZnSe, por lo que las películas con alcohol contienen hasta 20 por ciento en peso de la composición total de la película, mientras que en las películas fabricadas sin alcohol en el blanco la concentración de oxígeno es alrededor del 1%. Por ello, NO SE RECOMIENDA el uso de alcohol para la fabricación de

blancos pues aún y cuando se deseara incorporar oxígeno en las películas de esta manera, esto sería muy difícil de controlar.

Condición	Composición (% en peso)		
	Zn	Se	O
polvo	46.14	52.78	1.08
Pastilla sin alcohol	45.90	53.00	1.10
Pastilla con alcohol	41.15	38.14	20.71

Tabla 6.2.1 Tabla comparativa de composición de películas crecidas con blancos de ZnSe más alcohol y con blancos con ZnSe puro.

Propiedades Ópticas

Con el objeto de estudiar las propiedades ópticas de las películas y de obtener el valor de la banda prohibida se realizaron experimentos de transmisión óptica. En la Figura 6.2.6 se muestran los espectros de transmisión óptica en la región UV-Vis. Como puede observarse existe un borde de absorción casi vertical de todas las películas, lo que muestra las buenas características como ventana óptica del ZnSe, además de no tener una dependencia notable respecto de la temperatura de crecimiento, como se corrobora en la Figura 6.2.7 del gráfico de la banda prohibida E_g en función de la temperatura de sustrato. Los valores de E_g se obtuvieron a partir de las curvas de transmisión óptica empleando un modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas, Tabla 6.1.2.

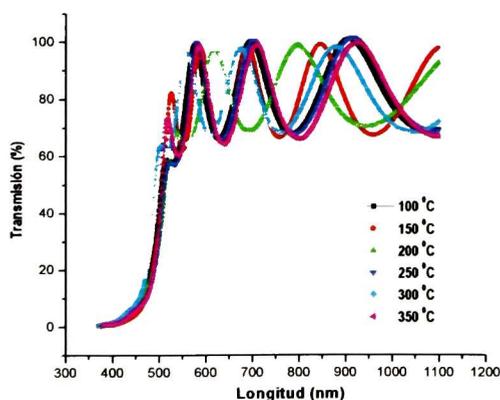


Figura 6.2.6 Espectros de transmisión de películas de ZnSe para diferentes temperaturas de sustrato.

No. de película	Temperatura de sustrato °C	E_g (eV)
42	100	2.71
47	150	2.70
40	200	2.63
41	250	2.66
46	300	2.68
43	350	2.60

Tabla 6.1.2 Dependencia de la banda prohibida de las películas de ZnSe respecto de la temperatura de sustrato.

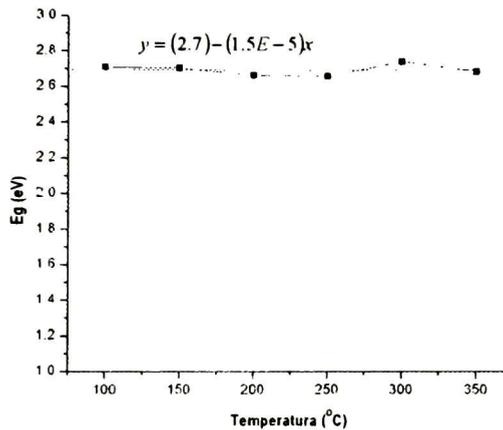


Figura 6.2.7 Dependencia del ancho de banda prohibida de películas de ZnSe en función de la temperatura de sustrato.

Propiedades vibracionales de la red

Se realizó un estudio por espectroscopia Raman usando dos fuentes de excitación láser, con la idea de observar la respuesta de las películas de ZnSe y poder establecer las propiedades vibracionales de la red con esta técnica.

En la Figura 6.2.8 se presentan los espectros Raman obtenidos con un láser de He-Ne ($\lambda_L = 632.8$ nm) de las películas de ZnSe crecidas a diferentes temperaturas de sustrato donde pueden observarse los modos ópticos transversal (TO) y longitudinal (LO) del ZnSe en 206 y 250 cm^{-1} , respectivamente. Estos valores coinciden con los reportados en la literatura para el ZnSe [1]. En la Figura 6.2.9 se utilizó como fuente de excitación un láser de Ar⁺ ($\lambda_L = 488.0$

nm) cuya energía de 2.54 eV está cercana a la energía de la banda prohibida del ZnSe (2.7 eV), obteniéndose condiciones cercanas a la resonancia, lo que permitió observar hasta el quinto armónico en la muestra crecida a 350 °C. Se determinó que estos experimentos en modo de Raman resonante son apropiados para evaluar la calidad cristalina de las películas ya que está directamente asociada al número de armónicos observables. En la Figura 6.2.8 los picos angostos debajo de 200 y 100 cm^{-1} son de origen instrumental, mientras que la banda ancha centrada alrededor de 140 cm^{-1} corresponde a modos acústicos de segundo orden [1].

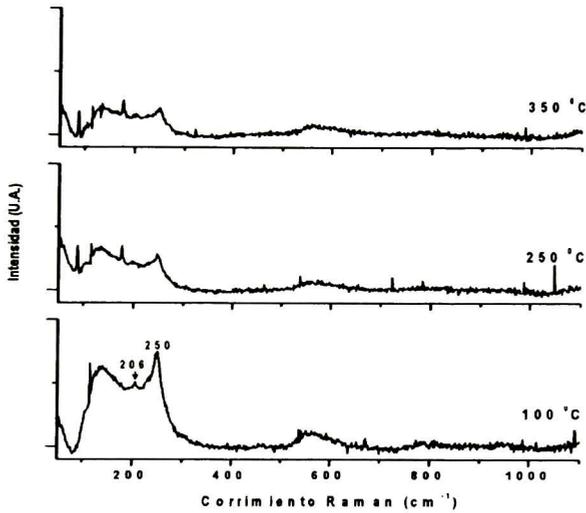


Figura 6.2.8 Espectros Raman obtenidos con la línea de 632.8 nm de un láser de He-Ne.

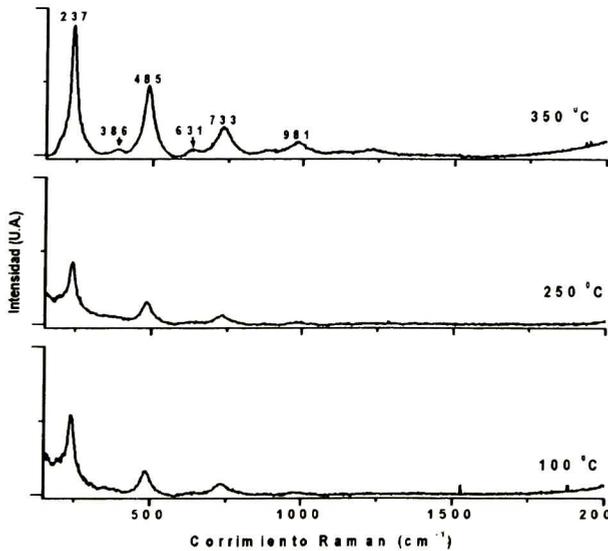


Figura 6.2.9 Espectros Raman obtenidos con la línea de 488 nm de un láser de Ar⁺.

6.3 Películas de ZnSe:Al

En la Figura 6.3.1 se muestra una fotografía representativa de una película de ZnSe:Al obtenida por la técnica de erosión catódica donde puede apreciarse que las películas presentan buena transparencia y el característico tono amarillo de este material.

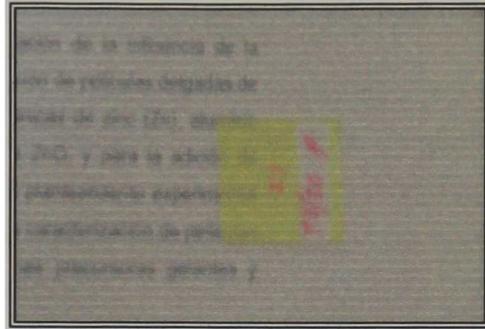


Figura 6.3.1 Película de ZnSe impurificada con aluminio.

El crecimiento de las películas de ZnSe:Al se realizó en el sistema usando simultáneamente dos blancos de 2" de diámetro (co-erosión catódica): uno de ZnSe y un segundo blanco de aluminio. La potencia aplicada al blanco de ZnSe se mantuvo constante a 75 Watts, variando la potencia aplicada al blanco de Al para obtener diferentes concentraciones en diferentes crecimientos. La temperatura de sustrato fue de 300 °C en todos los casos con una presión de argón de 1×10^{-3} Torr y un tiempo de crecimiento de una hora.

Condiciones de crecimiento

- Blanco de ZnSe hecho a partir de polvo comprimido de 99.99% de pureza marca ESPI
- Blanco de Aluminio de 99.99 % de pureza marca ESPI
- Substratos de vidrio portaobjetos
- Temperatura de crecimiento: 300 °C
- Presión de trabajo: 10^{-4} – 10^{-3} Torr
- Potencia de RF en el blanco de ZnSe: 75 watts

- Potencia de RF aplicada al blanco de aluminio: 16-45 watts
- Tiempo de crecimiento: 1 hora
- Flujo de gas argón: 5 sccm
- Distancia del blanco de Al al centro del sustrato: 13.6 cm.
- Distancia del blanco de ZnSe al centro del sustrato: 14.5 cm.

Método práctico para determinar la concentración del aluminio en peso

Para determinar la concentración en peso se utilizó la espectroscopia por dispersión de energía (EDS). Sin embargo el pico del aluminio en el espectro de dispersión de energía esta muy cercano al pico del Se, y como las concentraciones son pequeñas, resultaba casi imposible determinar de manera cuantitativa la concentración del aluminio. Para lograrlo se procedió de la siguiente manera:

Se saturó de aluminio la película depositada, se probó con 50 watts de potencia en el blanco de aluminio; sin embargo, después de varias pruebas se concluyo que a esta potencia el aluminio impedía el depósito del ZnSe por alguna razón no clara hasta a este momento. Después de más experimentos, se encontró una potencia con la cual sí se podía obtener una alta concentración de aluminio en la película, esta fue a 45 watts. Sin embargo, luego de un tiempo de exposición al medio ambiente, la coloración de película paso de un tono amarillo a otro color marrón, y con el tiempo la película se quebraba y se desprendía del sustrato, lo cual era indicativo de que las películas se oxidaron con la exposición al aire. En efecto, al realizar las pruebas de composición química, se observaron altas concentraciones de oxígeno (ver figura 6.2.3). Para las concentraciones correspondientes a 35 watts, las películas mejoraron sus propiedades mecánicas, su tono de color amarillo se conservó, al igual que su adherencia al sustrato.

Una vez que se estableció un límite máximo de concentración de aluminio, se hicieron crecimientos a menores potencias 35, 30, y 25 watts. Esto permitió encontrar una curva de calibración práctica para concentraciones de aluminio, con la cual es posible determinar concentraciones de aluminio para potencias menores de 25 watts, que de otra manera el equipo de dispersión de energía (EDS) no permite detectar. En la Figura 6.33 se ilustra la



Figura 6.3.2 Películas de ZnSe saturadas de aluminio.

curva de calibración práctica. Esta curva es de tipo lineal, como era de esperarse de las curvas de velocidad de depósito observadas para el aluminio.

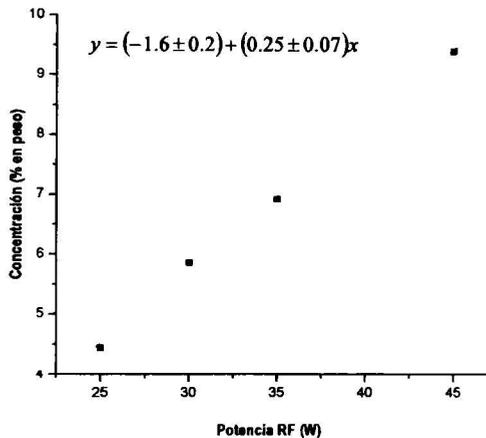


Figura 6.3.3 Curva de calibración para determinar la concentración de aluminio en una película de ZnSe:Al.

Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

El la Tabla 6.3.1 se muestra la composición química de las películas de ZnSe impurificadas con aluminio y la Figura 6.3.4 se presenta un gráfico del comportamiento de las concentraciones de las diferencias especies, en función de la potencia aplicada al cañón de aluminio. En esta gráfica se observa que al incrementarse la concentración de aluminio la cantidad de zinc disminuye, lo cual es indicativo de la sustitución de los átomos de Zn por los

de Al. Adicionalmente, se observa que en todos los casos hay un "exceso" de selenio el cual se incrementa desde un 57%, para la menor concentración de aluminio, hasta un 67% para la mayor (9.4%). Este resultado es indicativo de que la incorporación de aluminio no sólo substituye a los átomos de Zn, sino que también impide su incorporación, obteniéndose películas ricas en Se.

Potencia RF (watts)		Concentración en peso (%)		
ZnSe	Al	Zn	Se	Al
75	45	19.54	67.42	9.4
75	35	31.51	61.57	6.92
75	30	34.00	59.00	5.96
75	25	37.00	57.00	4.44

Tabla 6.3.1 Composición química de las películas de ZnSe impurificadas con aluminio.

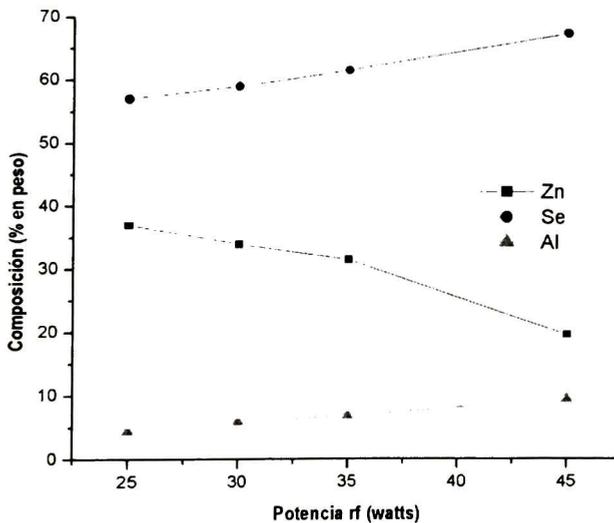


Figura 6.3.4 Composición química de las películas en función de la potencia aplicada al blanco de Al.

Propiedades estructurales

En la Figura 6.3.5 se observan los difractogramas de Rayos X de las películas de ZnSe:Al para varias concentraciones en peso de aluminio. Con la concentración de 2.26 %, el

El difractograma presenta una estructura cúbica con una orientación preferencial en la dirección cristalográfica (111); sin embargo, cuando la concentración de aluminio aumenta se favorece una transición de fase del tipo cúbico-hexagonal, según lo muestra la presencia y el aumento en intensidad de los picos de la fase hexagonal (100) y (002), alcanzando intensidades relativas altas desde la muestra con una concentración de aluminio de 4.44 %.

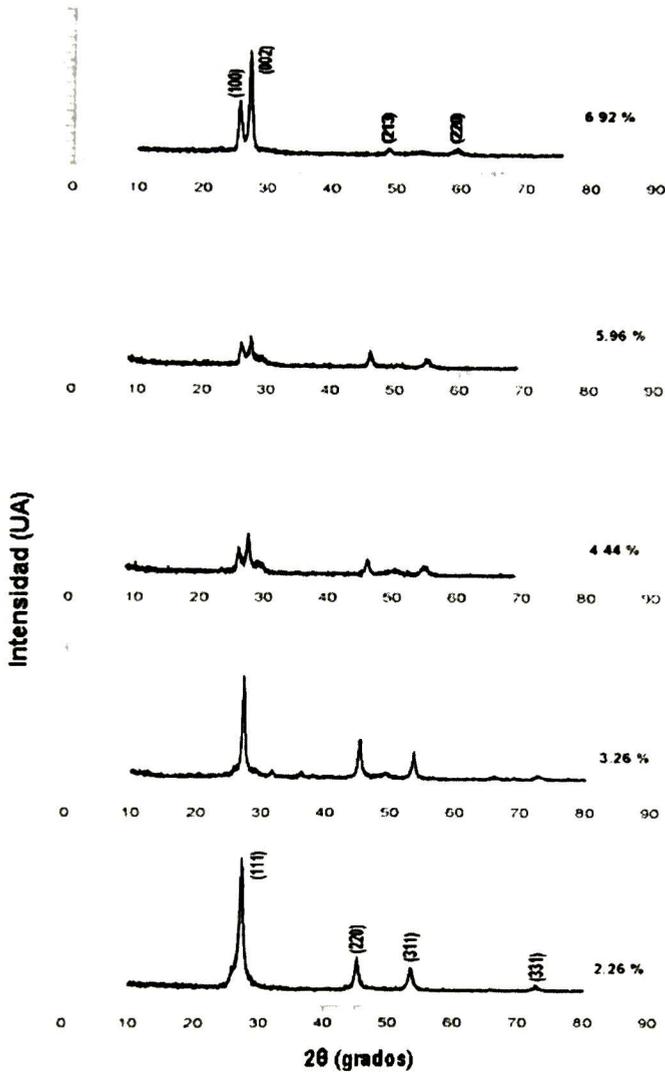


Figura 6.3.5 Difractogramas de rayos X de películas de ZnSe crecidas con diferentes concentraciones en peso de aluminio.

Para determinar el tamaño de grano para esta nueva condición de ZnSe con aluminio, se utilizó la fórmula de Scherrer, obteniéndose el gráfico de la Figura 6.3.6. Existe un aumento en el tamaño de grano a medida que se incrementa la impurificación con aluminio, además de un máximo, para una concentración intermedia de 3.26 %.

En la Figura 6.3.7; se presentan fotografías de la superficie realizadas por la técnica de SEM, es claro observar que los cúmulos para las películas de menor concentración son más pequeños y regulares respecto de las películas con concentraciones mayores de aluminio. De estos datos afirmar que, tanto el tamaño de grano como el tamaño de cúmulos observable por SEM, se incrementan al aumentar la concentración de aluminio.

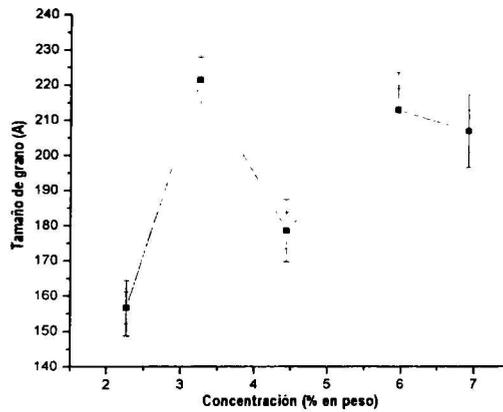


Figura 6.3.6 Tamaño de grano de películas de ZnSe: Al para diferentes concentraciones de Al.

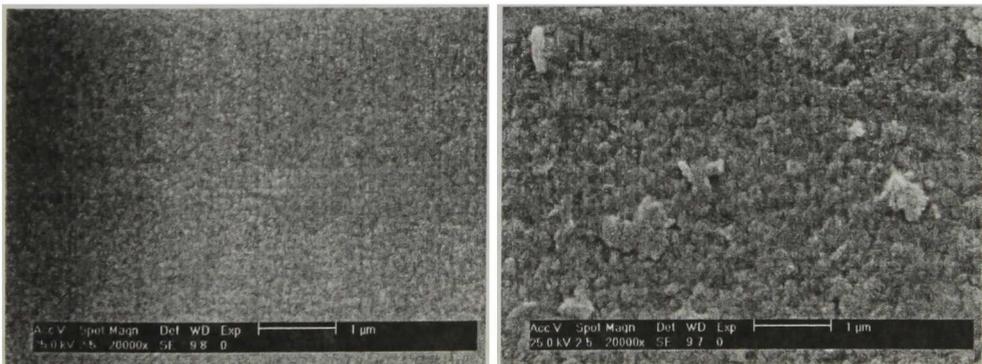


Figura 6.3.7 Microfotografías obtenidas por SEM para dos concentraciones en peso diferentes películas de ZnSe impurificadas con aluminio.

Por otro lado, es interesante observar como a pesar de la diferencia en la morfología superficial de las películas para diferentes concentraciones de aluminio, los tamaños de grano obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X son del mismo orden. Esta observación nos permite concluir que los cúmulos observados en las microfotografías corresponden a la agregación de granos con tamaños similares. La dinámica de crecimiento de los cúmulos, por lo tanto, depende fuertemente de las condiciones de crecimiento y de la concentración de aluminio.

Propiedades ópticas de las películas

Las propiedades ópticas, después de la impurificación con Al, siguen presentado buenas características en cuanto a la aparición de un borde abrupto en las curvas de absorción. Adicionalmente, se observa que dicho borde tiene un corrimiento hacia el azul, menores longitudes de onda, a medida que se incrementa la concentración del impurificante, Figura 6.3.8.

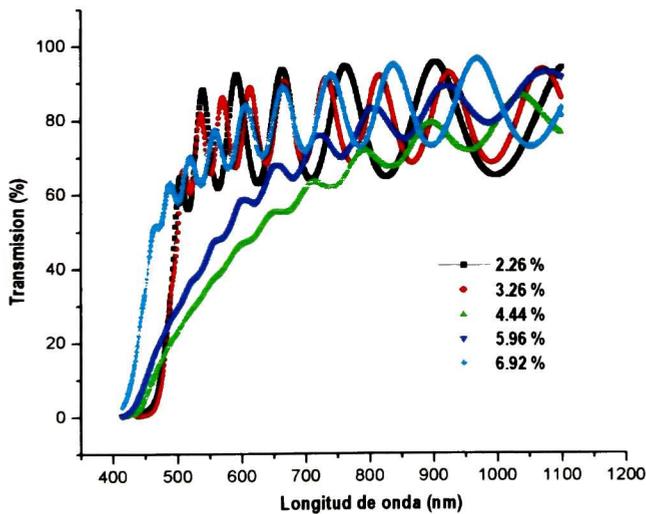


Figura 6.3.8 Espectros de transmisión de películas de ZnSe:Al para diferentes concentraciones de Al.

Esta tendencia se observa con claridad cuando se grafica el valor de la banda prohibida E_g , obtenido de los espectros de transmisión, en función de la concentración de aluminio, Tabla 4 y Figura 6.3.9. Los valores de E_g fueron obtenidos utilizando un modelo de transiciones

directas entre bandas parabólicas. Este aumento en E_g es favorable para aplicación del ZnSe:Al como capa ventana en una celda solar al permitir el paso de fotones más energéticos hacia la unión p-n. Para las concentraciones más altas de Al el valor de E_g es 160 meV mayor que el de las películas de ZnSe puro (2.7 eV).

No de serie de la película	Concentración de aluminio (% en peso)	E_g (eV)
39	2.26	2.56
51	3.26	2.60
50	4.44	2.75
49	5.96	2.82
48	6.92	2.86

Tabla 6.3.2 Valores del ancho de banda prohibida de las películas de ZnSe:Al y de la concentración de aluminio.

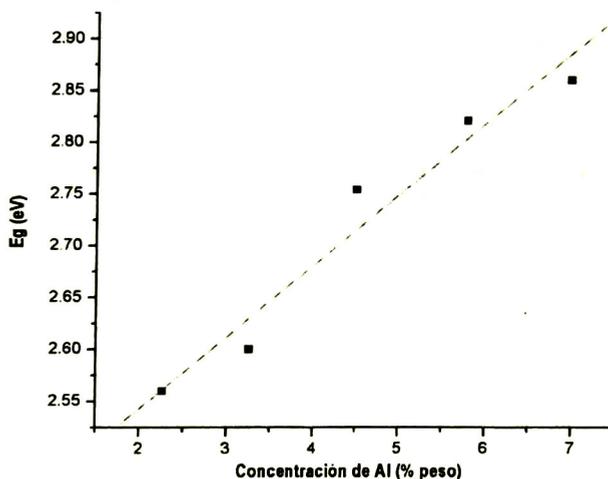
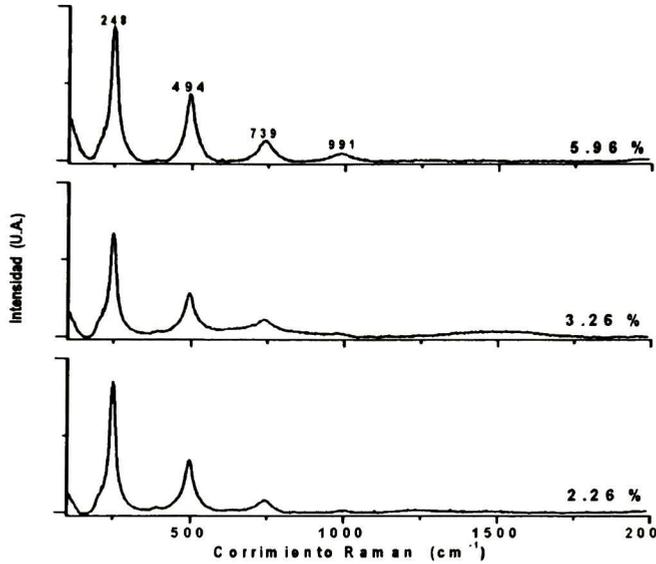


Figura 6.3.9 Dependencia de E_g como función de la concentración de Al.

Propiedades vibracionales

La Figura 6.3.10 muestra los espectros Raman obtenidos al excitar las películas con un láser de Ar^+ ($\lambda_L = 488.0$ nm), donde similarmente al caso del ZnSe puro es posible observar el fenómeno de resonancia, para tres niveles de concentración de aluminio: 2.26, 3.26 y 5.92

% en peso. En este caso, se observan hasta el cuarto armónico del modo LO del ZnSe. El hecho de no observar el quinto armónico, como en el caso del ZnSe puro (Fig. 6.3.5), implica cierto grado de deterioro en la calidad cristalina al interior de los granos al incorporar Al a la red del ZnSe.



6.3.10 Espectros Raman obtenidos con un láser de Ar⁺ para muestras con diferentes concentraciones de Al.

En la Tabla 6.3.3 se presenta una tabla de los anchos medios (FWHM) de los espectros Raman para el primer armónico de muestras sin y con impurificación de Al. Es interesante notar la sorprendente reducción en el ancho medio de los picos como consecuencia de la impurificación. Como es sabido el ancho medio de los picos Raman es una medida de la calidad cristalina de los materiales. Este resultado indica que la incorporación de aluminio tiene beneficios estructurales en las películas. Consistentemente, la muestra donde es más intenso el cuarto armónico, Figura 6.3.10, es la que tiene una mayor concentración de aluminio.

Muestra (% de Aluminio)	FWHM (cm ⁻¹)
0.00	15.11
2.26	9.90
3.26	9.60
5.96	9.87

Tabla 6.3.3 Estimación del ancho medio (FWHM) de los modos LO en los espectros de películas de ZnSe sin y con algún porcentaje de impurificación de aluminio.

6.4 Tratamiento Térmico

Todas las películas de ZnSe con algún porcentaje de impurificación de aluminio, presentaron resistividades muy altas del orden de 10^{13} - 10^{14} ohms [2], por lo que fue necesario aplicar un tratamiento térmico. La mayor parte de la literatura habla de tratamientos térmicos muy agresivos en cristales de ZnSe impurificados: 1000 °C durante una semana para obtener resistividades del orden de 10^{-1} Ω-cm; sin embargo, tales tratamientos no son deseables en el caso de la fabricación de una celda solar debido a la degradación de la heterounión a altas temperaturas, además de que para este propósito obtener resistividades del orden de 10^3 - 10^4 Ω-cm se considera adecuado. Por lo tanto, no se aplicó un tratamiento térmico a muy altas temperaturas ni por periodos de tiempo prolongados. Con base en estas consideraciones, se propuso aplicar un tratamiento térmico de menor temperatura y de mucho menor tiempo. De esta manera se usó una temperatura de 500 °C (el vidrio utilizado como substrato se reblandece a 550 °C) y por sólo 22 horas en atmósfera inerte de nitrógeno. Posteriormente, se estudiaron las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas. A continuación se sintetizan las principales condiciones para este proceso.

- Horno horizontal programable
- Rampa de calentamiento de 10 °C/min.
- Atmósfera de nitrógeno
- Tiempo del tratamiento: 22 horas
- Temperatura del tratamiento: 500 °C

Propiedades estructurales

En la Figura 6.4.1 se observan los difractogramas de Rayos X de las películas de ZnSe:Al para varias concentraciones en peso de aluminio, después de aplicarle el tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. Con la concentración de 3.26 %, el difractograma conserva su estructura cúbica con una orientación preferencial en la dirección (111); sin embargo, cuando la concentración de aluminio aumenta se favorece una transición de fase del tipo cúbico-hexagonal, según lo muestra la presencia y el aumento en intensidad del picos de la fase hexagonal (100) y (002), pero conservándose los picos de menor intensidad de la fase cúbica (220) y (311), por lo que se confirma una coexistencia de fases para esa concentración de impurificante.

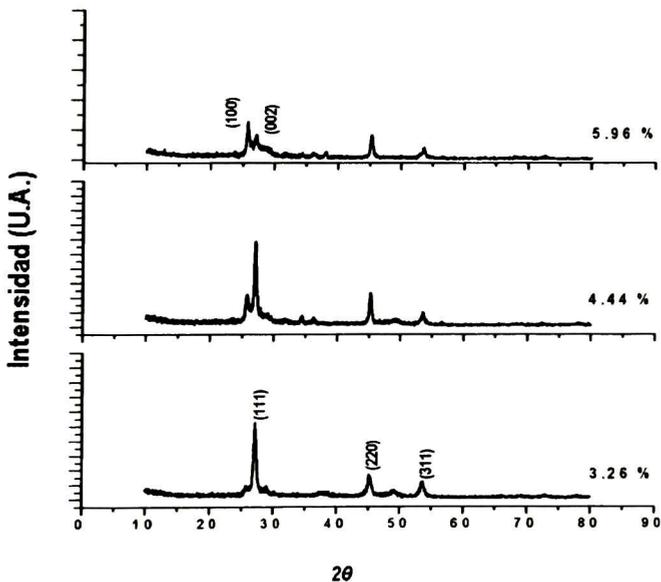


Figura 6.4.1 Difractogramas de Rayos X de películas de ZnSe crecidas con diferentes concentraciones en peso de aluminio y sometidas a tratamiento térmico.

Al igual que los casos anteriores se procedió a determinar el tamaño de grano usando la relación de Scherrer, obteniéndose el gráfico de la Figura 6.42, donde es evidente un aumento en el tamaño de grano a medida que se incrementa la impurificación con aluminio con un tratamiento térmico como el descrito en los párrafos anteriores. Dicho aumento fue típicamente del orden de 50%.

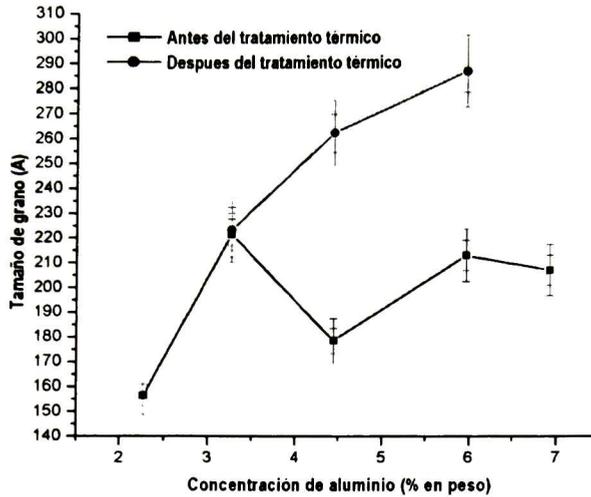


Figura 6.4.2 Comparativo de tamaño de grano de películas de ZnSe para diferentes concentraciones de aluminio con y sin tratamiento térmico.

Propiedades ópticas

Después de aplicar el tratamiento térmico la apariencia a simple vista de las películas se tornó un tanto opaco (debido al aumento en el tamaño de grano) con respecto de las películas sin tratamiento térmico. La respuesta óptica medida fue satisfactoria pues no existen variaciones notables de corrimiento de frecuencia en los bordes de absorción, Figura 6.4.3.

En la Tabla 6.4.1 y Figura 6.4.4 se encuentran reportados los valores de la banda prohibida E_g después del tratamiento térmico. En la Figura 6.4.5 se hace un comparativo de los valores de banda prohibida E_g para películas de ZnSe impurificadas con aluminio antes y después del tratamiento térmico, donde se puede observar que existe poca influencia del tratamiento térmico en los valores de E_g (el mayor cambio es de 0.13 eV). Para bajas concentraciones de aluminio existe un ligero aumento con el tratamiento térmico, mientras que para concentraciones mayores esta tendencia se revierte.

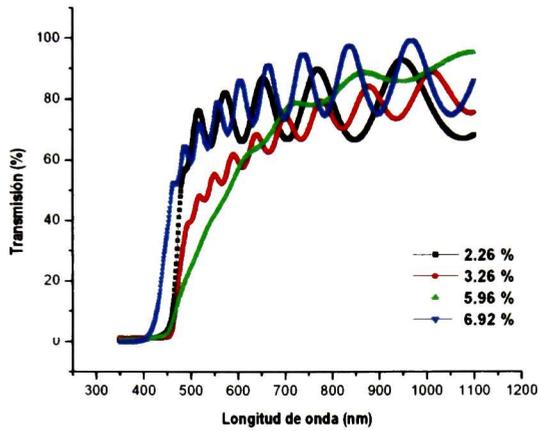


Figura 6.4.3 Espectros de Transmisión de películas de ZnSe:Al para diferentes concentraciones de aluminio después de someterlas a tratamiento térmico.

No. de serie de la película	Concentración (% en peso) de aluminio	Eg (eV)
39	2.26	2.61
51	3.26	2.63
50	4.44	2.62
48	6.92	2.73

Tabla 6.4.1 Valores de la banda prohibida de las películas de ZnSe respecto de la concentración de aluminio después de someterlas a tratamiento térmico

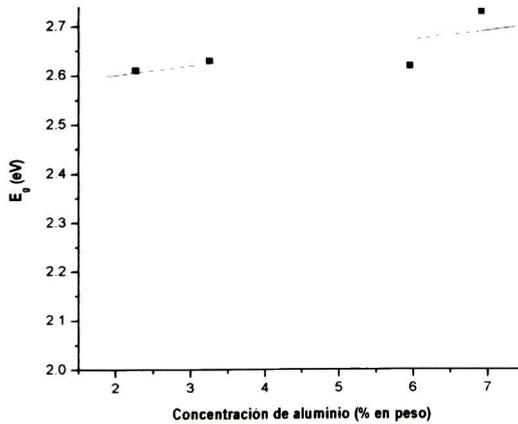


Figura 6.4.4 Dependencia de E_g como función de la concentración de aluminio después de someterlas al tratamiento térmico

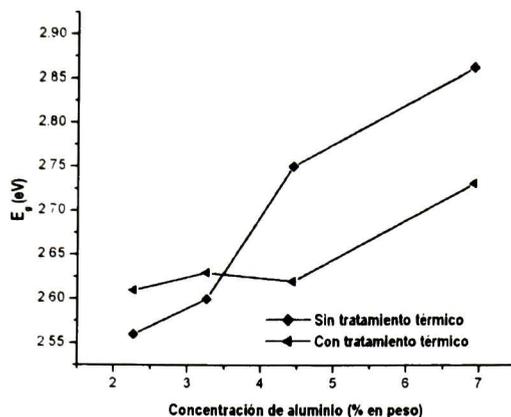


Figura 6.4.5 Comparativo de los valores de la banda prohibida E_g de películas de ZnSe:Al después del tratamiento térmico.

Mediciones de efecto Hall

Hasta el momento se ha comentado acerca de las propiedades ópticas, estructurales y químicas del ZnSe, sin embargo una parte muy importante es sin duda el análisis de sus propiedades eléctricas. Como se mencionó anteriormente, no obstante sus excelentes propiedades ópticas, sus características eléctricas no son las más apropiadas para su uso en dispositivos debido a las propiedades inherentes al material que se han mencionado en capítulos anteriores.

Muchos esfuerzos se han realizado para obtener un material semiconductor de ZnSe un con buenas características eléctricas y por lo tanto se han desarrollado algunas técnicas para obtener ZnSe de buena conductividad. Unos de esos métodos han sido tratamientos térmicos prolongados (en algunos casos hasta una semana) y a altas temperaturas, hasta mil grados centígrados [4], logrando en algunos casos reducir la resistividad hasta valores del orden de $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ [5].

Como se mencionó previamente, dentro de los objetivos de este trabajo se encuentra el obtener valores moderados de resistividad del orden de $10^2\text{-}10^3 \Omega\text{-cm}$, con una concentración de electrones libres del orden de $10^{15}\text{-}10^{16} \text{ cm}^{-3}$, para aplicaciones en dispositivos

optoelectrónicos y, en particular, para celdas solares (ZnSe:Al como ventana óptica). Para realizar las mediciones eléctricas se depositaron contactos de indio [3] por evaporación y posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico (150 °C durante 10 minutos). Se realizaron mediciones de efecto Hall por la técnica de van der Pauw para obtener los valores de movilidad (μ), resistividad (ρ) y concentración de portadores (n), en un montaje eléctrico, el cual se muestra en la Figura 6.4.6. Se utilizó una corriente de excitación de 1 nA y un campo magnético de 0.5 T.



Figura 6.4.6 Montaje de la película para su análisis por efecto Hall; los contactos utilizados fueron hechos de indio.

Las mediciones se realizaron en condiciones de oscuridad, obteniéndose los siguientes resultados:

Las películas fueron tipo n, las que mostraron las mejores características eléctricas (menor resistividad) se muestran en la Tabla 6.4.2. El valor más bajo de resistividad se obtuvo la película No. 51 con una concentración de aluminio de 3.26% crecida a 300 °C, el cual fue de $8.79 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$ y con una densidad de portadores libres del orden de 10^{14} cm^{-3} . Esta película presenta también el mayor valor de movilidad.

Sin embargo la película 52, la cual presenta la misma concentración de aluminio pero crecida a 150 °C y sometida a un proceso térmico posterior de 300 °C durante una hora en

vacío no, presenta tan buena conductividad como la crecida a 300 °C, lo cual pone en evidencia la dependencia de la dinámica de crecimiento respecto de la temperatura, afectando sus propiedades eléctricas para este material, cabe mencionar que esta película esta fuera de serie, esto es, no obstante si se caracterizó, no se tomo en cuenta para reportar en este trabajo.

En todos los casos se verificó que los contactos eléctricos mostraran un comportamiento de tipo óhmico, para ello se realizó una curva de voltaje-corriente y resistencia-corriente, tomando los pares correspondientes de entre los cuatro contactos (etiquetados como a,b,c,d, ver figura 6.4.6) aplicados a la película. Las Figuras 6.4.7 y 6.4.8 muestran estos datos para la muestra de más baja resistividad.

No. Serie	Al (%)	n (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	ρ (Ωcm)
50	4.5	-1.91E+12	1.81	1.79E+06
51	3.26	-4.34E+14	16.3	8.79E+02
52	3.26	-9.19E+12	3.24	2.95E+05

Tabla 6.4.2. Valores de parámetros eléctricos de películas de ZnSe:Al después del tratamiento térmico.

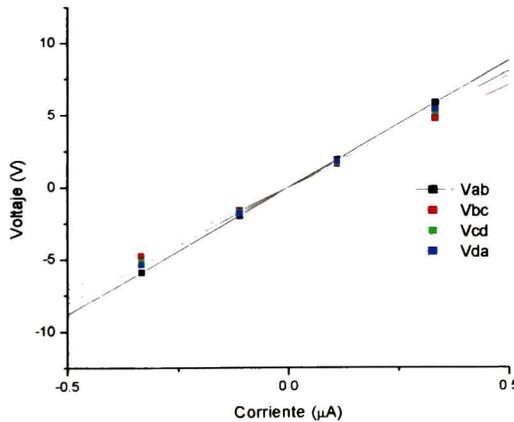


Figura 6.4.7 Curva I-V de película de ZnSe:Al con 3.26 % de aluminio en peso.

Como se puede observar de estas gráficas los contactos tienen un comportamiento de tipo óhmico, como es requerido en este tipo de mediciones a fin de evitar resultados incorrectos. Las diferencias en los valores de resistencia para los diferentes pares de resistencia, Figura

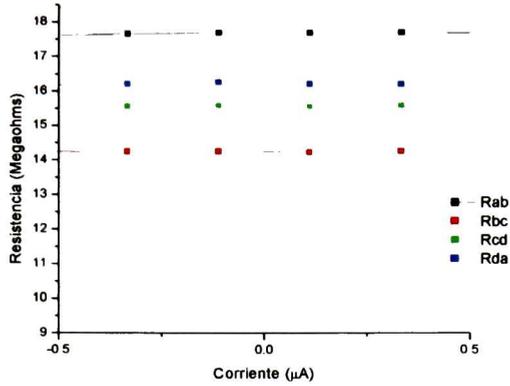


Figura 6.4.8 Curva I-R de película delgada de ZnSe: Al 3.26% en peso.

6.4.8, son debidas a las variaciones en la distancia entre contactos ya que la muestra no es un cuadrado perfecto y los contactos de indio no tienen exactamente la misma forma y tamaño. Esta misma observación se aplica a las variaciones en diferencia de potencial (voltaje) de la Figura 6.4.7.

De estos resultados, se desprende la posibilidad de crecer películas delgadas tipo n de ZnSe:Al por la técnica de co-erosión catódica con propiedades ópticas y eléctricas apropiadas para su uso en dispositivos tales como celdas fotovoltaicas.

Bibliografia

- [1] J.C. Irwin and J. LaCombe, *Can. J. Phys.* 50, 2596 (1972)
- [2] K.V. Shalimova, I. Dima, and N. V. Pirogova *Izvestiya VUZ. Fizika*, No. 2, pp. 133-136, 1966
- [3] A. Friberg, I Holwech, and Nøst: *Appl. Phys A* 26,239-242 (1981).
- [4] G. Jone and J. Woods, *J Phys. D: Apl Phys*; Vol 9, 1976
- [5] R.J. Stim and Nouchi, Jet Propulsion Laboratory, *Appl. Phys. Lett.* 48(26), 30 June 1986.

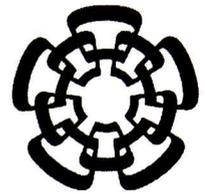
7 Conclusiones

- Se obtuvieron películas delgadas de ZnSe de alta pureza, calidad cristalina y óptica. Los estudios por difracción de rayos X mostraron que la temperatura de sustrato afecta de manera importante la cristalinidad de las películas y, en particular, el tamaño de grano. Este tuvo un máximo cuando la temperatura de sustrato fue de 200 °C; tendiendo a disminuir al incrementarse la temperatura, lo cual fue acompañado de la aparición de picos de difracción en otros planos cristalinos de su fase cúbica. El aumento en el número de armónicos en los espectros Raman confirma el hecho de una mejor calidad cristalina a medida que la temperatura de crecimiento se incrementa. Sin embargo, se determinó que las propiedades ópticas no se ven afectadas de manera importante al variar la temperatura de crecimiento.
- Se lograron obtener películas de ZnSe *tipo n* al introducir aluminio como impurificante. Los estudios por espectroscopia de dispersión de energía mostraron que al incrementar la concentración de aluminio la cantidad de zinc disminuye, lo cual es indicativo de la sustitución de los átomos de Zn por los de Al. Adicionalmente, se observa que el aluminio no sólo sustituye a los átomos de Zn, sino que también impide su incorporación, obteniéndose películas ricas en Se. Desde el punto de vista estructural, el análisis por difracción de rayos X mostró que la incorporación de aluminio tiene el efecto de inducir una transición de fase cúbica-hexagonal.
- Las propiedades ópticas obtenidas por espectroscopia de absorción en la región UV-Vis muestran que, después de la impurificación con Al, las características del borde abrupto de absorción no son afectadas de manera importante, observándose un corrimiento hacia el azul a medida que se incrementa la concentración del impurificante. Este corrimiento es apropiado para que el material sea utilizado como capa ventana en aplicaciones fotovoltaicas, pues se incrementaría la densidad de radiación solar alcanzando la heterounión.

- El efecto de la incorporación de aluminio sobre el valor del ancho de banda prohibida tiene dos características. i) por un lado, el valor de E_g para las concentraciones más bajas de aluminio es menor al correspondiente a las películas de ZnSe puro (por ejemplo, para una concentración de 2.26% de Al, E_g es 2.56 eV) ; ii) el valor de E_g tiende a aumentar conforme se incrementa la cantidad de aluminio presente alcanzando valores del orden de 2.86 eV. El primer efecto se ha asociado a los cambios en composición inducidos por la incorporación de aluminio al ZnSe (películas ricas en selenio).
- Al aplicar el tratamiento térmico, no se observaron importantes cambios en cuanto a su estructura, ni en sus propiedades ópticas. Sin embargo, sí hubo cambios importantes respecto del tamaño de grano, al detectarse un aumento de éste a medida que se incrementa la impurificación con aluminio. Dicho aumento fue típicamente del orden de 50%.
- Para fines de aplicación como ventana óptica en celdas solares, no es necesario aplicar tratamientos térmicos demasiado largos y de alta temperatura. Ya que a 500 °C durante 22 horas se lograron obtener valores de resistividad del orden de 10^2 Ω -cm y concentraciones de portadores del orden de 10^{14} cm^{-3} . Películas con estos valores de resistividad y de concentración de portadores pueden ser utilizables en una heteroestructura fotovoltaica.

Perspectivas

- El seleniuro de zinc es un material prometedor en virtud de los resultados obtenidos y de la experiencia adquirida durante su proceso de crecimiento y caracterización. Es importante continuar explorando sus propiedades y, de manera importante, mejorar los procesos de crecimiento para lograr obtener un material apropiado para aplicaciones optoelectrónicas.
- Al obtener un material tipo n que sirve como ventana óptica, el siguiente paso es realizar la heteroestructura n -ZnSe:Al/ p -CuCdTeO, con el objeto de realizar una celda solar de película delgada de tecnología totalmente innovadora. Este trabajo conllevará, por supuesto, el continuar con el trabajo en esa línea optimizando procesos y realizando análisis detallados de la relación: *características físicas de la heterounión – eficiencia como dispositivo fotovoltaico*.



Cinvestav-Querétaro

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. JORGE RUBIN SAENZ TITULADA: "CRECIMIENTO POR EROSION CATODICA Y ESTUDIO DE PELICULAS DELGADAS DE n-ZnSe:Al PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 24 DE AGOSTO DE 2007

DR. SERGIO JOAQUÍN JIMENEZ SANDOVAL

DR. ALDO HUMBERTO RÓMERO CASTRO

DR. OMAR JIMENEZ SANDOVAL



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006239