

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

**UNIDAD QUERETARO**

Propiedades físicas de películas de GaAs, Cu<sub>2</sub>Te y de nuevas aleaciones  
basadas en ZnTe

Tesis que presenta

**JHON ALEXANDER VILLADA VILLALOBOS**

para obtener el Grado de  
Doctor en Ciencias  
en la Especialidad de  
Materiales

Directores de Tesis: Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval  
Dr. Mario Enrique Rodríguez García



Santiago de Querétaro, Qro.

Enero de 2012

CO	00183
ADN	CA-108-SS1
FECN	24-08-2012
FRON	Don-2012
	\$

ID: 199460-2001

10/24/12  
10/24/12  
10/24/12

*A mi esposa Gisela y mis hijos Laura y Alejandro*  
*por su paciencia, compañía y apoyo*  
*por el tiempo que les negué mientras escribía estas líneas*  
*por ser ustedes mi principal motivación*

*Gracias!*

# Tabla de contenido

AGRADECIMIENTOS .....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. OBJETIVOS .....	4
2.1. OBJETIVOS GENERALES .....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
2.2.1. Sobre el GaAs.....	4
2.2.2. Sobre el $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .....	5
2.2.3. Sobre aleaciones basados en ZnTe .....	5
3. MARCO TEÓRICO .....	7
3.1. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN .....	7
3.1.1. Epitaxia Por Haces Moleculares ( <i>MBE</i> ) .....	7
3.1.2. Erosión Catódica (Sputtering).....	13
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	22
3.2.1. Microscopia electrónica de Barrido (SEM): .....	22
3.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	25
3.2.3. Difracción de Rayos-X (XRD).....	27
3.2.4. Efecto Hall .....	35
3.2.5. Radiometría de Foto-Portadores (PCR).....	38
3.2.6. Espectroscopía Raman .....	41
3.2.7. Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV-Vis).....	45
3.2.8. Espectroscopía Infrarroja (IR).....	48

3.2.9 Elipsometría .....	50
3.3. TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.....	54
3.3.1. Introducción .....	54
3.3.2. Solución a la Ecuación de Schrödinger .....	55
3.3.3. Teorema de Hohenburg-Kohn.....	59
3.3.4. El Funcional de Energía.....	60
3.3.5. La Aproximación de Densidad Local (LDA).....	63
3.3.6. La Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).....	65
Referencias .....	67
4. CARACTERIZACIÓN DEL GaAs DOPADO CON Si.....	70
4.1. HISTORIA E IMPORTANCIA DEL GaAs.....	70
4.2. FABRICACIÓN DEL MATERIAL. ....	71
4.3. ESTUDIO DE DEFECTOS SUPERFICIALES EN EL GaAs.....	72
4.3.1. Estudio de Defectos Mediante SEM.....	73
4.3.2. Estudio Mediante GIXRD.....	76
4.3.3 Estudio Mediante AFM .....	78
4.3.4 Conclusiones de Estudio de Defectos Superficiales en el GaAs.....	80
4.4. ESTUDIO DE LA DENSIDAD Y DISTRIBUCIÓN DE PORTADORES EN EL GaAs.....	80
4.4.1. Estudio Mediante Efecto Hall. ....	82
4.4.2. Estudio Mediante PCR.....	82
4.4.2.1. Estudio de la Homogeneidad.....	84
4.4.2.2. PCR en función de la temperatura de la celda de silicio.....	86
4.4.3. Conclusiones del Estudio de Portadores en el GaAs.....	88
4.5. RELACIÓN ENTRE RAYOS-X DE ALTA RESOLUCIÓN Y MEDIDAS ELÉCTRICAS EN EL GaAs.....	88

4.5.1. Rayos-X de Alta Resolución .....	89
Referencias .....	90
5. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .....	92
5.1 HISTORIA E IMPORTANCIA DEL $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .....	92
5.2. FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .....	93
5.3. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ POR EDS.....	95
5.4. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE PELÍCULAS DE $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .....	96
5.4.1. Estudio Mediante Rayos-X. ....	96
5.4.2. Estudio de las Segregaciones de Cu y Te en el $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .....	102
5.4.3. Estudio Mediante SEM.....	104
5.4.4. Estudio Mediante AFM .....	106
5.4.5. Cálculos Teóricos Estructurales con DFT .....	107
5.4.6. Conclusiones del Estudio de las Propiedades Estructurales del $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .....	110
5.5 PROPIEDADES ÓPTICAS DEL $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . ....	111
5.5.1. Cálculos Teóricos Ópticos con DFT .....	111
5.5.2. Estudio Mediante Espectroscopía Raman.....	114
5.5.3. Estudio mediante IR, UV-Vis y Elipsometría.....	117
5.5.4. Conclusiones de las Propiedades Ópticas del $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .....	122
5.6. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .....	122
5.6.1. Medidas de Resistividad por el Método de las Cuatro Puntas.....	122
5.6.2. Mediciones de resistividad por el método de Van der Pauw y densidad de portadores medida por efecto Hall. ....	125
5.6.3. Calculo del Diagrama de Bandas Usando DFT .....	127
5.6.4. Conclusiones del Estudio de las Propiedades Eléctricas del $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .....	129
Referencias .....	129

6. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS ALEACIONES BASADAS EN ZnTe.....	133
6.1 HISTORIA E IMPORTANCIA DE LAS ALEACIONES BASADAS EN ZnTe...	133
6.1. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ZnTeO .....	135
6.1.1. Fabricación de películas de ZnTeO .....	135
6.1.2. Análisis de la composición por EDS .....	136
6.1.3. Estudio de la estructura mediante XRD.....	137
6.1.4. Estudio de la morfología superficial.....	138
6.1.5. Caracterización óptica por UV-Vis .....	140
6.1.6. Estudio mediante espectroscopia Raman.....	144
6.1.7. Resistividad por el método de las cuatro puntas. ....	146
6.1.8. Conclusiones .....	147
6.3. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CuZnTeO.....	147
6.3.1. Fabricación del CuZnTeO.....	148
6.3.2. Análisis de la composición .....	149
6.3.3. Estudio de la estructura mediante XRD.....	151
6.3.4. Caracterización óptica por UV-Vis .....	152
6.1.8. Conclusiones .....	154
Referencias .....	156
7. CONCLUSIONES GENERALES .....	157
ANEXOS.....	159
ARTÍCULOS PUBLICADOS.....	159

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT), por su apoyo económico, a través de su programa de becas, para la realización del presente trabajo de doctorado. Quiero agradecer también a todo el equipo técnico del CINVESTAV unidad Querétaro y del Centro de Física Aplica y Tecnología Avanzada, CFATA-UNAM, por su valioso apoyo en la realización de las medidas de caracterización. Finalmente les agradezco a mis asesores Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval y Dr. Mario Enrique Rodríguez García, por sus invaluable aportes a mi formación académica, profesional y personal.

## ABSTRACT

This work presents the experimental and theoretical study of four different materials potentially useful for photovoltaic applications. These are: GaAs,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , ZnTeO and CuZnTeO. The ternary and quaternary alloys are derived from the ZnTe compound. Si-doped GaAs was grown by molecular beam epitaxy, with different silicon concentrations. All of the other materials were grown by radio frequency sputtering. Different parameters were varied depending on the requirements of each material. For  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  the Cu-target power and the temperature of the substrate were varied, in order to obtain different Cu/Te ratios and different growth dynamics, respectively. For ZnTeO, only the oxygen flux was varied with the purpose of obtaining samples with different oxygen concentrations. For CuZnTeO, the process started with the same conditions used to grow ZnTeO<sub>3</sub>. The percent of Cu in the target in this case was varied to obtain samples with different Cu concentrations.

In the case of GaAs the study was focused on the characterization techniques. Grazing incident X-ray diffraction was used to study oval defects on the surface of silicon-doped GaAs layers. The amplitude of the (113) peak from the diffraction data is associated with the defect density obtained from scanning electron microscopy images. It was proven that variations in the silicon effusion cell temperature affect the defect density. By increasing the cell temperature the defect density increases.

Photo-carrier radiometry (PCR) has been used to study the distribution of impurities and the lattice damage in Si-doped GaAs in a noncontact way. The results from the PCR study are correlated with Hall effect measurements. The distribution of impurities was obtained by scanning the surface of each sample.

For the case of the  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , this work presents the experimental results and first-principles calculations carried out using density functional theory (DFT). Two sets of samples were prepared. In the first set, it was possible to study the growth habits and properties of the films as a function of the Cu/Te ratio. The second set of samples used growth conditions appropriate for the growth of  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , allowing for studies on the effect of substrate

temperatures in the range of 100-350 °C. The theoretical studies indicated that hexagonal  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , space group 191 (P6/mmm), is structural and vibrationally unstable. Stability, however, was predicted for  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  for the space group 164 (P3 $\bar{m}$ 1), as opposed to the usually assigned space group 156 (P3m1). Consistently, scanning electron microscopy images revealed two temperature-defined regimes in the films growth habits. Some of the calculated physical properties were the phonon symmetries and frequencies at the center of the Brillouin zone, the phonon dispersion curves along its high-symmetry directions and the corresponding density of states, the bulk modulus and the elastic stiffness constants. Nineteen Raman active modes were predicted, all with frequencies lower than  $235\text{ cm}^{-1}$ , in agreement with an experimentally measured broad Raman band lying in the same frequency range.

The optical and electrical properties of two different compositions of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ :  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  ( $x = 0.25$ ) and  $\text{Cu}_2\text{Te}$  ( $x = 0$ ) were obtained from the theoretical and experimental study. The dielectric functions, for both compositions, were obtained from DFT calculations. The theoretical results are in good agreement with the experimental results obtained from ellipsometry, IR and UV-Vis measurements. For the first time, the electronic band diagram of the  $\text{Cu}_2\text{Te}$  is presented.

For  $\text{ZnTeO}$ , it was found that the O concentration affects the absorption edge and the crystalline quality of the material. The higher the O concentration, the higher the energy of the absorption edge, and the lower the crystalline quality is obtained. At high  $\text{O}_2$  flux, ( $\text{O}_2 \geq 6$  sccm), the amorphous  $\text{ZnTeO}_3$  alloy was obtained. In addition, it was found that the surface roughness is inversely proportional to the O concentration.

For the  $\text{CuZnTeO}$  the study reveals that at high Cu concentration ( $\geq 12\%$  at.) the absorption edge changes abruptly to lower values and the material changes from transparent to opaque. The structural properties are also affected by the Cu concentration and the substrate temperature. A Cu concentration of 12% and a substrate temperature of  $350^\circ\text{C}$  produce a material that exhibit some peaks in the diffraction pattern, characteristic of crystalline materials. The behaviour of the  $\text{ZnTe}$ -based compounds was similar to those of  $\text{CdTe}$ -based compounds

## RESUMEN

Este trabajo presenta el estudio teórico y experimental de cuatro diferentes materiales con aplicaciones fotovoltaicas. Estos son: GaAs,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , ZnTeO y CuZnTeO. Los materiales ternario y cuaternario son derivados del compuesto ZnTe. El GaAs dopado con Si fue crecido mediante la técnica de epitaxia por haces moleculares, con diferentes concentraciones de Si. Todos los demás materiales fueron crecidos por la técnica de erosión catódica a radio frecuencia. Diferentes parámetros se variaron dependiendo de los requerimientos para cada material: para el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , se varió la potencia del blanco de Cu y la temperatura del sustrato con el fin de obtener muestras con diferentes concentraciones de Cu y diferentes dinámicas de crecimiento, respectivamente. Para el ZnTeO, solamente se varió el flujo de oxígeno dentro de la cámara con el fin de obtener muestras con diferentes concentraciones de este elemento. Para el material CuZnTeO el proceso inicio con las mismas condiciones usadas para obtener el compuesto  $\text{ZnTeO}_3$  y el porcentaje de cobre del blanco fue variado para obtener muestras con diferentes concentraciones de Cu.

En el caso del GaAs el estudio se enfoco en las técnicas de caracterización. La técnica de rayos-X, en la configuración de haz rasante, fue usada para estudiar defectos ovales en la superficie de las capas de GaAs dopado con silicio. La amplitud del pico (113) del patrón de difracción es asociada a la densidad de defectos obtenida de imágenes de microscopia electrónica de barrido. Se demostró que las variaciones en la temperatura de la celda efusora de Si afectan la densidad de defectos. Incrementando la temperatura de la celda efusora de Si, se incrementa también la densidad de defectos.

La técnica de radiometría de foto-portadores (PCR) ha sido usada para estudiar la distribución de impurezas y los defectos en la red cristalina del material GaAs dopado con Si, sin requerir contactos eléctricos para el estudio. Los resultados del estudio de PCR fueron correlacionados con medidas de efecto Hall. La distribución de impurezas fue obtenida haciendo un barrido superficial en cada muestra.

Para el caso del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , este trabajo presenta los resultados experimentales y de cálculos teóricos de primeros principios usando la teoría funcional de la densidad (DFT). Para este

estudio se prepararon dos conjuntos de muestras. En el primer conjunto se estudiaron las diferentes dinámicas de crecimiento y las propiedades de las películas en función de la relación Cu/Te. Para el segundo conjunto de muestras se usaron las condiciones de crecimiento apropiadas para el  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , permitiendo estudiar el efecto de la temperatura del sustrato (en el rango de 100 a 350 °C). El estudio teórico indica que el  $\text{Cu}_2\text{Te}$  hexagonal, con grupo espacial 191 ( $P6/mmm$ ), es estructural y vibracionalmente inestable. Sin embargo, se encontró que el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  es estable para el grupo espacial 164 ( $P3\bar{m}1$ ), a diferencia del al grupo usualmente asignado a este material: 156 ( $P3m1$ ). Consistentemente, las imágenes de microscopía electrónica de barrido revelaron dos regímenes de temperatura en las dinámicas de crecimiento. Algunas de las propiedades físicas calculadas fueron: las simetrías fonónicas y las frecuencias en el centro de la zona de Brillouin, las curvas de dispersión fonónicas a lo largo de las direcciones de mayor simetría y su correspondiente densidad de estados, así como el módulo de compresibilidad y las constantes de rigidez elástica. Se encontraron diecinueve modos activos Raman, todos con frecuencias menores a  $235 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual es congruente con los resultados experimentales en los cuales se observa una banda Raman ancha en ese mismo intervalo de frecuencias.

Las propiedades ópticas de dos composiciones del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ :  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  ( $x = 0.25$ ) y  $\text{Cu}_2\text{Te}$  ( $x = 0$ ) fueron obtenidas de manera teórica y experimental. La función dieléctrica para ambas composiciones fue obtenida usando DFT. Los resultados teóricos coinciden con los resultados experimentales obtenidos mediante las técnicas de elipsometría, IR y UV-Vis. Por primera vez se presenta el diagrama electrónico de bandas para el  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

Para el  $\text{ZnTeO}$  se encontró que la concentración de O afecta el borde de absorción y la calidad cristalina del material. Entre mayor concentración de O, mayor será el borde de absorción y menor la calidad cristalina. A altos flujos de  $\text{O}_2$  ( $\text{O}_2 \geq 6 \text{ sccm}$ ), se obtiene el compuesto  $\text{ZnTeO}_3$  amorfo. Adicionalmente, se encontró que la densidad superficial es inversamente proporcional a la concentración de O.

Para el  $\text{CuZnTeO}$  el estudio revela que para una alta concentración de Cu ( $\geq 12\% \text{ at.}$ ) el borde de absorción cambia de manera abrupta a menores valores de energía y el material pasa de ser transparente a opaco. Las propiedades estructurales son también afectadas por la

concentración de Cu y la temperatura del sustrato. Una concentración de Cu del 12 % y una temperatura del sustrato de 350°C producen un material que exhibe algunos picos en su patrón de difracción propios de un material cristalino. Se puede concluir que el comportamiento de las aleaciones basadas en ZnTe es similar al de las aleaciones basadas en CdTe.

# 1. INTRODUCCIÓN

La tecnología actual evoluciona a una velocidad cada vez mayor. No terminamos de familiarizarnos con una tecnología cuando ésta queda obsoleta por la llegada de una mejor. Esta rápida evolución es posible, en gran medida, gracias al desarrollo de nuevos materiales y a la búsqueda de nuevas propiedades de los materiales a escalas cada vez más pequeñas., llegando hoy en día a unos pocos nanómetros.

Las necesidades ecológicas mundiales han hecho que la comunidad científica enfoque sus esfuerzos a temas relacionados con el medio ambiente. La obtención de energía limpia se ha convertido entonces en una necesidad actual. Entre las diferentes opciones disponibles, la energía solar sigue siendo la de mayor interés debido a que el sol es la principal fuente de energía que tenemos y prácticamente inagotable. Una de las formas más comunes de aprovechar la energía solar es a través de las celdas solares, o celdas fotovoltaicas. Estas se encargan de convertir la energía solar en energía eléctrica, sin embargo, aunque esta tecnología ya es comercial, los valores de eficiencia son aún muy bajos, pues se encuentran comúnmente entre el 15% y el 20%, esto significa que, de toda la energía solar que llega a su superficie, menos del 20% puede ser convertida en energía eléctrica. Por otra parte, los costos de las celdas solares aun se encuentran por arriba del precio del kW/h obtenido por los procesos tradicionales.

Para que tecnologías como la de las celdas solares continúe su evolución se requiere entonces:

- Disminuir costos de fabricación y caracterización de los materiales semiconductores utilizados.
- Conocer a fondo las propiedades de los materiales involucrados.
- Desarrollar nuevos materiales semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas que sean más económicos y eficientes en la conversión de energía.

El presente trabajo de investigación aborda cada uno de estos temas. En la primera parte se muestra cómo es posible innovar en cuanto a las técnicas de caracterización usando nuevas técnicas para obtener parámetros eléctricos como la movilidad y la distribución de portadores. Estos parámetros comúnmente se obtienen mediante técnicas eléctricas como medidas corriente-voltaje (I-V), medidas de efecto hall, o medidas de capacitancia-voltaje (C-V), todas ellas con el problema en común de que requieren contactos eléctricos que hacen que las muestras usadas sean inservibles para estudios posteriores. En este trabajo se propone utilizar una nueva técnica denominada radiometría de foto-portadores (PCR), la cual no requiere de contactos y permite estudiar parámetros eléctricos sobre toda la superficie del material semiconductor. Estos resultados se presentan en el capítulo 4.

También relacionado con las técnicas de caracterización, se propone usar la técnica de difracción de rayos x, en la configuración de haz rasante, para el estudio de defectos superficiales, tales como los conocidos defectos ovales presentes en el material GaAs, que también es usado para la fabricación de celdas solares. El capítulo 4 igualmente incluye estos resultados.

En cuanto al estudio de las propiedades de los materiales involucrados en las celdas solares. Se presentan, en el capítulo 5, un completo estudio sobre las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del material  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , que se encuentra presente en celdas solares de CdTe con contactos de Cu y del cual se desconocían hasta el momento sus propiedades. El estudio consiste de una parte experimental y una parte teórica, la cual está basada en la teoría funcional de la densidad (DFT).

Finalmente, relacionado con el desarrollo de nuevos materiales con posibles aplicaciones fotovoltaicas, se estudian las propiedades de nuevas aleaciones basadas en el ZnTe, estas son el ZnTeO y el CuZnTeO. Se encuentra que las propiedades de este ternario y cuaternario, tienen un comportamiento similar a aquellas encontradas para el binario y cuaternario CdTeO y CuCdTeO, ambos basados en el CdTe. En el caso del ZnTeO se encuentra que su borde de absorción depende fuertemente de la concentración de O presente en la aleación. Para el caso de CuZnTeO, se encuentra que su borde de absorción depende tanto de la concentración de O como la de Cu. Igualmente se demuestra que la

temperatura del sustrato al momento de crecimiento tiene una gran influencia en las propiedades ópticas y estructurales del material cuaternario. Los resultados relacionados con el ZnTeO y el CuZnTeO se presentan en los capítulos 6 y 7 respectivamente.

Antes de entrar de lleno en el estudio realizado y la presentación de los resultados, se incluye, en el capítulo 3, una breve reseña teórica de las técnicas utilizadas para la fabricación y caracterización y de los cálculos teóricos utilizados.

Los objetivos concretos de este trabajo se presentan en el siguiente capítulo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVOS GENERALES**

- Determinar, mediante técnicas no convencionales, la influencia de la variación de la temperatura de la celda efusora de Si en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del material GaAs dopado con Si, fabricado mediante la técnica de epitaxia por haces moleculares.
- Estudiar la dinámica de crecimiento y las propiedades físicas del material  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , fabricado mediante la técnica de erosión catódica, en función de la concentración de sus elementos y la temperatura del sustrato.
- Estudiar las propiedades físicas, en función de la concentración de Cu y O, de aleaciones basadas en ZnTe ( $\text{ZnTeO}$  y  $\text{CuZnTeO}$ ), fabricadas mediante la técnica de erosión catódica.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

#### **2.2.1. Sobre el GaAs**

- Estudiar el comportamiento de los defectos superficiales en el GaAs dopado con Si, en función de la temperatura de la celda efusora de Si.
- Utilizar la técnica de radiometría de foto-portadores para estudiar la movilidad de portadores y la distribución de impurezas en el GaAs dopado con Si.
- Estudiar el problema de desactivación electrónica presente en el GaAs a altas impurificaciones.

- Estudiar los cambios en las propiedades estructurales del GaAs dopado con Si al variar la concentración de Si.

### **2.2.2. Sobre el $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$**

- Fabricar el material  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  mediante la técnica de erosión catódica a radio frecuencia usando dos blancos (RF magnetron co-sputtering), con diferentes concentraciones de Cu y diferentes temperaturas del sustrato.
- Mediante la técnica de difracción de Rayos X, determinar las fases estables en función de la temperatura del sustrato y de la concentración de Cu.
- Usando la Teoría Funcional de la densidad, estudiar la estabilidad de diferentes fases del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  y sus propiedades eléctricas y vibracionales.
- Mediante la técnica de espectroscopia Raman, determinar las propiedades vibracionales del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .
- Usando técnicas ópticas como absorción UV-Vis, absorción IR y fotoluminiscencia, determinar las propiedades ópticas del material  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .

### **2.2.3. Sobre aleaciones basados en ZnTe**

- Mediante la técnica de erosión catódica, fabricar películas de ZnTeO con diferentes concentraciones de O.
- Usando la técnica de difracción de rayos X, estudiar las propiedades estructurales del ZnTeO en función de la concentración de O.
- Mediante la técnica de las cuatro puntas, estudiar las propiedades eléctricas del material ZnTeO.
- Usando técnicas ópticas como absorción UV-Vis, absorción IR y fotoluminiscencia, estudiar las propiedades ópticas del ZnTeO.

- Fabricar el material CuZnTeO mediante la técnica de erosión catódica, usando para ello un blanco con cantidades controladas de Cu y de ZnTe. El flujo de oxígeno se mantendrá constante.
- Usando la técnica de difracción de rayos X, estudiar las propiedades estructurales del CuZnTeO en función de la concentración de Cu en el blanco.
- Mediante la técnica de las cuatro puntas, estudiar las propiedades eléctricas del material CuZnTeO.
- Usando técnicas ópticas como absorción UV-Vis, absorción IR y fotoluminiscencia, estudiar las propiedades ópticas del CuZnTeO.

## 3. MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se introducen los principios físicos y detalles experimentales de las técnicas de fabricación y caracterización. Se incluyen algunas relaciones necesarias para comprender los resultados que se presentan en los capítulos siguientes. Finalmente, se hace una breve introducción a la teoría funcional de la densidad, usada en este trabajo para los cálculos teóricos de las propiedades del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .

### 3.1. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN

Se utilizaron dos técnicas para la fabricación de los materiales estudiados. La técnica de epitaxia por haces moleculares, con la cual se realizó el crecimiento de muestras de GaAs dopado con Si, con diferentes concentraciones de Si. Por otra parte, la técnica, conocida como erosión catódica se empleó para la fabricación de las muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , ZnTeO y CuZnTeO. Ambas técnicas se describen en las siguientes secciones.

#### 3.1.1. Epitaxia Por Haces Moleculares (*MBE*)

Alrededor del año 1960 los investigadores buscaban nuevas técnicas de fabricación de materiales semiconductores que permitieran desarrollar dispositivos que trabajaran a altas frecuencias y tuvieran alto desempeño. Esto se lograría disminuyendo el tamaño de los dispositivos, sin embargo, las técnicas de fabricación existentes en ese entonces, tales como la epitaxia en fase líquida, el depósito químico de vapor o la erosión catódica, habían llegado a su límite de miniaturización. En la década de 1970 se usó por primera vez el nombre “epitaxia por haces moleculares”, una técnica de fabricación que se distingue de las anteriores por permitir un control más preciso de la tasa de crecimiento y de las condiciones de depósito. En la actualidad es una de las técnicas más sofisticadas de crecimiento de películas monocristalinas semiconductoras.

El proceso de crecimiento epitaxial se logra mediante la reacción de uno o más haces térmicos de átomos o moléculas con un sustrato cristalino bajo condiciones de ultra alto vacío (*UHV*), es decir del orden de  $\sim 10^{-10}$  Torr. El éxito de esta técnica está en el control que se tiene del flujo de átomos que llegan a la superficie del sustrato y de su temperatura. El ajuste adecuado de estos parámetros permite la fabricación del material poniendo una capa de átomos sobre otra capa de átomos, lo que asegura una alta calidad cristalina. Adicionalmente, al trabajar con flujos de diferentes tipos de átomos, se puede lograr un control preciso de la composición y el perfil de dopaje del material a fabricar. Mediante esta técnica se fabrican monocristales y heteroestructuras con capas de espesor muy pequeños, incluso monoatómicas gracias a que la tasa de crecimiento puede llegar a ser tan baja como 0.001 mm/hora. Para el GaAs se logra una tasa de crecimiento del orden de 1 mm/hora, típicamente.

Los primeros materiales fabricados mediante esta técnica fueron los semiconductores del grupo III-V, entre los que se encuentra el GaAs, AlGaAs y el GaSb, lo que ha permitido un amplio conocimiento de la física de crecimiento de estos materiales. Sin embargo, MBE puede ser usada para la fabricación de semiconductores de los grupos II-VI y IV-IV, al igual que aislantes y metales.

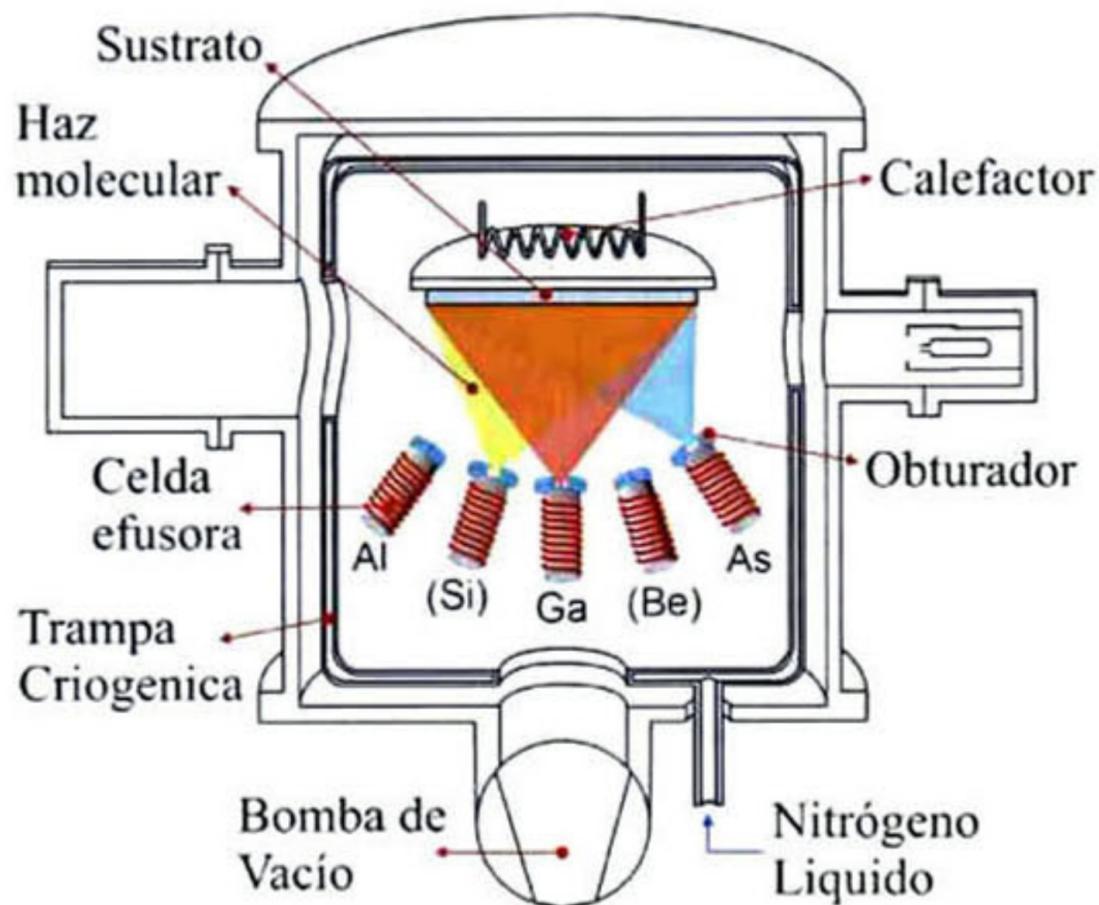
En la figura 3.1 se muestra el esquema de un sistema MBE para el crecimiento de GaAs y aleaciones basadas en compuestos III-V, como el AlGaAs. El sistema cuenta con una etapa de generación de haces atómicos o moleculares para cada uno de los elementos a depositar. Todos los elementos del sistema se encuentran dentro de la cámara de UHV, logrado con la ayuda de bombas de tipo mecánico, turbo molecular y iónica, que se conectan a la cámara mediante válvulas. Para asegurar que la cámara se encuentre libre de gases activos como  $H_2O$ ,  $CO_2$  o  $CO$ , se emplea un sistema de refrigeración adyacente a la zona de crecimiento.

Para la generación de los haces moleculares, el sistema puede utilizar diferentes tipos de mecanismos tales como celdas de disociación, celdas de gas, fuentes electroquímicas, entre otros. Sin embargo, los mecanismos más utilizados son los hornos efusores, generalmente, tipo Knudsen, también son conocidos como celdas efusoras tipo Knudsen [1], en los cuales se evapora lentamente el material que va a ser depositado. El flujo de átomos que sale de cada una de las celdas puede ser controlado por su temperatura. Sin embargo, para tener un

mejor control del flujo, cada celda cuenta con un sistema mecánico de suspensión de flujo, conocido como obturador o *shutter*. La tasa de flujo de evaporación puede ser controlada a partir de parámetros termodinámicos como se muestra en la ecuación 3.1.

$$J = (K) \frac{nA\sqrt{T}}{vl^2\sqrt{M}} \text{moléculascm}^{-2}\text{s}^{-1} , \quad (\text{Ec.3.1})$$

donde  $J$  es el flujo de átomos hacia el sustrato,  $K$  es una constante de proporcionalidad,  $n$  es el numero de partículas dentro de la celda,  $A$  es el área del orificio de salida,  $T$  es la temperatura de la celda en Kelvin,  $V$  es el volumen de la celda,  $l$  es la distancia entre la celda y el sustrato y  $M$  es el peso molecular del material evaporado.



**Figura 3.1:** Diagrama esquemático del sistema de MBE usado para el crecimiento de las películas de GaAs.

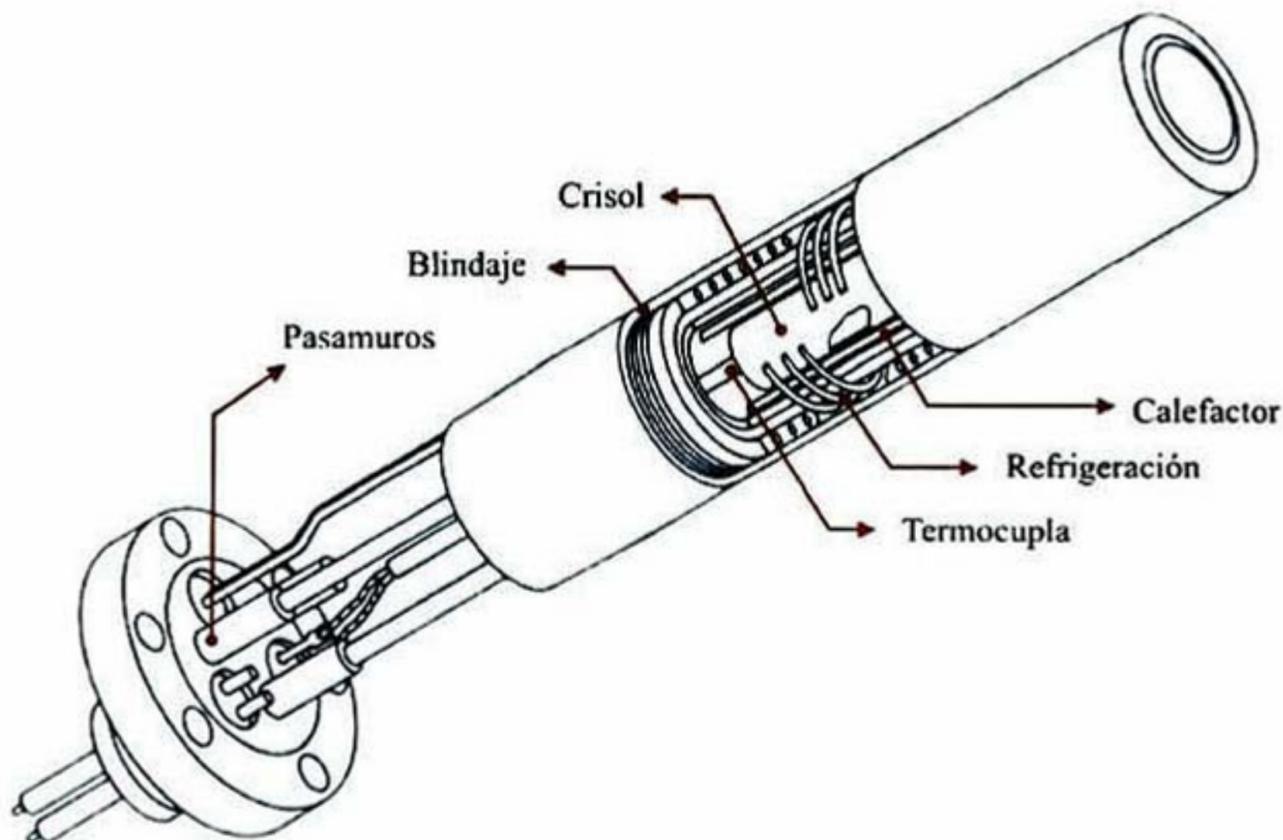
Muchos de los átomos que llegan al sustrato son incorporados en la película fabricada pero otros son reevaporados. Por lo tanto, la tasa de incorporación de átomos en la película estará dada por

$$R = \alpha J. \quad (\text{Ec.3.2})$$

El coeficiente  $\alpha$  es llamado coeficiente de pegado o adhesión (*sticking coefficient*). Para la técnica MBE el coeficiente  $\alpha$  es del orden de  $10^{-3}$ . De las ecuaciones 3.1 y 3.2 se puede ver

que para altas temperaturas en la celda efusora, se tiene mayor flujo y por lo tanto, mayor concentración de ese elemento en la película fabricada, de esta manera, si la celda efusora contiene un elemento que se usa como impureza aceptora o donadora dentro del semiconductor a fabricar, la concentración de dichas impurezas se puede controlar mediante la temperatura de la celda efusora correspondiente.

En la figura 3.2 se presenta el esquema de una celda efusora tipo Knudsen con sus principales componentes. Para controlar la temperatura dentro de la celda, se requiere de un sistema de calentamiento, un sistema de enfriamiento y sensores de temperatura. El crisol, donde se almacena el material a evaporar, debe estar aislado para evitar radiación hacia el sustrato.



**Figura 3.2:** Celda efusora tipo Knudsen, empleada en el sistema MBE.

El sistema MBE permite también un estudio, *in situ*, de la composición y estructura cristalina de la película fabricada, mediante diferentes técnicas de caracterización tales como espectroscopia de electrones Auger (AES), espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) y difracción de haz de electrones de alta energía (RHEED), siendo esta última una de las más utilizadas, y también la que se encuentra implementada en el equipo usado para la fabricación de las muestras de GaAs estudiadas en el presente trabajo.

El sustrato es una parte fundamental en esta técnica, pues se requiere que su superficie esté completamente limpia y homogénea para permitir que los átomos adheridos difundan libremente hasta alcanzar sus posiciones de mínima energía. La limpieza del sustrato se logra, primero mediante un tratamiento químico antes de ser introducido a la cámara, para eliminar residuos metálicos u orgánicos. Para el GaAs, este tratamiento químico consiste en la eliminación progresiva de grasas mediante el uso secuencial de tricloroetileno, acetona y metanol, seguido de un enjuague en agua desionizada. Posteriormente, el sustrato es atacado con una solución ácida ( $4 \text{ H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{H}_2\text{O}$ , por 5 minutos). La capa de óxido que se forma durante el ataque químico, es removida con un ataque con HCl. Finalmente, el sustrato es enjuagado con agua y secado con nitrógeno, con lo que se termina el tratamiento químico. Posteriormente se calienta el sustrato a altas temperaturas ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$  para el GaAs), dentro de la cámara de crecimiento con el fin de eliminar óxidos superficiales. Este proceso se realiza en el instante previo al depósito.

La temperatura del sustrato durante el depósito también juega un papel importante para el crecimiento, pues una alta temperatura aumenta la difusión de los átomos adheridos, pero puede hacer que los átomos se reevaporen más fácilmente. Generalmente la temperatura del sustrato va desde los  $400$  hasta los  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , dependiendo del material fabricado. Por ejemplo, para el GaAs la temperatura del sustrato está entre  $550$  y  $650^\circ\text{C}$ .

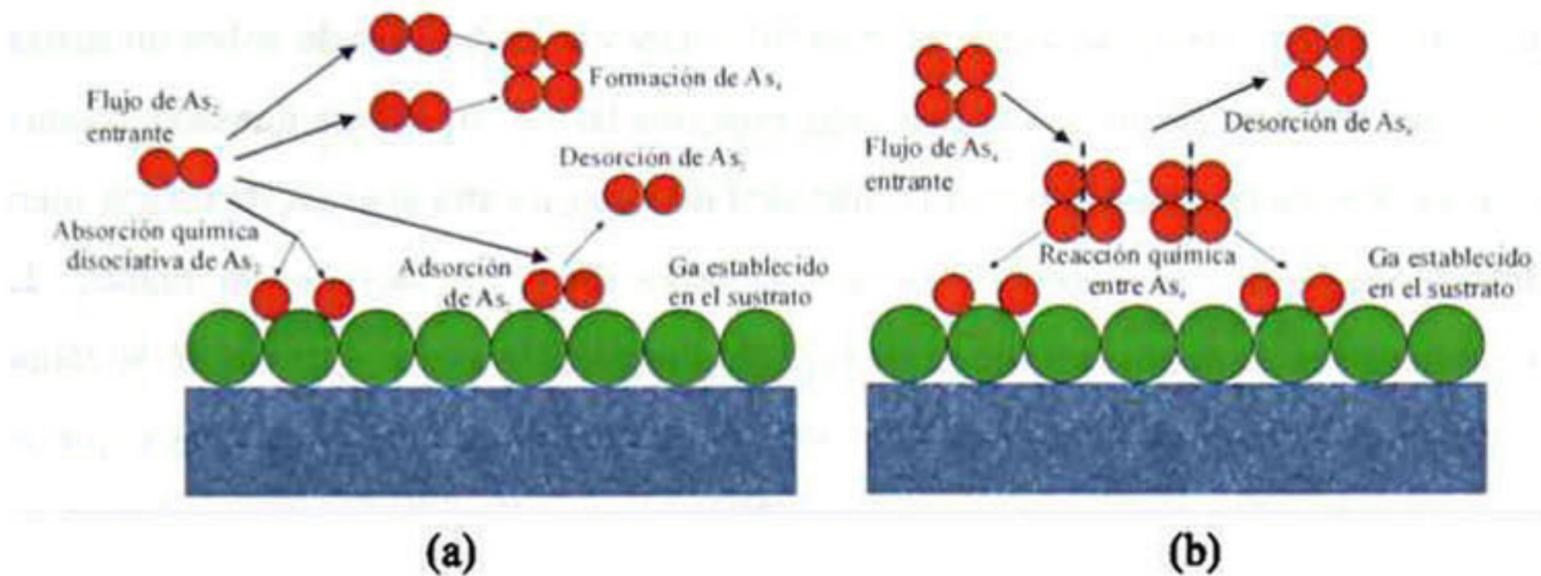
Para la fabricación de películas con alta calidad cristalina, el sustrato debe ser también cristalino, con un parámetro de red que se acerque, tanto como sea posible, al parámetro de red del material a fabricar. El sustrato debe estar montado en un porta-sustrato que permita una distribución uniforme de la temperatura sobre toda la superficie y que además pueda rotar para asegurar una mayor homogeneidad en el crecimiento. Un material usado comúnmente para fabricar el porta-sustrato es el molibdeno que es un material refractario. El sustrato debe estar unido al porta-sustrato mediante un material que no se evapore a la temperatura de crecimiento y que sea un buen conductor térmico. Usualmente se emplea In o InGa para este fin, los cuales permanecen líquidos a la temperatura de crecimiento y logran mantener unido el sustrato mediante tensión superficial.

En cuanto al crecimiento de materiales III-V, se sabe [2] que los elementos del grupo III tienen un coeficiente de adherencia más alto que los del grupo V, por lo tanto, de manera

simplificada se puede asumir que, a baja temperatura, todos los elementos del grupo III se adhieren a la superficie del sustrato, mientras que para el grupo V sólo se incorporan los átomos suficientes para mantener la estequiometría del material. Los átomos restantes son reevaporados. Esto implica que se debe suministrar mayor cantidad de átomos de elementos del grupo V para lograr un crecimiento estequiométrico.

Dado que la técnica de MBE se empleó, en el presente trabajo, para la fabricación del material GaAs dopado con Si, a continuación se introducen algunos conceptos físico-químicos del proceso de crecimiento de este material.

Para el caso particular del GaAs fabricado en la dirección (100), el modelo de crecimiento mediante MBE fue estudiado por Foxon *et al* [2]. Se consideran dos mecanismos de crecimiento, los cuales son ilustrados en la figura 3.3. El primero consiste en la reacción entre Ga-As<sub>2</sub>-GaAs (100), el segundo mecanismo consiste en la reacción de Ga-As<sub>4</sub>-GaAs (100). El Ga se obtiene de la evaporación del elemento Ga, el cual se evapora de manera atómica. Por otra parte, el As se obtiene de la sublimación del elemento As de donde resultan dímeros (As<sub>2</sub>) o tetrámeros (As<sub>4</sub>). Cuando el GaAs se forma a partir de As<sub>2</sub> (figura 3.3a), puede ocurrir que algunas moléculas se asocien para formar tetrámeros antes de llegar al sustrato. Otras moléculas llegan a la superficie e interactúan temporalmente con los átomos del sustrato, pero no son incorporadas al material. A este fenómeno se le conoce como adsorción. Debido a su alta energía, algunas moléculas adsorbidas se desprenden nuevamente de la superficie, en un proceso llamado desorción. Las moléculas de As<sub>2</sub> que se mantienen en la superficie pueden ser finalmente incorporadas al material, es decir, son absorbidas. En este último caso, la molécula de As<sub>2</sub> se disocia y ambos átomos se unen a un átomo de Ga que se encuentre en la superficie. A este fenómeno se le conoce como “absorción química disociativa”



**Figura 3.3:** Modelo para el crecimiento de GaAs mediante la técnica de MBE a partir de (a) dimeros de As y (b) tetrameros de As. [2].

Para el caso de formación de GaAs a partir de Ga y  $As_4$  (figura 3.3b), el proceso es más complejo. Pares de moléculas de  $As_4$  reaccionan con átomos de Ga adyacentes, en la superficie del sustrato. El máximo coeficiente de adherencia para el  $As_4$  es de 0.5. Para una relación de flujos As/Ga muy baja, cuando la cantidad de  $As_4$  en la superficie es pequeña comparada con el número de Ga, la tasa de crecimiento está limitada por la probabilidad de que dos moléculas de  $As_4$  se encuentren y reaccionen. En la práctica se usa un flujo de  $As_4$  mayor que el flujo de Ga ( $J_{As_4} > J_{Ga}$ ) para lograr una alta probabilidad de que las moléculas de  $As_4$  encuentren sitios ocupados por moléculas de  $As_4$ , así la tasa de desorción se vuelve proporcional al número de moléculas que se están suministrando. El crecimiento entonces se da por la adsorción y desorción de moléculas de  $As_4$  mediante una interacción bimolecular resultando un átomo de As adherido por cada átomo de Ga presente en la superficie.

### 3.1.2. Erosión Catódica (Sputtering).

Esta técnica forma parte de las técnicas conocidas como de depósito físico de vapor (PVD). La característica común en las técnicas PVD es el transporte, en fase de vapor, del material que se va a depositar. Algunas técnicas PVD son ablación láser, implantación iónica y evaporación, entre otras.

La erosión incluye un gran número de técnicas particulares que van desde la simple erosión catódica hasta las más sofisticadas como la erosión catódica reactiva asistida por campo

magnético. En todas estas variaciones, el material a fabricar es depositado sobre un sustrato a partir de átomos o moléculas que han sido erosionadas de un sólido llamado “blanco” (*target*). Esta erosión es causada por el bombardeo de iones de alta energía de un gas inerte, generalmente Ar, que transmiten su energía y momento a los átomos del blanco. Los átomos erosionados se depositan sobre un sustrato después de viajar a través de la cámara en un ambiente de baja presión, alrededor de  $10^{-3}$  torr. La cantidad de átomos que son erosionados por cada ion incidente, conocida como eficiencia de erosión, está dada por

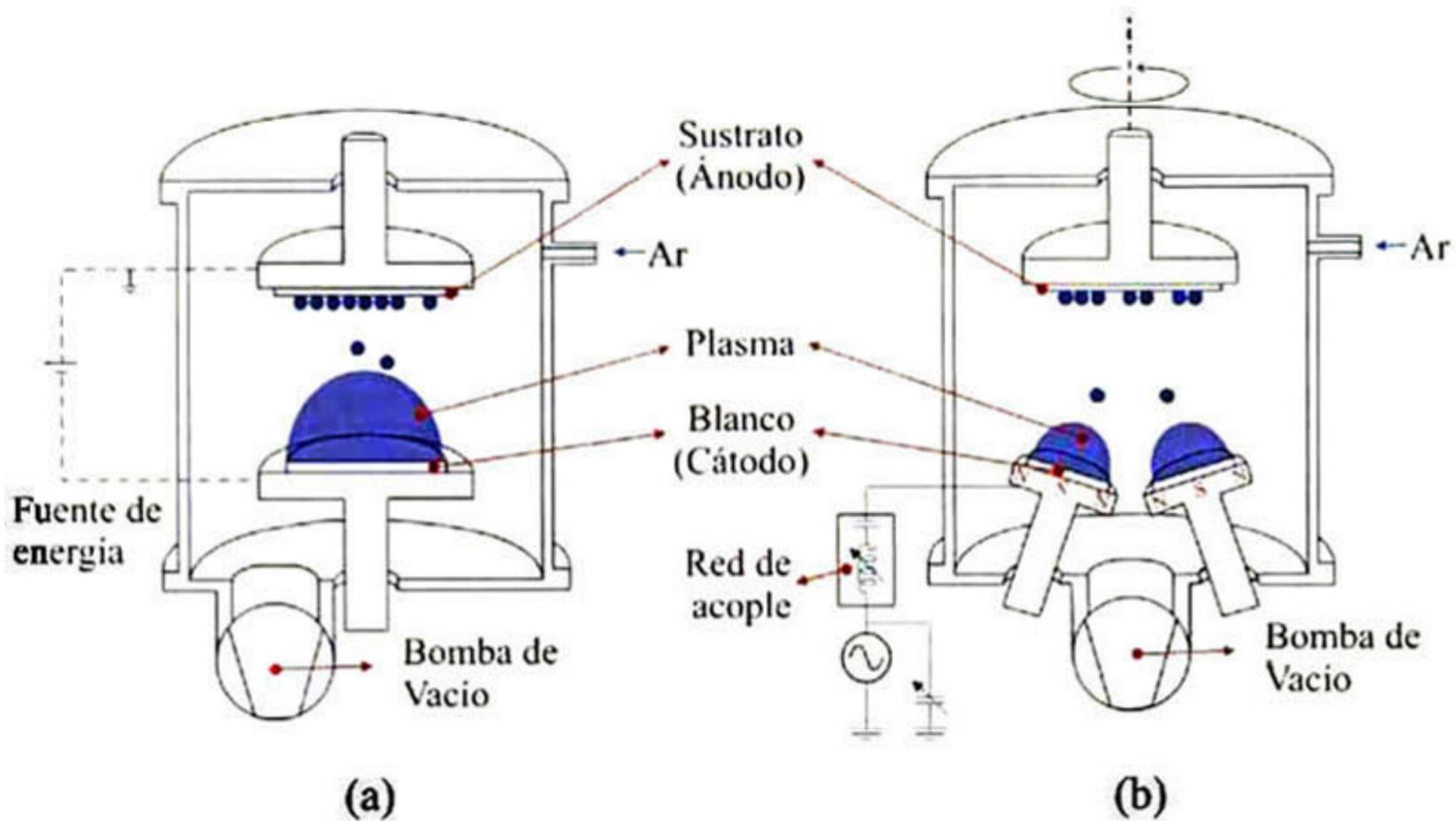
$$Y = \frac{\text{Número de átomos erosionados}}{\text{Número de iones incidentes}} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Esta eficiencia varía drásticamente dependiendo de la técnica de erosión empleada. En la figura 3.4 se ilustran dos de las técnicas o configuraciones más comunes, la configuración planar tipo diodo (figura 3.4a) y la configuración confocal con dos blancos, asistida por campo magnético, polarizada con radio-frecuencia (*RF magnetron co-sputtering*) (figura 3.4b).

En la erosión catódica simple, figura 3.4a, se establece una gran diferencia de potencial (entre 0.2 y 5 kV) entre el sustrato y el blanco, creándose el campo eléctrico encargado de acelerar los iones que hacen la erosión. El proceso de crecimiento se inicia con la evacuación de la cámara, llegando a una presión del orden de  $\sim 10^{-6}$  torr. Posteriormente, se introduce de manera controlada gas Ar, lo cual incrementa la presión de la cámara hasta el orden de  $10^{-3}$  torr. Los electrones, que normalmente están presentes en el ambiente, son acelerados debido al campo eléctrico que se establece entre el sustrato y el blanco. Matemáticamente esta aceleración es producto de una fuerza que está dada por

$$\vec{F} = q\vec{E}, \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde  $q$  es la carga del electrón, y  $\vec{E}$  es el campo eléctrico.



**Figura 3.4:** Diagrama esquemático de sistema de erosión (a) simple y (b) confocal con dos blancos, asistido por campo magnético.

Los electrones, a altas velocidades, chocan con los átomos de Ar dentro de la cámara, ionizándolos. Estos iones de Ar son también acelerados por la diferencia de potencial y chocan contra la superficie del blanco causando la erosión de átomos además de algunos electrones libres que se encargan de repetir el proceso. Se produce entonces una región gaseosa en la cual se encuentran los iones de argón y los electrones, que interactúan entre sí y se recombinan y excitan de manera constante, esto es conocido como plasma.

El proceso anterior constituye el mecanismo más importante por el cual ocurre la erosión catódica [3]. Cuando los iones incidentes son más livianos, el mecanismo predominante es diferente [4].

Una vez erosionados, los átomos deben viajar, a través de la cámara, hasta llegar al sustrato. Este proceso es fuertemente influenciado por la presión a la cual se encuentra la cámara. La distancia que puede viajar un átomo antes de colisionar con otro se conoce como "trayectoria libre media" ( $\lambda_{mfp}$ ) y es inversamente proporcional a la presión dentro del reactor. A temperatura ambiente  $\lambda_{mfp}$ , en metros, está dada por

$$\lambda_{mfp} [m] = \frac{10^{-2} [N/m]}{P [Pa]}, \quad (\text{Ec. 3.5})$$

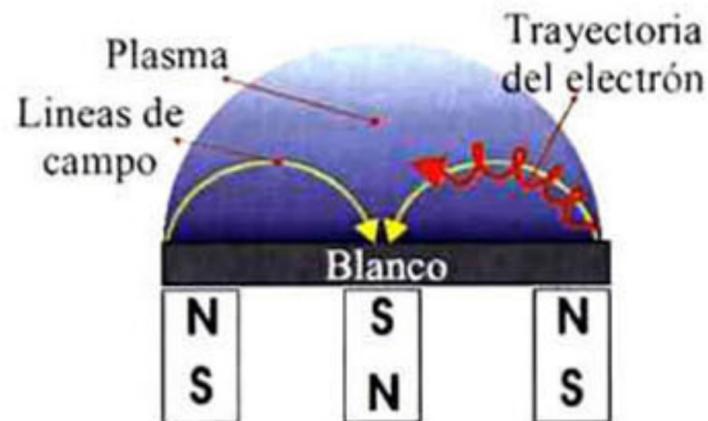
donde  $P$  es la presión en pascales. Por lo tanto, a presiones menores o iguales a  $10^{-2}$  Pa ( $7.5 \times 10^{-5}$  torr) las moléculas pueden viajar más de un metro lo que supera las dimensiones de un reactor típico. Esto significa que las moléculas viajan en línea recta desde el blanco hasta el sustrato sin colisiones, por lo tanto la uniformidad de la película fabricada depende principalmente de la configuración geométrica entre el blanco y el sustrato.

Durante todo el proceso de erosión descrito hasta ahora los electrones viajan en una dirección y los iones en la dirección opuesta dando como resultado un flujo de corriente neta desde el sustrato y las paredes de la cámara hacia el blanco. Para mantener esta corriente el material del blanco debe ser conductor y no aislante; sin embargo, en ocasiones se requiere erosionar películas aislantes. Para superar esta limitación se usa una polarización tipo AC con frecuencia en el rango de radio-frecuencia (*RF sputtering*), figura 3.4b. Al aplicar esta polarización, el campo eléctrico en la cámara oscila y con él oscilan también los electrones, los cuales pueden adquirir la suficiente energía para lograr la ionización de los átomos de Ar, dando como resultado un plasma que no requiere electrones provenientes del blanco. Los electrones en el plasma de radio-frecuencia tienen una movilidad mucho mayor que la de los iones, causando que más electrones que iones incidan en el blanco. Dado que un blanco aislante no puede conducir los electrones que llegan a él, entonces el blanco se auto-polariza de manera negativa y hace que los iones de Ar sean acelerados hacia él produciendo el proceso de erosión.

La erosión catódica asistida por campo magnético (*magnetron sputtering*), figura 3.4b, es una variación de la técnica en la que se usa un campo magnético para aumentar la eficiencia de erosión. Esta técnica disminuye la presión requerida para mantener el plasma y a su vez, aumenta la tasa de depósito. En la figura 3.5 se presenta un diagrama de un blanco con campo magnético. En este diagrama se muestran imanes permanentes ubicados detrás del blanco para formar el campo. Los electrones, que ya han sido acelerados por el campo eléctrico, son ahora influenciados por el campo magnético y experimentan una fuerza de Lorentz que está dada por

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (\text{Ec. 3.6})$$

donde  $q$  es la carga del electrón,  $v$  es la velocidad y  $B$  es la intensidad del campo magnético. Esta fuerza, por ser siempre perpendicular a la velocidad y al campo, hace que el electrón se mueva en una trayectoria espiral a lo largo de las líneas de campo magnético. Dado que estas líneas regresan al blanco, los electrones finalmente colisionan con el blanco. Esta trayectoria mantiene al electrón mucho más tiempo activo dentro de la cámara. Además, gracias a que este confinamiento de electrones se da en una región cercana al blanco, se incrementa la tasa de ionización y, consecuentemente, la densidad del plasma, dando como resultado una mayor eficiencia de erosión.



*Figura 3.5: Diagrama de la erosión catódica asistida por campo magnético.*

Las moléculas que llegan al sustrato, al igual que en la técnica MBE, se pueden adsorber, difundir, reevaporar o reaccionar químicamente con los átomos del sustrato; sin embargo, para todas las técnicas PVD, el coeficiente de adherencia es cercano a la unidad ( $\alpha \approx 1$ ) gracias a que la presión de vapor del material depositado, a la temperatura del sustrato, es pequeña comparada con el flujo de átomos a depositarse.

La temperatura del sustrato es un parámetro importante para cualquier técnica de crecimiento ya que térmicamente se pueden activar varios procesos tales como la difusión o las reacciones químicas superficiales. Por lo tanto, al variar la temperatura del sustrato se puede variar las propiedades del material depositado. La velocidad con que estos procesos se dan tiene una dependencia exponencial con la temperatura, lo que se conoce como un comportamiento tipo Arrhenius, y está dado por

$$R \propto \exp\left(\frac{-E_a}{K.T_s}\right), \quad (\text{Ec. 3.7})$$

donde  $R$  es la velocidad a la que se da la reacción,  $E_a$  es la energía de activación del proceso correspondiente,  $K$  es la constante de Boltzmann y  $T_s$  es la temperatura del sustrato.

Además de la activación térmica de algunos procesos, existen otras fuentes de energía que pueden afectar el proceso de crecimiento, por ejemplo, los iones de Ar que son retro-dispersados en el blanco pueden llegar al sustrato con energías entre 1 y 1000 eV, lo que supera por mucho la energía térmica a la que se encuentra el sustrato a temperatura ambiente ( $K.T = 0.025\text{eV}$ ). Estos iones pueden causar desplazamiento de átomos en el sustrato y crear defectos cristalinos que afectan las propiedades del material.

El blanco generalmente tiene la composición estequiométrica deseada del material a depositar, sin embargo, no es necesario que esté explícitamente formada la molécula que se quiere depositar. Así por ejemplo, para el  $\text{Cu}_2\text{Te}$  no se requiere que el sustrato este formado por moléculas de  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , basta con que tenga el doble de átomos de Cu que de Te. Además, dado que algunos materiales estudiados no se encuentran en el mercado, en ocasiones es necesario preparar los blancos mezclando diferentes elementos. Una vez calculada la cantidad adecuada de cada material, estos se deben mezclar hasta lograr la homogeneidad. Luego, por presión, se forma el blanco con las dimensiones requeridas.

La energía requerida para la erosión de diferentes elementos en el blanco es similar, por lo tanto, la estequiometría que se tiene en el blanco generalmente se reproduce en la película depositada. No obstante, la eficiencia del transporte de átomos desde el blanco hacia el sustrato es diferente para cada elemento lo que puede causar que en algunas ocasiones, la composición de material depositado sea diferente a la del blanco. En este caso se requiere ajustar la composición del blanco para obtener la estequiometría deseada en la película.

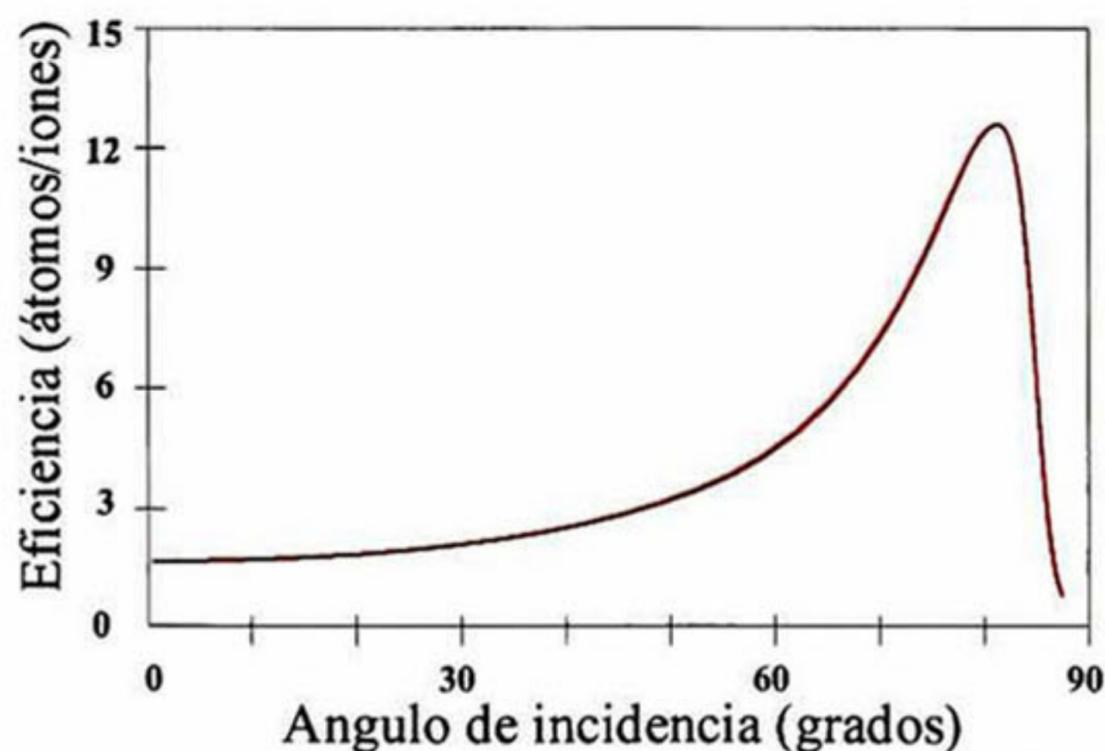
Esto es una gran ventaja frente a otras técnicas de depósito, como la evaporación, que tiene el problema de que la estequiometría de la película es diferente a la del material evaporado debido a que la diferencia de presiones de evaporación para diferentes elementos puede ser grande.

El uso de dos o más blancos, en la configuración conocida como *co-sputtering* (figura 3.4b), permite un mejor control de la composición, la cual es regulada variando las potencias aplicadas a cada uno de los blancos. Se tiene la desventaja en este caso de que no todos los blancos pueden estar ubicados justo en frente del sustrato, lo que causa variaciones laterales en la composición y espesor de la película depositada.

Otra opción para la fabricación de compuestos es usar un gas reactivo, a esta variación se le conoce como erosión catódica reactiva (*reactive-sputtering*). En esta técnica, además del gas inerte que hace la erosión, se introduce un gas reactivo como el  $N_2$ ,  $O_2$  o el  $CH_4$ , los cuales proveen de N, O y C, respectivamente. Por ejemplo, para formar películas de ZnTeO el sustrato contienen las cantidades de Zn y Te adecuadas en una relación atómica 1:1 y el oxígeno se introduce en la cámara en forma de gas  $O_2$ . La cantidad de O presente en la muestra puede ser controlada variando el flujo de  $O_2$ .

La erosión catódica reactiva tiene sus propios retos, debido a que el gas reactivo puede reaccionar con el blanco contaminándolo, además se puede formar una capa de óxido aislante en el blanco, reduciendo dramáticamente la tasa de depósito.

El ángulo de incidencia también influye en la eficiencia de la erosión. En numerosos trabajos se ha estudiado esta dependencia [5, 6 y 7]. Todos ellos revelan que para variaciones pequeñas del ángulo de incidencia, medido a partir de la normal a la superficie, la eficiencia de la erosión aumenta con el ángulo, hasta un ángulo crítico, a partir del cual la eficiencia decrece nuevamente. Este comportamiento se muestra en la figura 3.6.



*Figura 3.6: Relación entre la eficiencia de erosión y el ángulo de incidencia de los iones*

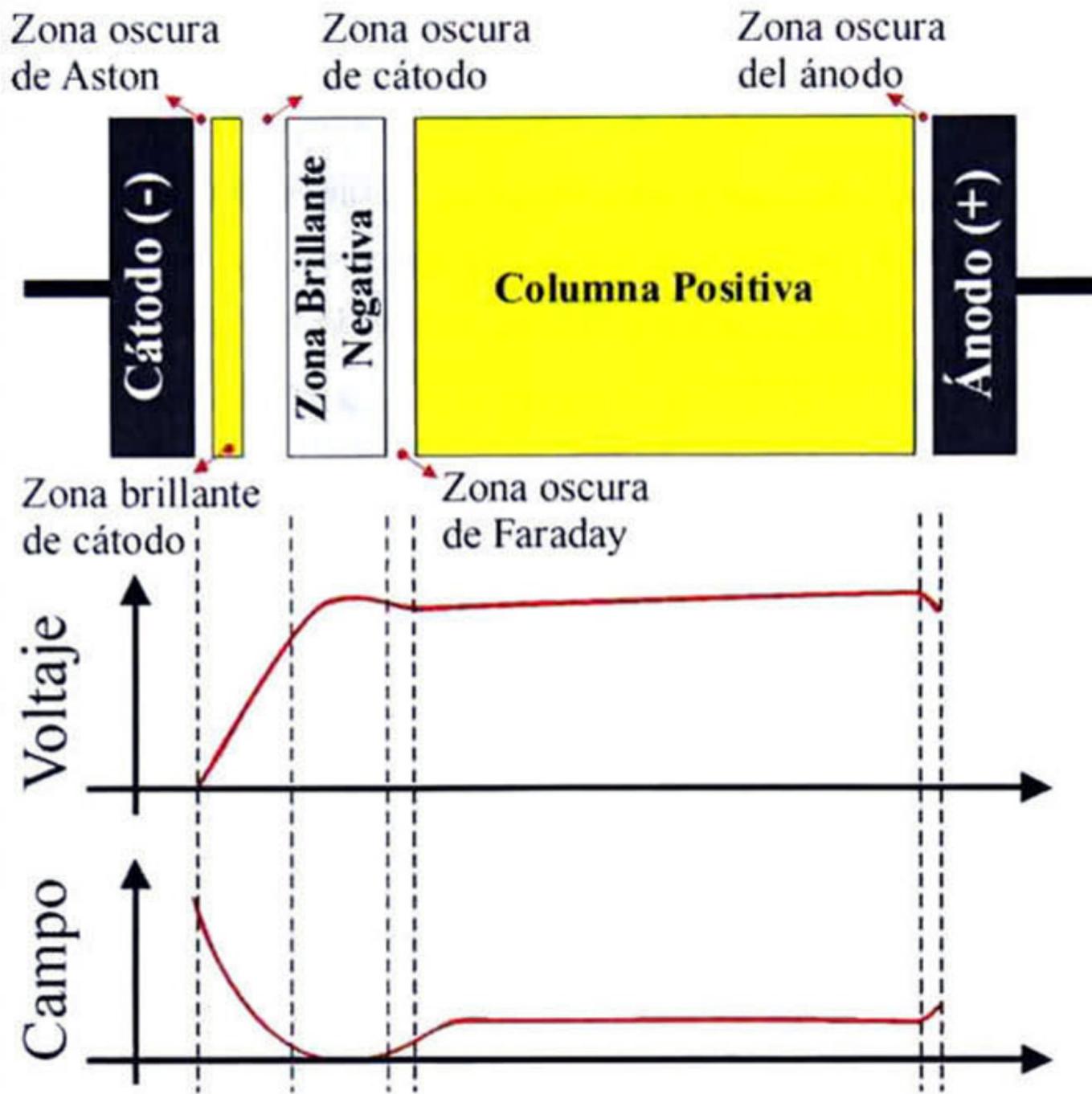
Yamamura [8] propuso una fórmula semi-empírica para la eficiencia en función del ángulo de incidencia dada por la ecuación (3.8).

$$Y = Y_0 \left( \frac{1}{\cos(\theta)} \right)^a \exp \left[ -b \left( \frac{1}{\cos(\theta)} - 1 \right) \right], \quad (\text{Ec. 3.8})$$

donde  $a$  y  $b$  son parámetros de ajuste, y  $b$  depende de área erosionada.  $Y_0$  es la eficiencia para una incidencia normal de los iones ( $\theta = 0$ ).

Para variaciones pequeñas, a mayor ángulo de incidencia la eficiencia aumenta debido a que la transmisión de momento entre los iones incidentes y los átomos se da más cerca de la superficie. Para ángulos grandes, mayores que el ángulo crítico, la eficiencia decrece con incrementos en el ángulo de incidencia, debido a que el apantallamiento de los átomos vecinos en la superficie previene la erosión.

Finalmente, una de las partes más importantes de la erosión catódica es el plasma. Entre el cátodo y el ánodo se pueden identificar diferentes zonas como se presenta en la figura 3.7. Si empezamos por el cátodo, la primera zona es conocida como zona oscura de Aston. Dicha zona es muy delgada y contiene electrones de baja energía e iones positivos de alta energía, cada uno de ellos moviéndose en direcciones opuestas. Más allá se ubica la zona brillante del cátodo que se encuentra muy cerca del mismo. Esta zona es brillante debido a la emisión de luz de la desexcitación de iones. A continuación aparece la zona de Crookes o zona oscura de cátodo donde algunos electrones con la energía suficiente, empiezan a chocar e ionizar átomos neutros del gas. Dado que hay relativamente poca ionización, esta zona es oscura. La mayor parte del voltaje de la descarga cae en esta zona, también denominada cubierta de cátodo. Luego se encuentra la zona brillante negativa. En esta región, la emisión visible es debida a la interacción entre electrones secundarios y neutros con el proceso de excitación y desexcitación respectivo. Luego se encuentra la zona oscura de Faraday, la columna positiva, y finalmente el ánodo. Durante el proceso de erosión, el sustrato es colocado en la zona brillante negativa. Al aplicar un voltaje constante entre el ánodo y el cátodo la distribución del potencial eléctrico es altamente no lineal con la distancia; de igual forma, el campo eléctrico, que depende del potencial, no es constante. Por otra parte, las desviaciones son más pronunciadas cerca de los electrodos. Estas características se derivan de la compleja distribución de carga cerca a los electrodos y en el plasma y a las corrientes resultantes de este proceso.



*Figura 3.7: Estructura del plasma DC con su respectivo voltaje y campo eléctrico.*

### 3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los materiales estudiados en este trabajo, fueron obtenidas por diferentes técnicas de caracterización. En esta sección se presentan las técnicas de caracterización utilizadas, incluyendo los principios físicos y los detalles experimentales de las mismas.

#### 3.2.1. Microscopia electrónica de Barrido (SEM):

Existen dos tipos de técnicas de microscopía electrónica, la microscopia electrónica de barrido (SEM) y la microscopia electrónica de transmisión (TEM). SEM es la más común de las dos y una de las técnicas de caracterización de materiales más utilizada. Su popularidad se debe a varias razones: se pueden obtener varios tipos de imágenes con un solo equipo, tiene excelente resolución espacial, requiere muy poca preparación de la muestra y los resultados son fáciles de interpretar.

El origen de esta técnica está en los trabajos de Knoll [9] y Von Ardenne [10 y 11]. Sin embargo, comercialmente se lanzó gracias a los trabajos desarrollados por el grupo de investigación dirigido por Oatley, de la Universidad de Cambridge [12].

En esta técnica se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra a estudiar y se detectan las diferentes señales que se producen. Una de las limitaciones iniciales de la técnica fue que se requería que las muestras fueran conductoras de manera que permitieran el flujo de electrones a través de ellas. Lo que impedía su uso en materiales orgánicos o aislantes. Esta limitación fue superada evaporando una capa de algún material conductor sobre la muestra, generalmente oro. Sin embargo, el desarrollo de nuevas variantes de la técnica, como es el caso de SEM de bajo voltaje (LV-SEM) ha permitido el estudio de muestras no conductoras sin requerir algún tipo de recubrimiento.

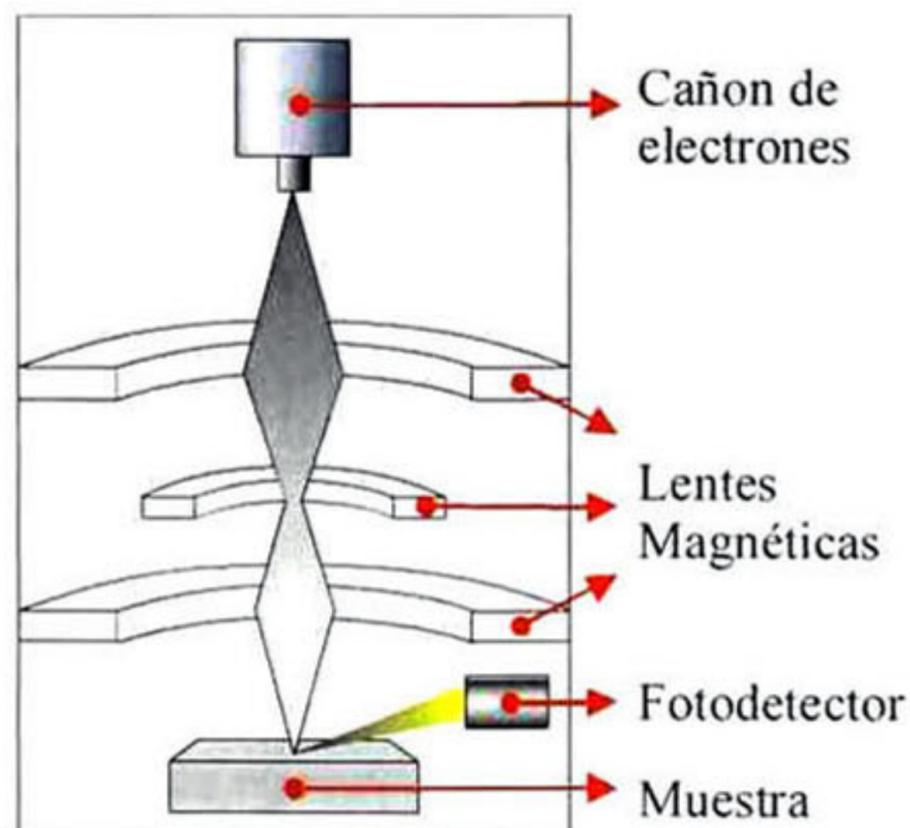
Los niveles de amplificación pueden ir desde los 5X hasta 1'000.000X, (esta alta amplificación se logra en los equipos más modernos tales como el *field-emission-gun*-SEM, FEG-SEM), lo que permite tener una resolución de hasta 0.5 nm. La resolución espacial está determinada por la longitud de onda asociada a los electrones, la cual puede ser hasta

cien mil veces más pequeña que las longitudes de onda de la luz visible, razón por la cual superan a los microscopios ópticos. La longitud de onda asociada a un electrón se puede obtener de la relación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2Em_e}} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

donde  $h$  es la constante de Plank,  $E$  es la energía del electrón y  $m_e$  su masa . Para un voltaje de aceleración de 50 KeV se obtiene una longitud de onda de 5.48 pm. La resolución se ve limitada por algunas fuentes de ruido, por ejemplo el ruido de Poisson debido a carga estática en las componentes.

En la figura 3.8 se presenta un esquema simplificado de un microscopio electrónico de barrido. El haz de electrones es generado por un cátodo incandescente y los electrones emitidos son acelerados con la ayuda de un voltaje aplicado. Gracias a su carga, el haz de electrones puede ser direccionado y enfocado mediante campos magnéticos o eléctricos, de manera similar a como ocurre con las lentes ópticas. Por lo tanto, un diseño adecuado de lentes electromagnéticas permite que el haz incida en una región muy pequeña de la muestra.



*Figura 3.8: Diagrama de un microscopio electrónico de barrido.*

En la figura 3.9 se ilustran los diferentes procesos o señales resultantes de la interacción del haz de electrones con la muestra. Entre las señales o partículas generadas se encuentran electrones, fotones y fonones. Hay tres tipos de electrones que pueden ser emitidos de la superficie de la muestra después de la colisión: electrones secundarios con energías menores a 50 eV, electrones Auger producidos por la relajación de átomos excitados y electrones retro-dispersados, que tienen energías cercanas a la de los electrones incidentes. Todas estas señales pueden ser usadas para formar imágenes de la superficie, para obtener patrones de difracción o para hacer un estudio de la energía en función de la posición. La desexcitación de átomos excitados por el haz de electrones puede producir emisión de rayos-X al igual que luz visible. Estas señales también pueden ser utilizadas para dar información cualitativa y cuantitativa de los elementos o fases presentes en la región estudiada.



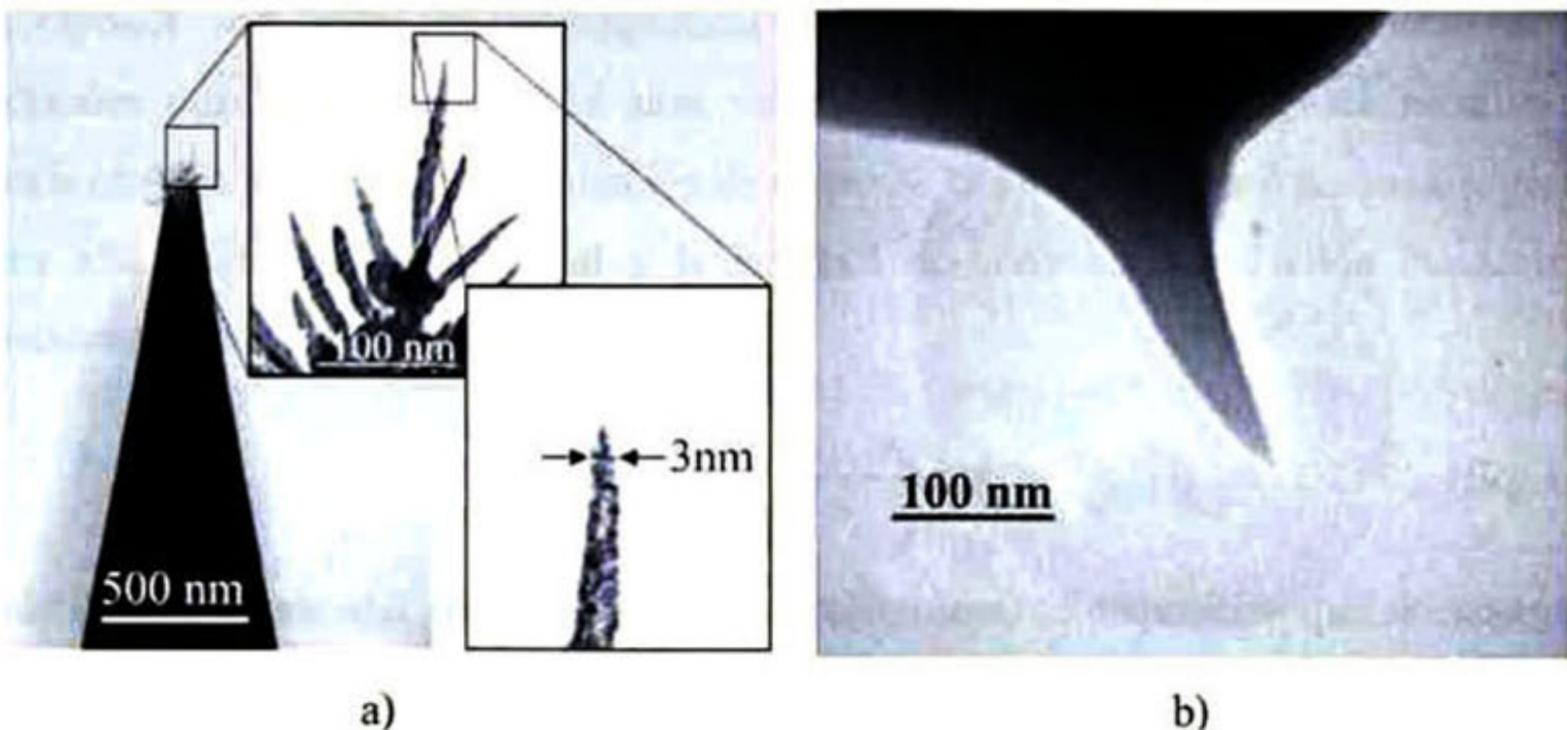
*Figura 3.9: Diagrama de las señales generadas cuando índice un haz de electrones sobre una muestra.*

Las señales son recolectadas por múltiples detectores que han sido desarrollados e incorporados en el equipo. Las imágenes se pueden presentar de manera individual o combinada, coincidiendo perfectamente en la región estudiada. De esta manera, se pueden obtener y presentar, en un solo paso, múltiples imágenes en modo de difracción o de espectroscopía y analizar la composición y la estructura simultáneamente. Esta característica única hace de SEM una poderosa herramienta para el microanálisis.

### 3.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Esta técnica de caracterización fue introducida en la década de 1980 [13, 14], al mismo tiempo que la técnica de microscopía de barrido por efecto túnel (STM). Ambas técnicas han revolucionado el análisis de superficies gracias a su alta resolución para visualizar estructuras a nivel atómico. La técnica de AFM es ampliamente utilizada a nivel industrial para la caracterización de toda clase de materiales. Entre sus aplicaciones destacan el análisis de topografía superficial, mapeo de la composición en muestras heterogéneas y el estudio local de propiedades térmicas, mecánicas y magnéticas. Todas estas mediciones pueden hacerse a escalas que van desde los nanómetros hasta los cientos de micras, por lo cual esta técnica ha tomado mucha importancia en los últimos años con el desarrollo de la nanotecnología.

En AFM se usa la fuerza de interacción entre una punta de prueba y una muestra para hacer imágenes de la superficie. La punta de prueba es un brazo, conocido como cantiléver, micro-maquinado en uno de sus extremos para que termine en una punta muy fina. En la figura 3.10 se presentan las imágenes de dos tipos de puntas desarrollados recientemente [15, 16], las cuales permiten obtener imágenes de alta resolución. La primera (figura 3.10a) fue preparada por depósito asistido por plasma de carbón, sobre una punta de silicio. La segunda (figura 3.10b) está hecha de diamante pulido mecánicamente. Para ambas puntas, el radio de curvatura del extremo final es de 1 nm aproximadamente.



*Figura 3.10: Imágenes de SEM de dos diferentes tipos de puntas usadas para AFM. a) Carbón depositado sobre silicio. b) Diamante maquinado*

La punta es atraída a la superficie de la muestra por fuerzas interatómicas. El nivel de interacción entre la punta y la muestra se determina por la deflexión del cantiléver. Para medir dicha deflexión se utiliza un sistema de detección óptico, en el cual un láser se hace incidir en la parte de atrás del cantiléver y su reflejo es direccionado a un fotodetector que está dividido en varios segmentos para detectar deflexiones normales y verticales del cantiléver. A pesar de que esta técnica de detección es ampliamente usada, los equipos AFM comerciales tienen el problema de que el cantiléver y la muestra pueden calentarse debido al láser, lo cual causa dilataciones que introducen un error en la posición detectada.

A medida que la punta se desplaza por la superficie, gracias a un actuador piezoeléctrico, se determina la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. De esta manera se puede hacer una imagen de la morfología superficial. Para asegurar que el cantiléver se encuentre a un nivel constante, se aplica un control tipo retroalimentado durante el desplazamiento. La señal de error de este sistema de control es la que se usa para determinar la altura del cantiléver ya que es una medida del desplazamiento vertical del actuador piezoeléctrico, necesario para mantener el cantiléver unido a la superficie y este desplazamiento refleja la altura de la superficie. Con la ayuda de un computador se hace una imagen de la superficie asignando mayor brillo a las zonas más elevadas.

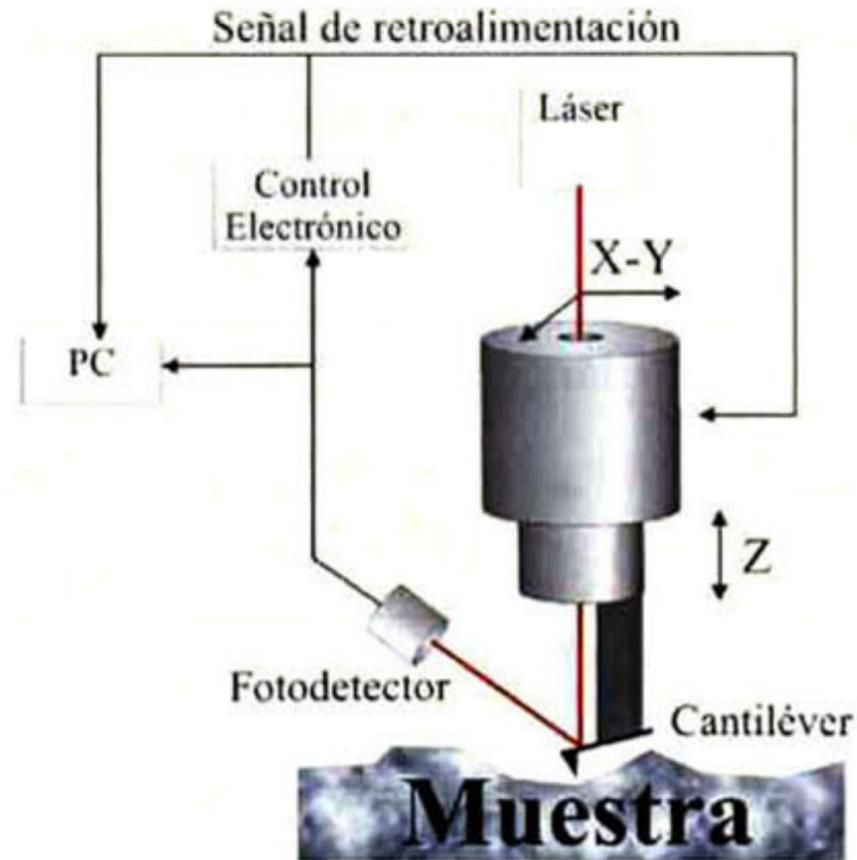


Figura 3.11: Diagrama de un microscopio de fuerza atómica.

### 3.2.3. Difracción de Rayos-X (XRD)

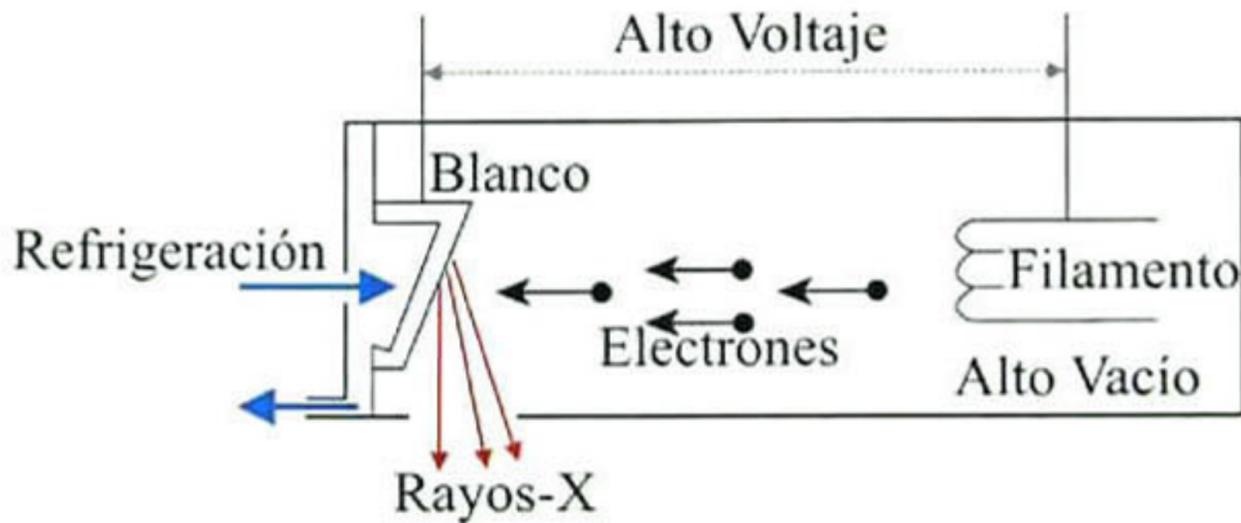
El método de XRD es el más efectivo para determinar la estructura cristalina de los materiales, además permite identificar la composición química de compuestos a partir de sus estructura cristalina. La difracción de rayos-X por cristales fue descubierta en 1912 y desde entonces se ha convertido en la técnica de caracterización de materiales más usada y estudiada.

Los rayos-X son ondas electromagnéticas de longitud de onda corta y alta energía, producidos cuando electrones, con altas velocidades, inciden en una placa metálica: su energía cinética se convierte en radiación de rayos-X. Los electrones son acelerados gracias a una alta diferencia de potencial y la longitud de onda de la radiación incidente se encuentra mediante la siguiente ecuación.

$$\lambda = \frac{1.2398 \times 10^3}{V} [\text{nm}], \quad (\text{Eq. 3.10})$$

donde  $V$  es el voltaje aplicado para acelerar los electrones. El dispositivo que se encarga de generar los rayos-X es conocido genéricamente como “tubo de rayos-X”, el cual consiste

de una fuente de electrones y de dos electrodos metálicos dentro de un tubo al vacío. La figura 3.12 presenta esquemáticamente un tubo de rayos-X.



*Figura 3.12: Esquema de un tubo de rayos-X.*

El alto voltaje entre los electrodos permite que los electrones sean llevados hacia el ánodo (blanco). Los rayos-X se producen en el punto de impacto sobre la superficie del blanco y radían en todas las direcciones. Los rayos-X generados salen del tubo a través de una ventana. Solo alrededor del 1% de la energía cinética de los electrones es convertida en rayos-X; el resto de la energía es absorbida por el blanco haciendo que éste se caliente, por lo tanto, se requiere de un sistema de enfriamiento constante al momento de producir rayos-X. El espectro de energía de los rayos-X para el molibdeno y el cobre se presentan en la figura 3.13. Se pueden observar algunas similitudes entre estas curvas. Cada una de ellas está compuesta de dos contribuciones, una contribución continua cuyo ancho depende de la diferencia en energías cinéticas de los electrones, a este espectro se le conoce como emisión continua. La segunda contribución se observa como picos superpuestos en el espectro continuo y son propios del material del blanco. A esta parte del espectro se le conoce como rayos-X característicos. Dado que el método de XRD requiere de una fuente monocromática, la emisión utilizada proviene de la radiación característica, mientras que el resto de los rayos-X son eliminados por un filtro.

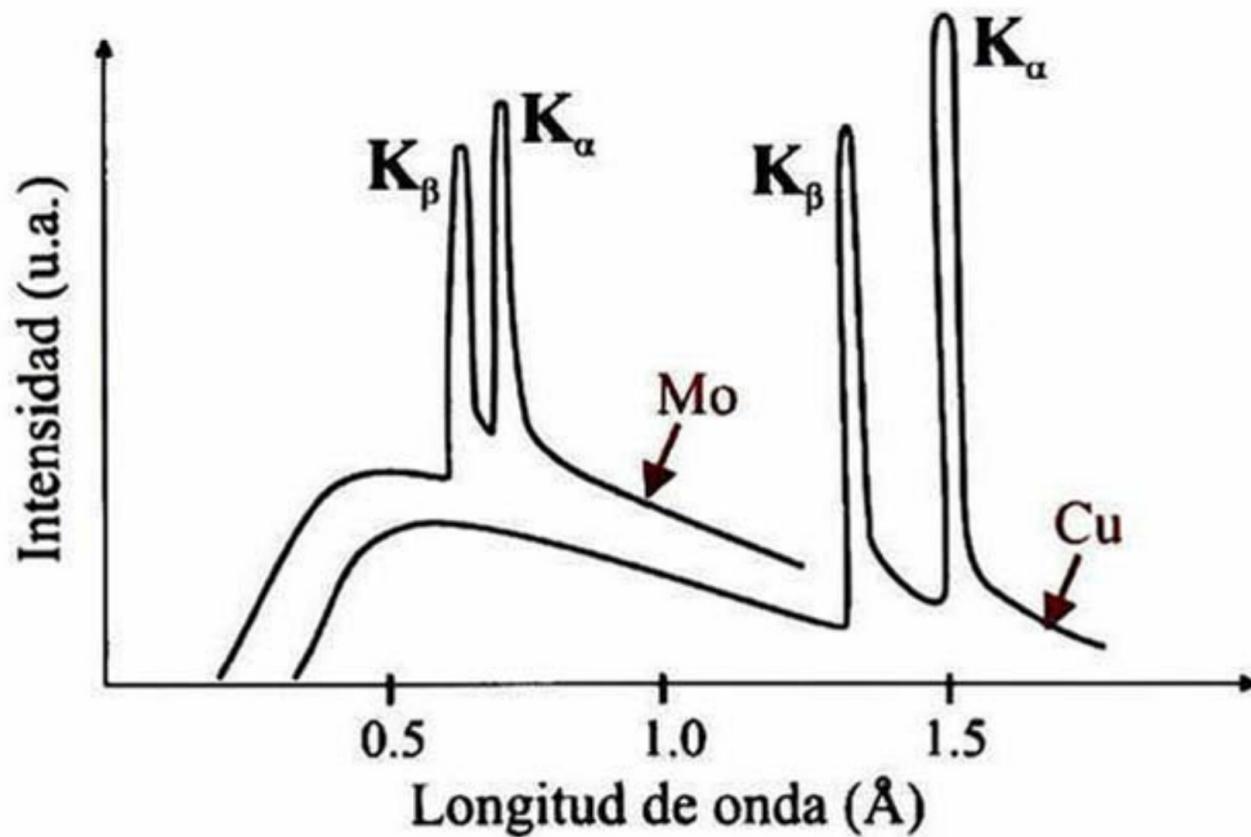
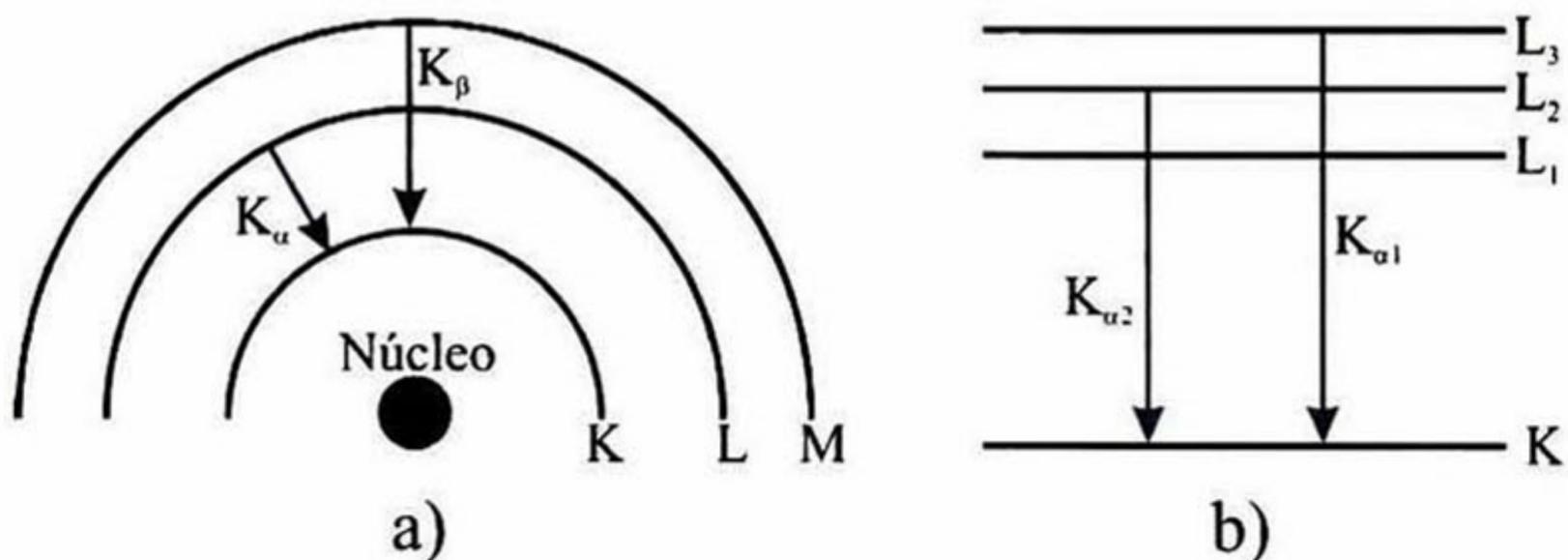


Figura 3.13: Espectro de emisión de rayos-X característicos del Mo y del Cu.

Los rayos-X característicos son producidos cuando un electrón incidente tiene la energía suficiente para excitar un electrón de una de las capas internas de un átomo, llevándolo a un estado de mayor energía. Al relajarse, el electrón libera la energía en forma de rayos-X con una energía igual a la diferencia de energía entre los dos niveles del átomo excitado. Estas transiciones están representadas en la figura 3.14. Esta diferencia es característica de cada átomo, por lo tanto la longitud de onda producida por cada material usado como blanco tiene un valor específico. Adicionalmente, un hueco en la capa K puede ser llenado por un electrón proveniente de la capa L o de la capa M, lo cual da como resultado la emisión de rayos-X característicos con dos longitudes de onda diferentes, denominados  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ , respectivamente.



*Figura 3.14: Origen de la radiación característica  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  (a) y  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  (b)*

La probabilidad de que un electrón pase de la capa L a la capa K es mayor que la probabilidad de que pase de la capa M a la capa K, por esta razón la intensidad del pico  $K_\alpha$  es mayor que la del pico  $K_\beta$ . Teniendo en cuenta los subniveles que conforman el nivel L se puede mostrar que  $K_\alpha$  en realidad está formado por dos picos característicos, conocidos como  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , lo cual se representa en la figura 3.14b. La diferencia entre las longitudes de onda de los rayos  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  es tan pequeña que generalmente no puede resolverse en dos picos separados, por lo tanto se toma la longitud de onda de la radiación  $K_\alpha$  como el promedio de las longitudes de onda de  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ . A continuación se presentan los valores para las longitudes de onda de los picos característicos del Cu.

Pico	Longitud de onda, $\lambda$ , (nm)
$K_{\alpha 1}$	0.14506 nm
$K_{\alpha 2}$	0.15444 nm
$K_\beta$	0.13922 nm

*Tabla 3.1: Valores de longitud de onda,  $\lambda$ , para las diferentes radiaciones características del Cu.*

Una vez filtrado el haz, los rayos-X monocromáticos son dirigidos hacia la muestra. La interacción de los rayos-X con el material da como resultado diferentes fenómenos tales como absorción, fluorescencia, emisión de electrones y difracción de rayos-X. Esta última consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con una energía igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica), por colisión con un electrón. En la dispersión elástica se basa el fenómeno de la difracción de rayos-X por los cristales. Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Para que la difracción sea observable, la distancia característica en la estructura periódica debe ser del orden de la longitud de onda de la luz utilizada.

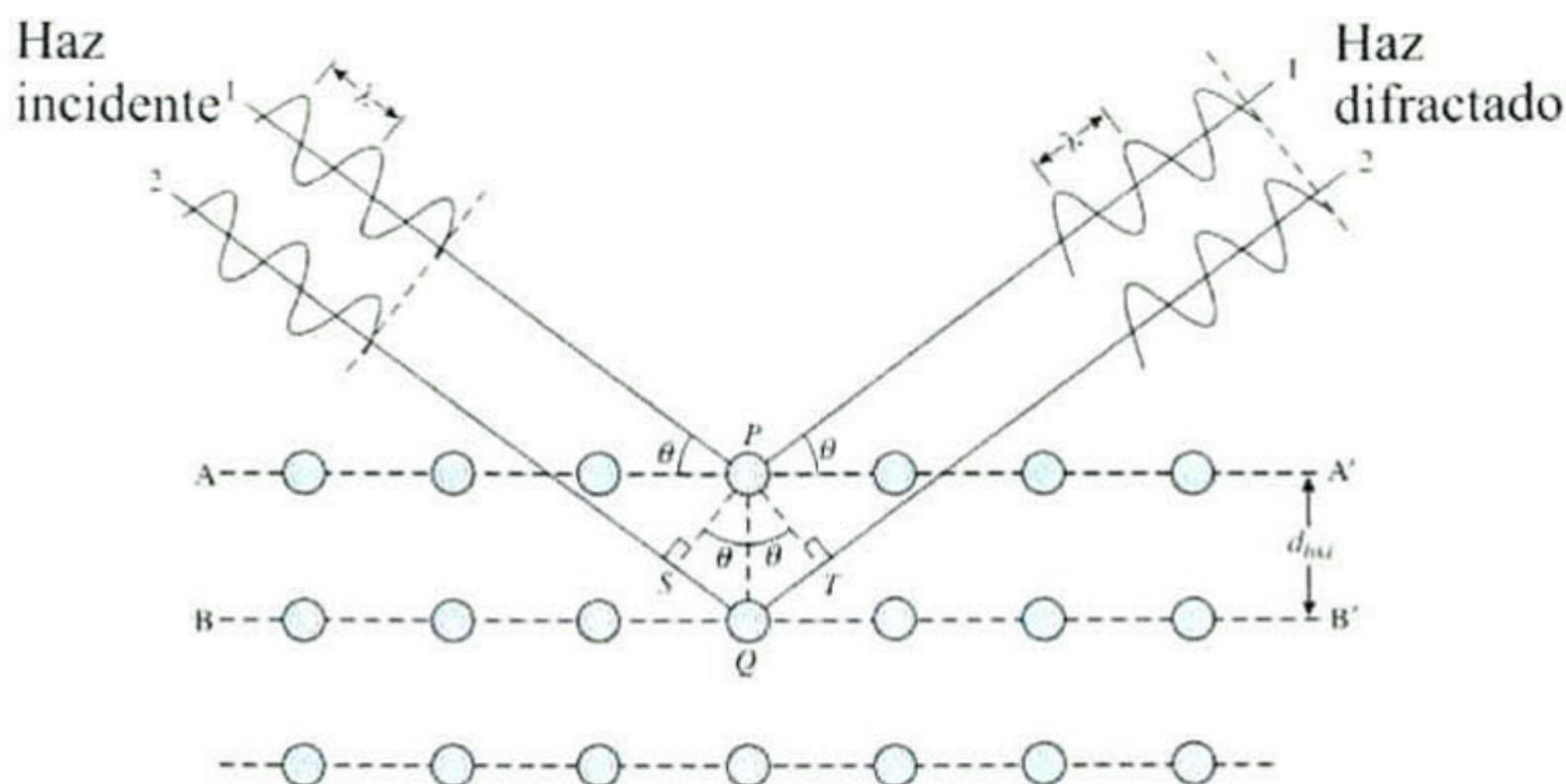
Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde la distancia característica de la periodicidad es aproximadamente del orden de  $10^{-1}$  nm, similar a la distancia típica interatómica. Esta distancia coincide con la longitud de onda de los rayos-X, por lo tanto se pueden observar patrones de difracción en la señal reflejada.

La explicación de la difracción por cristales fue estudiada en 1913 por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg. Cuando los rayos-X, de longitud de onda  $\lambda$ , inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl) y son difractados en un ángulo  $\theta$ , las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si ambos llegan en fase al detector, es decir si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos-X empleados,  $n\lambda$ , donde  $n$  es un número entero.

La figura 3.15 ilustra cómo puede derivarse la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima. Haciendo un simple análisis trigonométrico de la figura 3.15, encontramos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es  $2d_{hkl}\text{sen}(\theta)$ , donde  $d_{hkl}$  es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl). De esta manera, la condición que debe cumplirse para tener un máximo en la intensidad de la señal difractada está dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta). \quad (\text{Eq. 3.11})$$

A esta ecuación se le conoce como la ley de Bragg. Si se representa la intensidad de radiación que llega al detector en función del ángulo  $\theta$ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg. A dicha representación se la denomina diagrama o patrón de difracción o difractograma.



*Figura 3.15: Explicación de la ley de Bragg en cristales planos.*

Nótese que la dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo  $\theta$  con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo  $2\theta$  con la dirección de incidencia del haz de rayos-X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan. Dado que en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. El conjunto de distancias entre planos de un cristal es una característica propia de cada especie cristalina, por lo tanto, el patrón de difracción es como una huella digital que permite identificar cada sustancia cristalina. Por consiguiente, conociendo el patrón de difracción es posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celda.

Otro aspecto importante son las intensidades del patrón de difracción, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma tal que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

El patrón de difracción que se obtiene es comparado con un patrón de difracción estándar que ha sido tomado de muestras puras en polvo muy fino (usualmente con granos de una micra de diámetro). Los patrones de difracción de rayos-X de todas las sustancias

conocidas son guardados como archivos de difracción de polvos (*powder diffraction files*, PDF). El centro internacional para patrones de difracción (ICDD) es el organismo encargado de mantener actualizada la base de datos de patrones de difracción. Se espera que tanto la posición y la intensidad relativa de cada pico sea la misma para la muestra estudiada, así como para el estándar. Sin embargo, con frecuencia se encuentra que las intensidades relativas no coinciden. Incluso se encuentra en la práctica que algunos picos no están presentes en la muestra estudiada. Una de las explicaciones puede ser la existencia de una orientación cristalina preferencial en la muestra, lo cual es común en muestras policristalinas.

El tamaño del cristal también afecta la difracción. Idealmente los picos del patrón de difracción deben tener un ancho igual a cero, sin embargo, en la realidad la difracción que proviene de un cristal tiene picos con cierto ancho. Este ensanchamiento puede resultar de factores instrumentales pero también del tamaño del cristal. Cristales pequeños causan picos con un ancho medio mayor.

Otro parámetro que afecta el patrón de difracción es la presencia de esfuerzos residuales, ya que estos pueden cambiar los parámetros de red y por lo tanto las condiciones para que se cumpla la ley de Bragg también cambian.

En cuanto a la instrumentación, el equipo usado para hacer el experimento de XRD se conoce como difractómetro. Su función principal es detectar la difracción de rayos-X provenientes del material estudiado y graficar su intensidad en función del ángulo de difracción ( $2\theta$ ).

La figura 3.16 presenta el arreglo geométrico de un difractómetro de rayos-X. En este diagrama se observa cómo están acomodados el tubo de rayos-X, la muestra y el fotodetector. La radiación que sale del tubo pasa después por unas rejillas colimadoras. Posteriormente, el haz incide sobre la muestra donde ocurre el fenómeno de difracción. La señal difractada pasa por un monocromador que se encarga de filtrar la señal y posteriormente pasa por otras rejillas colimadoras antes de llegar al fotodetector. La configuración mostrada en la figura 3.16 se conoce como configuración Bragg-Brentano o configuración  $\theta$ - $2\theta$ .

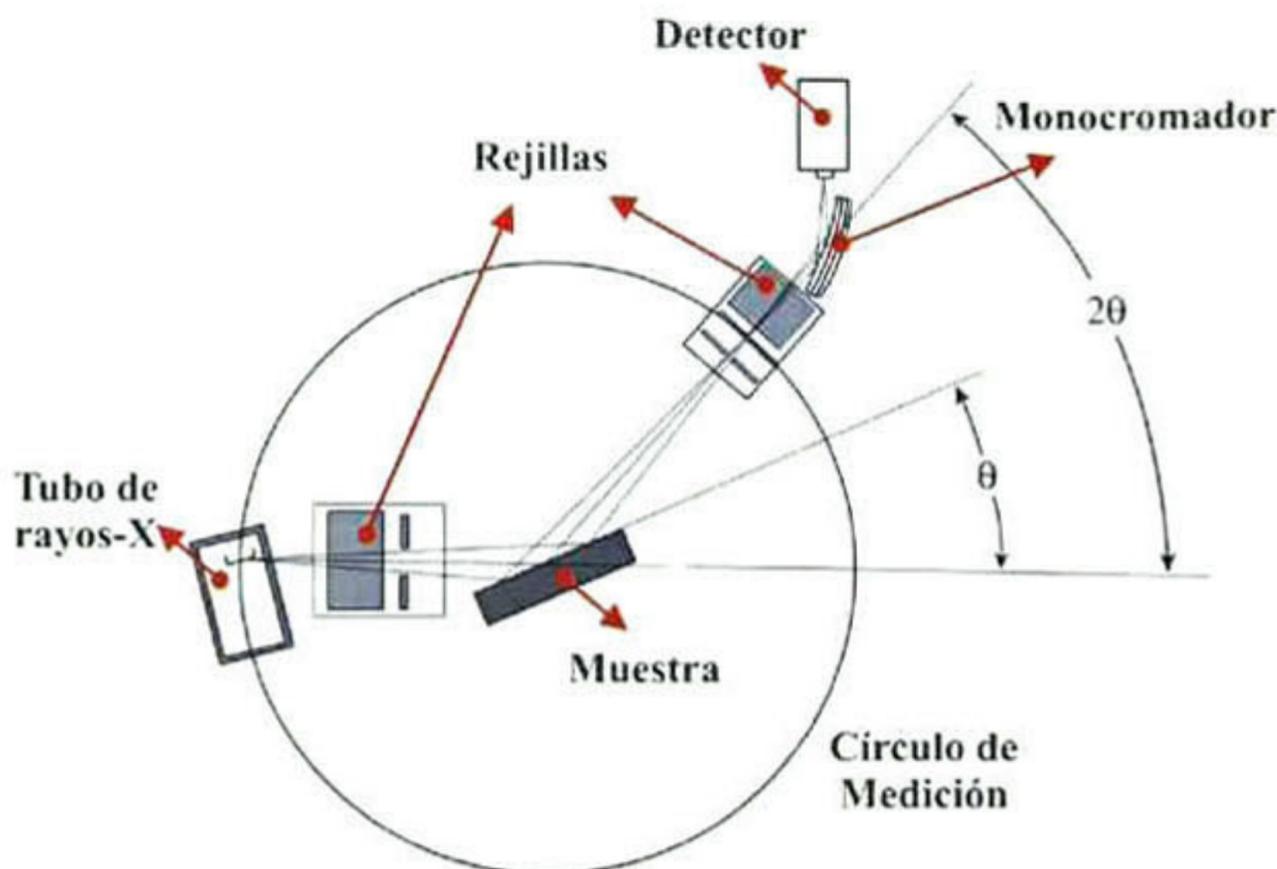


Figura 3.16: Arreglo geométrico de un difractómetro de rayos-X en la configuración Bragg-Brentano.

Para muestras muy delgadas la configuración Bragg-Brentano no es apropiada pues el haz penetra no sólo la muestra sino que la señal resultante puede provenir tanto de la muestra como del sustrato. En esos caso se utiliza una configuración diferente conocida como de incidencia rasante (Grazing incident X-ray diffraction, GIXRD). GIXRD es la técnica más común para el análisis de películas delgadas, porque da información sobre las estructuras cerca o sobre la superficie.

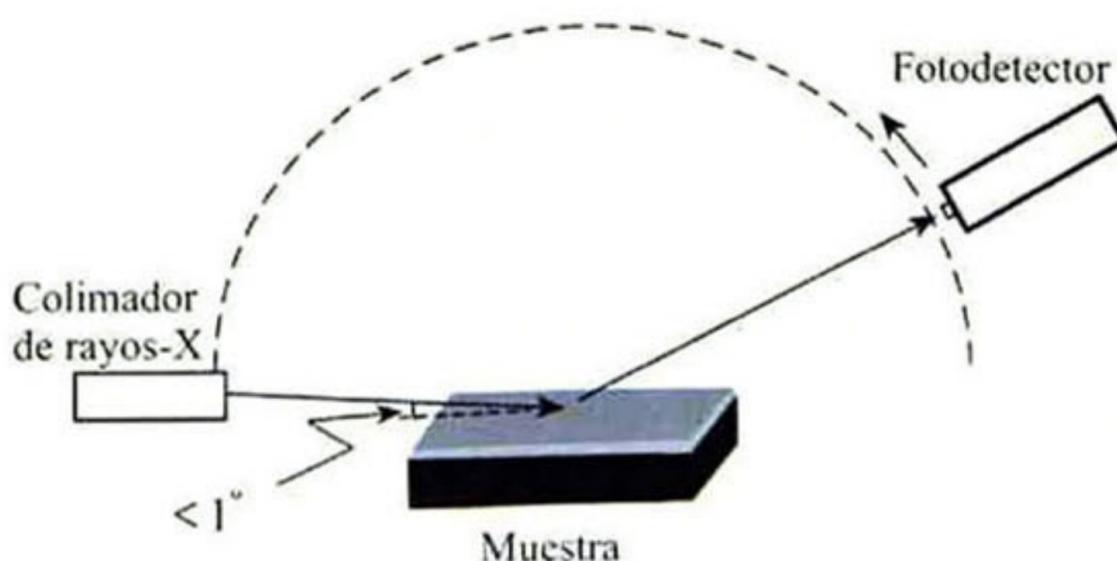


Figura 3.17: Configuración de rayos-X haz rasante.

En GIXRD el haz incidente está fijo en un ángulo muy pequeño con respecto a la superficie de la muestra (entre  $1^\circ$  y  $5^\circ$ ) tal como se muestra en la figura 3.17. Esta configuración

aumenta la trayectoria del haz de rayos-X a través de la película, en consecuencia se incrementa la intensidad de la difracción de la película delgada y, al mismo tiempo, se logra una reducción en la difracción proveniente del sustrato.

### 3.2.4. Efecto Hall

El modelo más sencillo para interpretar el fenómeno de la conducción en metales es el modelo de Drude [17]. La hipótesis fundamental del modelo es que los electrones de valencia están libres y que pueden ser tratados como las moléculas en la teoría cinética de los gases. Se supone que los electrones experimentan colisiones casi instantáneas. A través de estas colisiones los electrones alcanza el equilibrio térmico a una temperatura  $T$ . Entre colisiones, se supone que los electrones viajan en línea recta obedeciendo las leyes de Newton. Si tenemos un campo eléctrico externo,  $\mathbf{E}$ , aplicado en la dirección  $x$ , tendremos

$$m\ddot{x} = -eE, \quad (\text{Ec. 3.12})$$

Donde  $m$  es la masa del electrón y  $e$  es la magnitud de la carga eléctrica ( $1.6 \times 10^{-19}$  C). Por tanto, mientras el campo siga aplicado, los electrones tendrán una velocidad media adicional dada por:

$$V_d = \frac{-eE}{m} \tau, \quad (\text{Ec. 3.13})$$

donde  $\tau$  es el tiempo medio entre colisiones y es característico del proceso de dispersión que sufren los electrones. La magnitud que tiene más interés físico es la movilidad, dada por

$$\mu = \frac{-e\tau}{m}, \quad (\text{Ec. 3.14})$$

cantidad que es independiente del campo eléctrico aplicado, por lo tanto es una característica propia de cada material.

Al aplicar un campo eléctrico a través de una fuente de voltaje, los electrones se moverán produciéndose una corriente en el material. Si adicionalmente se pone un campo magnético perpendicular a la corriente, tal como se muestra en la figura 3.18, los electrones se desvían

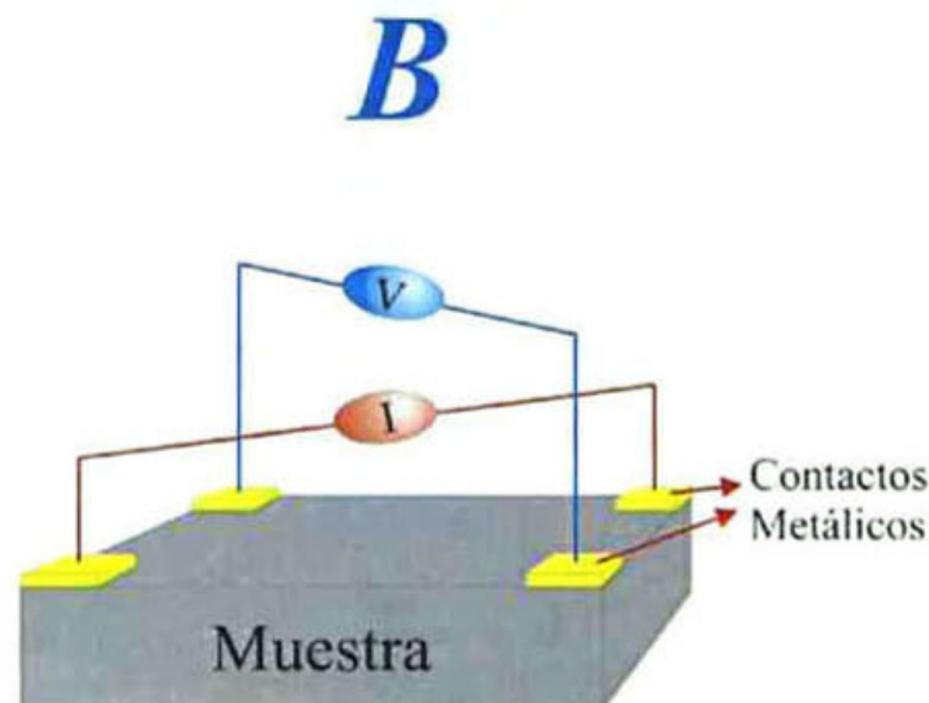
y aparece en el material una diferencia de potencial (voltaje Hall) en una dirección perpendicular, tanto al campo magnético como a la dirección en que circula la corriente. A este efecto se le conoce como efecto Hall. Este efecto fue inicialmente observado por el físico Edwin Hall en 1879.

Este efecto surge como resultado de una acumulación de carga en las paredes del material debido a la fuerza de Lorentz, que está dada por

$$F_m = q(\mathbf{V} \times \mathbf{B}), \quad (\text{Ec. 3.15})$$

donde  $F_m$  es la fuerza que se produce sobre una carga puntual en presencia de un campo magnético,  $q$  es el valor de la carga,  $V$  es la velocidad con que se mueve la carga y  $B$  es el campo magnético aplicado.

En la figura 3.18 se observa una conexión típica para hacer este experimento. Esta configuración se conoce como tipo Van der Pauw.



*Figura 3.18: Conexión tipo Van der Pauw para mediciones de efecto Hall.*

El equilibrio se alcanzará cuando la fuerza magnética,  $F_m$ , se compensa con la fuerza de Hall,  $F_H$ , debida al campo eléctrico producido por la acumulación de carga ( $E_H$ , campo de Hall). Es decir, cuando

$$\mathbf{F}_m = -\mathbf{F}_H = -q\mathbf{E}_H. \quad (\text{Ec. 3.16})$$

Tomando en cuenta que la velocidad de los portadores de carga se puede escribir en términos del flujo de corriente ( $\mathbf{J}$ ), la ecuación 3.15 puede reescribirse como

$$\mathbf{E}_H = -\left(\frac{\mathbf{J}}{qn} \times \mathbf{B}\right) = -R_H(\mathbf{J} \times \mathbf{B}), \quad (\text{Ec. 3.17})$$

donde la constante de proporcionalidad  $R_H$  es llamada coeficiente de Hall y está dada por:

$$R_H = \frac{1}{qn}. \quad (\text{Ec. 3.18})$$

El signo de la constante  $R_H$  depende solamente del signo de la carga  $q$ .

Los parámetros que realmente se pueden medir en el experimento son el voltaje y la corriente, por lo tanto, es conveniente poner de manera explícita estos parámetros en las ecuaciones. Sabemos que el voltaje debido a  $E_H$ , a lo largo de una distancia  $a$ , (que corresponde al ancho de la muestra) está dado por

$$V_H = aE_H. \quad (\text{Ec. 3.19})$$

Además, la corriente debida a un flujo eléctrico  $J$ , que pasa a través de una sección transversal de área  $S$ , está dada por

$$I = SJ = adJ, \quad (\text{Ec. 3.20})$$

donde  $a$  y  $d$  son el ancho y el alto de la muestra, respectivamente (suponiendo una muestra cuya sección transversal es rectangular).

Finalmente, se puede mostrar que el voltaje Hall es

$$V_H = \frac{R_H IB}{d}. \quad (\text{Ec. 3.21})$$

La medida del efecto Hall nos permite determinar la concentración de portadores y el tipo (signo) de los mismos. Por esta razón, esta técnica es muy utilizada para determinar la densidad de portadores en materiales semiconductores.

El efecto Hall en metales es muy pequeño comparado con el de los semiconductores, dada la alta concentración de portadores de los primeros en comparación con los segundos. Entre los metales, el bismuto es el que tiene un efecto Hall mayor, con mucha diferencia respecto del resto de metales. No obstante para poder obtener señales de tensión de Hall medibles hay que trabajar con campos relativamente altos y muestras muy delgadas (lo cual limita la corriente que se puede utilizar).

Para hacer mediciones de efecto Hall sobre semiconductores es necesario poner en ellos contactos metálicos que permitan introducir la corriente y medir el voltaje Hall creado. Es muy importante que estos contactos sean de tipo óhmico de tal manera que aseguren una linealidad en la respuesta corriente-voltaje.

La composición de estos contactos y el procedimiento para ponerlos varían dependiendo del semiconductor a estudiar, así por ejemplo para el GaAs, el contacto óhmico se logra depositando indio sobre las muestras y haciéndoles después un recocido a 450°C durante 30 segundos bajo una atmósfera de nitrógeno.

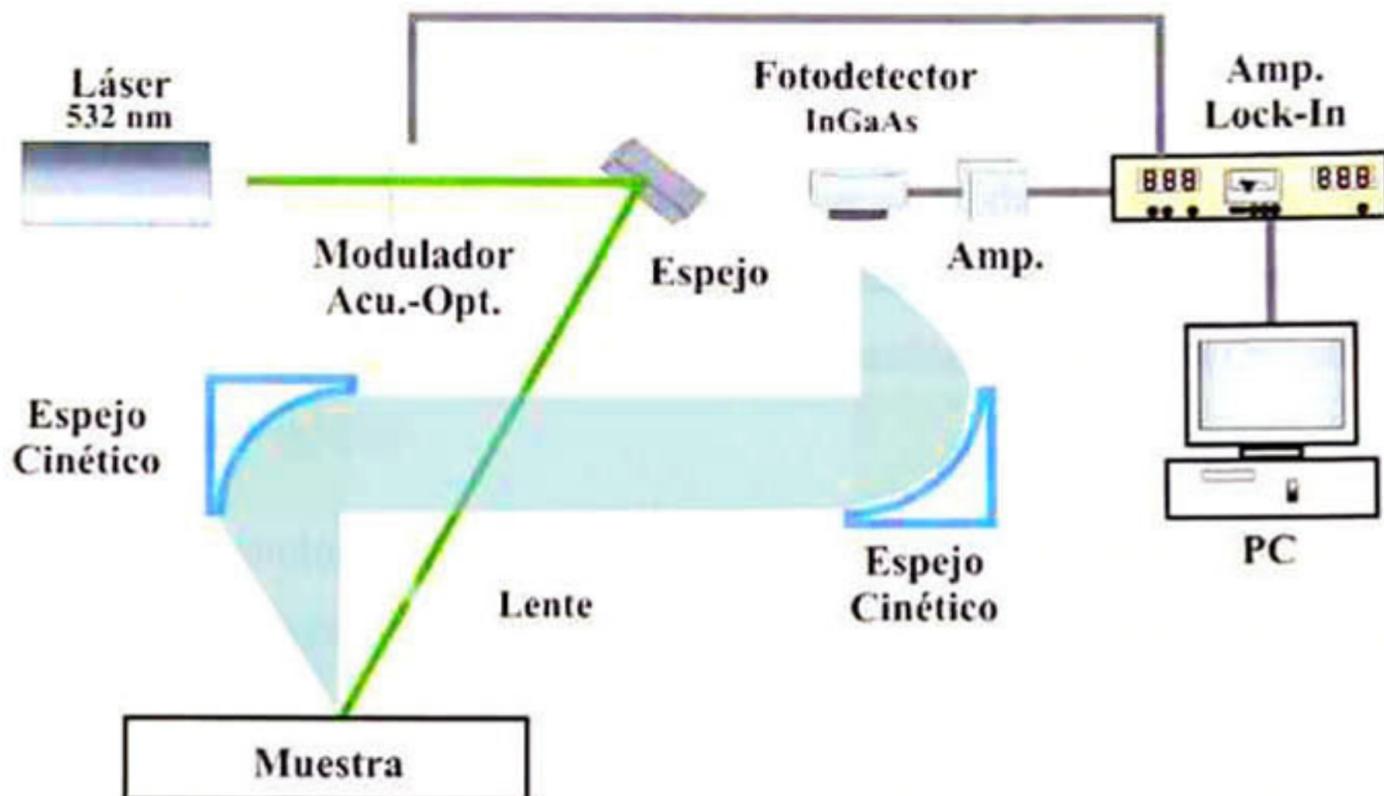
Para obtener una medida precisa de la densidad de portadores en el semiconductor es necesario que todos los parámetros del experimento (temperatura, campo magnético y corriente) se mantengan constantes y con muy bajo margen de error. El campo magnético debe ser uniforme sobre todo el material y de una intensidad aproximada a 0.5 teslas.

### 3.2.5. Radiometría de Foto-Portadores (PCR)

La radiometría de foto-portadores (PCR, *photo-carrier radiometry*) es una nueva y poderosa técnica que ha sido usada para obtener diferentes parámetros de transporte electrónico tales como tiempo de vida de recombinación, velocidades de recombinación, coeficiente de difusión de portadores [18, 19] y distribución de impurezas sobre obleas semiconductoras [20]. A diferencia de otras técnicas foto-térmicas, como la termo-reflectancia foto-modulada (PMTR) o radiometría foto-térmica (PTR), la técnica PCR es solamente sensible a la recombinación de portadores libres foto-excitados [18], lo que hace de esta técnica una herramienta que permite la determinación de la respuesta del material debida únicamente a los portadores generados por el estímulo de la radiación.

Recientemente la técnica de PCR ha sido mejorada con el uso del amplificador Lock-In y de porta-muestras automatizados para obtener imágenes completas de la respuesta radiométrica de toda la superficie de un material semiconductor. Estos cambios han dado origen a una nueva técnica de caracterización denominada "*Carrierography*" [21], cuyo nombre proviene de la palabra "*carrier*" (portadores de carga) y de "*photography*" (fotografía).

El montaje experimental de la técnica PCR se presenta de manera esquemática en la figura 3.19. Esta técnica utiliza un láser como fuente de excitación. Es requisito indispensable que la energía de excitación sea mayor que la brecha de energía del material semiconductor a estudiar. En este estudio se usó un láser de estado sólido con una energía de 2.33 eV (longitud de onda de 532 nm), la cual es superior a la banda prohibida de la mayoría de semiconductores (para el GaAs la banda prohibida es de 1.42 eV a temperatura ambiente). La luz del láser deber ser modulada antes de llegar a la muestra a estudiar, de esta manera, con la ayuda de un amplificador Lock-In, es posible filtrar la señal descartando cualquier otra fuente de radiación diferente a la proveniente de la muestra (como la radiación proveniente de lámparas o la radiación térmica producida por personas u objetos dentro del laboratorio). Adicionalmente, la modulación permite tener una referencia para medir el tiempo de respuesta del material el cual, a su vez, está asociado con la movilidad de los portadores. La modulación se puede realizar mediante un cortador mecánico (Chopper) o un modulador acusto-óptico cuya señal de modulación puede ser generada por el mismo amplificador Lock-In.



*Figura 3.19: Diagrama esquemático de la técnica de radiometría de foto-portadores.*

Posteriormente, la señal es enfocada sobre la superficie de la muestra con la ayuda de lentes. El área de estudio está determinada por los lentes utilizados, logrando estudiar áreas tan pequeñas como unos cuantos micrómetros cuadrados.

La muestra se encuentra ubicada sobre una base que permite movimientos en el plano horizontal ( $x,y$ ), lo que habilita al equipo para hacer mapas punto a punto de la respuesta de la muestra en diferentes zonas.

Una vez el láser incide en la superficie del material se producen simultáneamente calor (debido a la absorción) y foto-excitación de portadores con una modulación igual a la del láser incidente. En su proceso de desexcitación la muestra emite radiación IR debido al calor y a la recombinación de portadores. Con la ayuda de espejos parabólicos la señal es enfocada en el fotodetector. El ancho de banda del fotodetector debe ser tal que permita únicamente el paso de la señal debida a la recombinación óptica de portadores foto-excitados y debe descartar las contribuciones térmicas a la señal. El fotodetector utilizado es de InGaAs, el cual tiene un ancho de banda de 800 a 1800 nm.

La señal proveniente del fotodetector es sometida a una primera etapa de amplificación antes de pasar al amplificador Lock-In. Este último entrega la información de la señal en dos canales, la amplitud y la fase. La amplitud de la señal resultante dependerá entonces de

la densidad de portadores foto-excitados y del fotodetector utilizado. Un modelo matemático sencillo para describir la intensidad de la señal en función de la frecuencia es

$$S(\omega) = F(\lambda_1, \lambda_2) \int_0^L \Delta N(z, \omega) dz, \quad (\text{Ec. 3.22})$$

donde  $F(\lambda_1, \lambda_2)$  es un coeficiente que depende del ancho de banda del fotodetector,  $\Delta N(z, \omega)$  es la densidad de portadores foto-excitados que a su vez depende de la profundidad ( $z$ ) en la muestra y de la frecuencia de modulación ( $\omega$ ). La integral se incluye en esta ecuación para considerar los portadores que son generados en la superficie pero difunden en la dirección  $z$  y se recombinan desde el interior de la muestra; por lo tanto, los límites de integración van desde  $0$ , que corresponde a la superficie frontal de incidencia del láser, hasta  $L$ , que corresponde al espesor de la muestra.

En cuanto a la fase de la señal PCR, se ha demostrado experimentalmente que se puede asociar con la movilidad de portadores foto-excitados, gracias a que el amplificador Lock-In toma como referencia la señal del modulador acústico-óptico que es la misma de la señal de excitación.

### 3.2.6. Espectroscopía Raman

Cuando la luz interactúa con la materia, los fotones dispersados llevan consigo información detallada de la estructura del material dispersor. Entre los principales fenómenos de dispersión de la luz, se encuentran la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman, entre otras.

La dispersión Raman se ha convertido en una de las formas más rápidas, fáciles y útiles de obtener información estructural, química y electrónica de una gran variedad de materiales. La primera observación del efecto Raman fue realizada por Raman y Krishnan [22, 23]. Gracias a sus observaciones y a la asociación de las mismas con las propiedades vibracionales de los materiales en estudio, Raman ganó el premio Nobel en 1930.

Cuando la luz es dispersada por una molécula, la mayoría de los fotones son dispersados elásticamente, es decir que salen con la misma energía de los fotones incidentes, sin

embargo, una pequeña porción (1 entre  $10^7$  fotones) es dispersada con una energía diferente (y usualmente menor) que la energía de la luz incidente. A este fenómeno de dispersión inelástica se le conoce como efecto Raman lineal. Si la radiación incidente tiene una frecuencia  $\omega_L$  y la radiación dispersada tiene una frecuencia  $\omega_R$ , la diferencia  $\Delta\omega = \omega_L - \omega_R$  es llamada corrimiento Raman. Este cambio en la energía da información de las propiedades vibracionales de la materia.

Desde el punto de vista clásico, las radiaciones, incidente y reflejada, pueden ser tratadas como ondas electromagnéticas clásicas, representadas por funciones de tipo sinusoidal. Cuando la molécula interactúa con un campo electromagnético  $E$ , se induce en ella un momento dipolar dado por:

$$P = \alpha \cdot E, \quad (\text{Ec. 3.23})$$

Donde se ha considerado solo las componentes lineales. Aquí,  $\alpha$  es la polarizabilidad y es función de la posición del núcleo de la molécula, de ahí que dependa también del estado vibracional de la misma. Para el caso de pequeñas vibraciones, esta dependencia se encuentra expandiendo cada componente del tensor de polarizabilidad en una serie de Taylor cerca a la posición de equilibrio del núcleo, es decir,

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 q_k q_l + \dots, \quad (\text{Ec.3.24})$$

donde  $\alpha_{ij}^0$  son los elementos del tensor de polarizabilidad en la posición de equilibrio y  $q_k$  son las coordenadas de la vibración. Asumiendo que la vibración de la molécula es de tipo armónico, se puede describir sus coordenadas como:

$$q_k = q_{k0} \cos(\omega_k t), \quad (\text{Ec.3.25})$$

donde  $q_{k0}$  y  $\omega_k$  son la amplitud y la frecuencia del movimiento respectivamente.

Asumiendo que el campo electromagnético incidente está dado por

$$E = E_0 \cos(\omega_L t), \quad (\text{Ec.3.26})$$

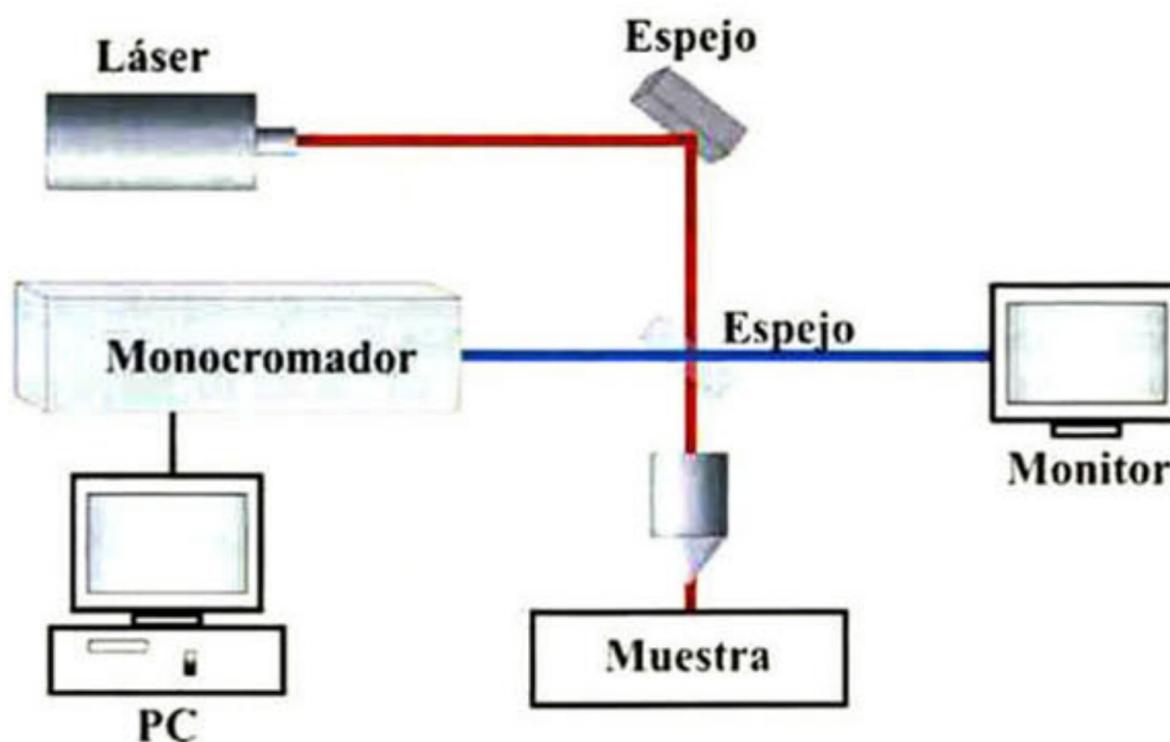
el dipolo eléctrico inducido debido al acople de la onda electromagnética con el tensor de polarizabilidad está dado por

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_L t) + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_0 q_{k0} [\cos(\omega_L + \omega_k)t + \cos(\omega_L - \omega_k)t]. \quad (\text{Ec.3.27})$$

Como se puede observar, el dipolo inducido tiene tres componentes con diferentes frecuencias. El primer término corresponde a la dispersión Rayleigh, la cual lleva la misma frecuencia de la radiación incidente. Esta radiación no depende del estado vibracional de la molécula, sino de su polarizabilidad en el estado de equilibrio. Los otros dos términos describen radiaciones con frecuencias de  $(\omega_L + \omega_k)$  y  $(\omega_L - \omega_k)$ , las cuales corresponden a la dispersión Raman anti-Stokes y Stokes, respectivamente.

Este tratamiento clásico del fenómeno Raman permite explicar la aparición de picos con mayor y menor frecuencia que la radiación incidente, sin embargo, para explicar la diferencia de las intensidades de la señal Stokes y anti-Stokes, o el comportamiento de la señal Raman con la temperatura, es necesario recurrir a la teoría cuántica.

Desde el punto de vista experimental, un espectrómetro Raman puede dividirse en tres grandes secciones: una fuente de luz monocromática, un compartimento para la muestra, y una sección dedicada al análisis espectral de la radiación dispersada.



*Figura 3.20: Diagrama experimental de la técnica de espectroscopia Raman.*

Debido a que la señal Raman es muy débil, gran parte del montaje experimental está dedicado a mejorar la sensibilidad, disminuyendo las entradas de radiación externa al sistema y mejorando la resolución espectral. Adicionalmente, un montaje con dos o tres elementos dispersivos (monocromadores de dos o tres rejillas de dispersión), junto con la utilización de filtros de supresión (*notch filters*) permite reducir hasta en 10 órdenes de magnitud la radiación dispersada elásticamente, por lo tanto es posible observar regiones espectrales muy cercanas a la línea de excitación del láser (menos de  $1\text{ cm}^{-1}$  de diferencia).

La fuente de luz monocromática más común es el láser de  $\text{Ar}^+$  el cual produce varias líneas de excitación entre 351 y 515 nm, con una potencia de salida de unos cuantos vatios. Algunos aparatos incluyen también láseres de menor energía con el fin de evitar fenómenos de fluorescencia en las muestras. Algunos láseres de baja energía usados son el de HeNe de 633nm, o diodos láser en el cercano infrarrojo (NIR) de 785nm. Para el caso particular de micro-Raman, la señal de excitación es enfocada sobre la muestra a través del objetivo de un microscopio óptico con el cual se hace, simultáneamente, la recolección de la señal Raman retro-dispersada.

La señal Raman es finalmente enfocada en las rendijas de entrada de un monocromador que permite analizar la señal en función de la longitud de onda. Adicionalmente, el sistema puede estar equipado con una cámara CCD la cual permite coleccionar porciones enteras del espectro durante una única adquisición.

Gracias a un espejo deslizable, que pasa por la trayectoria del laser, es posible observar la superficie de la muestra en un monitor antes de hacer la medición, lo que permite seleccionar la zona adecuada, libre de suciedad o defectos.

Gracias a una estación motorizada con movimientos en dos ejes, perpendiculares al láser la muestra puede ser desplazada, de esta manera es posible hacer un mapa de la señal Raman de la superficie. Mediante la observación de una propiedad específica (intensidad, posición, ancho medio, etc.) de los picos Raman característicos del material, es posible hacer un estudio estructural o químico de la muestra en función de la posición, con una resolución espacial típica del orden de una micra.

### 3.2.7. Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV-Vis)

La espectrometría ultravioleta-visible, o espectrofotometría UV-Vis, implica el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, en la región del visible y el ultravioleta, con absorción o emisión de energía. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia,

La espectrometría UV-Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos conjugados, aunque puede ser usada en otros materiales inorgánicos tanto sólidos como líquidos,

Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos de metal se pueden excitar desde un estado electrónico a otro. El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones. Por ejemplo, el color de una solución diluida de sulfato de cobre es muy azul; agregando amoníaco se intensifica el color y cambia la longitud de onda de absorción máxima.

Los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben luz en las regiones del espectro electromagnético visible o ultravioleta. Los disolventes para estas determinaciones son a menudo el agua para los compuestos solubles en agua, o el etanol para compuestos orgánicos solubles. Los disolventes orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV-Vis, por lo que no todos los disolventes son adecuados para su uso en espectrometría UV-Vis. El etanol absorbe muy débilmente en la mayoría de longitudes de onda. La polaridad y el pH del disolvente pueden afectar el espectro de absorción de un compuesto orgánico. Aunque los complejos de transferencia de carga también dan lugar a colores, éstos son a menudo demasiado intensos para ser usados en mediciones cuantitativas.

La espectrometría UV-Vis se utiliza con mayor frecuencia en forma cuantitativa para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución, usando la Ley de Beer-Lambert dada por

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha lc} = e^{-A}, \quad (\text{Ec. 3.28})$$

donde  $I_1$  e  $I_0$  son las intensidades del haz saliente y entrante, respectivamente (ver figura 3.21),  $A = \alpha lc$  es la absorbancia,  $l$  es el espesor de la muestra, que es atravesada por el haz de luz,  $c$  es la concentración de absorbente en el medio,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y está dado por

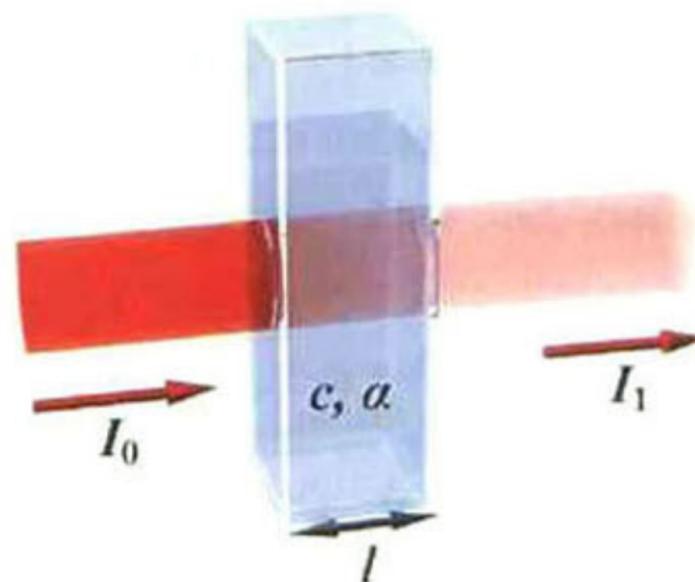
$$\alpha = \frac{4\pi k_\lambda}{\lambda}, \quad (\text{Ec. 3.29})$$

donde  $k_\lambda$  es el coeficiente de extinción para la longitud de onda  $\lambda$ .

La ley de Beer-Lambert explica que hay una relación exponencial entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa. Si conocemos  $l$  y  $\alpha$ , la concentración de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz transmitida.

El valor del coeficiente de absorción  $\alpha$  varía según el material y con la longitud de onda para cada material en particular. Se suele determinar experimentalmente.

La ley de Beer-Lambert es útil para la caracterización de muchos compuestos, pero no sirve como relación universal para la concentración y absorción de todas las sustancias. En moléculas complejas de gran tamaño, como los tintes orgánicos (Xylenol Naranja o Rojo Neutro, por ejemplo), a veces se encuentra una relación polinómica de segundo orden entre la absorción y la concentración.



*Figura 3.21: Diagrama de la absorción de un haz de luz en espectroscopia UV-Vis.*

En la figura 3.21 se muestra como el haz de luz atraviesa una muestra y su intensidad disminuye. El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis y mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra. La relación  $I_1/I_0$  se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (% T).

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción (o monocromador) para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en los píxeles que los conforman.

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de un solo haz toda la luz pasa a través de la muestra. La  $I_0$  debe medirse retirando la muestra. Este fue el primer diseño y todavía está en uso en la enseñanza y laboratorios industriales.

En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos) y el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de un haz. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases y de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una celda transparente. Las celdas suelen ser rectangulares, con un ancho interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud del recorrido óptico,  $l$ , en la Ley de Beer-Lambert. También se pueden usar tubos de ensayo como celdas de medición en algunos instrumentos. Las mejores celdas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son

comunes las de vidrio o plástico. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad a longitudes de onda visibles.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia o transmitancia de luz en función de la longitud de onda en el rango del ultravioleta y visible. Para una sustancia determinada, la longitud de onda en la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se llama  $\lambda_{\text{max}}$ .

Las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlace en una determinada molécula, y son valiosos para determinar los grupos funcionales dentro de la molécula. La absorción UV-Vis no es, sin embargo, una prueba específica para ningún compuesto determinado. La naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración de electrolitos y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos.

### 3.2.8. Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectrometría infrarroja (espectroscopia IR) es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los átomos en las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía vibracional de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y del acoplamiento vibracional.

Si la molécula recibe luz de la misma frecuencia de uno de sus modos vibracionales, entonces la luz será absorbida, si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. En particular, al emplear la aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas, es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico estándar puede ser aproximado por un oscilador

armónico cuántico en las cercanías de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias vibracionales de resonancia son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico base. No obstante, las frecuencias de resonancia pueden estar, en una primera aproximación, en relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo. Los modos vibracionales pueden clasificarse de la siguiente manera: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, doblamiento, rotación, giro y torsional.

Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromático de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general,  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) se puede construir un espectro que da información sobre las vibraciones de las moléculas.

Las muestras líquidas pueden ser prensadas entre dos placas de una sal de alta pureza (como el cloruro de sodio). Estas placas deben ser transparentes a la luz infrarroja para no introducir ninguna línea en el espectro de la muestra. Las muestras sólidas se preparan mezclando una cierta cantidad de muestra con una sal altamente purificada (por lo general bromuro de potasio). Esta mezcla se tritura y se prensa con el fin de formar una pastilla por la que pueda pasar la luz. La pastilla necesita ser prensada a altas presiones para asegurar que sea translúcida. Al igual que el cloruro de sodio, el bromuro de potasio no absorbe la radiación infrarroja, por lo que las únicas líneas espectrales provendrán del analito.

Un haz de luz infrarroja es generado y dividido en dos rayos. Uno pasa por la muestra, y el otro por una referencia que suele ser la sustancia en la que está disuelta o mezclada la muestra o en el caso de películas crecidas sobre un sustrato, la referencia es el sustrato. Ambos haces se reflejan de vuelta al detector, pero primero pasan a través del separador, que alterna rápidamente cuál de los dos rayos entra en el detector. Las dos señales se comparan y a continuación se registran los datos.

El uso de una referencia evita que las fluctuaciones de energía eléctrica de la fuente afecten a los resultados finales, ya que tanto la muestra como la referencia se ven afectadas del mismo modo. Por esa misma razón, también impide la influencia de variaciones sobre el resultado final, debido al hecho de que la fuente no necesariamente emite la misma

intensidad de luz para todas las longitudes de onda. Además, el uso de una referencia permite que los efectos del disolvente se anulen, porque la referencia es normalmente la forma pura del disolvente en el que se encuentra.

La espectrometría infrarroja se utiliza ampliamente tanto en la industria como en la investigación científica, porque es una técnica rápida y fiable para medidas, control de calidad y análisis dinámicos.

Haciendo medidas a una frecuencia específica a través del tiempo, se pueden seguir los cambios en la naturaleza o la cantidad de un enlace en particular, lo que es especialmente útil para medir el grado de polimerización en la fabricación de polímeros.

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. En lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz IR a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida produce un interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva).

Los espectrofotómetros FTIR son más baratos que los convencionales, porque es más simple construir un interferómetro que un monocromador. Además, la medida de un solo espectro es mucho más rápida en esta técnica, debido a que la información de todas las frecuencias se toma al mismo tiempo. Esto permite hacer múltiples lecturas de una sola muestra y obtener un promedio, lo que aumenta la sensibilidad del análisis. Debido a sus múltiples ventajas, casi todos los modernos espectrofotómetros de infrarrojos son FTIR.

### 3.2.9 Elipsometría

Técnica de caracterización de materiales que permite conocer las propiedades ópticas, esto es el índice de refracción y el índice de extinción, de los materiales, así como el espesor de diferentes capas en materiales multicapas, a partir de la medición del cambio en la polarización que sufre un haz de luz al incidir sobre una superficie.

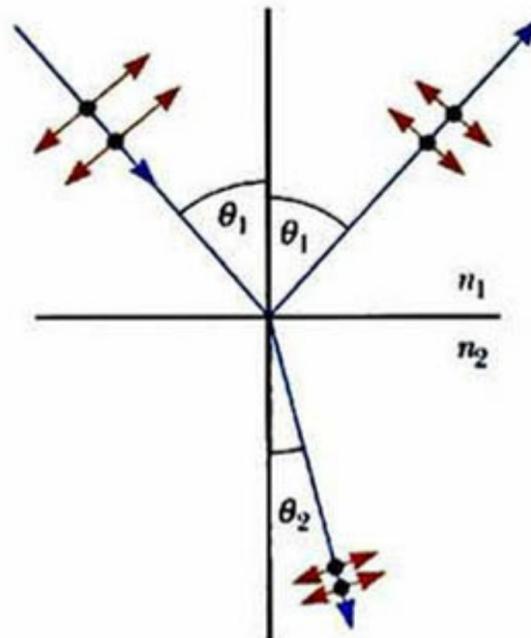
Cuando un haz de luz pasa de un medio a otro, es decir, atraviesa un segundo medio, pierde algo de su energía y, en consecuencia, cambia su velocidad tanto en magnitud como en dirección. La velocidad relativa de la luz que pasa a través de un medio se expresa mediante una propiedad óptica llamada “índice de refracción” ( $n$ ). El valor de  $n$  se define como el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío,  $C$ , y la velocidad de la luz en el medio,  $v$ ,

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{Ec. 3.30})$$

Los índices de refracción para la luz que pasa de un medio con índice de refracción  $n_1$  a otro con índice de refracción  $n_2$  están relacionados con los ángulos de incidencia según la ley de Snell (ver figura 3.22)

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2. \quad (\text{Ec. 3.31})$$

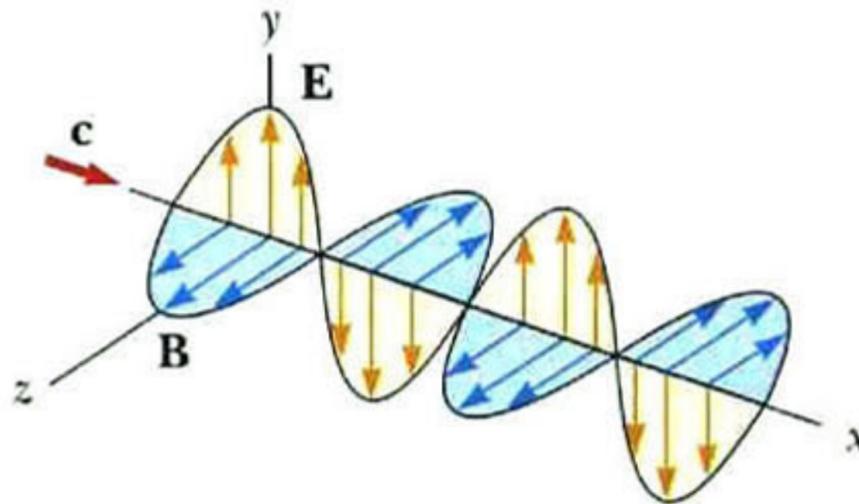
El índice de extinción ( $k$ ) se define como la pérdida de energía que sufre la luz al atravesar un material.



*Figura 3.22: Ley de Snell para una onda que atraviesa de un medio a otro.*

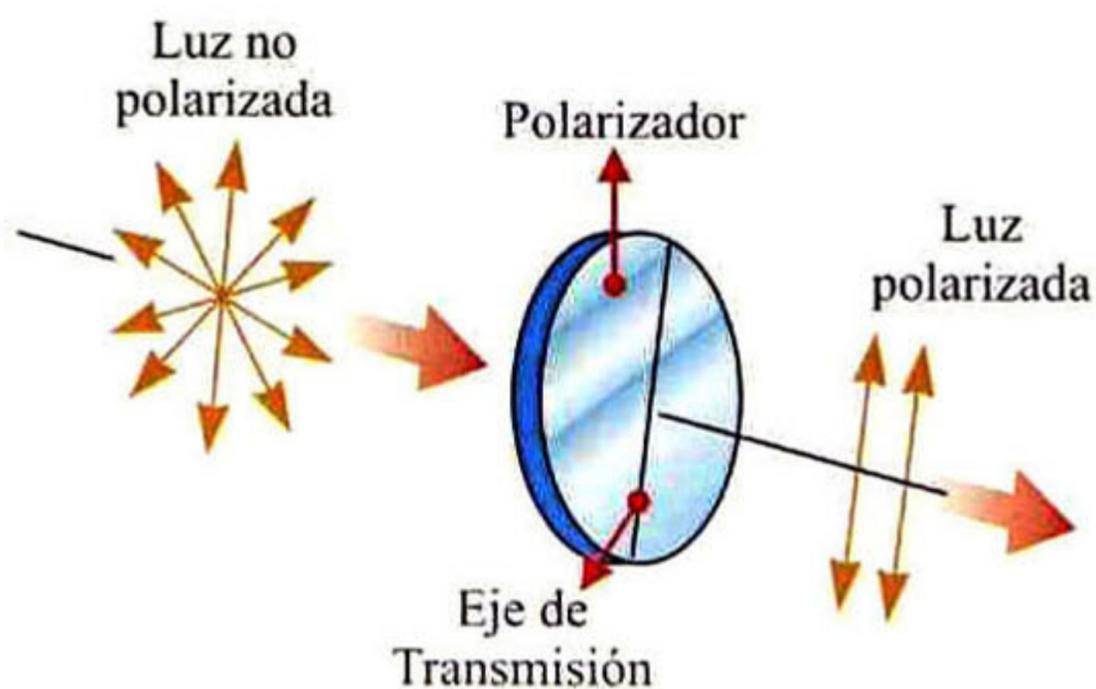
La polarización de la luz es una descripción de cómo el campo eléctrico, que compone la onda electromagnética, viaja a través del tiempo y del espacio. En la figura 3.23 se muestra una onda electromagnética. En condiciones normales la luz viaja con muy poca o ninguna polarización, esto es, el campo eléctrico puede oscilar en cualquier plano perpendicular al

plano de propagación de la onda. Una onda polarizada tiene el campo eléctrico oscilando en un solo plano (a excepción de las ondas con polarización helicoidal o circular, en la cual el plano de oscilación esta rotando periódicamente).



*Figura 3.23: Onda electromagnética propagándose en la dirección x.*

Para polarizar un haz de luz se usa un polarizador, el cual tiene un eje que define la polarización de la luz y es llamado eje de transmisión. Cuando la luz atraviesa el polarizador el campo eléctrico solo esta oscilando en el plano que contiene el eje de transmisión, tal como se indica en la figura 3.24. Típicamente se utiliza una fuente monocromática, como lo es un láser.



*Figura 3.24: Polarización de la luz.*

Este haz de luz, con un estado de polarización conocido, se hace incidir sobre el material a estudiar. Después de la interacción luz-sólido, el estado de polarización cambia, lo cual se

puede determinar con un analizador, que es el elemento óptico que rectifica la polarización y le da forma a la intensidad de luz final que llega al detector.

De esta manera se puede estudiar la luz reflejada, tanto su intensidad como el ángulo de polarización, en función del ángulo de incidencia o en función de la longitud de onda incidente.

La interacción entre la luz y la muestra se estudia mediante los coeficientes de Fresnel, los cuales permiten medir la relación existente entre los campos eléctricos transmitido y reflejado cuando una onda experimenta un cambio en sus propiedades debido al medio por el que se propaga.

Una vez obtenidas las curvas de ángulo de polarización e intensidad, estas se deben ajustar a un modelo matemático de donde es posible obtener información de las propiedades ópticas del material estudiado. Igualmente esta técnica puede dar información sobre las condiciones de la superficie, como rugosidad y homogeneidad, y sobre el espesor de la película o capas estudiadas.

### 3.3. TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

#### 3.3.1. Introducción

En los últimos treinta años la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) ha sido el método dominante para la simulación mecánico-cuántica de sistemas periódicos y en años recientes ha sido también adoptada por la química cuántica. A continuación se introducen los conceptos básicos de la DFT y las características que han llevado a su amplia aceptación.

La DFT es un procedimiento alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en el que el parámetro a optimizar es el funcional que relaciona la distribución de densidad electrónica con la energía del sistema. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica.

Los orígenes de la teoría del funcional de la densidad electrónica se encuentran en un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi al final de la década de 1920. Sin embargo, fue hasta mediados de la década de 1960 cuando las contribuciones de Pierre Hohenberg, Walter Kohn y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente. En 1998 Walter Kohn recibió el premio Nobel de Química por sus aportes al desarrollo de esta teoría.

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multielectrónica. Si bien esta solución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numérica o analíticamente. La DFT reformula el problema para obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de usar la función de onda. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda

y por lo tanto, más fácil de calcular y en la práctica se pueden estudiar sistemas mucho más complejos. La función de onda de un sistema de  $N$  electrones depende de  $3N$  variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. Una desventaja es que, salvo en los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad electrónica con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados.

Originalmente, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born-Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo y es llamada Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo y del dominio relativista (TD-DFT), entre otras cosas, esto permite calcular estados excitados.

### 3.3.2. Solución a la Ecuación de Schrödinger

Para un conjunto de átomos o para cualquier sistema de partículas, es de interés calcular la energía del estado base. Esta energía puede ser calculada solucionando la ecuación de Schrödinger, la cual, considerando la aproximación de Born-Oppenheimer no relativista, independiente del tiempo, se puede escribir como

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (\text{Ec. 3.32})$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano, el cual consiste de la suma de tres términos: la energía cinética, la interacción con el potencial externo ( $V_{ext}$ ) y la interacción electrón-electrón ( $V_{ee}$ ), esto es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{Ec. 3.33})$$

donde  $N$  es la cantidad de electrones considerados. En la simulación de materiales, el potencial externo de interés es simplemente la interacción de los electrones con el núcleo atómico y esta dado por

$$\hat{V}_{ext} = \sum_1^{N_{at}} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad (\text{Ec. 3.34})$$

donde  $Z_\alpha$  es la carga del núcleo,  $N_{at}$  es el número de átomos,  $\mathbf{r}_i$  es la coordenada del electrón  $i$  y  $\mathbf{R}_\alpha$  es la coordenada del núcleo.

La ecuación 3.32 es resuelta para un conjunto de funciones  $\Psi$  sujetas a la restricción de que la función  $\Psi$  sea antisimétrica, esto es, que su signo cambia si las coordenadas de dos electrones se intercambian. El eigenvalor de energía más bajo,  $E_0$ , es la energía del estado base y la densidad de probabilidad de encontrar un electrón con cualquier conjunto de coordenadas  $\mathbf{r}_i$  es  $|\Psi_0|^2$ .

La energía promedio total para un estado especificado por una  $\Psi$  particular, (no necesariamente una de las eigenfunciones de la ecuación 3.32), corresponde al valor esperado del hamiltoniano, esto es

$$E[\Psi] = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r} \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (\text{Ec. 3.35})$$

La notación  $E[\Psi]$  enfatiza el hecho de que la energía es un funcional de la función de onda. Toda energía, para cualquier función  $\Psi$ , es más alta que la del estado base, a menos que  $\Psi$  corresponda a  $\Psi_0$ , esto se conoce como el “teorema variacional”

$$E[\Psi] \geq E_0. \quad (\text{Ec. 3.36})$$

La función de onda y la energía del estado base pueden ser encontradas buscando cuál de todas las posibles funciones de onda minimiza la energía total.

La teoría de Hartree-Fock asume que la estructura de la función  $\Psi$  es el producto de funciones antisimétricas ( $\phi_i$ ), cada una de las cuales depende de la coordenada de un electrón, esto es:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_N] \quad (\text{Ec. 3.37})$$

Donde  $\det$  indica el determinante de la matriz molecular [24]. La sustitución de la ecuación 3.37 en la ecuación de Schrödinger, nos da una expresión para la energía de Hartree-Fock.

$$E_{HF} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j^*(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
& - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_i^*(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{Ec. 3.38})
\end{aligned}$$

El segundo término es simplemente la energía de tipo Coulomb clásica, escrita en términos de los orbitales. El tercer término es la energía de intercambio. Los orbitales del estado base son determinados aplicando el principio variacional a esta expresión de energía bajo la condición de que los orbitales sean ortonormales. Esto nos lleva a la ecuación de Hartree-Fock.

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int v_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{Ec. 3.39})$$

Donde el potencial de correlación,  $v_X$ , es tal que

$$\int v_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = - \sum_j^N \int \frac{\phi_j(\mathbf{r})\phi_j^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{Ec. 3.40})$$

La ecuación de Hartree-Fock describe electrones no interactuantes bajo la influencia de un potencial promedio, que consiste de un potencial de tipo Coulomb y un potencial de correlación no local.

Desde este punto de vista, se pueden obtener mejores aproximaciones para  $\Psi$  y para  $E_0$ , pero los costos computacionales pueden ser muy altos y crecen de manera dramática con el número de electrones tratados. Además, una solución precisa requiere de una descripción flexible de la variación espacial de la función de onda, lo que incrementa los costos computacionales de los cálculos.

Muchos métodos de correlación han sido desarrollados para cálculos moleculares [24] como los MP2, MP3 y MP4 (perturbaciones Møller-Plesset, de segundo, tercer y cuarto orden respectivamente), CCSD (Coupled-Cluster Singles and Doubles), CISD (Configuration Interaction with Singles and Doubles) y CCSD (T) (Coupled-Cluster Singles and Doubles with MP4 triples added). Sin embargo, todas estas aproximaciones

tienen el problema de que sus costos computacionales crecen rápidamente con el incremento del número de electrones involucrados.

De aquí podemos concluir que la solución directa de la ecuación de Schrödinger no es factible para los sistemas de interés pues se requiere determinar una función de onda de dimensión  $3N$  (con  $N$  igual al número de electrones), con el fin de calcular el estado base del sistema.

Para evitar la solución a la ecuación de Schrödinger, podemos partir de que el operador Hamiltoniano de la ecuación 3.33 consiste de un único electrón y la interacción entre ese electrón y otro único electrón, es decir, los operadores involucrarán las coordenadas de uno o dos electrones solamente. Con el fin de calcular la energía total, no se requiere saber la función de onda en dimensión  $3N$ , es suficiente con saber la densidad de probabilidad de dos partículas, esto es, la probabilidad de encontrar un electrón en  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ .

Una cantidad de gran uso en el análisis de la expresión de energía es la matriz de densidad de segundo orden, la cual está definida como

$$P_2(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2'; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2', \dots, \mathbf{r}_N') \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{Ec. 3.41})$$

Los elementos de la diagonal de  $P_2$  son llamados “matriz de densidad de dos partículas”, o “densidad de par”

La matriz de densidad de primer orden,  $P_1$  está definida de manera similar y puede ser escrita en términos de  $P_2$  como

$$P_1(\mathbf{r}_1'; \mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int P_2(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2'; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \quad (\text{Ec. 3.42})$$

Así, dado  $P_1$  y  $P_2$  se puede determinar la energía de manera exacta mediante

$$E = \int \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha}^{N_{at}} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) P_1(\mathbf{r}_1'; \mathbf{r}_1) \right]_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1'} d\mathbf{r}_1 + \int \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

(Ec. 3.43)

De esta manera, no es necesaria la solución completa de la ecuación de Schrödinger, basta con determinar  $P_1$  y  $P_2$ , para que el problema del espacio de coordenadas  $3N$  se reduzca a un problema en un espacio de 6 dimensiones.

Sin embargo queda un problema por resolver, se requiere asegurarnos de que las densidades  $P_1$  y  $P_2$  sean correctas para poder hacer las aproximaciones basadas en la minimización directa de la energía en función de  $P_1$  y  $P_2$ , este es un problema difícil de resolver [25, 26]. En vista de esto, podemos concluir que la ecuación 3.43 no es del todo confiable para calcular la energía total sin calcular la función de onda de muchos electrones.

La observación que sustenta la DFT es: **que no se requiere de  $P_2$  para encontrar la energía total. El estado base es completamente determinado por los elementos de la diagonal de la matriz de densidad de primer orden  $P_1$ , la densidad de carga.**

### 3.3.3. Teorema de Hohenburg-Kohn

En 1964 Hohenburg y Kohn plantearon dos teoremas [27], el primero de ellos establece que: *“La densidad electrónica determina el potencial externo (con una constante aditiva)”*.

Si este postulado es cierto entonces se puede establecer que la densidad electrónica determina de manera única el operador Hamiltoniano dado en la ecuación (3.33), gracias a que el Hamiltoniano está especificado por el potencial externo y el número total de electrones  $N$ , el cual puede ser calculado integrando la densidad sobre todo el espacio. De esta manera, en principio, dada la densidad de carga, el operador Hamiltoniano puede ser determinado de manera única y de allí las funciones de onda de todos los estados y todas las propiedades del material.

Hohenburg y Kohn dieron una prueba directa de su teorema, la cual fue generalizada más adelante en 1979 por Levy [28], quien incluyó sistemas con estados degenerados. Sin embargo, de manera más simple, el científico teórico E. B. Wilson pudo establecer que la densidad electrónica determina de manera única la posición y la carga del núcleo, basado en el hecho de que la densidad electrónica tiene una cúspide en el núcleo, esto es

$$Z_\alpha = \frac{-1}{2\bar{\rho}(0)} \left[ \frac{\partial \bar{\rho}(\mathbf{r}_\alpha)}{\partial r_\alpha} \right]_{r_\alpha=0} \quad (\text{Ec. 3.44})$$

donde  $\bar{\rho}(\mathbf{r}_\alpha)$  es el promedio de la densidad de carga en coordenadas esféricas. Aunque esta observación es menos general que la prueba de Levy, establece el teorema para el caso que nos interesa, electrones interactuando con el núcleo. El primer teorema puede ser resumido diciendo que la energía es un funcional de la densidad,  $E[\rho]$ .

El segundo teorema establecido por Hohenburg y Kohn proviene del principio variacional.

*“para cualquier densidad de prueba,  $\rho_t$ , tal que  $\int \rho_t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  entonces  $E[\rho_t] \geq E_0$ ”*

Este teorema restringe el uso de DFT al estudio del estado base de cualquier sistema.

Estos dos teoremas llevan al **enunciado fundamental de la DFT**: La energía del estado base y la densidad electrónica corresponden al mínimo del mismo funcional  $E[\rho]$ , sujeto a la condición de que la densidad contenga el número correcto de electrones. El multiplicador de Lagrange de esta condición es el potencial químico.

$$\delta[E[\rho] - \mu(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N)] = 0 \quad (\text{Ec. 3.45})$$

La discusión anterior establece que si hay un funcional universal,  $E[\rho]$ , (es decir, que no dependa del potencial externo), del cual nosotros conozcamos su forma, este puede ser introducido en la ecuación (3.45) y minimizado para obtener, de manera exacta, la densidad y la energía del estado base.

### 3.3.4. El Funcional de Energía

De la forma de la ecuación de Schrödinger (ecuación 3.32), se puede ver que el funcional de la energía contiene tres términos: la energía cinética ( $T$ ), la interacción con el potencial externo ( $V_{ext}$ ) y la interacción electrón-electrón ( $V_{ee}$ ), de manera que podemos representar el funcional de la energía como la suma de estas tres contribuciones

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (\text{Ec. 3.46})$$

La interacción con el potencial externo se conoce y está dado por

$$V_{ext}[\rho] = \int \hat{V}_{ext}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (\text{Ec. 3.47})$$

Pero los funcionales de la energía cinética y de la interacción electrón-electrón son desconocidos. Con una buena aproximación de estos funcionales, es posible encontrar una minimización directa de la energía. Este tema aún es objeto de estudio [29].

Kohn y Sham propusieron la siguiente aproximación para los funcionales de la energía cinética y de la interacción electrón-electrón [30]. Ellos introdujeron un sistema ficticio de  $N$  electrones no interactuantes, los cuales son descritos por un único determinante de una función de onda en  $N$  "orbitales"  $\phi_i$ . En este sistema, la energía cinética y la densidad electrónica son conocidas de manera exacta a partir de los orbitales:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_i^N\langle\phi_i|\nabla^2|\phi_i\rangle. \quad (\text{Ec. 3.48})$$

Aquí el subíndice  $s$  enfatiza el hecho de que esta no es la energía cinética real, sino que es la de un sistema de electrones no interactuantes, los cuales reproducen la verdadera densidad del estado base

$$\rho(r) = \sum_i^N|\phi_i|^2. \quad (\text{Ec. 3.49})$$

La construcción de la densidad real, a partir de la densidad ficticia, asegura que ésta última es válida.

Adicionalmente, podemos asegurar que una parte significativa de la interacción electrón-electrón corresponde a la interacción Coulombiana clásica, o energía de Hartree, que corresponde al segundo término de la ecuación (3.38)

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2}\int\frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \quad (\text{Ec. 3.50})$$

De esta manera, el funcional de la energía puede ser reescrito como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (\text{Ec. 3.51})$$

donde se ha introducido el funcional de intercambio-correlación  $E_{xc}[\rho]$ :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]), \quad (\text{Ec. 3.52})$$

aquí  $E_{xc}[\rho]$  es simplemente la suma del error que resulta al usar una energía cinética no interactuante y el error que resulta al tratar la interacción electrón-electrón de manera clásica.

Al escribir la energía (ecuación 3.51) en términos de la densidad construida a partir de los orbitales no interactuantes (ecuación 3.49) y usando el teorema variacional de la ecuación (3.45), se encuentra que los orbitales que minimizan la energía satisfacen el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{Ec. 3.53})$$

donde se ha introducido el potencial local,  $v_{xc}$ , el cual es el funcional derivativo de la energía con respecto a la densidad

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (\text{Ec. 3.54})$$

Este conjunto de ecuaciones, llamadas ecuaciones de Kohn-Sham, describen el comportamiento de los electrones no interactuantes en un potencial local efectivo. Para el funcional exacto, y por lo tanto para el potencial local exacto, los orbitales dan la densidad y la energía del estado base usando la ecuación (3.49) y (3.51), respectivamente.

La ecuación de Kohn-Sham tiene la misma estructura que la ecuación de Hartree-Fock (ecuación 3.39), pero se ha remplazado el potencial de intercambio no local, por el potencial de intercambio-correlación  $v_{xc}$ .

La aproximación de Kohn-Sham logra una correspondencia exacta entre la densidad y la energía del estado base de un sistema que consiste de Fermiones no interactuantes y el sistema real de muchos cuerpos descrito por la ecuación de Schrödinger. Pero esta correspondencia solo es posible si se conoce el funcional exacto. En esta medida, la teoría funcional de la densidad de Kohn-Sham es un método empírico, pues no es posible conocer el funcional exacto (y no hay un método sistemático para aproximarse a él). Sin embargo, el funcional es universal, esto es, que no depende del material estudiado. Para cualquier sistema en particular es posible, en principio, resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta y determinar el funcional de energía y su potencial asociado. Esto, por

supuesto, involucra un esfuerzo más grande que encontrar una solución directa para la energía. No obstante, un funcional universal que demuestre ser válido para cierto número de sistemas puede ser usado para estudiar de manera aproximada un amplio rango de materiales, esta propiedad es usualmente asociada a sistemas *ab initio*, por esta razón, la teoría funcional de la densidad discutida arriba suele referirse como método *ab initio* o de *primeros principios*.

El costo computacional de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham escala como  $N^3$  (debido a la necesidad de mantener la ortogonalidad de  $N$  orbitales), pero en la práctica puede reducirse hasta  $N^1$  aprovechando que los orbitales están localizados.

Para los cálculos en los cuales la superficie de energía es la cantidad de principal interés, DFT ofrece una alternativa práctica y altamente precisa a los métodos basados en la función de onda que se discutieron anteriormente. En la práctica, la utilidad de la teoría depende de la aproximación usada para  $E_{xc}[\rho]$ .

### 3.3.5. La Aproximación de Densidad Local (LDA)

La generación de aproximaciones para  $E_{xc}[\rho]$  ha llevado a una gran cantidad de investigaciones que aún siguen en pie. Hay ahora muchos funcionales diferentes disponibles, los cuales son más o menos apropiados para un estudio en particular. Finalmente, el que tan apropiado o no es un funcional, depende de los resultados, es decir, de que tanto se acerquen los resultados a los datos teóricos o experimentales más aceptados. Pero el conocimiento de la estructura de un funcional es muy valioso cuando se selecciona uno para un estudio en particular. La primera idea que surge para una implementación práctica de la DFT es partir de un sistema para el cual se tengan resultados bien aceptados, este es el caso de un gas homogéneo de electrones. En este sistema los electrones están sujetos a un potencial constante externo y de esta manera, la densidad de carga es constante. Este sistema queda especificado por un número, la densidad constante de electrones, que es el número de electrones por unidad de volumen:  $\rho = N/V$ .

Thomas y Fermi estudiaron el gas homogéneo de electrones en la década de 1920 [31, 32]. Los orbitales del sistema son, por simetría, ondas planas. Si la interacción electrón-electrón

pueden aproximarse al potencial clásico de Hartree (es decir que los efectos de correlación e intercambio son despreciables), entonces el funcional de la energía total puede ser fácilmente calculado. Bajo estas condiciones la dependencia de la energía cinética y la energía de intercambio (ecuación 3.38) sobre la densidad del gas de electrones pueden obtenerse y expresarse en términos de un funcional local de la densidad. Esto sugiere que en un sistema inhomogéneo se debe aproximar el funcional como una integral sobre una función local de la densidad de carga. Según la teoría de Dirac [33], la energía cinética y la energía de intercambio de un gas de electrones homogéneo no interactuante están dadas por

$$T[\rho] = 2.87 \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{Ec. 3.55})$$

y

$$E_x[\rho] = 0.74 \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{Ec. 3.56})$$

La energía de intercambio-correlación por electrón ( $\varepsilon_{xc}$ ) debe ser, de manera aproximada, una función simple de la densidad de carga local, ( $\varepsilon_{xc}(\rho)$ ), de manera que estará dada por

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (\text{Ec. 3.57})$$

Una elección obvia es tomar la energía  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ , como la energía de un gas uniforme de electrones con densidad  $\rho$ . Esta idea es conocida como la aproximación de densidad local (LDA). Esta energía puede ser separada en la energía de intercambio y la energía de correlación, es decir

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \quad (\text{Ec. 3.58})$$

La ecuación (3.56) puede ser usada para obtener  $\varepsilon_x(\rho)$

$$\varepsilon_x(\rho) = -C\rho^{1/3}$$

donde se introduce la constante  $C$  para generalizar la ecuación. Esta forma funcional es mucho más fácil de aplicar. Por otra parte, el funcional de la energía de correlación,  $\varepsilon_c(\rho)$ , es desconocido, pero puede ser simulado para un gas de electrones homogéneo por el método conocido como "Monte Carlo cuántico" dando buenos resultados [34]. La energía

de intercambio-correlación resultante ha sido ajustada a un gran número de formas analíticas dando, en todos los casos, resultados similares y son denominadas en su conjunto como funcionales LDA.

La LDA ha probado ser una aproximación fructífera, pues propiedades tales como estructura, frecuencias de vibración, modulo de elasticidad y estabilidad de fase son descritas de manera confiable para muchos sistemas usando LDA. Sin embargo, algunos resultados de energías calculadas con LDA pueden dar errores significativamente grandes, por ejemplo, la energía de enlace en algunos sistemas puede estar sobre estimada en un 20 o 30 % y algunas barreras de difusión o reacciones químicas pueden ser muy pequeñas o incluso, estar ausentes para un sistema en particular. No obstante, el hecho de que el funcional de energía pueda ser reducido a un simple funcional de densidad local hace de LDA una aproximación poderosa.

### 3.3.6. La Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

La LDA puede considerarse como una aproximación de orden cero de la expansión semi-clásica de la matriz de densidad en términos de la densidad y sus derivadas. Se puede pensar entonces que el paso siguiente para ir más allá de la LDA es tomar la expansión del gradiente, y así incluir el gradiente de primer orden en esta expansión. Esta aproximación es conocida como “aproximación de expansión del gradiente” (GEA). Sin embargo, esta aproximación da resultados que no tienen ningún significado físico.

Para solucionar este problema se propuso la “aproximación de gradiente generalizado” (GGA) en la cual la forma del funcional se elige de tal manera que asegure resultados con significado físico. Como resultado, el funcional de la energía depende de la densidad y su gradiente y además mantiene las propiedades analíticas de la energía de intercambio-correlación propias de la LDA.

La forma típica para un funcional GGA es

$$E_{xc} \approx \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r}.$$

La GGA mejora significativamente la descripción de la energía del enlace en moléculas, razón por la cual la teoría DFT ha sido aceptada en el campo de la química en la década de 1990. Hasta el momento ha sido desarrollado un gran número de funcionales dentro de la familia GGA

Como conclusión, la DFT es una herramienta relativamente eficiente e imparcial, la cual permite calcular la energía del estado base en modelos reales de materiales en bloque y sus superficies. La confiabilidad de tales cálculos depende del desarrollo de aproximaciones del funcional de la energía de intercambio-correlación.

La LDA es una aproximación muy simple pero confiable para obtener la estructura, módulo de elasticidad y la estabilidad relativa de fase de muchos materiales, pero es menos confiable para obtener la energía del enlace. La GGA da una nueva familia de funcionales que mejoran los cálculos de las energías de enlace a errores típicamente del 3 al 7 %.

## Referencias

- [1] M. Knudsen, *Ann. Phys. (Leipzig)* **4**, 999 (1909).
- [2] C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **50**, 434 (1975), C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **64**, 293 (1977).
- [3] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
- [4] Y. Yamamura, N. Matsunami, N. Itoh, *Radiat. Eff.* **71**, 65 (1983).
- [5] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, W. Ottenberger, Max-Planck-Institut Für Plasma physik, *IPP* **9**. 82 (1993).
- [6] W. Eckstein, J.A. Stephens, R.E.H. Clark, J.W. Davis, A.A. Haasz, E. Vietzke, Y. Hirooka, in *Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion*, **7**, Part B, IAEA, Vienna, (2001).
- [7] W. Eckstein, Max-Planck-Institut für Plasma physik, *IPP* **9**. 132 (2002).
- [8] Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, IPPJ-AM-26, Nagoya University, 1983; Y. Yamamura, *Radiat. Eff.* **80**, 57 (1984).
- [9] M. Knoll, *Z. Tech. Phys.* **16**, 497 (1935).
- [10] M. Von Ardenne, *Z. Phys.* **109**, 553 (1938).
- [11] M. Von Ardenne, *Z. Tech. Phys.* **19**, 407 (1938).
- [12] C. W. Oatley, *J. Appl. Phys.* **53**, R1 (1982).
- [13] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [14] G. Binnig, C. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [15] D. Klinov and S. Magonov, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2697 (2004),.

- [16] The diamond probes are made by B. Mesa, Micro Star Technology, Huntsville, TX, USA, [www.microstartech.com](http://www.microstartech.com)
- [17] N.W.Ashcroft y N.D.Mermin, Solid State Physics, Holt-Saunders Int. Editions, 1981.
- [18] Andreas Mandelis, Jerias Batista, and Derrick Shaughnessy. Phys Rev. B. **67**, 205208 (2003).
- [19] Andreas Mandelis. NDT&E International **39**, 244 (2006).
- [20] R. Velázquez-Hernández, J. García-Rivera, M. E. Rodríguez-García, S. Jiménez-Sandoval, J. G. Mendoza-Álvarez, and J. A. García. J. Appl. Phys. **101**, 023105 (2007).
- [21] A. Melnikov, A. Mandelis, J. Tolev, P. Chen, and S. Huq. J. Appl. Phys. **107**, 114513 (2010).
- [22] Raman CV, Krishnan KS. Nature **121**, 501 (1928).
- [23] Raman CV. Nature **121**, 619 (1928).
- [24] A. Szabo and N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, (Macmillan, New York, 1982).
- [25] J. Coleman, Calculation of the first- and second-order density matrices, in, The Force Concept in Chemistry, Ed. B. M. Deb, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1981).
- [26] R. Erdahl and V. H. Smith Jr. Eds. Density matrices and Density Functionals, (Reidel, Dordrecht 1987).
- [27] P. Hohenburg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [28] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76**, 6062 (1979).
- [29] M. Foley and P. A. Madden, Phys. Rev. B **53**, 10589 (1996).
- [30] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1956).
- [31] E. Fermi Z. Phys. **48**, 73 (1928).

- [32] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927).
- [33] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
- [34] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., **45**, 566 (1980).

## 4. CARACTERIZACIÓN DEL GaAs DOPADO CON Si

### 4.1. HISTORIA E IMPORTANCIA DEL GaAs

La era de los compuestos semiconductores III-V inició a comienzos de la década de los 50's, cuando esta clase de materiales fue postulada y demostrada. Estos compuestos eran completamente desconocidos antes de los 50's, ya que no se trata de compuestos que se encuentren de manera natural. Las propiedades ópticas y piezoeléctricas de estos compuestos, así como su gran brecha de energía, (en comparación con el silicio) causaron que los científicos concentraran su atención en ellos. En 1954 se fabricaron por primera vez compuestos III-V y desde entonces uno de los materiales más estudiados de este grupo de semiconductores es el GaAs. En 1962 fueron reportados por investigadores de RCA, GE, IBM y MIT, los primeros dispositivos laser y LED's infrarrojos basados en el GaAs [1, 2].

A diferencia de los compuestos semiconductores, tales como el SiC, los materiales III-V pueden ser depositados como un compuesto ternario o cuaternario y su parámetro de red puede ser acoplado al parámetro de los compuestos binarios de los cuales se derivan (Ejemplo:  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  con el GaAs), esta cualidad permite la fabricación de una amplia variedad de heteroestructuras.

Las estructuras semiconductoras tipo III-V que contienen GaAs son actualmente usadas en una gran variedad de dispositivos microelectrónicos y optoelectrónicos, tales como transistores de alta movilidad de electrones (HTEM's) [3], diodos emisores de luz (LED's) [4] y láseres [5]. También los puntos cuánticos de GaAs auto-ensamblados pueden incluirse como estructuras III-V que proveen nuevas propiedades para el diseño de nuevos dispositivos funcionales [6].

La estructura Cristalina del GaAs (tipo zinc-blenda) y su brecha de energía de 1.42 eV, permiten que este material sea usado en dispositivos que operan a altas temperaturas (350°C) [7].

En la actualidad se encuentran comercialmente obleas monocristalinas de GaAs y son fabricadas películas por depósito químico de vapor metal-orgánico (MOCVD por sus siglas en inglés) y por epitaxia por haces moleculares.

#### 4.2. FABRICACIÓN DEL MATERIAL.

El material en estudio fue fabricado mediante la técnica de MBE en un equipo Riber C21. Como sustrato se usaron obleas tipo epi-ready de la empresa Atramet inc. USA. Las características de los sustratos se presentan en la tabla 4.1.

Característica	valor
Resistividad	$10^8 \Omega/\text{cm}$
Densidad de defectos (EPD)	$\leq 8 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$
Pulido	Ambos lados
Diámetro	2"
Espesor	400 $\mu\text{m}$

*Tabla 4.1: Características de las obleas usadas como sustratos en la fabricación de GaAs por MBE.*

Celdas efusoras tipo Knudsen fueron utilizadas como fuentes de los elementos constituyentes, Ga y As, al igual que para elemento usado como dopante, Si.

Mediante esta técnica se fabricó un conjunto de 7 muestras. El único parámetro que se varió entre las muestras fue la temperatura de la celda efusora de Si, con el fin de obtener muestras con diferente concentración de portadores. Los demás parámetros de crecimiento se mantuvieron constantes para todas las muestras. La tabla 4.2 presenta la temperatura de la celda efusora de silicio usada para la fabricación de cada una de las muestras estudiadas.

Muestra	44	45	46	64	65	66	67
Temperatura de la celda efusora de Si (°C)	1300	1270	1240	1200	1180	1140	1120

*Tabla 4.2: Muestras de GaAs usadas para el estudio, con sus respectivos valores de temperatura de la celda efusora de silicio.*

### 4.3. ESTUDIO DE DEFECTOS SUPERFICIALES EN EL GaAs

Diferentes clases de defectos y estructuras se forman típicamente en la superficie del GaAs cuando se fabrica por técnicas epitaxiales. Algunos ejemplos de defectos reportados son: *pits* [6], *hillocks* [8], y defectos ovales [9, 10, 11, 12], siendo los últimos los más comunes.

Todos estos defectos y estructuras impiden la formación de interfaces abruptas en las heteroestructuras y afectan el funcionamiento de los dispositivos construidos con este material. Se requiere entonces una buena caracterización de estos defectos con el fin de fabricar dispositivos confiables.

Cuando se trata de la caracterización de defectos superficiales se destaca la importancia de dos parámetros, el tamaño y la densidad, definida esta última como la cantidad de defectos por unidad de área. Estos dos parámetros son necesarios para una adecuada caracterización del material. En la actualidad estos parámetros se obtienen mediante técnicas de análisis microscópico como son microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

El tamaño de estos defectos puede ir desde los nanómetros hasta las micras y suelen estar distribuidos aleatoriamente por toda la superficie, por lo tanto, se hace necesario tomar varias imágenes de diferentes zonas de la superficie con el fin de hacer un adecuado análisis estadístico. Este procedimiento alarga el tiempo de caracterización del material y puede resultar en valores no muy confiables.

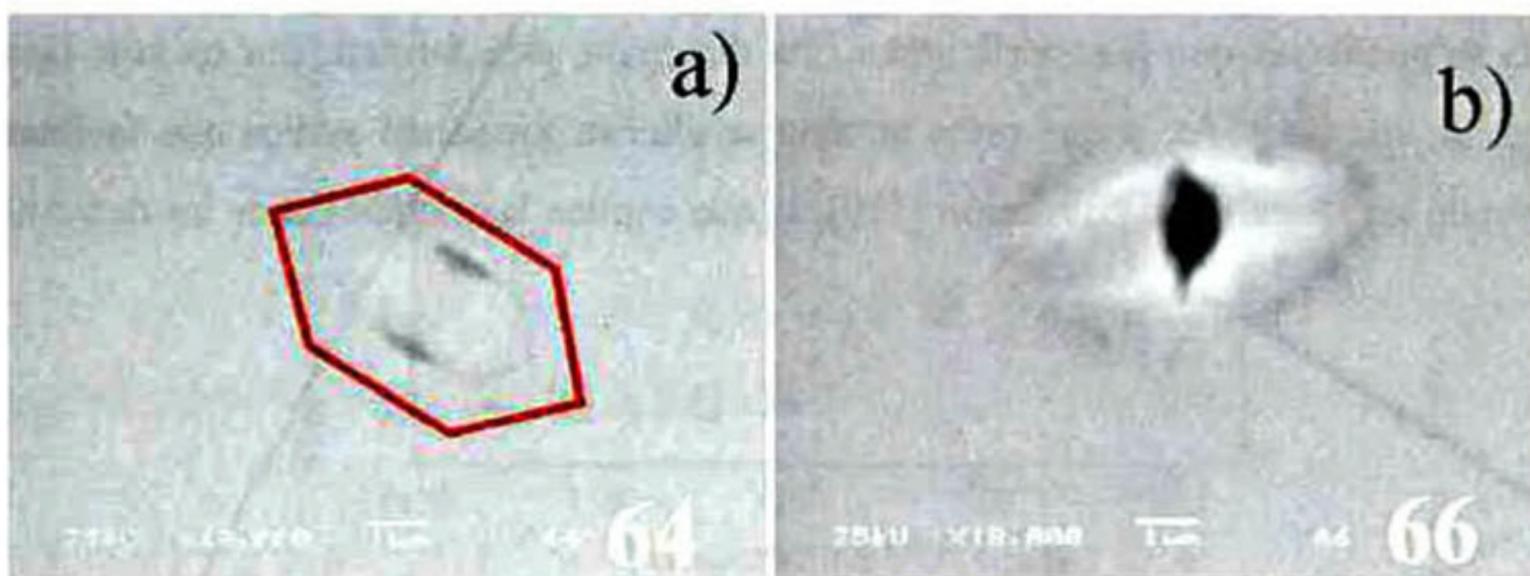
El problema de la caracterización de los defectos superficiales se puede resolver usando una técnica que pueda analizar una gran porción de la superficie sin perder información de los defectos individuales. La técnica conocida como rayos-X de haz rasante (GIXRD) es la técnica más común para este tipo de análisis en películas delgadas porque puede dar información de las estructuras cercanas o sobre la superficie.

GIXRD ha sido usada para estudiar la distribución de puntos cuánticos de InAs sobre la superficie del GaAs [13], al igual que para estudiar defectos en otras estructuras cristalinas [14]; sin embargo, en ambos casos la información fue obtenida de la parte difusa del patrón de difracción de rayos-X, lo cual puede incrementar el error, en comparación con la información obtenida de picos bien definidos de mismo patrón de difracción.

El objetivo en esta parte del trabajo es demostrar que es posible usar picos bien definidos del patrón de difracción obtenido mediante la técnica de GIXRD para obtener información de las estructuras y defectos superficiales. Este estudio se enfocó en los llamados defectos ovales, que son los más comunes al fabricar películas semiconductoras tipo III-V mediante la técnica de MBE. Los resultados son comparados con los obtenidos mediante imágenes de SEM y AFM. Se muestra además que la variación de la temperatura de la celda efusora de Si afecta el tamaño y la densidad de los defectos ovales.

#### 4.3.1. Estudio de Defectos Mediante SEM

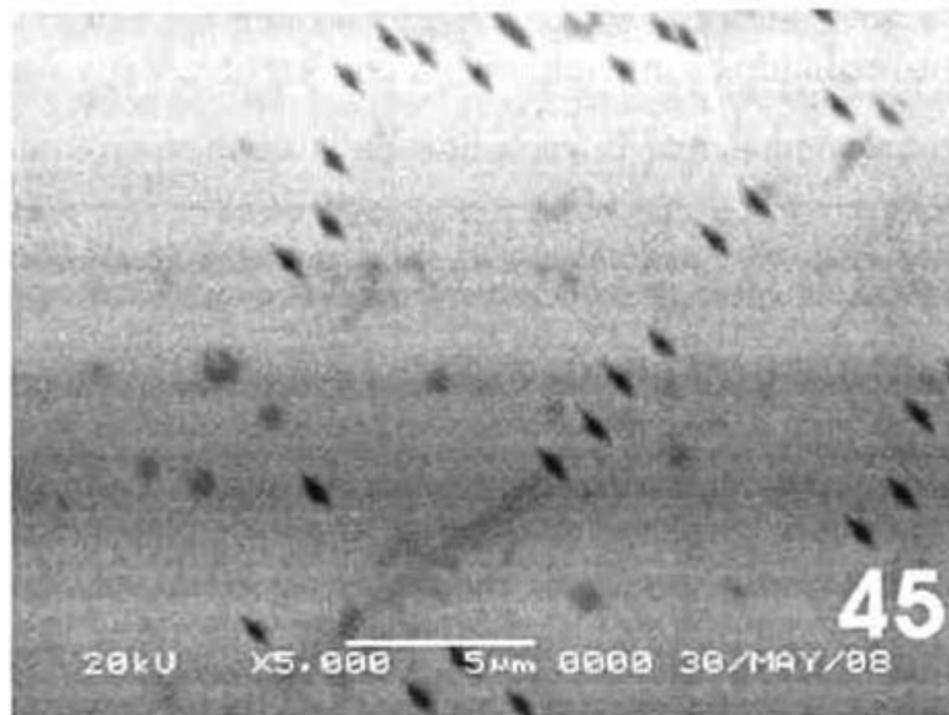
La figura 4.1 muestra dos diferentes morfologías de defectos encontrados en las películas de GaAs dopado con Si y crecidas mediante la técnica de MBE. El defecto mostrado en la figura 4.1a tiene un tamaño promedio de  $4\ \mu\text{m}$ . En esta imagen el defecto se observa como dos defectos separados, pero una inspección cuidadosa de la imagen revela que estas dos estructuras pertenecen a un defecto más grande con una geometría hexagonal. La imagen ha sido resaltada con un hexágono para facilitar la observación. En otros artículos relacionados con la clasificación de defectos para el GaAs [15] no hay información relacionada con la formación de este tipo de defecto.



**Figura 4.1:** Micrografías SEM de dos diferentes clases de defectos presentes en muestras de GaAs dopado con Si crecidas por MBE.

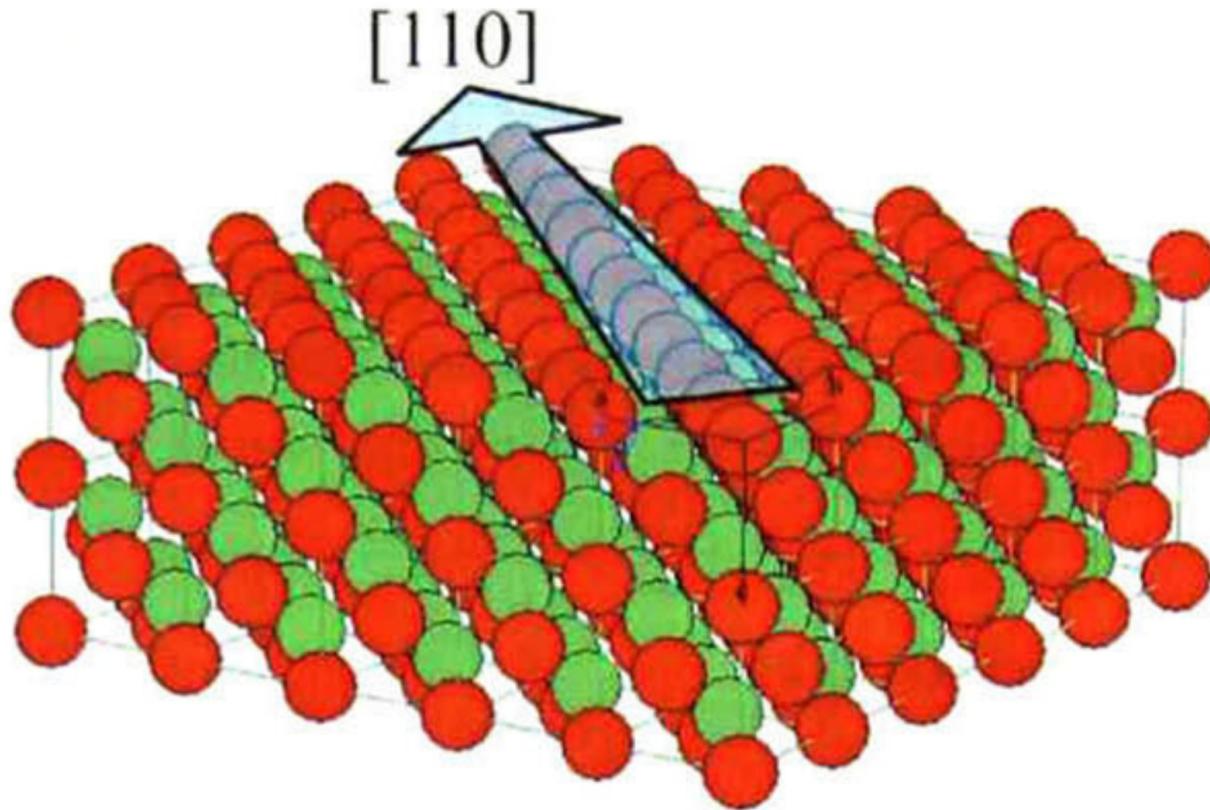
Una segunda clase de defecto es mostrada en la figura 4.1b. Este defecto es similar a aquellos presentados por Fujiwara *et al.* [15] como defectos “tipo  $\beta$ ”; en el caso del GaAs el tamaño promedio es de 3  $\mu\text{m}$ .

Una característica importante de estos defectos es que tienen una orientación preferencial tal como se muestra en la figura 4.2. La orientación preferencial puede ser explicada por la anisotropía del coeficiente de difusión de los átomos sobre la superficie [16].



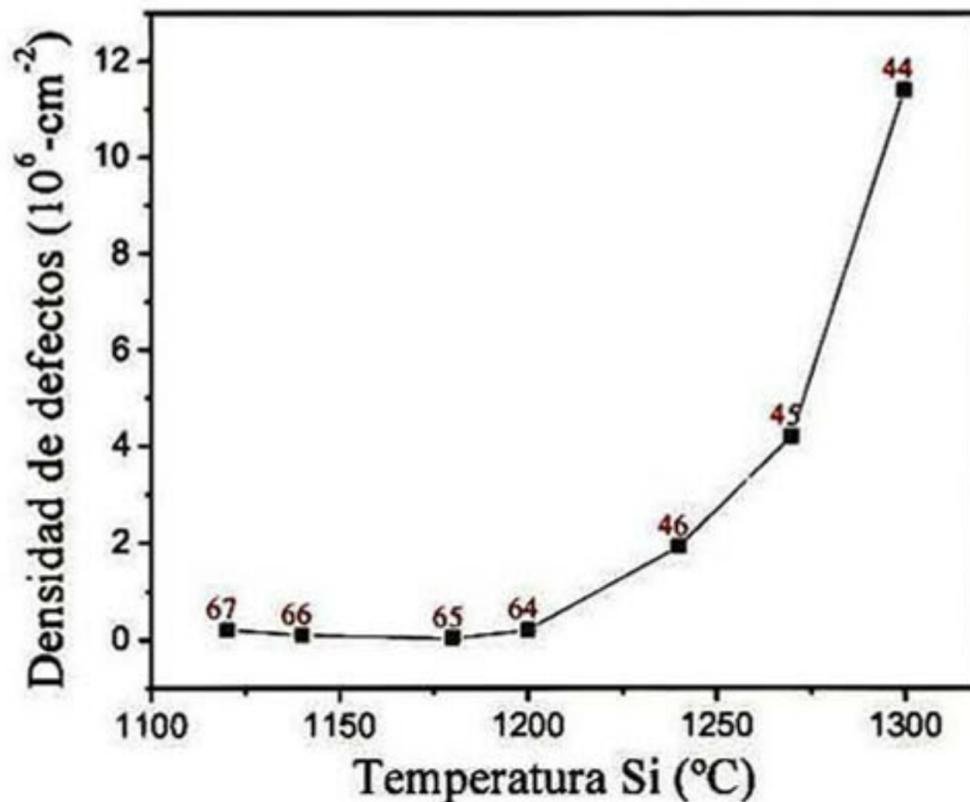
**Figura 4.2:** Micrografía de SEM. Se observa la orientación preferencial de los defectos ovales del GaAs dopado con Si.

Teniendo en cuenta las imágenes de SEM y la dirección de corte de los sustratos es posible establecer que los defectos están alineados a lo largo de la dirección [110]. Una reconstrucción de la superficie en la dirección [100] del GaAs se presenta en la figura 4.3. En ella se puede ver que la superficie, en esta dirección, está formada por un solo tipo de átomos, ya sea Ga o As, y que estos átomos se alinean formando surcos que facilitan la difusión de los átomos en la dirección [110], lo que explica la orientación de los defectos.



**Figura 4.3:** Reconstrucción de la superficie del GaAs en la dirección [100].

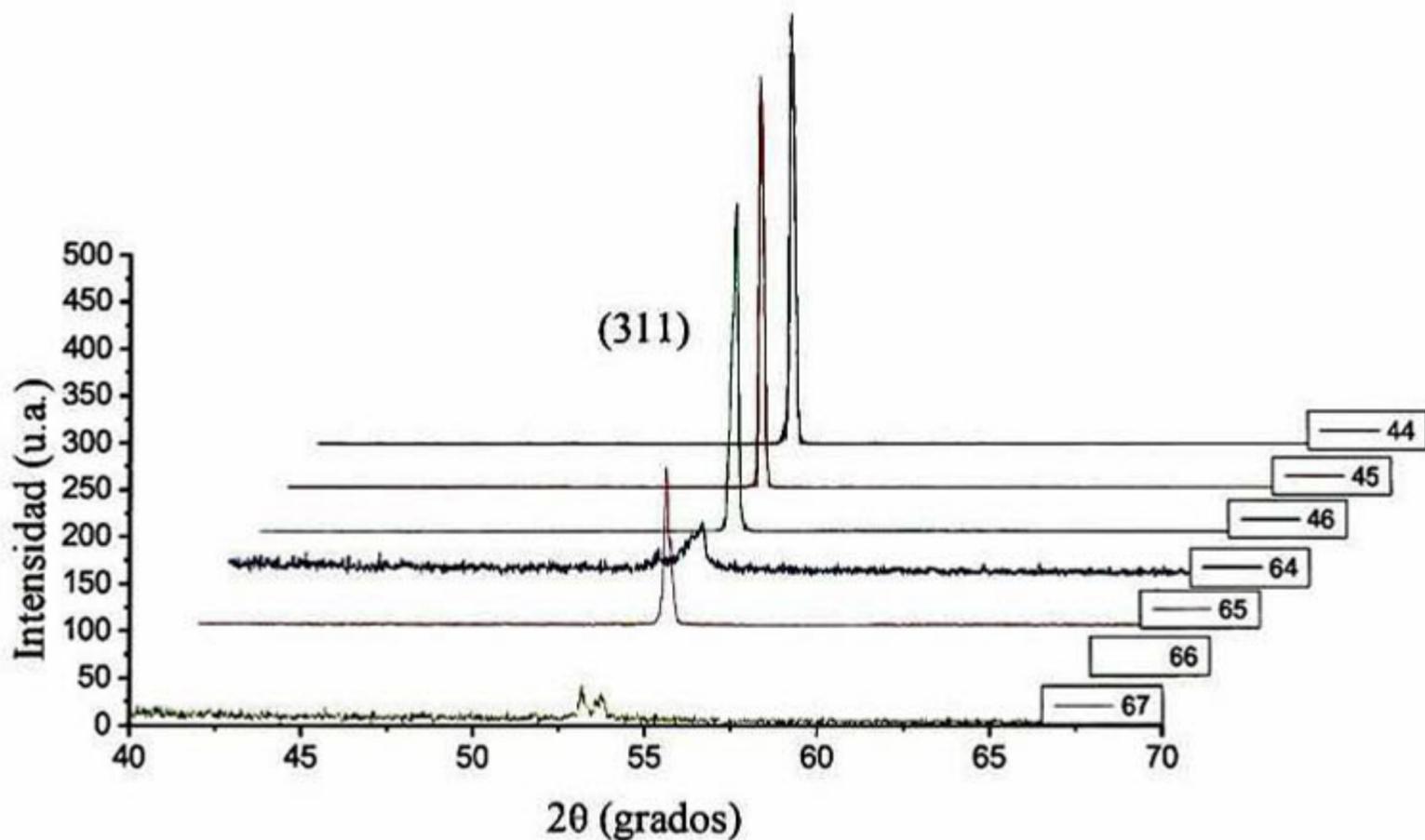
Otro parámetro importante relacionado a los defectos es la densidad. Usando las imágenes de SEM es posible obtener la densidad. Debido a que el tamaño de los defectos fue diferente para cada muestra, la amplificación de las imágenes de SEM se ajustó para obtener imágenes con un ancho de, aproximadamente, 10 veces el tamaño de los defectos. La densidad se ha obtenido haciendo un promedio de la densidad calculada para 40 diferentes imágenes de cada muestra. Se contó el número de defectos en cada imagen y se dividió entre la superficie de la imagen. La figura 4.4 muestra la densidad de defectos en función de la temperatura de la celda efusora de Si.



**Figura 4.4:** Densidad de defectos superficiales en el GaAs dopado con Si, en función de la temperatura de la celda efusora de Si.

Esta densidad puede ser dividida en dos regiones para su estudio: la primera para temperaturas menores que 1200°C y la segunda para temperaturas mayores que este valor. En la primera región la densidad de defectos permanece constante, mientras que para la segunda región, la densidad incrementa dramáticamente con el incremento de la temperatura.

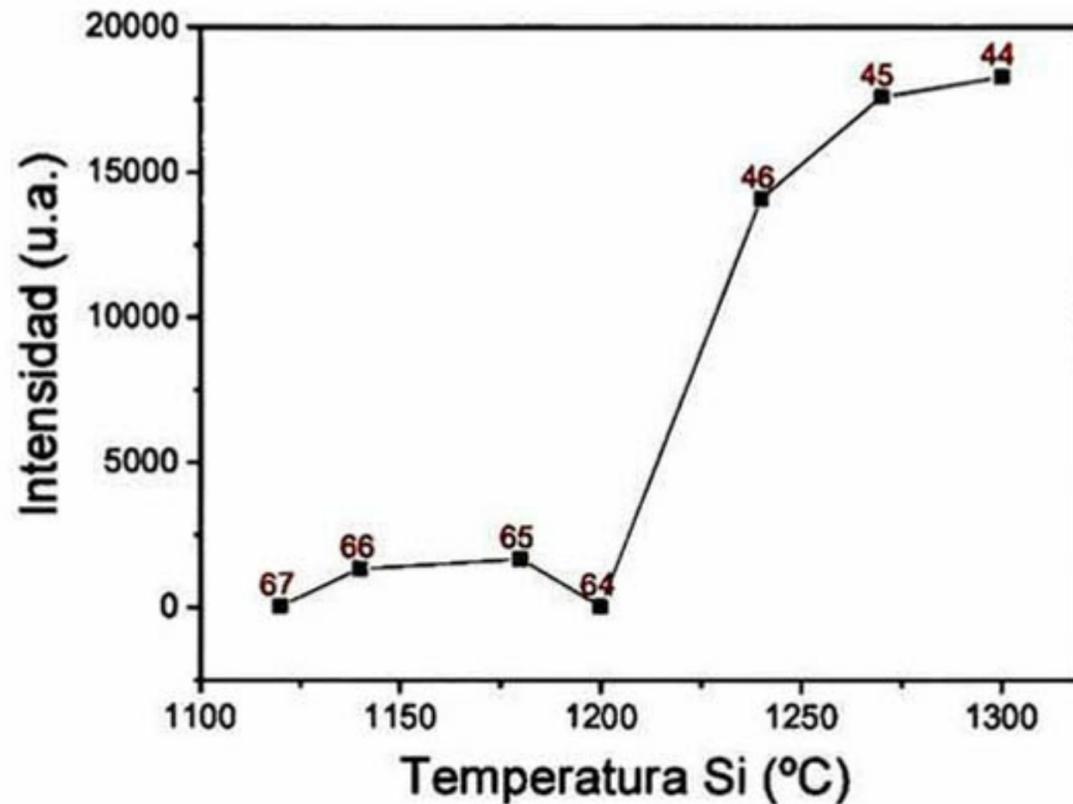
#### 4.3.2. Estudio Mediante GIXRD



**Figura 4.5:** Patrones de difracción obtenidos mediante la técnica de GIXRD para todas las muestras estudiadas de GaAs con diferente concentración de Si

La figura 4.5 muestra los patrones de difracción obtenidos mediante la técnica de GIXRD para todas las muestras estudiadas. Una característica sobresaliente en todos estos patrones de difracción es que el pico asociado a la dirección [113] es el único que se observa para todas las muestras, aunque las películas fueron crecidas sobre sustratos con orientación [001]. La existencia de este único pico es una prueba de que los defectos que están causando esta difracción tienen una orientación cristalina, de lo contrario, si fueran policristalinos o amorfos producirían múltiples picos o bandas anchas, respectivamente.

Es bien conocido [17, 18] que el pico (113) es observado en la técnica GIXRD porque el ángulo entre los planos (001) y (113) es de  $25.24^\circ$ , lo cual es aproximadamente igual al ángulo de difracción de Bragg para la dirección (113) que es de  $26.87^\circ$ . Adicionalmente, bajo un ángulo de incidencia de  $1^\circ$  con respecto a la superficie del sustrato (001) el haz incidente puede tomar el ángulo exacto para mostrar una difracción correspondiente a la dirección [113].

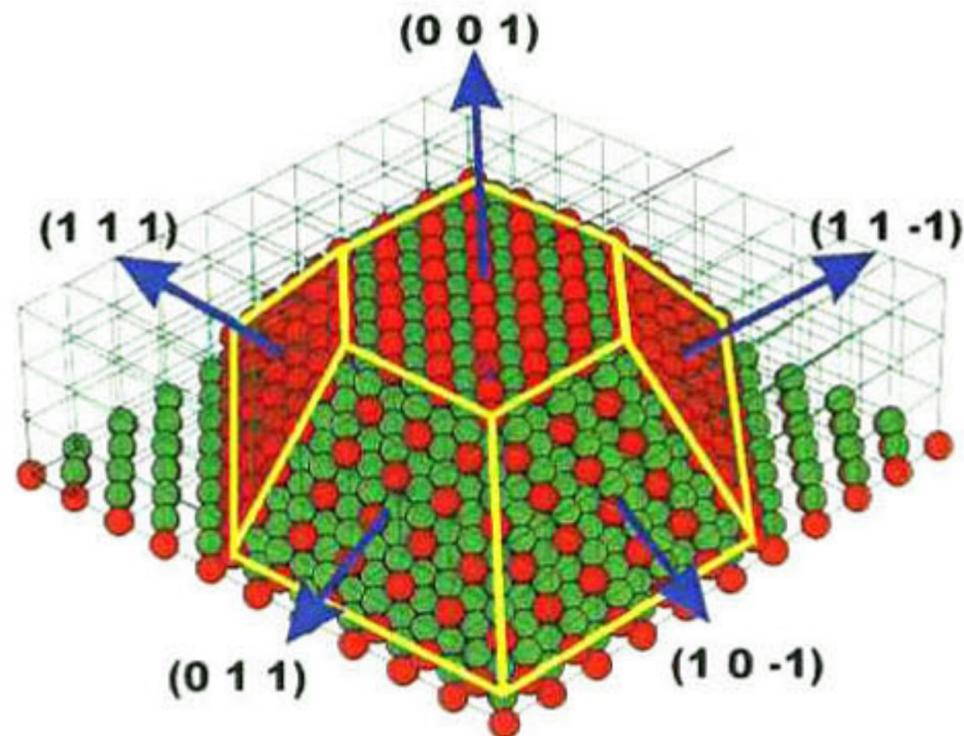


*Figura 4.6: Intensidad del pico (113), en función de la temperatura de la celda efusora de Si.*

La figura 4.6 muestra la intensidad del pico característico [113] en función de la temperatura de la celda efusora de Si. Es claro que para valores de temperaturas mayores a  $1200^\circ\text{C}$ , la intensidad del pico (113) incrementa drásticamente con la temperatura. Una comparación entre las figuras 4.4 y 4.6 hace evidente la relación que existe entre la densidad de defectos superficiales y la intensidad del pico (113) de la señal de GIXRD, pues ambas crecen con la temperatura de la celda de Si.

Para explicar esta relación es necesario tener en cuenta que la técnica de GIXRD es capaz de detectar estructuras cerca o sobre la superficie, consecuentemente la relación entre la intensidad de la señal de GIXRD y la densidad de defectos se explica de la siguiente manera: en primer lugar, los defectos introducen un desorden en la superficie que ayuda a acomodar las condiciones para que se dé una difracción de Bragg en la dirección [113]. Si la densidad de defectos incrementa, también lo hará el desorden, lo cual aumenta las

posibilidades de tomar la dirección  $[113]$ , por esta razón la intensidad de la señal de GIXRD sigue el mismo comportamiento de la densidad de defectos. Un segundo factor es que los defectos están formados por planos que surgen de la superficie con la misma orientación cristalina de la película. Estos planos pueden ser fácilmente detectados por GIXRD. Cuando la densidad de defectos incrementa, el haz de rayos-X puede obtener más señal de estos planos y por lo tanto la intensidad también incrementará.

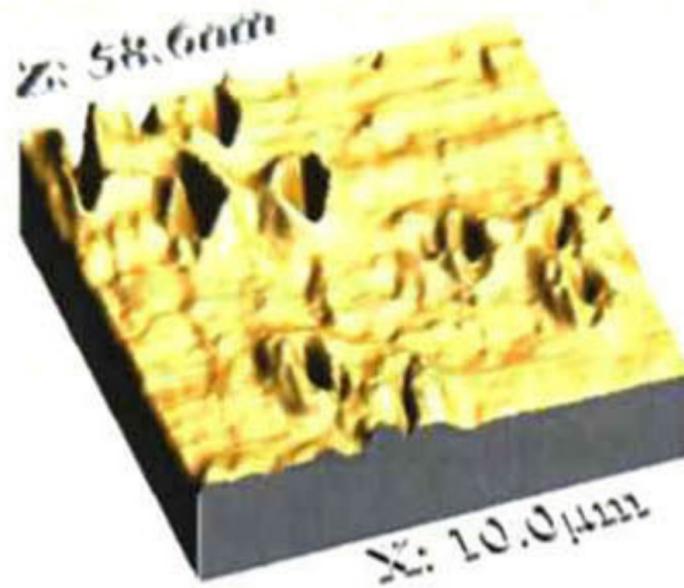


*Figura 4.7: Estructura propuesta para los defectos ovales en el GaAs dopado con Si y crecido por MBE.*

La figura 4.7 muestra la estructura propuesta para un defecto oval formado por un plano  $(001)$  limitado por una combinación de planos  $(111)$  y  $(110)$  en las facetas laterales. Esta estructura reproduce la forma de los defectos mostrados en la figura 4.1a.

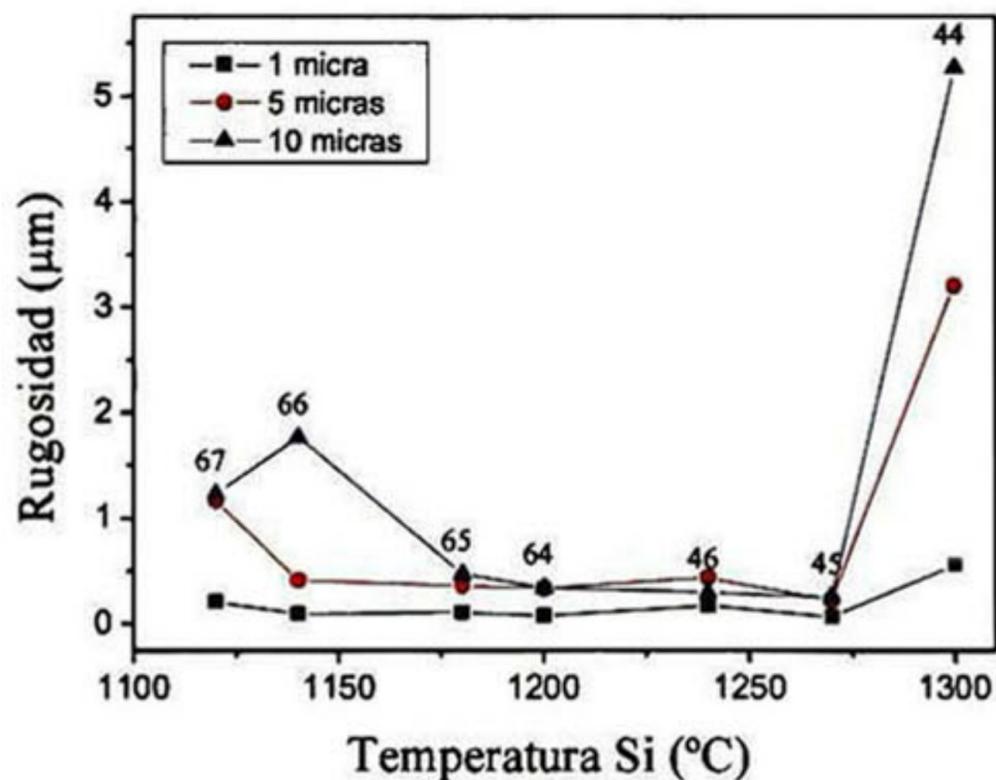
### 4.3.3 Estudio Mediante AFM

Las superficies de las muestras también fueron analizadas por AFM, técnica que permite una mayor resolución espacial de los defectos. En la figura 4.8 se muestra una imagen de la superficie de la muestra 44. Imágenes similares se tomaron para todas las muestras. Dado que el tamaño de los defectos es muy variado, se tomaron imágenes en zonas cuadradas de 1, 5 y 10 micras de lado para cada muestra.



**Figura 4.8:** Imagen de la superficie de la muestra 44 tomada con AFM.

La rugosidad calculada mediante AFM se presenta en la figura 4.9. Se observa que para la muestra crecida a más alta temperatura de la celda efusora de silicio, la rugosidad es mayor. Dado que la rugosidad es una medida de qué tanto se desvía la altura de la superficie con respecto a su valor medio, esta es una medida del tamaño vertical de los defectos. Podemos concluir que la temperatura de la celda efusora de silicio no solo afecta la densidad sino también el tamaño de los defectos, siendo estos más grandes a mayor temperatura.



**Figura 4.9:** Rugosidad en función de la temperatura de la celda de silicio para muestras de GaAs dopado con Si.

#### **4.3.4 Conclusiones de Estudio de Defectos Superficiales en el GaAs**

Se ha demostrado que la temperatura de la celda efusora de dopante (silicio) está asociada con la formación de defectos en la superficie de películas de GaAs crecidas por MBE. Los defectos fueron observados en todas las muestras estudiadas, sin embargo, sus densidades y tamaños estaban relacionados con la temperatura de la celda efusora de Si. Para muestras crecidas con altas temperatura en la celda de silicio ( $T > 1250$  °C) la densidad de defectos es más grande que para muestras crecidas con bajas temperaturas de la celda de silicio. Adicionalmente estos defectos tienen una orientación preferencial sobre la superficie a lo largo de la dirección [110].

Por primera vez la intensidad de un pico de difracción de rayos-X, en este caso el pico (113), obtenido mediante la técnica de GIXRD, es relacionado con la densidad de defectos superficiales. Si la densidad de defectos incrementa, la intensidad de dicho pico también incrementa.

#### **4.4. ESTUDIO DE LA DENSIDAD Y DISTRIBUCIÓN DE PORTADORES EN EL GaAs.**

Uno de los principales intereses cuando se trabaja con materiales semiconductores es conocer sus propiedades electrónicas. Muchas técnicas se han implementado para este fin, pero todas ellas requieren de cierta manipulación de las muestras haciéndolas inutilizables para otros estudios. Este problema se puede resolver usando una técnica tipo no-contacto. Por otra parte, la distribución de impurezas en un material semiconductor es un aspecto importante en la manufactura de circuitos integrados.

Radiometría de foto-portadores (PCR) es una nueva técnica que ha sido usada para obtener diferentes parámetros de transporte electrónico y se presenta como una alternativa para la caracterización eléctrica de materiales solucionando el problema de los contactos eléctricos.

En esta parte del trabajo se demuestra que la técnica PCR puede dar información, no solo acerca de los parámetros electrónicos como velocidades de recombinación y tiempos de vida, sino también acerca de la densidad de portadores y de su movilidad. La distribución

de impurezas sobre la superficie y la densidad de portadores de las muestras de GaAs son evaluadas sin la necesidad de contactos eléctricos y de manera no invasiva y no destructiva. Los resultados son correlacionados con medidas hechas con la técnica de efecto Hall.

Antes de mostrar los resultados es necesario recordar que en el crecimiento por MBE se empleó una celda efusora tipo Knudsen como fuente del elemento dopante, silicio, y que la temperatura de estas celdas está directamente relacionada con la concentración de impurezas en la muestra.

El silicio se incorpora dentro del material formando diferentes clases de defectos. Los tres más importantes son explicados como sigue: debido al comportamiento anfótero de los átomos del grupo IV, el silicio puede ocupar cualquiera de los dos lugares dentro de la red cristalina, el del arsénico ( $Si_{As}$ ) o el del galio ( $Si_{Ga}$ ), con lo cual el silicio puede exhibir un comportamiento aceptor o donador respectivamente. Adicionalmente, la interacción, de tipo Coulombiana, entre el defecto  $Si_{Ga}$  y vacancias de galio ( $V_{Ga}$ ), produce una tercera clase de defecto conocido como defecto complejo dopante-vacancia ( $Si_{Ga}-V_{Ga}$ ).

Para películas de GaAs dopados con silicio (tipo  $n$ ) es bien conocido que para altas concentraciones de Si (mayores que  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ ), tiene lugar un proceso de desactivación electrónica [19, 20]. Este fenómeno ocurre porque la densidad de dos clases de defectos aceptores ( $Si_{Ga}-V_{Ga}$  y  $Si_{As}$ ) incrementan más rápidamente con la concentración de silicio, en comparación que los defectos donadores ( $Si_{Ga}$ ) [21, 22] esto hace que el material se compense electrónicamente a altas densidades de silicio. Matemáticamente el carácter tipo  $n$  del material está dado por.

$$n = [Si_{Ga}] - ([Si_{As}] + 2[Si_{Ga} - V_{Ga}]) \quad (\text{Ec. 4.1})$$

#### 4.4.1. Estudio Mediante Efecto Hall.

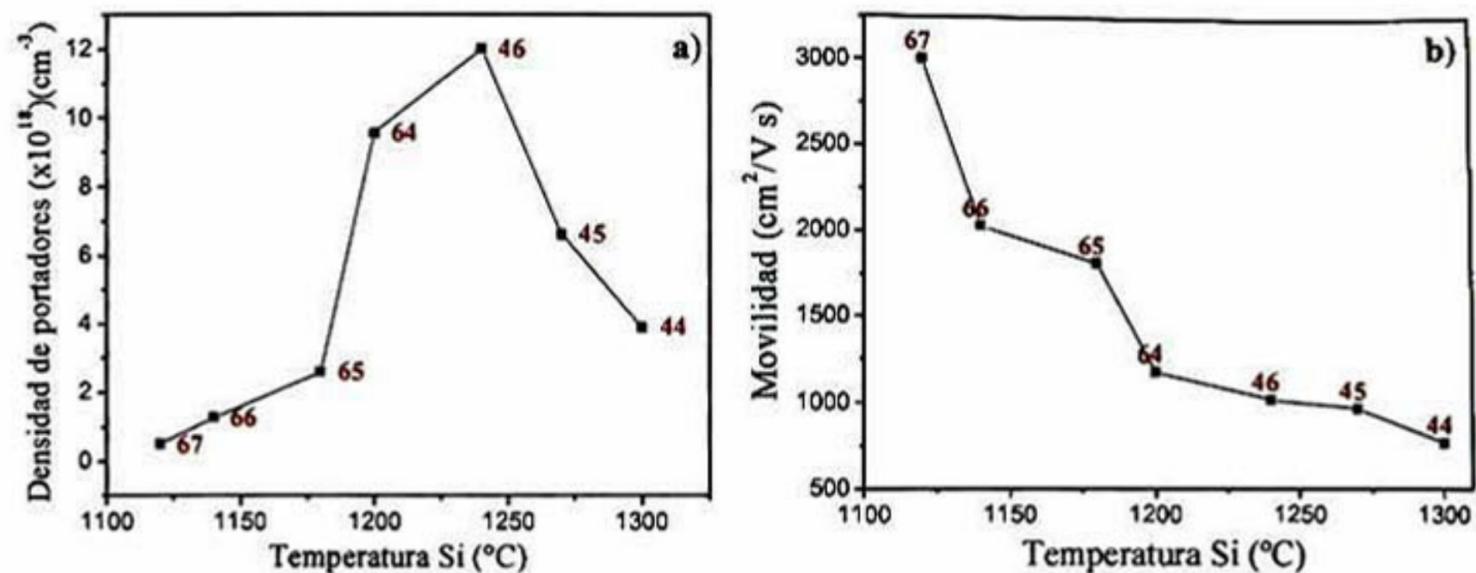


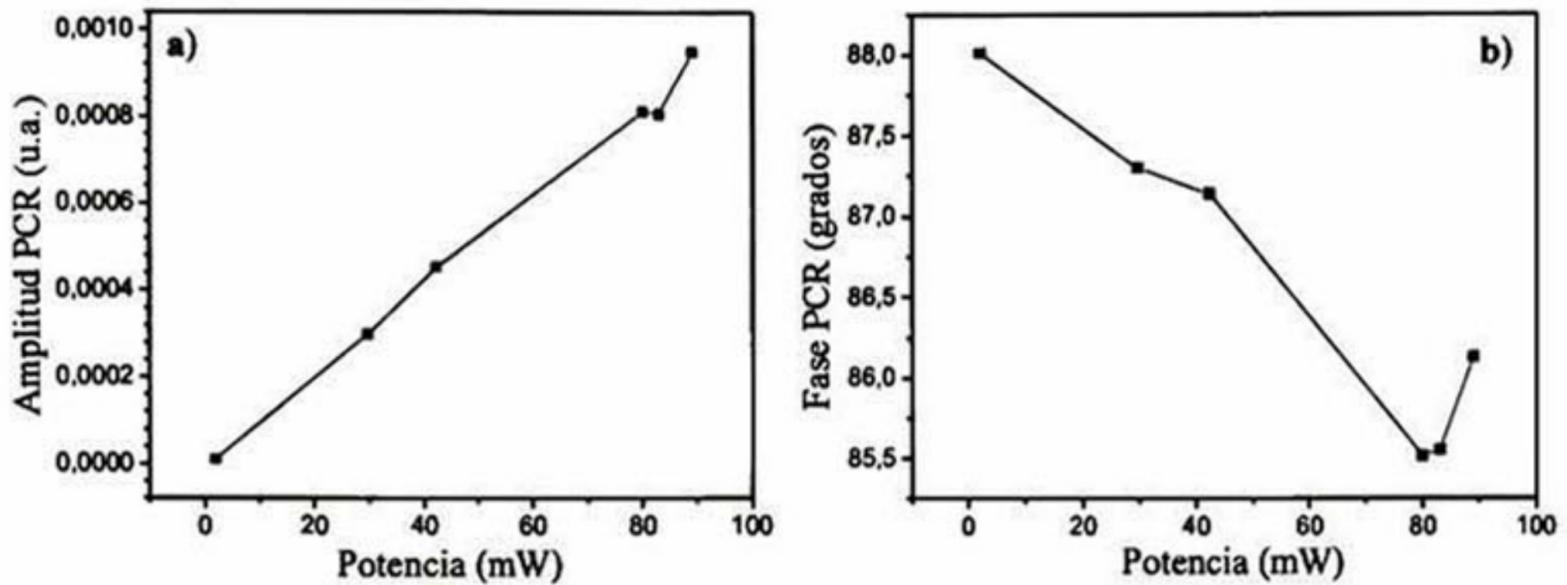
Figura 4.10: Parámetros de transporte medidos por efecto Hall en función de la temperatura de la celda efusora de silicio. (a) Densidad de portadores, (b) movilidad.

La figura 4.10 muestra los parámetros de transporte medidos mediante efecto Hall en función de la temperatura de la celda efusora de Si. La figura 4.10a muestra la concentración de portadores tipo  $n$ ; el fenómeno de desactivación electrónica mencionado anteriormente puede observarse claramente en esta figura para temperaturas mayores que  $1230^{\circ}\text{C}$ . Según Domke *et al.* [21], para temperaturas más bajas que  $1230^{\circ}\text{C}$  predomina los defectos tipo  $n$  ( $\text{Si}_{\text{Ga}}$ ), pero para temperaturas mayores, la concentración de los defectos tipo  $p$  ( $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$  y  $\text{Si}_{\text{As}}$ ) se incrementa drásticamente, por lo tanto el comportamiento tipo  $n$  decrece y el daño en la estructura cristalina provocado por la incorporación de impurezas, también incrementa. En la figura 4.10b se puede observar el efecto en la movilidad cuando la concentración de portadores incrementa. La movilidad de los portadores decrece debido a los daños en la red producidos a altas concentraciones de silicio y por los procesos de dispersión por impurezas que incrementa con la concentración de las mismas.

#### 4.4.2. Estudio Mediante PCR

Al momento de realizar las mediciones de PCR es necesario asegurarnos que el láser tenga la potencia y la frecuencia adecuadas. En cuanto a la potencia, debemos asegurarnos que se está trabajando en el rango lineal, lo que significa que tanto la amplitud como la fase mantienen una relación lineal con la potencia. Para esto se requiere hacer un estudio de la amplitud y fase de la señal PCR en función de la potencia del láser. La figura 4.11 muestra

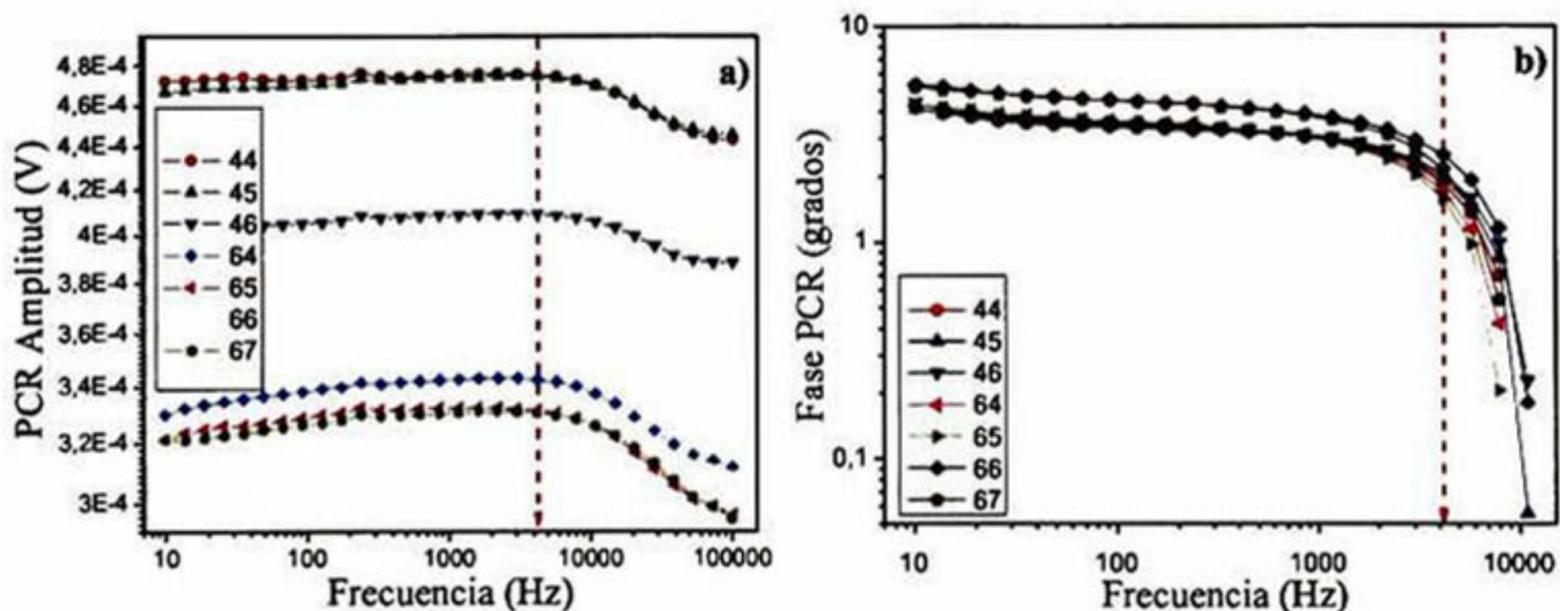
el comportamiento de la amplitud y la fase con respecto a la potencia del láser para la muestra 44. Imágenes similares se obtuvieron para todas la muestras.



*Figura 4.11: Amplitud (a) y fase (b) de la señal PCR en función de la potencia del laser.*

Vemos que ambas curvas mantienen un comportamiento lineal para potencias menores a los 80 mW, por esta razón se eligió una potencia de trabajo de 40 mW.

En cuanto a la frecuencia, es necesario hacer también un estudio previo para seleccionar la frecuencia de muestreo adecuada, buscando aquella frecuencia a la cual la amplitud de la señal PCR sea mayor. La figura 4.12 muestra el comportamiento de la amplitud y la fase PCR en función de la frecuencia.



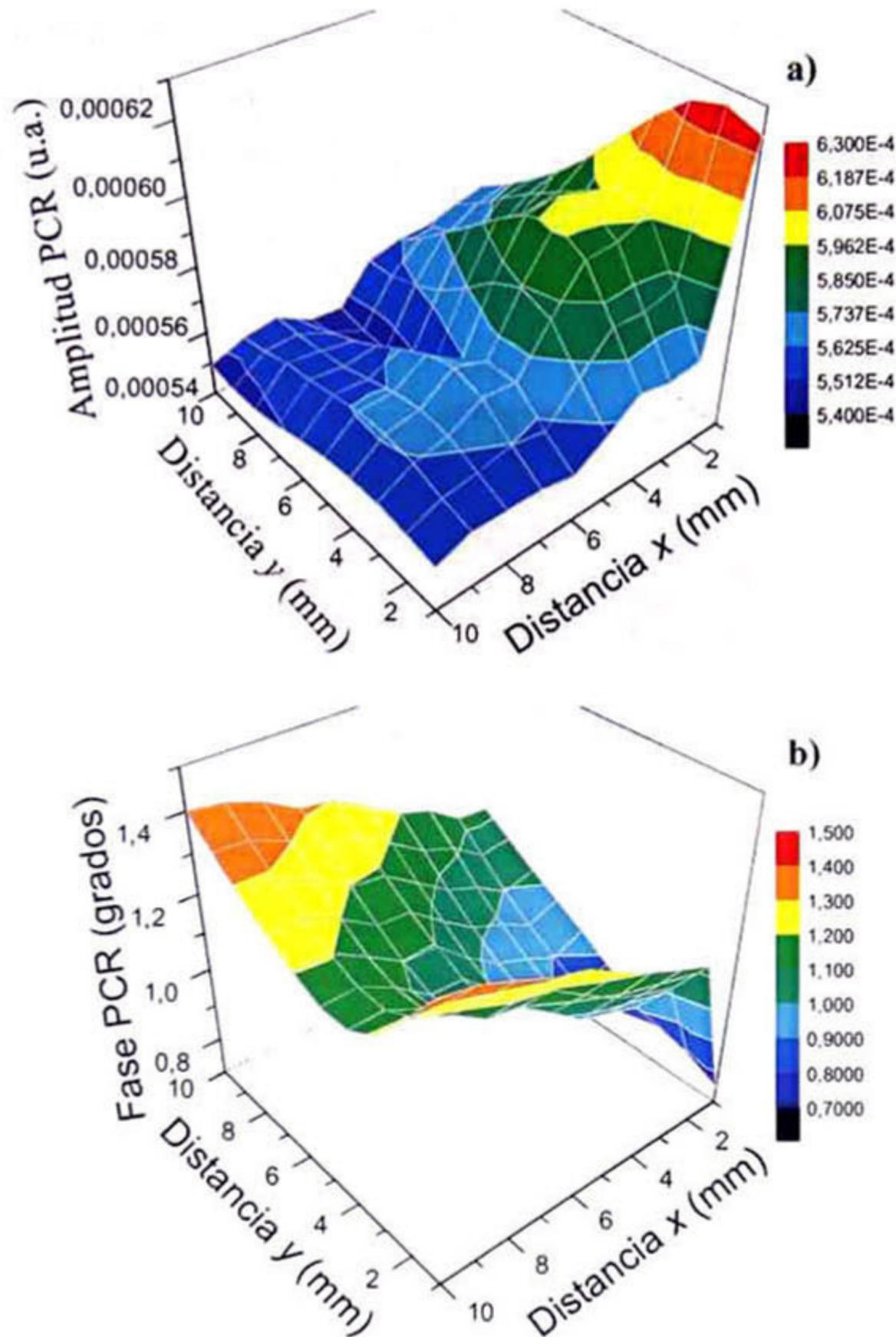
*Figura 4.12: Amplitud (a) y fase (b) de la señal PCR en función de la Frecuencia de muestreo.*

La flecha vertical de la figura 4.12 indica la frecuencia seleccionada, 4170 Hz, teniendo en cuenta el máximo valor de la amplitud.

El análisis de los resultados obtenidos mediante PCR está dividido en dos partes: el análisis de cada una de las muestras en función de la posición sobre la superficie (homogeneidad) y el análisis de todas las muestras en función de la temperatura de la celda efusora de silicio.

##### **4.4.2.1. Estudio de la Homogeneidad**

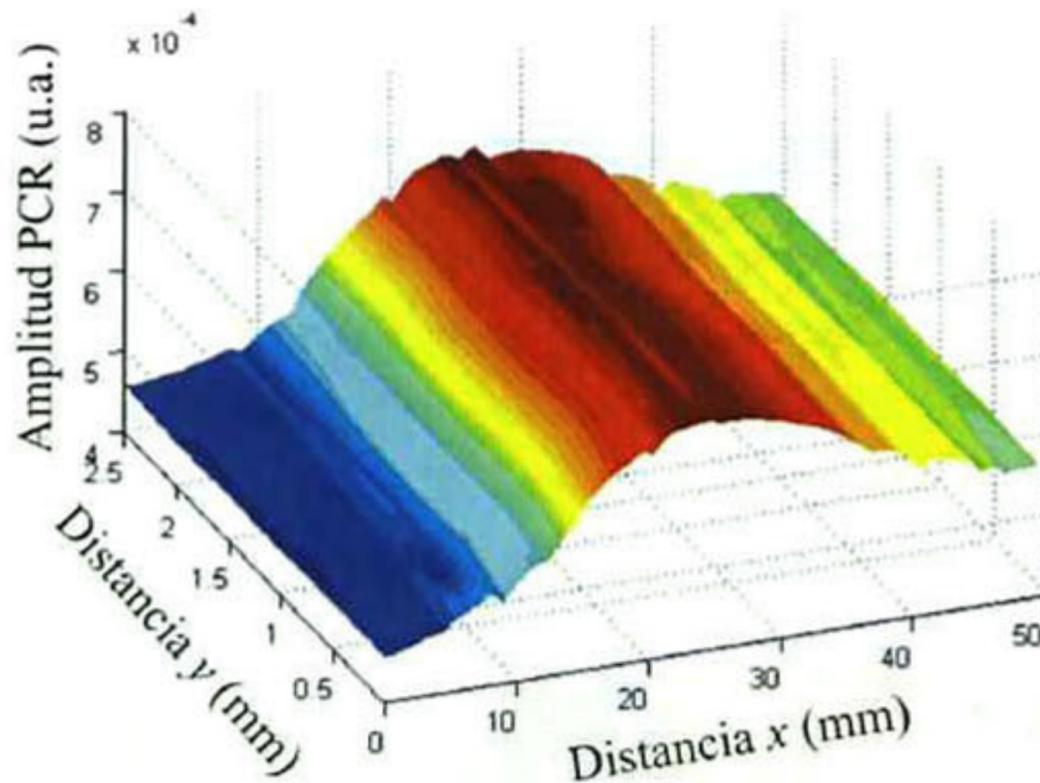
Gracias a la alta sensibilidad a la emisión de foto portadores, la señal PCR que se obtiene al hacer un barrido por toda la superficie, puede dar información sobre la distribución de las impurezas y el daño de la red a lo largo de toda la superficie de la muestra. Las imágenes obtenidas de la amplitud y la fase de la señal PCR son mostradas en la figura 4.13a y 4.13b, respectivamente, para la superficie de la muestras 44 (1300 °C) tomada a 4170 Hz. Esta muestra fue elegida porque presenta la más alta intensidad de señal PCR, como se demostrará en la siguiente sección. En esta imagen es claro que la intensidad y la fase no se mantienen constantes en toda la superficie. Debido a que la técnica PCR es sensible solamente a la emisión proveniente de portadores foto-excitados, es posible concluir que la distribución de impurezas sobre la superficie de la muestra no es homogénea. Este comportamiento puede ser el resultado de la misma configuración geométrica de la cámara de MBE.



**Figura 4.13:** Imágenes PCR de la muestra 44 (1300 °C). (a) Amplitud, (b) Fase.

Por comparación entre la fase y la amplitud mostradas en la figura 4.13, es posible ver que en zonas con alta amplitud PCR ( $x = 0, y = 0$ ) la fase exhibe pequeños valores que pueden estar asociados a un bajo coeficiente de difusión de los portadores foto-excitados. Los daños en la red y los procesos de dispersión por impurezas, producidos por la alta concentración de silicio, reducen la difusión y consecuentemente la movilidad de los portadores, lo que explica la relación existente entre la amplitud y la fase.

Adicionalmente se realizó el estudio de la homogeneidad en una de las obleas usadas como sustrato para el crecimiento del GaAs. Se seleccionó una sección rectangular de 2.5 mm x 50 mm en la parte central de una oblea de 2 pulgadas. La amplitud de la señal PCR en función de la posición se presenta en la figura 4.14.



*Figura 4.14: Amplitud de la señal PCR en función de la posición para sección rectangular de una oblea de GaAs dopada con Si, usada como sustrato.*

De la figura 4.14 se observa que la distribución de portadores en la oblea usada como sustrato, no es homogénea lo que influye en la respuesta PCR obtenida de las películas crecidas sobre esta oblea.

#### **4.4.2.2. PCR en función de la temperatura de la celda de silicio.**

Imágenes similares a la que se presenta en la figura 4.13 fueron tomadas para cada muestra y todos los valores fueron promediados para obtener un valor único de la amplitud y la fase de la señal PCR, con su respectiva desviación estándar. La figura 4.15 muestra estos valores para cada muestra. La figura 4.15a muestra la amplitud de la señal PCR en función de la temperatura de la celda efusora de silicio, mientras que la figura 4.15b muestra la fase.

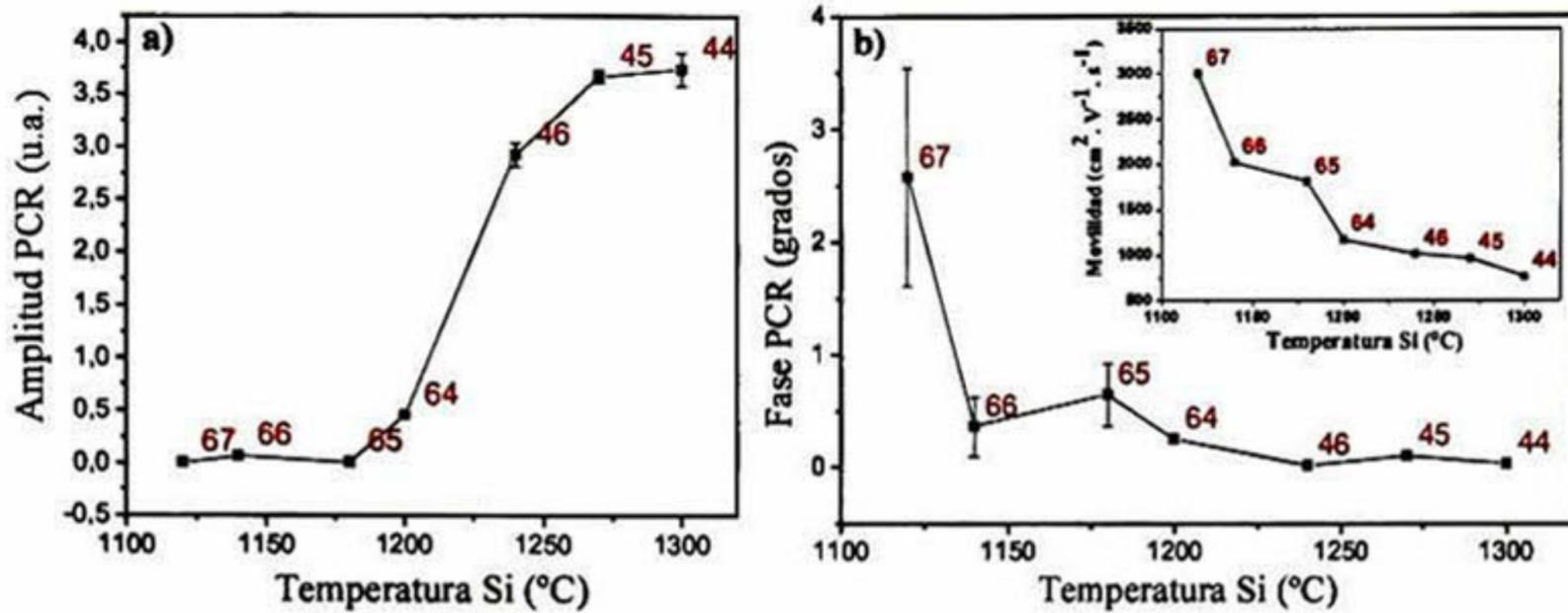


Figura 4.15: promedio de la amplitud (a) y la fase (b) de la señal PCR.

Asumiendo que la señal PCR proviene de portadores foto-excitados, el efecto de la desactivación electrónica no puede ser observado en la figura 4.15a porque todas las impurezas, ya sean tipo  $n$  o tipo  $p$ , contribuyen a incrementar la señal PCR y no se contrarrestan como en el caso del efecto Hall. Por otra parte, la amplitud de la señal PCR está relacionada con la movilidad de los portadores como sigue: a bajas concentraciones de Si, los portadores pueden difundir y recombinarse fuera del área de detección, por lo tanto el sistema solo detecta los portadores que difunden en dirección perpendicular a la superficie (dirección  $z$ ). Por esta razón a bajas temperaturas de la celda efusora de Si, la amplitud de la señal PCR es constante. Para temperaturas más altas que 1180 °C, la calidad cristalina del material decrece y los efectos de dispersión por impurezas incrementan y consecuentemente la movilidad decrece también. Por lo tanto los portadores ahora pueden recombinarse dentro del área de detección y la señal PCR incrementa. Para valores de temperatura superiores, el incremento en la concentración de Si produce un incremento en la señal PCR. Sin embargo, para concentraciones grandes de Si la emisividad de la muestra decrece debido al alto grado de daño en la red cristalina. Esto hace que la pendiente de la curva in la figura 4.15a sea menor a altos valores de temperatura.

El promedio de la fase de la señal PCR para todas las muestras se muestra en la figura 4.14b. El efecto del daño en la red también puede observarse en esta figura, ahora con relación a la temperatura de la celda efusora de Si. Para muestras con alta concentración de Si, la movilidad decrece, al igual que el tiempo de vida de los portadores, por lo tanto se obtiene una pronta respuesta PCR lo que se observa como un pequeño valor de la fase de la

señal. El recuadro de la figura 4.15b corresponde a la figura 4.10b y se ha puesto aquí para mostrar el comportamiento similar entre la movilidad y la fase de la señal PCR.

#### 4.4.3. Conclusiones del Estudio de Portadores en el GaAs

Esta es la primera vez que se emplea la técnica PCR para obtener información acerca de la distribución de portadores y el daño en la red para el material GaAs dopado con Si. En muestras de GaAs crecidas por MBE la distribución de impurezas no es uniforme en todo el material, lo cual puede ser producto de la distribución geométrica de la cámara de crecimiento y de la distribución inhomogénea de impurezas en el sustrato. Por otra parte, existe una directa relación entre la fase de la señal PCR y la movilidad de portadores debido a que ambos parámetros se ven afectados de igual manera por los daños que se producen en la estructura cristalina debidos al drástico incremento de los defectos  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  y  $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$  a altas concentraciones de Si. Mientras ambos defectos compensan el comportamiento tipo  $n$  del material al momento de hacer mediciones de efecto Hall, en la señal PCR todos ellos contribuyen a incrementar la amplitud, por esta razón a altas concentraciones de Si la amplitud de la señal PCR también es alta.

#### 4.5. RELACIÓN ENTRE RAYOS-X DE ALTA RESOLUCIÓN Y MEDIDAS ELÉCTRICAS EN EL GaAs

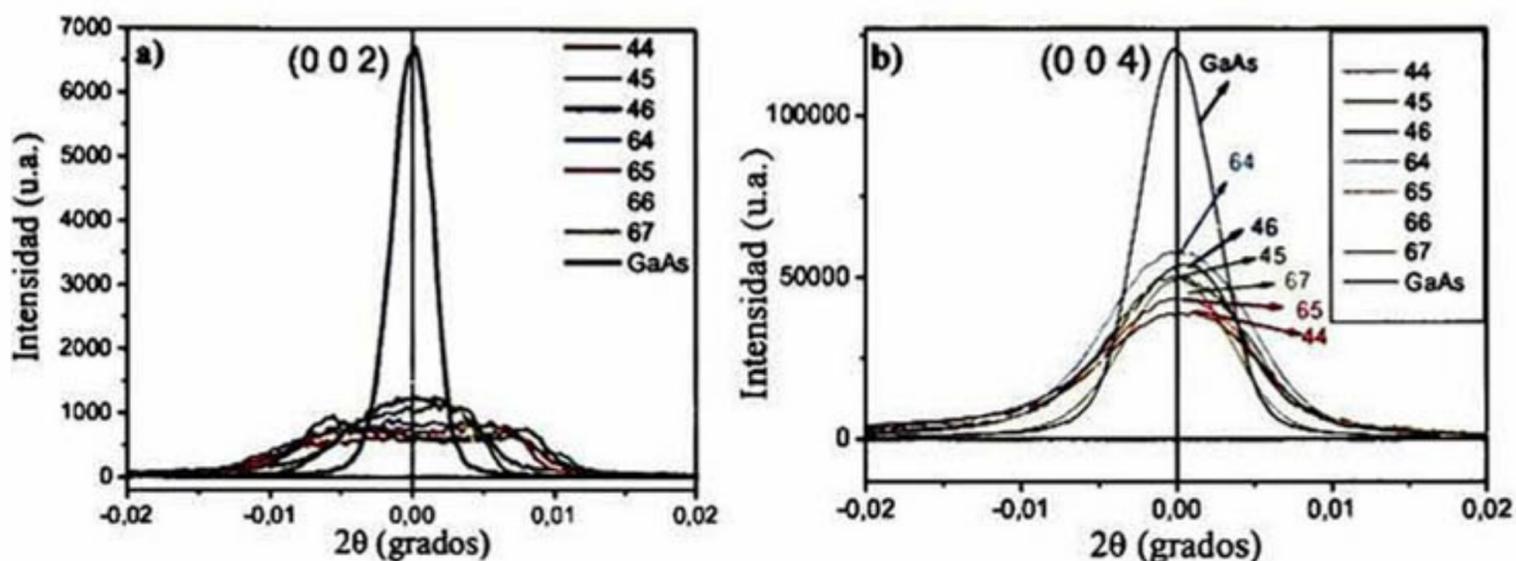
En el estudio de los portadores de la sección anterior se mencionó que, debido al comportamiento anfotérico del Si, este puede entrar, como impureza, en los sitios de Ga o de As en la red cristalina. Gracias a las mediciones de efecto Hall, se determinó que el material es tipo  $n$ , lo que significa que el Si está remplazando principalmente átomos de Ga. Si esta afirmación es cierta, los planos asociados a Ga se verán más afectados que los de As, con la incorporación del Si.

Estos daños en la estructura cristalina pueden ser estudiados mediante la técnica de rayos-X, sin embargo, a los niveles de impurificación, la concentración de impurezas no es suficiente para detectar cambios apreciables en el patrón de difracción. No obstante, una variante de la técnica de rayos-X conocida como “rayos-X de alta resolución” (rocking

curves XRD) permite ajustar las condiciones para obtener la mejor resolución de cada pico estudiado.

#### 4.5.1. Rayos-X de Alta Resolución

Teniendo en cuenta que el GaAs tiene una estructura cristalina tipo zinc-blenda, los planos (002) y (004) corresponden, unos a planos de Ga y otros a planos de As, pero es difícil hacer una asignación directa de estos planos simplemente a partir de las medidas de rayos-X. En la figura 4.16 se presentan los patrones de difracción para los picos (002) y (004).



**Figura 4.16:** Patrones de XRD de alta resolución para los picos (002) (a) y (004) (b).

De la figura 4.16 se observa que con la incorporación del Si, el pico (002) es mucho más afectado que el pico (004). Teniendo en cuenta que las medidas de efecto Hall indican que el Si está reemplazando el Ga, podemos asegurar que el pico (002) del patrón de difracción corresponde al pico asociado al Ga.

## Referencias

- [1] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. J. Dill, G. J. Lasher, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 62 (1962).
- [2] N. Holonyak, Jr., and S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 (1962).
- [3] W. C. Chang, T. C. Cheng, K. F. Yarn, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **8**, 329 (2006).
- [4] S. I. Tsintzos, P. G. Savvidis, G. Deligeorgis, Z. Hatzopoulos, N. T. Pelekanos, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 071109 (2009).
- [5] A. V. Aluev, A. M. Morozuk, M. Sh. Kobyakova, A. A. Chel'nyi, *Quantum Electron.* **31**, 627 (2001).
- [6] A. Pulzara-Mora, M. Melendez-Lira, C. Falcony Guajardio, M. Lopez-Lopez, M. A. Vidal, S. Jimenez-Sandoval, M. A. Aguilar-Frutis, *J. Vac. Sci. Technol.* **B24**, 1591 (2006).
- [7] K. Hjort, J. Soderkvist, J.-A. Schweitz: Gallium arsenide as a mechanical material, *J. Micromech. Microeng.* **4**, 1, (1994).
- [8] V.H. Mendez-Garcia, F.J. Ramirez-Arenas, A. Lastras-Martinez, E. Cruz-Hernandez, A. Pulzara-Mora, J.S. Rojas-Ramirez, M. Lopez-Lopez, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5530 (2006).
- [9] N. J. Kadhim and D. Mukhejee. *Jour. Matt. Scienc. Lett.* **17**, 595 (1998).
- [10] K. Klima, M. Kaniewska, K. Regiński and J. Kaniewski. *Cryst. Res. Technol.* **34**, 683 (1999).
- [11] J. M. E. Haverkort, M. P. Schuwer, M. R. Leys and J. H. Wolter, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, A59 (1992).
- [12] H. Kawada, S. Shirayone and K. Takahashi, *J. Crystal Growth*, **128**, 550 (1993).

- [13] K. Zhang, J. Falta, Th. Schmidt, Ch. Heyn, G. Materlik, and W. Hansel, *Pure Appl. Chem*, **72**, 199 (2000).
- [14] E. A. Kondrashkina, S. A. Stepanov, M. Schmidbauer, R. Opitz, and R. Kohler, H. Rhan, *J. Appl. Phys.* **81**, 175 (1997).
- [15] K. Fujiwara, K. Kanamoto, Y.N. Ohta, Y. Tokuda and T. Nakayama. *J. Crystal Growth*, **80**, 104 (1987).
- [16] T. Nishinaga, *J. Crystal Growth*, **146**, 326 (1995).
- [17] E. Pineřík, M. Jergel, M Kucera, R. A. C. M. M. van Swaaij, J. Ivanco, R. Senderak, M Zeman, J. Mullerova, M Brunel. *Appl. Surf. Sci.* **166**, 72 (2000).
- [18] E. Pineřík, M. Jergel, M. Kueřera, M. Brunel, *Thin Solid Films*, **299**, 136 (1997).
- [19] K. Ploog, A. Fischer and H. Kunzel. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 400 (1981).
- [20] Y. G. Chai, R. Chow and C. E. C. Wood, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 800 (1981).
- [21] C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich and K. Urban. *Phys. Rev. B.* **54**, 10228 (1996).
- [22] S. Modesti, R. Duca, P. Finetti, G. Ceballos, M. Piccin, S. Rubini and A. Franciosi. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 086104-1 (2004).

## 5. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$

### 5.1 HISTORIA E IMPORTANCIA DEL $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$

El estudio de las propiedades físicas del telururo de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ ) es de relevancia actual desde el punto de vista de la ciencia básica y aplicada. Desde el punto de vista de la ciencia básica, se han realizado numerosos estudios sobre este material, pero a pesar de ellos, el conocimiento de las propiedades fundamentales del telururo de cobre permanece incompleto. Estudios experimentales reportan algunas propiedades del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  como son, transiciones de fase [1], propiedades eléctricas [2], experimentos de fotoemisión en cristales [3] y estudios de las propiedades ópticas de películas evaporadas [4].

También se han llevado a cabo cálculos teóricos acerca de la optimización geométrica del clúster de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  mediante el uso de teoría de perturbaciones [5] y más recientemente, se han realizados cálculos basados en DFT para estudiar la estabilidad cristalina y la estructura electrónica en función de la relación de Cu y Te presentes en el material [6]. A pesar de estos estudios, la dinámica de la red del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  no se conoce por completo y esta es una de las principales necesidades en cuanto al estudio de las propiedades físicas de este material.

Desde el punto de vista de la ciencia aplicada, el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  ha tenido una creciente importancia debido a su utilización en dispositivos fotovoltaicos basados en el compuesto CdTe. Esto se debe a que el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  es capaz de producir contactos tipo óhmicos para estos dispositivos [7, 8]. La formación de contactos óhmicos para el CdTe ha sido uno de los retos en el diseño de celdas fotovoltaicas basadas en este semiconductor. Esta dificultad surge del hecho de que el CdTe posee una alta afinidad electrónica, alrededor de -5.6 eV la cual produce barreras de energía para el libre flujo de portadores en la interfaz metal-CdTe. Este fenómeno de contactos produce una reducción en la eficiencia de todo el dispositivo.

Dado que  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  es uno de materiales más usados como contacto en la construcción de celdas solares basadas en CdTe, es indudable que el conocimiento de sus propiedades permitirá avanzar en el análisis y desarrollo de estos dispositivos.

Adicionalmente, el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  juega un papel importante en el desarrollo de nuevos materiales relacionados con el Cu y el Te. Como fue reportado recientemente [9], la estructura cristalina adoptada por el material  $\text{CuCdTeO}$ , puede ser similar a la del CdTe y/o a la del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  dependiendo de la concentración de sus elementos constituyentes. Este material cuaternario permite además controlar sus propiedades ópticas eligiendo las concentraciones apropiadas de sus elementos [2], por lo tanto, la determinación de las propiedades del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  puede dar información relevante para el entendimiento de las propiedades del  $\text{CuCdTeO}$  y de otros compuestos relacionados, como el  $\text{CuZnTeO}$  que se estudiará más adelante en este trabajo.

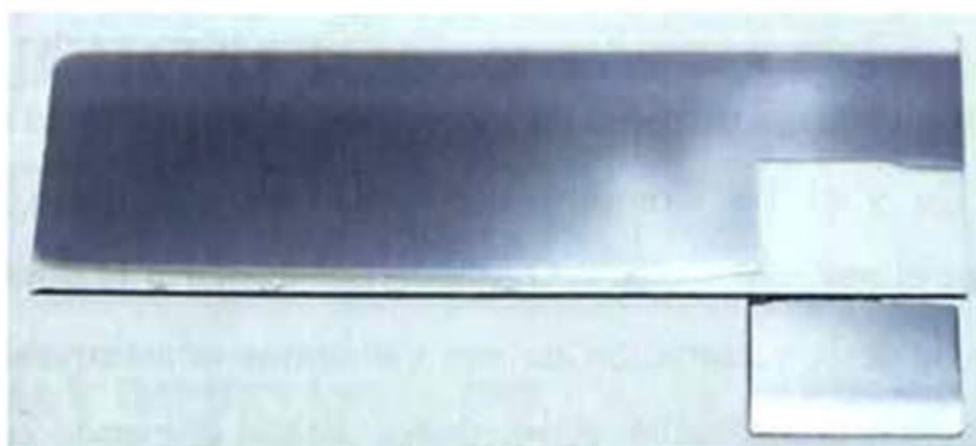
En cuanto a la preparación del material, diferentes técnicas han sido usadas para preparar el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  tales como fusión de sus elementos puros en cantidades estequiométricas para preparar este material en bloque [2], mientras que películas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  han sido depositadas por enfriamiento súbito (splat cooling) [10], evaporación [4], síntesis asistida por laser [11], erosión catódica [8] y depósito por baño químico [12].

En esta sección se presenta un completo estudio de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del material  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , desde el punto de vista experimental y teórico (DFT).

## 5.2. FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$

Las películas fueron crecidas mediante la técnica de erosión catódica de radio frecuencia (RF magnetron sputtering). La presión en la cámara, previa al crecimiento, fue de  $5 \times 10^{-6}$  Torr. Para el crecimiento de todas las muestras se mantuvo un flujo constante de Ar de 15 sccm, con lo cual se logró una presión de 7 mTorr. Como sustrato se usó vidrio Corning de 2.5 x 7.0 cm. Adicionalmente, se usó un sustrato de Si monocristalino para efectos comparativos. La figura 5.1 muestra la apariencia de una película después del crecimiento.

La película depositada se observa como una capa oscura sobre el vidrio, con espesores de aproximadamente 400 nm.



*Figura 5.1: Apariencia de una de las películas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , después del crecimiento.*

Dado que la relación Cu/Te define la estructura y propiedades del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  y dado que este material tiende a ser deficiente en Cu, se han empleado dos blancos en la configuración conocida como *co-sputtering*. El primero, hecho de polvo de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  ( $x \sim 0.87$ , ESPI, 99.999%) y el segundo de Cu (Plasma Sciences, 99.99%). La potencia de erosión para el objetivo de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  se mantuvo constante en 40 W para todas las muestras estudiadas, mientras que la potencia del blanco de Cu ( $P_{\text{Cu}}$ ) se varió con el fin de obtener muestras con diferentes concentraciones de Cu. De esta manera la relación Cu/Te puede ser controlada de forma directa.

Con esta configuración se depositaron dos conjuntos de muestras, el primero fue preparado aplicando diferentes potencias al blanco de Cu, las cuales fueron desde 10 hasta 30 W en pasos de 5 W, mientras que la temperatura del sustrato (200°C) se mantuvo constante junto con los demás parámetros de crecimiento. Un segundo conjunto de muestras fue preparado fijando la potencia del blanco de Cu en 15 W y variando únicamente la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) desde 100 °C hasta 300 °C en pasos de 50 °C.

En las tablas 5.1 y 5.2 se resumen los valores de crecimiento usados para cada uno de los conjuntos de muestras fabricados.

Muestra	$P_{\text{Cu}}$	$T_s$
	(W)	(°C)
309	10	200

302	15	200
303b	20	200
304	25	200
227	30	200

**Tabla 5.1:** Conjunto de muestras fabricados con diferentes potencias del blanco de Cu

Muestra	$P_{\text{Cu}}$ (W)	$T_{\text{S}}$ (°C)
328	15	100
327	15	150
302	15	200
310	15	250
312	15	300
320	15	350

**Tabla 5.2:** Conjunto de muestras fabricados con diferentes temperaturas de sustrato.

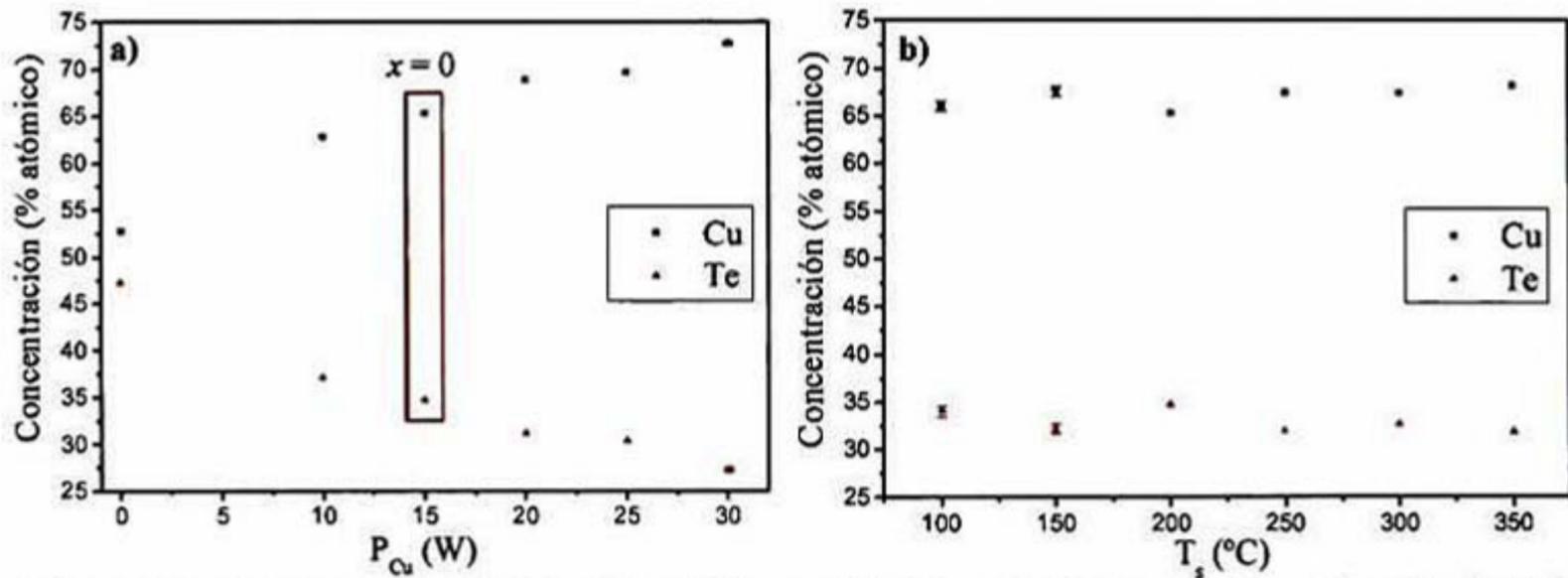
### 5.3. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS PELÍCULAS DE $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ POR EDS

El análisis de la composición química se llevo a cabo mediante la técnica de EDS en un espectrómetro EDAX XL-30 fijado a un microscopio electrónico de barrido marca Phillips.

La composición química de las películas crecidas con  $P_{\text{Cu}} = 0$  fue de 53% de átomos de Cu y 47% de Te. En otras palabras, estas películas tienen 13% menos Cu que el compuesto de referencia  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . La figura 5.2a muestra la composición química del conjunto de películas crecidas a 200°C, en función de la potencia aplicada al blanco de Cu. De esta figura se puede concluir que las concentraciones de Cu y Te siguen un comportamiento casi lineal con  $P_{\text{Cu}}$  y entre más alta es la concentración del Cu, menor es la concentración de Te. De acuerdo a estos resultados se puede establecer que para  $P_{\text{Cu}} = 15\text{W}$ , la composición se acerca a la del  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

El efecto de la temperatura del sustrato sobre las propiedades de las películas fue estudiado creciendo un segundo conjunto de muestras usando  $P_{\text{Cu}} = 15\text{ W}$  y manteniendo los demás

parámetros idénticos a los usados en el crecimiento del primer conjunto. La figura 5.2b presenta las concentraciones de Cu y Te para el segundo grupo de muestras en función de  $T_s$ . De esta figura se puede concluir que  $T_s$  no tiene una influencia significativa en la concentración de Cu y Te. En otras palabras, el calentamiento del sustrato hasta  $350^\circ\text{C}$  no produce ninguna reevaporación significativa de cualquiera de los dos elementos.



**Figura 5.2:** Concentraciones de Cu y Te medidas por EDS de películas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  en función de (a) la potencia del blando de Cu,  $P_{\text{Cu}}$  y (b) la temperatura del sustrato,  $T_s$ .

## 5.4. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE PELÍCULAS DE $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$

### 5.4.1. Estudio Mediante Rayos-X.

El análisis estructural por XRD de las películas estudiadas hace evidente el efecto tan significativo que tienen la relación Cu/Te sobre la estructura cristalina del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . La figura 5.3 muestra los patrones de difracción de rayos-X de las películas en función de  $P_{\text{Cu}}$ . Las etiquetas en los picos corresponden al valor de  $x$  en el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . Para  $P_{\text{Cu}} = 10\text{W}$ , se encuentran picos asociados a diferentes valores de  $x$ . Sin embargo sobresale un pico mucho más intenso que los demás en  $12.28^\circ$ , lo que indica que la estructura dominante corresponde a  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  ( $x=0.25$ ) hexagonal. Para  $P_{\text{Cu}}=15\text{W}$  se observa picos que corresponden a la estructura hexagonal del  $\text{Cu}_2\text{Te}$  ( $x=0$ ), lo cual coincide con los resultado de EDS. Este es la única potencia donde no se detectaron picos asociados a otras composiciones diferentes a  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , esto indica que, experimentalmente, es posible obtener películas de  $\text{Cu}_2\text{Te}$  con fase hexagonal metaestable (grupo cristalino 156). En el caso de muestras crecidas con  $P_{\text{Cu}}=30\text{W}$ , la cantidad de Cu fue suficiente para producir segregados de Cu los cuales se

evidencian por los picos que aparecen arriba de los  $42^\circ$ . Del ancho a la altura media (FWHM) y la relación de Scherrer se puede estimar que el tamaño de los agregados de Cu es del orden de 60 nm. De igual forma, el tamaño de los agregados de  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  está entre 25 nm ( $P_{\text{Cu}}=20\text{W}$ ) a 225 nm ( $P_{\text{Cu}}=10\text{W}$ ). En cuanto al tamaño de los granos de  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , estos se encuentran entre 100 nm ( $P_{\text{Cu}}=30\text{W}$ ) y 180 nm ( $P_{\text{Cu}}=10\text{W}$ ), lo que indica que, en el caso del  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , a mayor  $P_{\text{Cu}}$ , menor tamaño de grano. Este contraste en el tamaño de grano para distintas fases del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  en la misma muestra evidencia las diferencias fundamentales en la dinámica de crecimiento del  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  y del  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Esta es una manifestación adicional del hecho de que la interacción entre el Cu y el Te es extremadamente sensible a la relación Cu/Te. Estos resultados pueden resumirse como sigue,  $P_{\text{Cu}}=10\text{W}$  produce películas con una fase dominante de  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ , mientras que para  $P_{\text{Cu}}=15\text{W}$  las condiciones de crecimiento son apropiadas para la formación del  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Valores superiores de  $P_{\text{Cu}}$  dan como resultado una mezcla de fases de  $\text{Cu}_2\text{Te}$  y  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ , acompañadas de la formación de segregaciones de Cu.

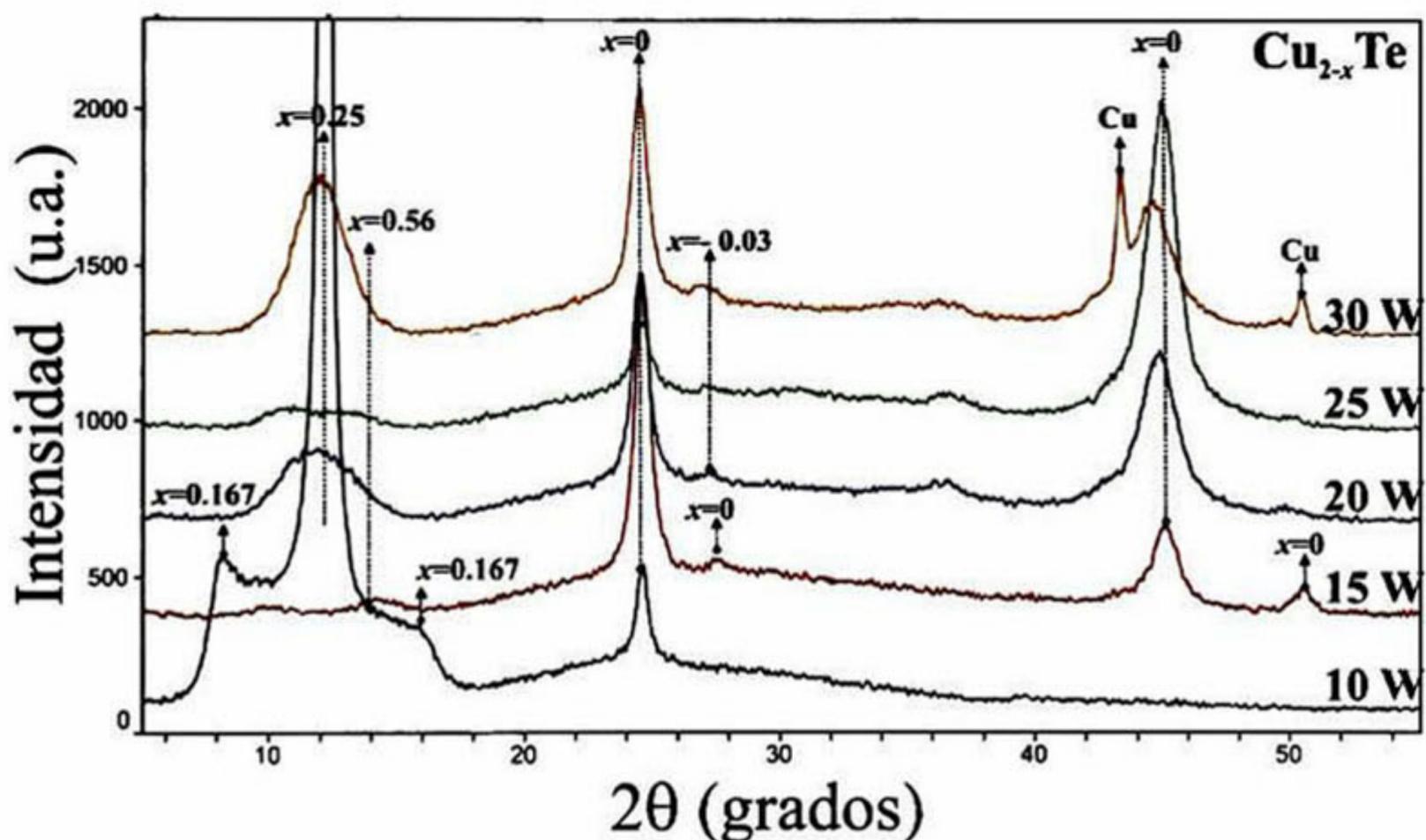


Figura 5.3: Patrones de XRD de películas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  para diferentes potencias del blanco de Cu.

Con el fin de estudiar los efectos de la temperatura del sustrato sobre el compuesto de referencia,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , se fabricó un conjunto de muestras usando  $P_{\text{Cu}}=15\text{W}$ . La figura 5.4 muestra los patrones de difracción para el rango de temperaturas estudiadas, de  $100^\circ\text{C}$  hasta  $300^\circ\text{C}$ . Es importante ver que no solamente los crecimientos a  $T_s = 200^\circ\text{C}$  producen la fase

$\text{Cu}_2\text{Te}$ , sino que también a temperaturas inferiores existen picos asociados a ella, por ejemplo, a 100 y 150 °C se observan picos bien definidos de esta fase. Para las películas crecidas a 250°C o más, se hace evidente la aparición de otros picos correspondientes a concentraciones pobres en Cu como  $x=0.25$  y  $x=0.56$ , además del pico predominante de  $\text{Cu}_2\text{Te}$  ( $x=0$ ) en 24.7°. De las figuras 5.3 y 5.4 es claro que las fases predominantes son las de  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Es importante notar que ambas fases tienen la misma simetría cristalina, es decir, ambas fases están descritas por el grupo espacial  $P3m1$  (156), como se muestra en la tabla 5.3. Esta observación será discutida más adelante con relación a los cálculos teóricos, pues hay una discrepancia con la asignación de este grupo. De acuerdo a los resultados mencionados anteriormente, las mejores condiciones para crecer  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , con  $x=0$ , fueron  $P_{\text{Cu}}=15\text{W}$  y  $T_s = 200^\circ\text{C}$ .

Para las dos temperaturas de sustrato más altas se observan picos en 52.5° y 64°, los cuales corresponden a segregaciones de Te. Con esto se puede concluir que temperaturas iguales o superiores a 300°C crean una deficiencia de Cu. Sin embargo, un borde con brillo tipo metálico alrededor de las muestras crecidas a altas temperaturas hace suponer que el Cu puede estar difundiendo y segregándose en esta región. Este problema será investigado más adelante en este trabajo, mediante otras técnicas de caracterización estructural como SEM y perfilometría.

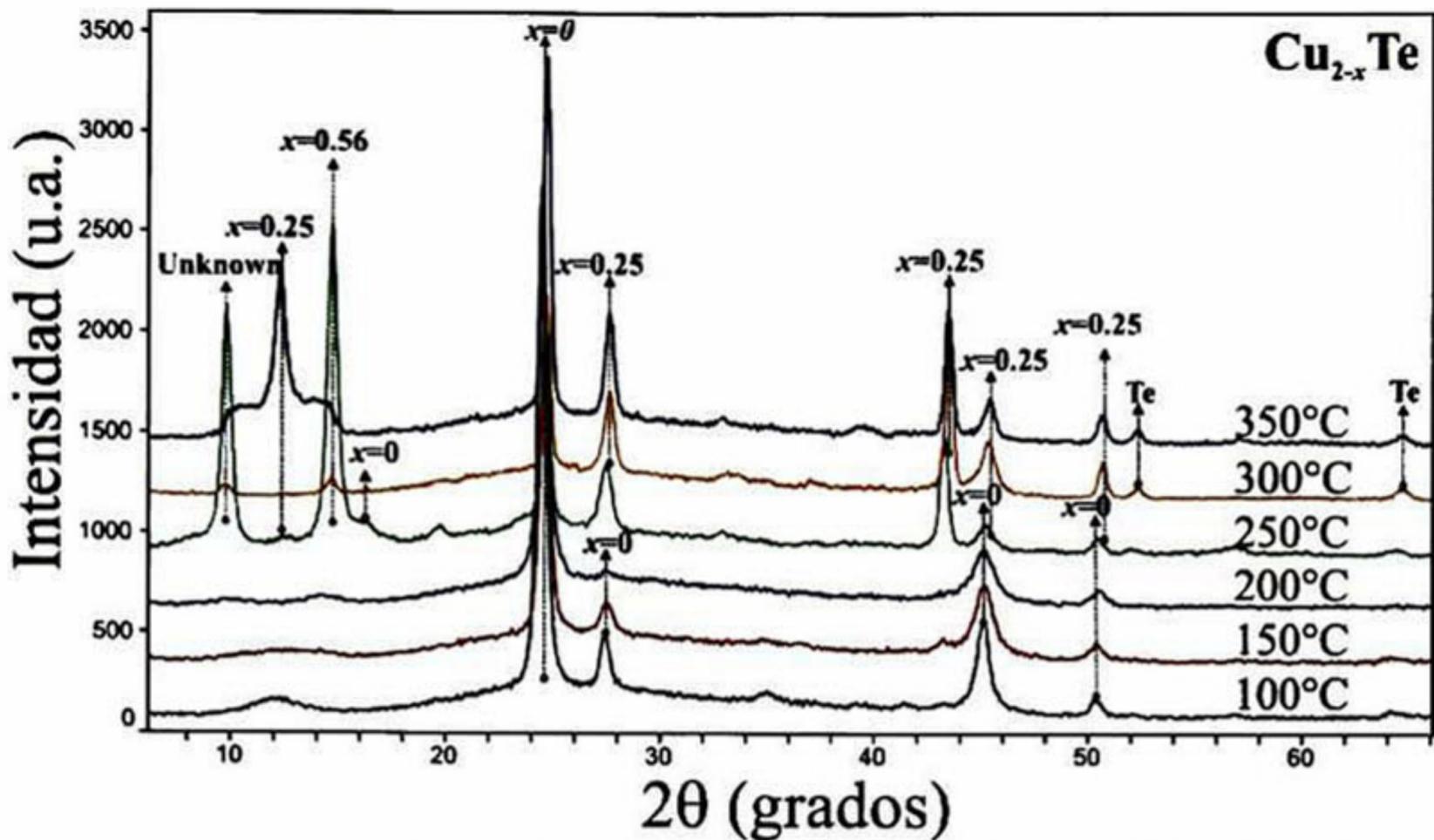


Figura 5.4: Patrones de XRD para muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  crecidas a diferentes temperaturas del sustrato.

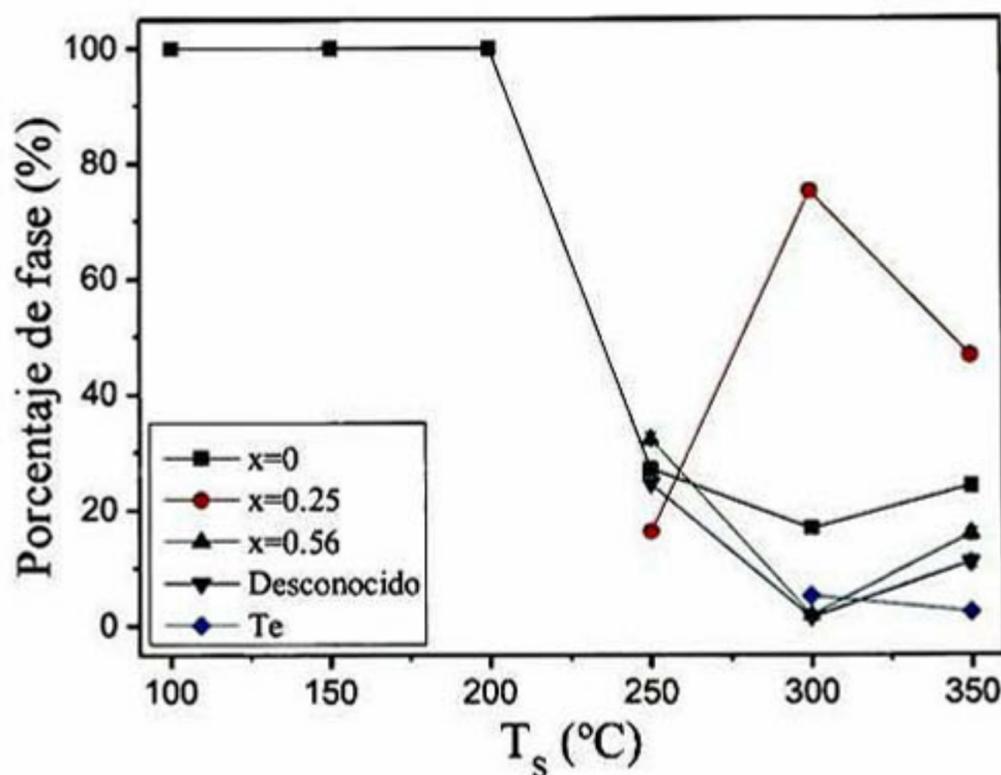
En la tabla 5.3 se resume toda la información relevante de cada uno de los picos observados en los patrones de difracción de las muestras, adicionalmente, se muestra el rango temperaturas de sustrato y de potencias del blanco de cobre, para cada pico.

Posición del pico $2\theta$ (grados)	Comp. reportada	$hkl$	PDF #	Valor $x$	Grupo Cristalino	Estructura	$P_{\text{Cu}}$ [W]	$T_{\text{S}}$ [°C]
8.272	$\text{Cu}_{0.647}\text{Te}_{0.353}$	0 0 1	37-1025	0.167	$P$	Hexagonal	10	200
9.796	Desconocido				Desconocido	Desconocido	15	$\geq 250$
12.283	$\text{Cu}_7\text{Te}_4$	0 0 1	37-1024	0.25	$P\bar{3}m1$ (164)	Hexagonal	15 10	350 250
14.461	$\text{Cu}_{1.44}\text{Te}$	0 0 2	19-0409	0.56	$P$	Ortorrómico	15	$\geq 200$
16.371	$\text{Cu}_{0.647}\text{Te}_{0.353}$	0 0 2	37-1025	0.167	$P$	Hexagonal	10	200
16.440	$\text{Cu}_2\text{Te}$	0 0 4	49-1411	0	$P3m1$ (156)	Hexagonal	15	250
24.719	$\text{Cu}_2\text{Te}$	0 0 6	49-1411	0	$P3m1$ (156)	Hexagonal	Todos	Todos
27.198	$\text{Cu}_{2.01}\text{Te}_{0.99}$	1 0 1	65-8276	-0.03	$P6/mmm$ (191)	Hexagonal	$\geq 20$	200
27.603	$\text{Cu}_7\text{Te}_4$	1 0 2	37-1024	0.25	$P\bar{3}m1$ (164)	Hexagonal	15	$\geq 250$
27.639	$\text{Cu}_2\text{Te}$	1 0 6	49-1411	0	$P3m1$ (156)	Hexagonal	15	$\leq 200$
43.297	Cu	1 1 1	04-0836	N/A	$Fm\bar{3}m$ (225)	Cubico	30	200
43.385	$\text{Cu}_7\text{Te}_4$	1 1 3	37-1024	0.25	$P\bar{3}m1$ (164)	Hexagonal	15	$\geq 250$
45.199	$\text{Cu}_2\text{Te}$	3 0 6	49-1411	0	$P3m1$ (156)	Hexagonal	$\geq 15$	200

45.306	$\text{Cu}_7\text{Te}_4$	2 0 3	37-1024	0.25	$P\bar{3}m1$ (164)	Hexagonal	15	$\geq 250$
50.433	Cu	2 0 0	04-0836	N/A	$Fm\bar{3}m$ (225)	Cubico	30	200
50.439	$\text{Cu}_2\text{Te}$	2 2 6	49-1411	0	$P3m1$ (156)	Hexagonal	15	$\leq 250$
50.554	$\text{Cu}_7\text{Te}_4$	2 1 3	37-1024	0.25	$P\bar{3}m1$ (164)	Hexagonal	15	$\geq 250$
52.551	Te	2 0 2	23-1000	2	$R\bar{3}m$ (166)	Romboedro	15	$\geq 300$
64.426	Te	1 1 6	23-1000	2	$R\bar{3}m$ (166)	Romboedro	15	$\geq 300$

**Tabla 5.3:** Información relevante acerca de los picos encontrados en los patrones de XRD para muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ .

Como se observa en la tabla 5.3 y en la figura 5.4, existe una gran mezcla de fases cuya concentración varía dependiendo de la temperatura del sustrato. La concentración relativa de las fases en cada una de las películas puede ser determinada a partir del área bajo los picos del patrón de difracción, asociados a dicha fase. La figura 5.5 muestra la concentración relativa en función de la temperatura del sustrato.



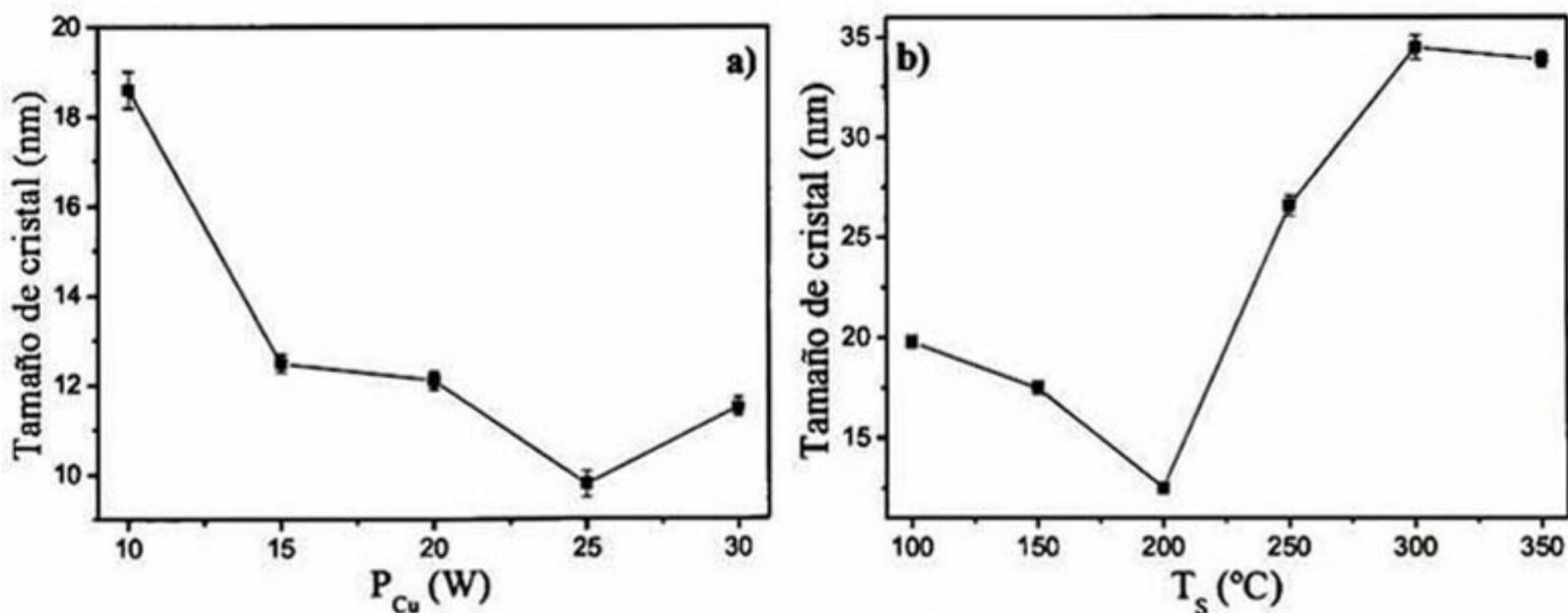
**Figura 5.5:** Porcentaje de cada fase en las películas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , en función de la temperatura del sustrato.

En general, cuando una mezcla de compuestos está presente en una muestra, la concentración parcial de cada componente no puede ser determinada simplemente considerando el área bajo el pico de difracción, tal como se hizo en la figura 5.5, a menos que se hagan las correcciones necesarias para incluir los diferentes factores de forma atómicos de cada especie involucrada. En la práctica esto se puede resolver tomando el patrón de referencia o calibración de cada compuesto, pero en nuestro caso, los compuestos

en la película tienen los mismos elementos, Cu y Te, organizados en diferentes estructuras cristalinas. Por lo tanto el área bajo los picos de difracción puede dar una estimación razonable de la concentración relativa de cada fase.

De la figura 5.5 se puede establecer que las bajas temperaturas del sustrato favorecen la formación del compuesto  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , mientras que altas temperaturas, mayores a  $300^\circ\text{C}$ , dan las condiciones adecuadas para la nucleación y crecimiento de la fase de  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ . La temperatura de transición entre estos dos regímenes fue de  $T_S=250^\circ\text{C}$ , para la cual no domina ninguna de las dos fases. Es importante notar que a este valor de temperatura, un pico intenso en  $14.4^\circ$  revela la existencia de una fase de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , con  $x=0.56$  con una simetría ortorrómbica la cual es diferente a la fase usual hexagonal, además, se presenta también un pico alrededor de  $9^\circ$  relacionado a una fase no identificada hasta el momento.

Dado que el tamaño de los cristales también depende de los parámetros de crecimiento, es conveniente estudiar su comportamiento. De las medidas de rayos-X y usando la relación de Scherrer para el pico principal de  $\text{Cu}_2\text{Te}$  ( $2\theta = 24.719^\circ$ ) se obtuvo el tamaño de cristal el cual se presenta en la figura 5.6.



**Figura 5.6:** Tamaño de cristal de muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  calculado a partir de las mediciones XRD en función de la potencia del blanco de Cu (a) y de la temperatura del sustrato (b).

De la figura 5.6a se observa que el tamaño de cristal del  $\text{Cu}_2\text{Te}$  decrece con la potencia del blanco de Cu, excepto para la muestra crecida a  $P_{\text{Cu}}=30$  W, en la cual el tamaño del cristal

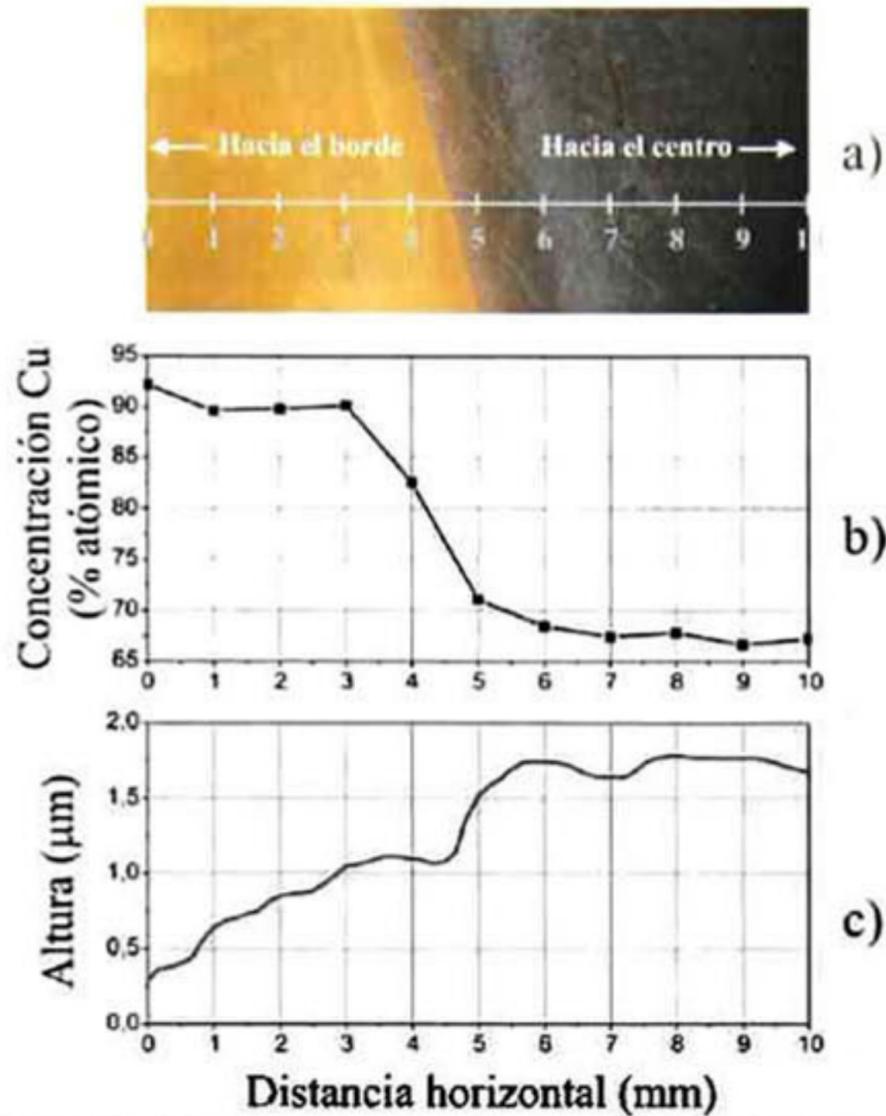
nuevamente incrementa. Este resultado para la potencia más alta puede estar relacionado con la formación de cúmulos de Cu que se observa mediante rayos-X.

La figura 5.6b presenta el tamaño de cristal de  $\text{Cu}_2\text{Te}$  en función de la temperatura del sustrato. Se observa un cambio abrupto alrededor de  $T_S=200\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura a partir de la cual el tamaño del cristal crece rápidamente. Según la figura 5.5, para altas temperaturas existe una mezcla de fases de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  donde predomina la fase con  $x = 0.25$ . Podemos concluir entonces que la formación de la fase de  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  influye en el tamaño de los cristales de  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , siendo estos más grandes a mayor porcentaje de  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  Presente en la muestra.

#### **5.4.2. Estudio de las Segregaciones de Cu y Te en el $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$**

En la sección anterior se mencionó que las muestras crecidas a las más altas temperaturas presentan una deficiencia en Cu y un borde brillante. Suponemos que ambas características están asociadas, pues este borde brillante puede corresponder a una gran segregación de cobre. Para confirmar esta aseveración se realizó un estudio en la región cerca al borde de la muestra crecida con  $T_S = 350\text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados se presentan en la figura 5.7.

La figura 5.7a presenta una imagen de la región de un centímetro de largo, cerca al borde de la muestra crecida a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta imagen fue tomada con un microscopio óptico. La figura 5.7b muestra la composición medida por EDS en los puntos indicados en la figura 5.7a. Finalmente, la figura 5.7c presenta una imagen del perfil de alturas de la muestra tomada a lo largo de la línea indicada en la figura 5.7a.



**Figura 5.7:** (a) Fotografía del borde de la muestra crecida a  $T_s = 350^\circ\text{C}$ . (b) Concentración de cobre medida por EDS en función de la posición a lo largo de la línea mostrada en la fotografía. (c) Perfil de altura correspondiente a la misma línea en la fotografía.

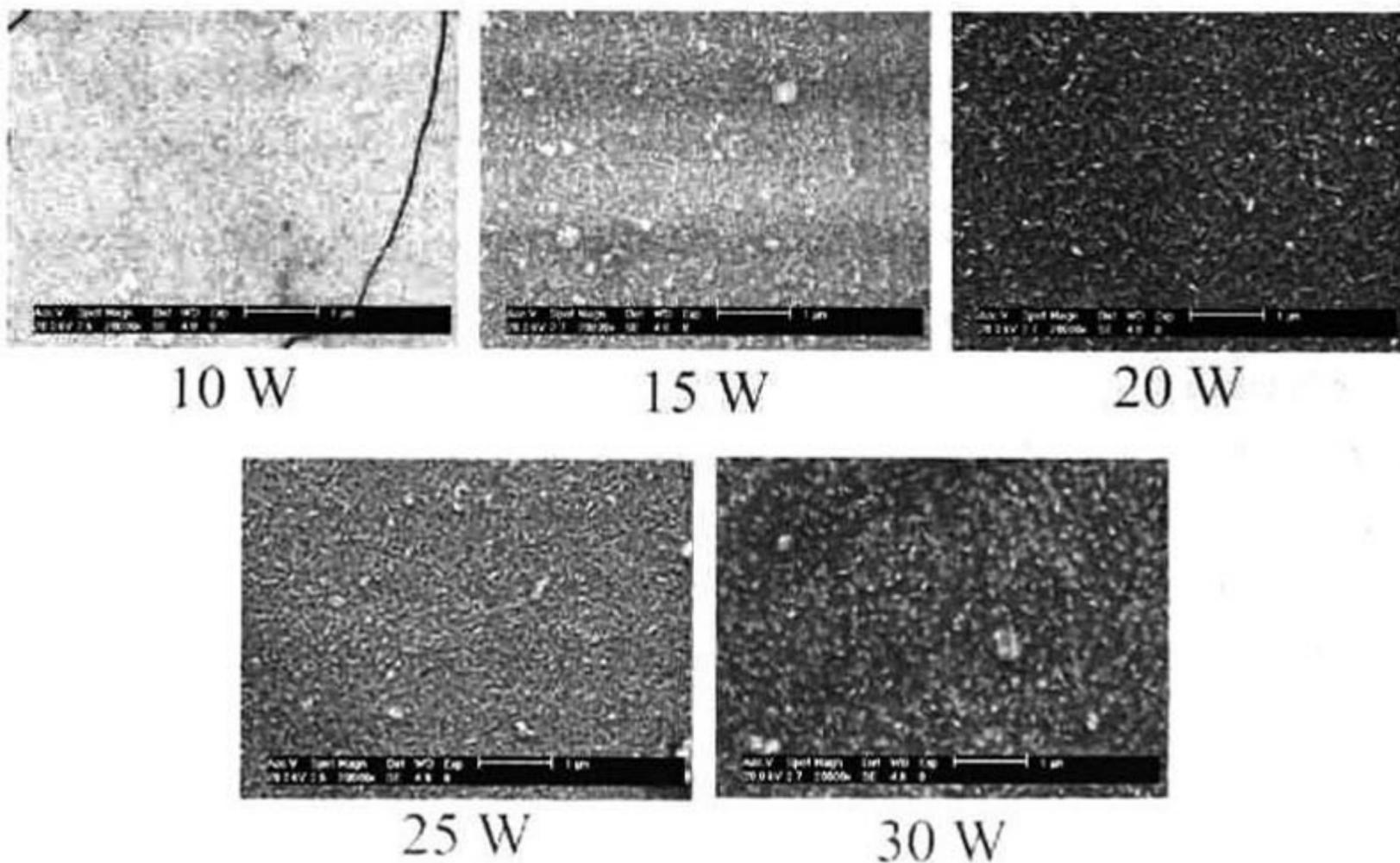
Con la información dada en la figura 5.7 es posible establecer que la zona brillante consiste básicamente de una delgada capa de Cu. A medida que nos movemos del borde hacia el centro de la película la composición cambia hasta llegar a un valor cercano al 66% de Cu, que corresponde al  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Adicionalmente, las medidas de perfilometría muestran que esta capa de Cu es más delgada que la de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , esto muestra que para altas temperaturas del sustrato, se producen un segregación de Cu en los bordes de la muestra, dejando una zona pobre en Cu (o rica en Te) en el centro de la muestra, lo que explica las segregaciones de Te observadas en los patrones de difracción para estas altas temperaturas del sustrato. Teniendo en cuenta este análisis, en la figura 5.8 representa la estructura de las películas propuesta para temperaturas del sustrato mayores iguales a  $300^\circ\text{C}$ .



*Figura 5.8: Perfil propuesto para muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  crecidas a altas temperaturas del sustrato.*

### 5.4.3. Estudio Mediante SEM

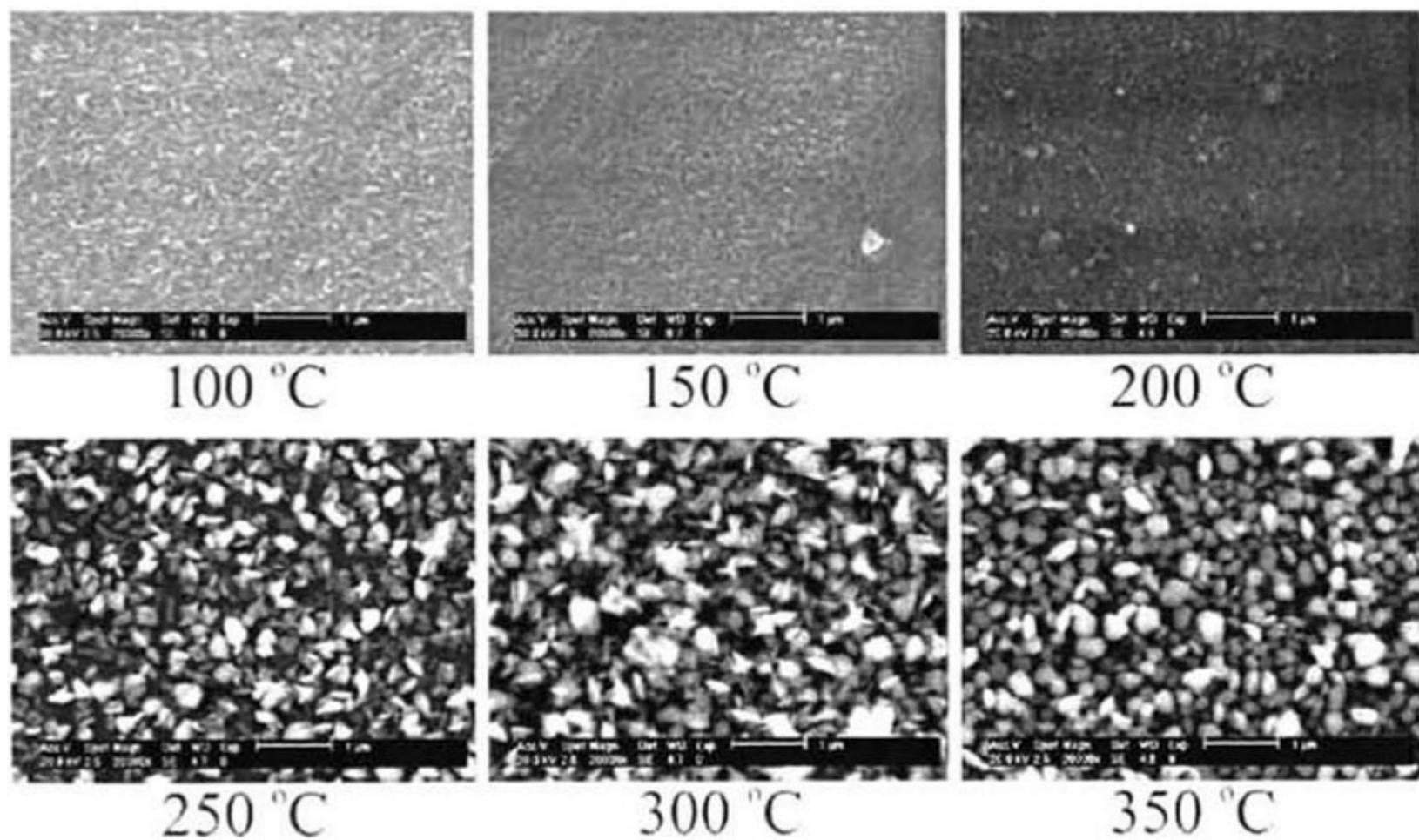
Del estudio anterior es de esperar que las variaciones en la potencia del blanco de Cu y en la temperatura del sustrato puedan afectar la morfología de la superficie del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , pues diferentes estructuras cristalinas tienen diferentes hábitos de formación de granos, los cuales se observan en la superficie. En la figura 5.9 se presentan las imágenes de SEM tomadas con una amplificación de 20000X, para el conjunto de muestras crecidas a diferentes potencias del blanco de Cu.



*Figura 5.9: Imágenes de SEM, con una amplificación de 20000X, tomadas en muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  crecidas a diferentes potencias del blanco de Cu.*

En la figura 5.9 se puede observar que la potencia del blanco de Cu influye levemente en la rugosidad de la superficie, siendo más rugosa a mayor potencia. Un valor numérico de estos cambios se obtendrá mas adelante con mediciones de AFM. El tamaño de los granos oscila entre 30 nm y 100 nm, lo cual podría causar efectos de confinamiento cuántico de portadores.

En cuanto al cambio de la morfología de la superficie con la temperatura del sustrato, los resultados se presentan en la figura 5.10. Las imágenes revelan que existen dos regímenes en cuanto al tamaño y la forma de los granos, uno a  $T_S < 250\text{ }^\circ\text{C}$  y otro a  $T_S \geq 250\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.10:** Imágenes de SEM, con una amplificación de 20000X, tomadas en muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  crecidas a diferentes temperaturas del sustrato.

Para bajas temperaturas los granos son alargados y pequeños, de menos de 100 nm, dando como resultado una película más densa. Por otra parte, a altas temperaturas, los granos son más esféricos y de mayor tamaño, llegando hasta los 500 nm.

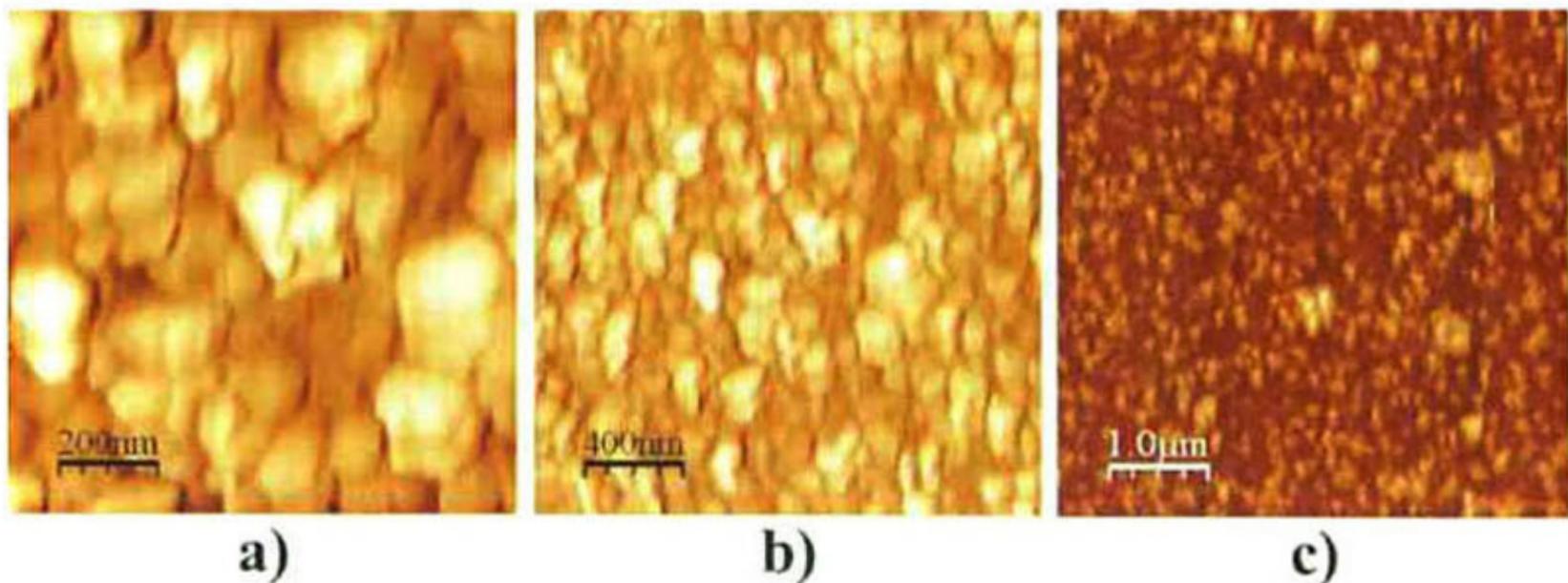
De las imágenes 5.9 y 5.10 podemos concluir que la temperatura del sustrato tiene muchas más influencia que la potencia del blanco de Cu, en la morfología de la película fabricada.

Nuevamente se observa que  $250\text{ }^\circ\text{C}$  es una temperatura crítica a la cual se da un cambio considerable en las propiedades estructurales del material.

#### 5.4.4. Estudio Mediante AFM

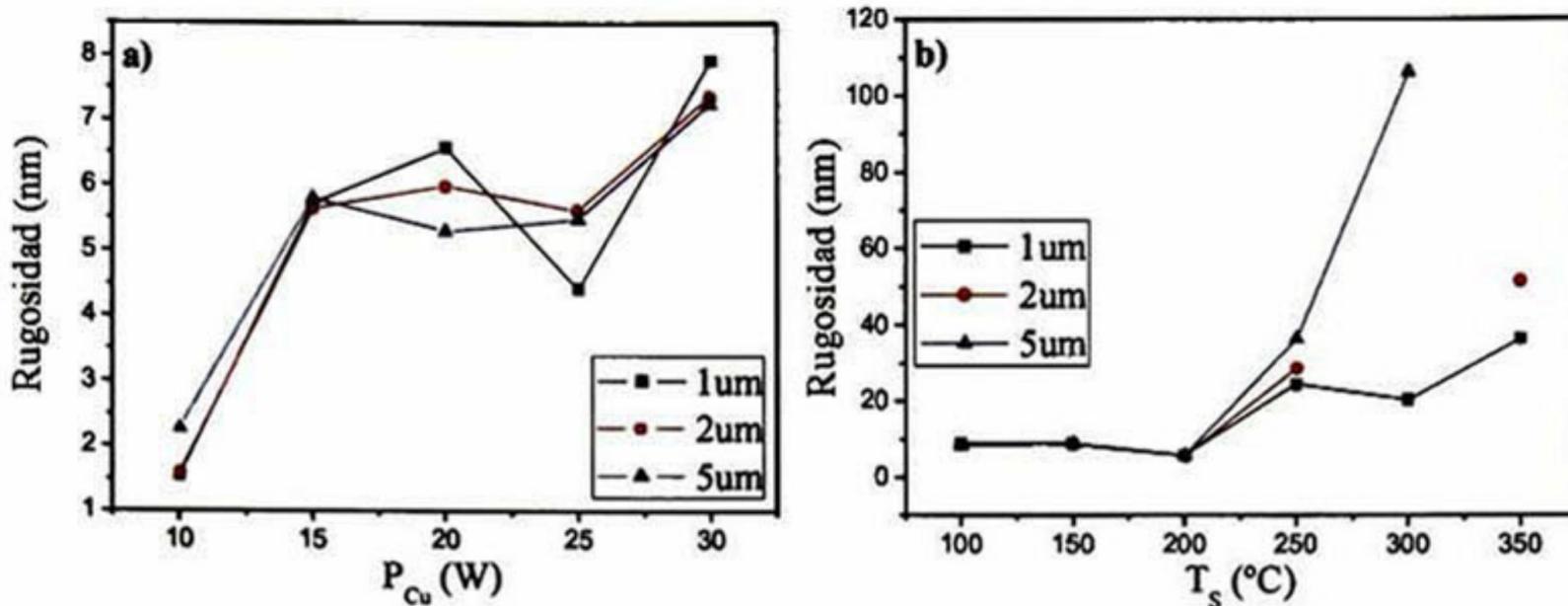
A pesar de que la técnica de SEM nos da imágenes con buena resolución, es difícil hacer cálculos para tener valores numéricos de rugosidad o tamaño de grano. La técnica de AFM, además de brindarnos una imagen de la superficie, arroja también los datos de la altura en cada punto y, con la ayuda de un software, se puede calcular la rugosidad.

Para cada una de las muestras se tomaron tres imágenes en regiones cuadradas de diferentes tamaños, la primera con lados de  $1\ \mu\text{m}$ , la segunda con lados de  $2\ \mu\text{m}$  y la última con lados de  $5\ \mu\text{m}$ . La figura 5.11 presenta las tres imágenes correspondientes a la muestra crecida con  $P_{\text{Cu}} = 10\ \text{W}$  y  $T_{\text{S}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$ .



*Figura 5.11: Imágenes de AFM para muestra de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  crecida con  $P_{\text{Cu}} = 10\ \text{W}$  y  $T_{\text{S}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$ . (a)  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ , (b)  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ , (c)  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .*

Imágenes similares fueron tomadas para todas las muestras de donde se obtuvo la rugosidad para cada una de ellas. Para algunas de las muestras crecidas a altas temperaturas de sustrato, la rugosidad fue tan grande que no se pudo calcular a partir de este tipo de imágenes. La figura 5.12 muestra la rugosidad calculada a partir de imágenes de AFM.



**Figura 5.12:** Rugosidad calculada a partir de imágenes de AFM para muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  en función de la potencia del blanco de Cu (a) y de la temperatura del sustrato (b).

La figura 5.12a muestra la rugosidad en función de la potencia del blanco de Cu, de donde se puede concluir que a mayor  $P_{\text{Cu}}$ , mayor rugosidad. Los cambios van desde 2 nm para la potencia más bajas hasta los 8 nm para la potencia más alta.

La dependencia de la rugosidad con la temperatura del sustrato se observa en la figura 5.12b. Para  $T_s \leq 200$  °C la rugosidad conserva valores menores a los 10 nm, pero para temperaturas mayores, la rugosidad incrementa rápidamente, superando los 100 nm. De este comportamiento se puede concluir que alrededor de 200 °C, la energía térmica es suficiente para que se active un proceso diferente de nucleación, que lleva a la formación de fases diferentes y granos más grandes.

#### 5.4.5. Cálculos Teóricos Estructurales con DFT

Se han desarrollado cálculos ab-initio de la energía total bajo el marco de la DFT. Los cálculos fueron implementados en dos diferentes códigos, el "ABINIT GNU" [13, 14] y el "VASP" (Vienna ab-initio simulation package) [15, 16]. En el caso de la implementación con ABINIT, se usó la aproximación LDA con electrones de valencia dentro de la aproximación del pseudo-potencial y solamente para el caso de la composición con  $x=0$  ( $\text{Cu}_2\text{Te}$ ). Después de varias pruebas con altos valores de energía de corte, buscando resultados con significado físico, se encontró que una energía de corte de 50 Ha es suficiente para obtener convergencia en los resultados. Una cuadrícula de puntos  $K$ , tipo

Monkhorst-Pack, se usó para expresar todas las cantidades en el espacio recíproco. Esta cuadrícula fue de  $8 \times 8 \times 4$  puntos para las redes hexagonales y de  $8 \times 8 \times 8$  para las estructuras cúbicas.

Por otra parte, en el caso de la implementación en el VASP, se usó una energía de intercambio-correlación basada en la teoría PBEsol, propuesta recientemente [17], aunque también se usó la aproximación LDA para hacer comparaciones de los resultados. La aproximación PBEsol se usó solamente para el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ , el cual tiene una celda unitaria de 22 átomos. En el VASP se usó también un pseudo potencial adoptando el esquema PAW (proyector-augmented wave) [18, 19].

El conjunto de ondas planas se extendió hasta alcanzar una energía cinética de 360 eV y se usó una cuadrícula densa tipo Monkhorst-Pack para desarrollar integraciones en el espacio recíproco.

Con estos parámetros se obtuvo una energía total altamente convergente (aproximadamente 1 meV) para cada una de las estructuras estudiadas. En cada volumen seleccionado la estructura fue completamente relajada a su configuración de equilibrio a través del cálculo de las fuerzas sobre los átomos y el tensor de estrés [20]. En la configuración de equilibrio relajada, las fuerzas fueron menores a 0.02 eV/nm y la desviación del tensor de estrés, desde una forma diagonal hidrostática, fue menor a 1 kbar (0.1 GPa). Este alto nivel de precisión fue necesario para desarrollar cálculos fonónicos usando el método de la supercelda.

Para los primeros cálculos se consideró un cristal con la simetría del grupo cristalino 156 ( $P3m1$ ), dado que este es el grupo espacial más comúnmente asignado al  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  en la literatura, pero se encontró que este cristal es estructural y vibracionalmente inestable. Esto nos permitió reproducir los cálculos ya reportados para un grupo espacial muy cercano, el 164 ( $P\bar{3}m1$ ) [21], encontrando que para este grupo sí se alcanzan ambos tipos de estabilidad. La diferencia entre estas dos estructuras es muy poca y consiste simplemente en un eje de rotación.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Grupo espacial	164 ( $P\bar{3}m1$ )
Parámetro de celda [Å]	$a=b=8.1608$ $c=7.1519$
Posiciones Wickoff	<b>Cu</b> : $2d(1/3,2/3,0.13102)$ $6i(0.03419, 0.51710, 0.33032)$ $6i(0.65462, 0.82731, 0.57064)$ <b>Te</b> : $2d(1/3,2/3, 0.76208)$ $6i(0.70162, 0.85081, 0.20781)$
Volumen de celda [Å <sup>3</sup> ]	400.457 (LDA ) 414.508 (GGA)
Módulo volumétrico [GPa]	64.37 ; $B_0' = 7.31$ (LDA) 58.45 ; $B_0' = 6.36$ (GGA)
Constantes elásticas de rigidez [GPa]	$C_{11} = 105.24$ $C_{12} = 29.05$ $C_{13} = 9.92$ $C_{33} = 61.37$ $C_{41} = -3.64$ $C_{44} = -11.28$

**Tabla 5.4:** Parámetros estructurales y elásticos calculados para el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ .

Los parámetros con los que se consiguió el equilibrio estructural y el módulo volumétrico se muestran en la tabla 5.4. Las constantes elásticas fueron calculadas con la aproximación GGA-PBEsol, usando una cuadrícula de puntos  $K$  de 146 puntos para asegurar la convergencia. Es necesario aclarar que los valores teóricos de las constantes calculadas, usualmente se encuentran con un 10% de error con respecto a los datos experimentales, los cuales, desafortunadamente no existen para este material.

Basados en las constantes elásticas es posible establecer las siguientes restricciones para una celda trigonal, las cuales se basan en la estabilidad elástica [22].

- 1)  $C_{11} > 0$
- 2)  $C_{44} > 0$
- 3)  $C_{11} - C_{12} > 0$
- 4)  $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$

De los valores reportados en la tabla 5.4 podemos concluir que se cumplen las condiciones 1,3 y 4, mientras que la condición 2 no es satisfecha. Esto nos indica que el sistema debe ser levemente elásticamente inestable, bajo deformación de cizallamiento, esto es, cualquier clase de esfuerzo mecánico de cizallamiento puede inducir una transformación estructural.

#### 5.4.6. Conclusiones del Estudio de las Propiedades Estructurales del $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$

Se encontró que la temperatura del sustrato tiene una gran influencia en la estructura cristalina adoptada por el material. A bajas temperaturas ( $T_S \leq 200^\circ\text{C}$ ) predomina la fase con  $x=0$ , mientras que a altas temperaturas, predomina la fase con  $x = 0.25$ . El tamaño de cristal también depende de la temperatura del sustrato, siendo mayor a altas temperaturas. Este tamaño de grano puede afectar la rugosidad, pues se detectó que las muestras son más rugosas a altas temperaturas. Adicionalmente, a altas temperaturas se producen segregados de Cu que se forman en el borde de la película.

Por otra parte, la potencia del blanco de Cu produce leves variaciones en el tamaño de cristal y en la rugosidad. En el primer caso se detectó que el tamaño del cristal es inversamente proporcional a la potencia del blanco de Cu. Mientras que la rugosidad es directamente proporcional. También se detectaron segregados de Cu a altas potencias en el blanco, pero, a diferencia de los segregados producidos a altas temperaturas, éstos se encuentran distribuidos por toda la película y no solamente en los bordes.

Se ha presentado un estudio de primeros principios usando DFT para la fase estable del  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ . Se determinó el módulo volumétrico y las constantes elásticas. Los cálculos fueron desarrollados usando el grupo espacial 164 ( $P\bar{3}m1$ ), para el cual el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  resultó

estructural y vibracionalmente estable, a diferencia del grupo 156 (*P3m1*) usualmente propuesto para este material. Análogamente, el Cu<sub>2</sub>Te con grupo cristalino 191 (*P6/mmm*) resultó ser una fase inestable del telururo de cobre.

## 5.5 PROPIEDADES ÓPTICAS DEL Cu<sub>2-x</sub>Te.

Dado que el Cu<sub>2-x</sub>Te es un material con aplicaciones en dispositivos ópticos y fotovoltaicos como las celdas solares, es conveniente conocer sus propiedades ópticas tales como rangos de absorción y diagrama de dispersión fonónico. Estas propiedades se pueden calcular de manera teórica usando DFT y de manera experimental a través de técnicas espectroscópicas como IR, UV-Vis, Elipsometría y Raman. A continuación se presenta el estudio de las propiedades ópticas comenzando por los cálculos teóricos.

### 5.5.1. Cálculos Teóricos Ópticos con DFT

Usando las mismas condiciones descritas en la sección anterior, se realizaron cálculos teóricos de los parámetros vibracionales del Cu<sub>7</sub>Te<sub>4</sub>. Como se mencionó anteriormente, el grupo espacial correcto para el Cu<sub>7</sub>Te<sub>4</sub> es el número 164 con dos fórmulas por celda unitaria. La descomposición en representaciones irreducibles de los fonones en la zona central está dada por:

$$\Gamma = 11E_u + 8A_{2u} + 11E_g + 3A_{2g} + 3A_{1u} + 8A_{1g}$$

La tabla 5.5 presenta una lista de las frecuencias de los modos activos IR (I) y Raman (R) de larga longitud de onda con sus correspondientes simetrías. Hay 19 modos activos Raman calculados, de los cuales el de mayor frecuencia es de 233 cm<sup>-1</sup>. Este gran número de modos en un rango tan pequeño de frecuencias, hace infructuoso cualquier intento para resolver el espectro Raman experimental, tal como se verá más adelante.

Modo (actividad)	Frecuencia [cm <sup>-1</sup> ]	Modo (actividad)	Frecuencia [cm <sup>-1</sup> ]
<i>E<sub>u</sub></i> (I)	0	<i>A<sub>2u</sub></i> (I)	129.4

$A_{2u}(I)$	0	$E_g(R)$	133.3
$E_g(R)$	45.1	$A_{1g}(R)$	135.4
$E_u(I)$	47.8	$E_u(I)$	137.3
$E_g(R)$	59.4	$A_{1u}$	139.5
$A_{2g}$	60.5	$A_{2u}(I)$	141.9
$A_{2u}(I)$	63.3	$E_u(I)$	143.7
$A_{1u}$	66.5	$E_g(R)$	148.6
$A_{1g}(R)$	70.7	$A_{1g}(R)$	152.6
$E_g(R)$	75.8	$E_g(R)$	163.6
$E_u(I)$	80.8	$E_g(R)$	169.9
$A_{2u}(I)$	81.5	$A_{1g}(R)$	179.5
$A_{1g}(R)$	90.6	$E_u(I)$	181.0
$E_u(I)$	91.2	$A_{2u}(I)$	182.8
$E_g(R)$	94.1	$A_{2u}(I)$	195.4
$A_{1g}(R)$	100.4	$E_u(I)$	196.0
$E_u(I)$	101.5	$A_{2g}$	212.1
$A_{2g}$	110.0	$E_g(R)$	215.9
$A_{2u}(I)$	111.9	$A_{1g}(R)$	216.8
$E_g(R)$	125.3	$E_u(I)$	221.9
$E_u(I)$	126.8	$E_g(R)$	225.4
$A_{1g}(R)$	129.3	$A_{1u}$	233.1

*Tabla 5.5: Modos normales de vibración calculados para el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ . La actividad óptica está indicada en paréntesis: IR (I) y Raman (R).*

De los cálculos teóricos se determinó también el diagrama de dispersión fonónica completo, el cual se presentan en la figura 5.13. Se puede observar que todas las frecuencias de vibración son positivas lo cual indica la estabilidad vibracional del sistema. Las frecuencias a lo largo de las dirección es K-H y L-M no tienen casi dispersión, mientras que las frecuencias a lo largo de las direcciones  $\Gamma$ -K y  $\Gamma$ -M presentan alguna dispersión en función del vector de onda.

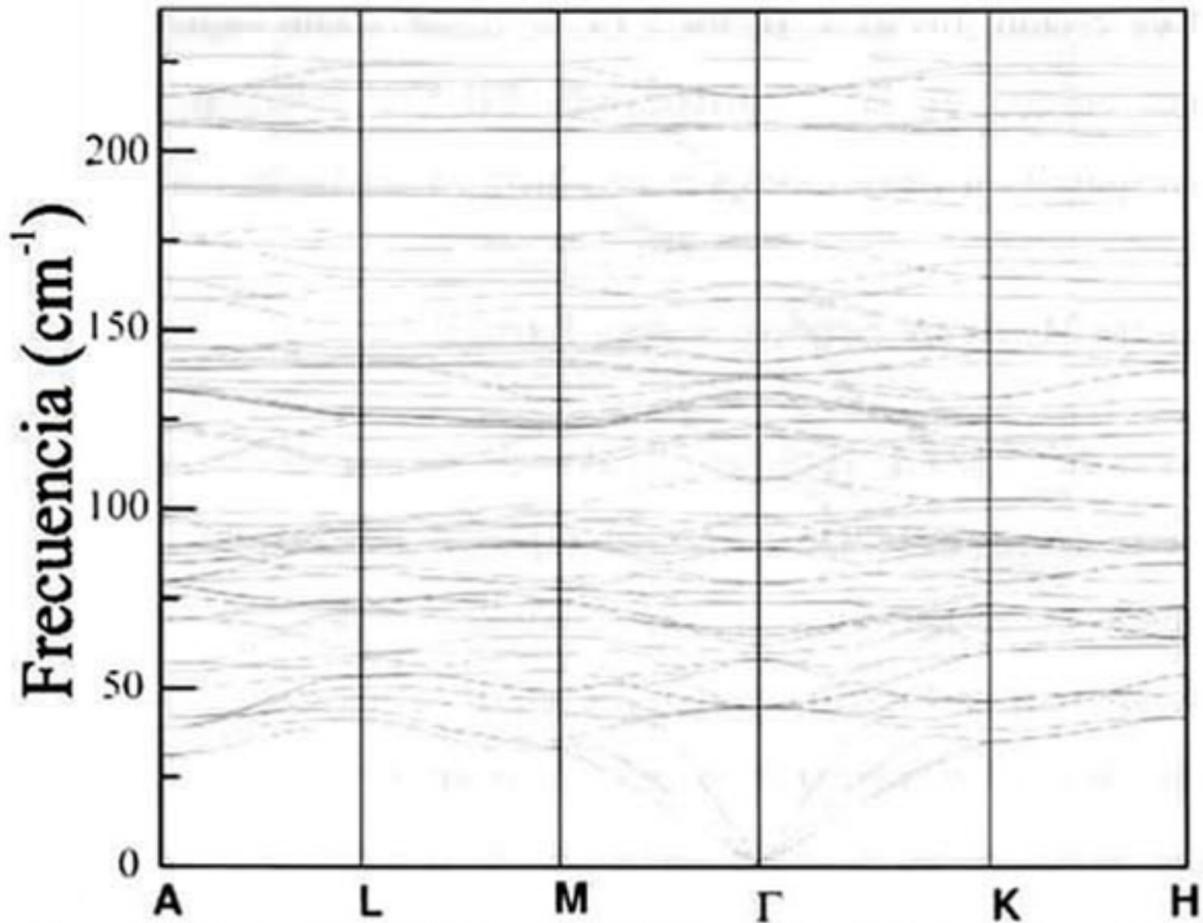


Figura 5.13: Diagrama de dispersión fonónica calculada para el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ .

Debido a la poca dispersión, característica de casi todas las bandas de la figura 5.13, la curva de densidad de estados presenta picos agudos. En la figura 5.14 se presenta la densidad de estados (DOS) para el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ .

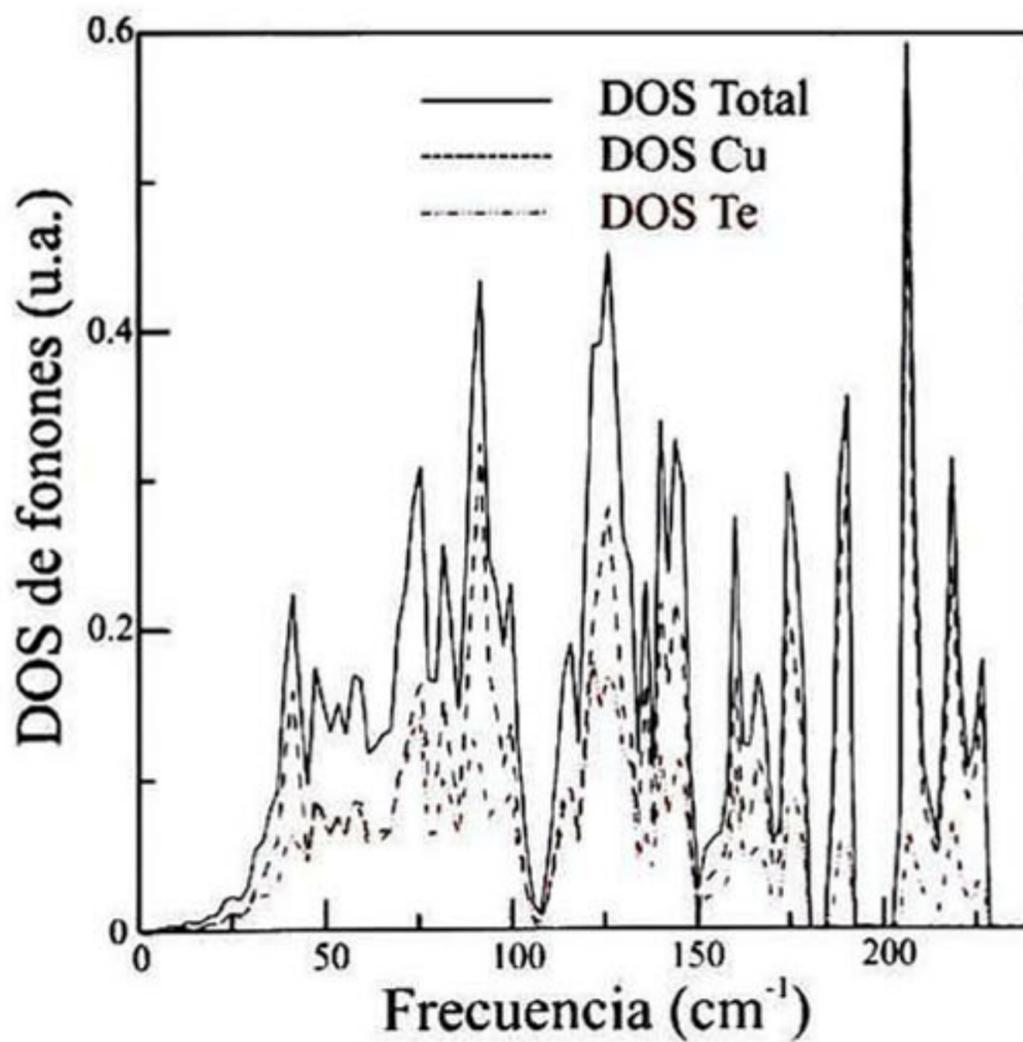


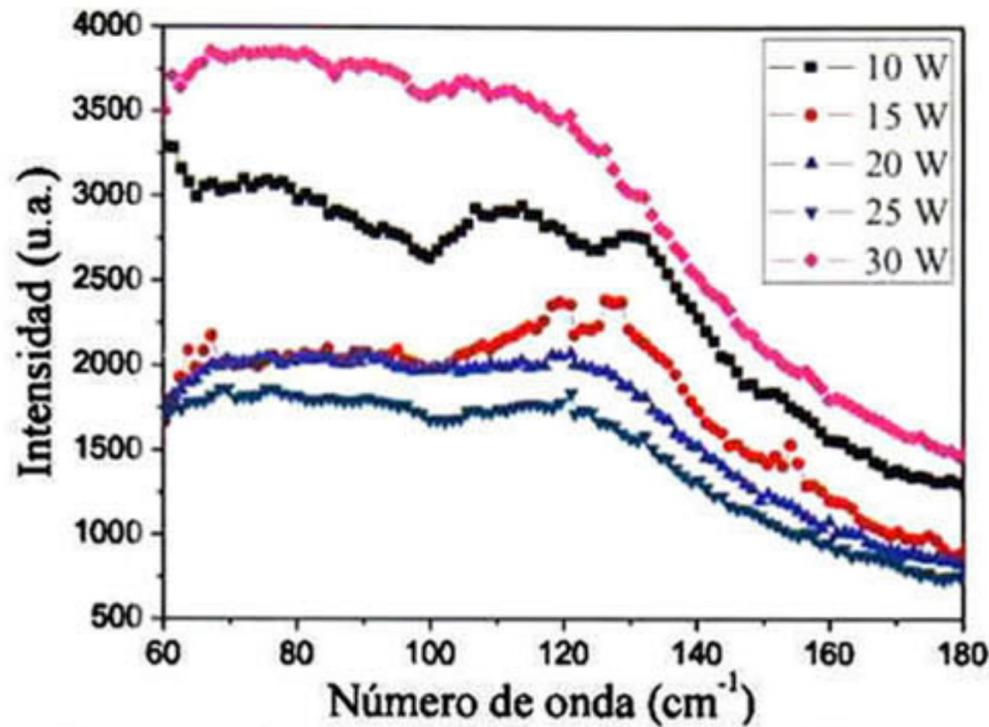
Figura 5.14: Densidad de estados (DOS) del  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ .

De la densidad de estado fonónica, figura 5.14, se observa que tanto las frecuencias altas como las bajas surgen de las contribuciones del Cu, mientras que las frecuencias intermedias corresponden a vibraciones que involucran a los átomos de Cu y Te.

### 5.5.2. Estudio Mediante Espectroscopía Raman

La dinámica de red del telururo de cobre es actualmente uno de las propiedades físicas menos exploradas de este compuesto. De hecho, el espectro Raman del telururo de cobre es desconocido hasta la fecha. Uno de los mayores problemas en la determinación experimental de las bandas Raman del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  es su relativamente alta concentración de portadores libres, la cual típicamente es del orden de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Esta alta densidad de portadores limita severamente la profundidad de penetración del laser, produciendo una señal muy débil con bandas Raman indefinidas.

En nuestro intento por medir el espectro Raman del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  se usaron diferentes líneas de excitación, con longitudes de onda de 632.8, 514.5 y 488 nm, sin embargo, los resultados no fueron del todo exitosos pues la señal Raman obtenida consistió de bandas anchas y de poca intensidad ubicadas a bajas frecuencias. La figura 5.15 muestra el espectro Raman para las muestras crecidas a diferentes potencias del blanco de Cu. En la figura se observa una señal Raman ancha que va desde los 60 hasta los  $180 \text{ cm}^{-1}$ . Según los cálculos teóricos de la sección anterior presentados en la tabla 5.5, en este rango se encuentran 19 modos de vibración Raman, razón por la cual es difícil resolver la señal de cada una de ellas.



**Figura 5.15:** Espectros Raman para las muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  crecidas a diferentes potencias del blanco de Cu.

Para el caso de las muestras crecidas con diferentes temperaturas del sustrato, los resultados fueron un poco diferentes. Los espectros de las películas crecidas a 300 y 350 °C presentan unos picos Raman muy intensos en 91, 120 y 139  $\text{cm}^{-1}$ . La figura 5.16 presenta los espectros Raman para estas muestras. Se observa que los picos mencionados coinciden con los picos de  $E_{TO}^{Low}$ ,  $A_1$  y  $(E_{TO}+E_{LO})^{High}$  del Te [23, 24], lo que significa que los picos encontrados en las muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  corresponden a segregaciones de Te. Estos resultados son congruentes con los observados con mediante XRD. En la figura 5.16 se ha incluido también el espectro Raman del Te, tomado en una muestra con una pureza de 5-N. Se observa que estos picos coinciden muy bien con los encontrados en las muestras crecidas con  $T_s = 300$  y 350 °C.

Podemos concluir entonces que las altas temperaturas del sustrato favorecen la formación de segregados de Te, con el efecto asociado de la difusión de Cu hacia los bordes de la muestra y hacia la interface entre la muestra y el sustrato.

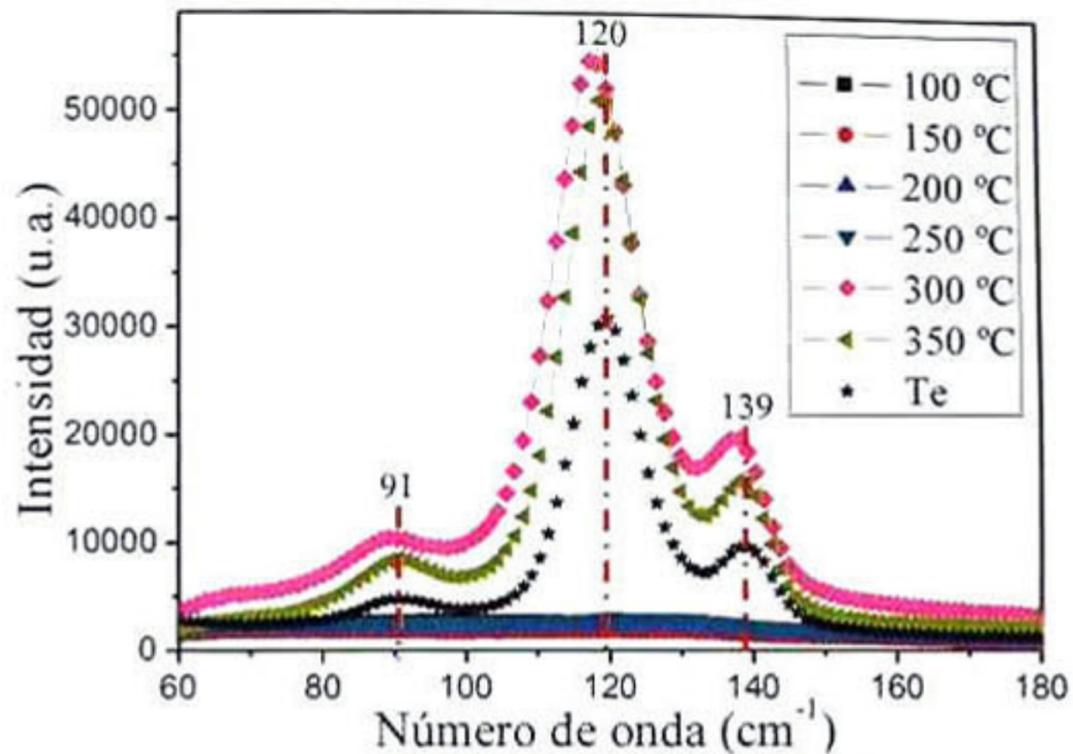


Figura 5.16: Espectros Raman para las muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  crecidas a diferentes temperaturas del sustrato.

Como se mencionó al inicio de esta sección, el problema para obtener la señal Raman de este material radica en su alta concentración de portadores. Este problema podría ser resuelto si se crea en el material una región con menor densidad de portadores haciendo que estos se muevan con la ayuda de un campo eléctrico. Esto es precisamente el principio de funcionamiento de un capacitor. De tal manera que una propuesta para obtener la señal Raman es formar una estructura tipo emparedado de la forma  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Te}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ , tal como se muestra en la figura 5.17.

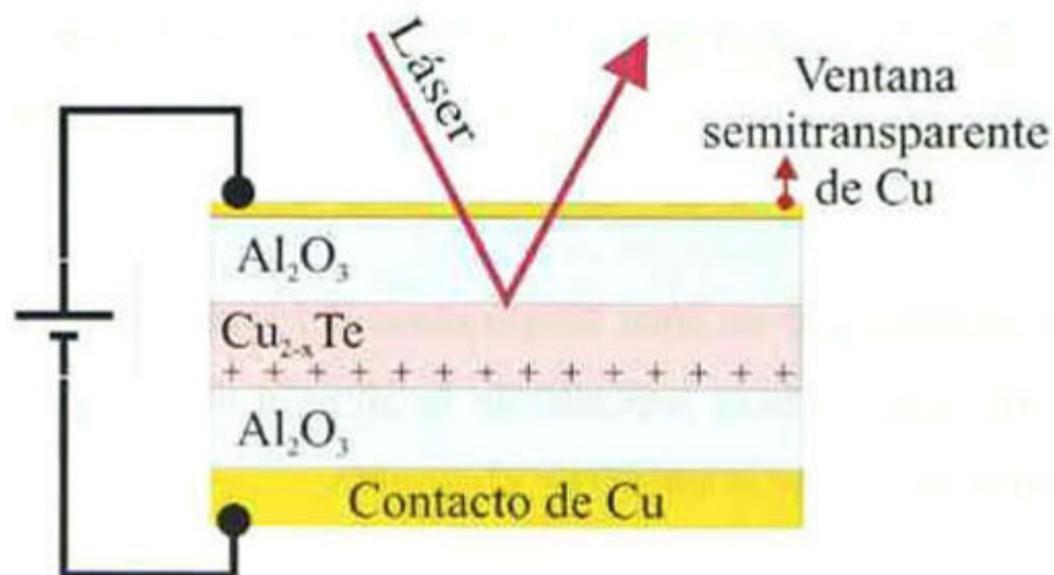


Figura 5.17: Capacitor de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Te}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ , propuesto para tomar la señal Raman en muestras con alta densidad de portadores.

Esta estructura funcionará como capacitor. La alúmina actuará como dieléctrico transparente que permite el paso del laser para que penetre hasta el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  que se

encuentra en la mitad. Al aplicar el voltaje adecuado en los extremos, el campo eléctrico moverá a los portadores dejando una región con menor densidad de portadores, en la cual es posible tomar la señal Raman.

Todas las capas de esta estructura se fabricaron mediante la técnica de erosión catódica sobre un sustrato de vidrio. Al momento de realizar las mediciones Raman se usaron diferentes voltajes de polarización desde 1.5 V hasta 9 V. Desafortunadamente las pruebas no arrojaron los resultados esperados. Una de las razones es que la primera capa de Cu no tuvo buena adherencia sobre el vidrio y se desprendió en algunas secciones. Este trabajo quedará como perspectivas para un trabajo futuro.

### 5.5.3. Estudio mediante IR, UV-Vis y Elipsometría

En cuanto a las medidas de absorción óptica, se tomaron mediciones con varias técnicas con el fin de abarcar un mayor rango de frecuencias: IR, UV-Vis y elipsometría. Para las mediciones de IR cercano (Near IR), se usó un ángulo de incidencia de  $30^\circ$  en el rango de 1000 a 3300 nm. Estas mediciones fueron hechas con un espectrómetro FTIR GX (Perkin Elmer), con luz polarizada perpendicularmente al plano de incidencia, usando un polarizador KRS5. Con la técnica de UV-VIS se realizaron mediciones de transmitancia con incidencia normal, en el rango espectral de 300 a 1100 nm usando un espectrofotómetro marca Perkin Elmer. Las mediciones de elipsometría se realizaron en el rango espectral de 230 a 810 nm (1.5 a 5 eV), utilizando un equipo Uvisel (Horiba-Jobin Yvon inc.) con un ángulo de incidencia de  $70^\circ$ .

En las mediciones de elipsometría, se midió el cambio en el estado de polarización que experimenta un haz con incidencia oblicua al interactuar con la muestra. Para materiales policristalinos con orientación anisotrópica, se debe usar la elipsometría generalizada [25]. Sin embargo, para muestras en bloque (o películas muy absorbentes), con simetría hexagonal y con el eje "c" perpendicular a la superficie de la muestra, se debe usar el formalismo de la elipsometría estándar. En este caso las medidas de elipsometría son afectadas solamente por la proyección del tensor dieléctrico sobre la intersección del plano de incidencia con la superficie de la muestra [26], es decir, para nuestro caso la componente

perpendicular al eje “c”. De esta manera los cambios en la polarización de la luz son descritos por la razón entre los coeficientes de reflexión para la luz polarizada de manera paralela ( $r_p$ ) y perpendicular ( $r_s$ ) al plano de incidencia. Esta razón se conoce como  $\rho$  y tiene valores complejos [25].

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \cdot e^{(i\Delta)} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

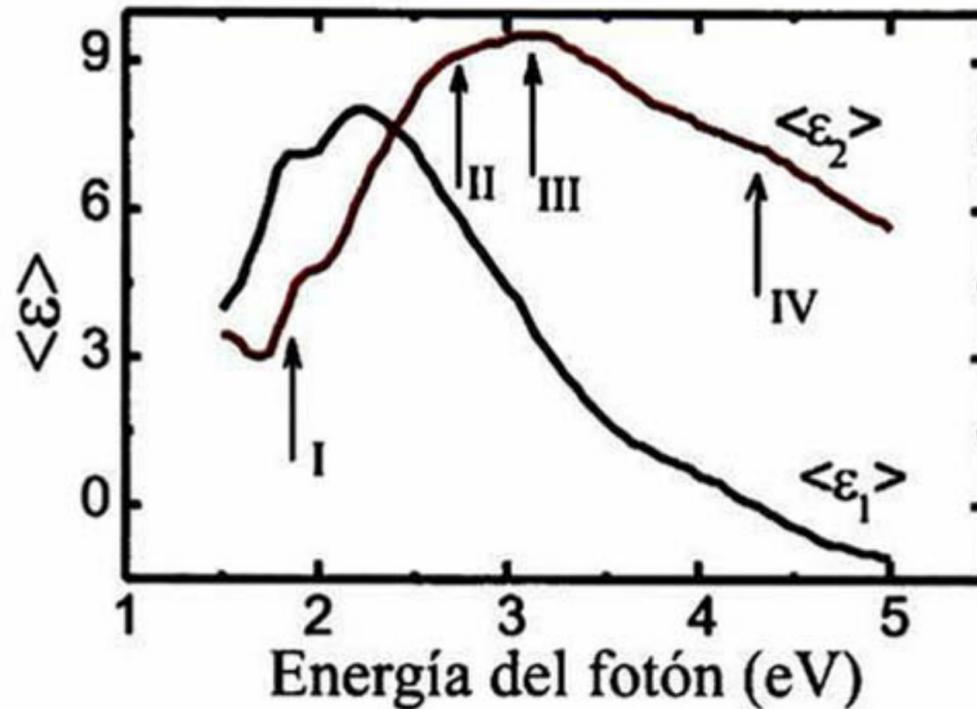
Donde  $\rho$  está expresado en términos de los dos ángulos de elipsometría  $\Psi$  y  $\Delta$ , los cuales dependen de la microestructura y las propiedades ópticas de los constituyentes de la muestra. Por lo tanto, la construcción de un modelo óptico para los coeficientes de reflexión  $r_p$  y  $r_s$  permiten determinar parámetros tales como el espesor de la película, la función dieléctrica y la rugosidad, entre otros, a partir de un modelo multicapa que representa la muestra. Aquellos parámetros son obtenidos en un proceso de ajuste del error cuadrático medio entre el modelo óptico y los datos experimentales. El índice de refracción del sustrato de vidrio fue determinado a partir de mediciones de elipsometría, de donde se obtuvo el coeficiente de extinción usando un ajuste punto a punto del espectro de transmitancia con incidencia normal.

Un primer paso para determinar la respuesta óptica de la muestra es analizar la pseudo-función dieléctrica  $\langle \varepsilon \rangle$ , la cual es obtenida mediante la ecuación 5.1, asumiendo una muestra semi-infinita, esto es, un sistema aire/sustrato.

$$\langle \varepsilon \rangle = \sin^2(\phi) \left[ 1 + \tan^2(\phi) \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right]$$

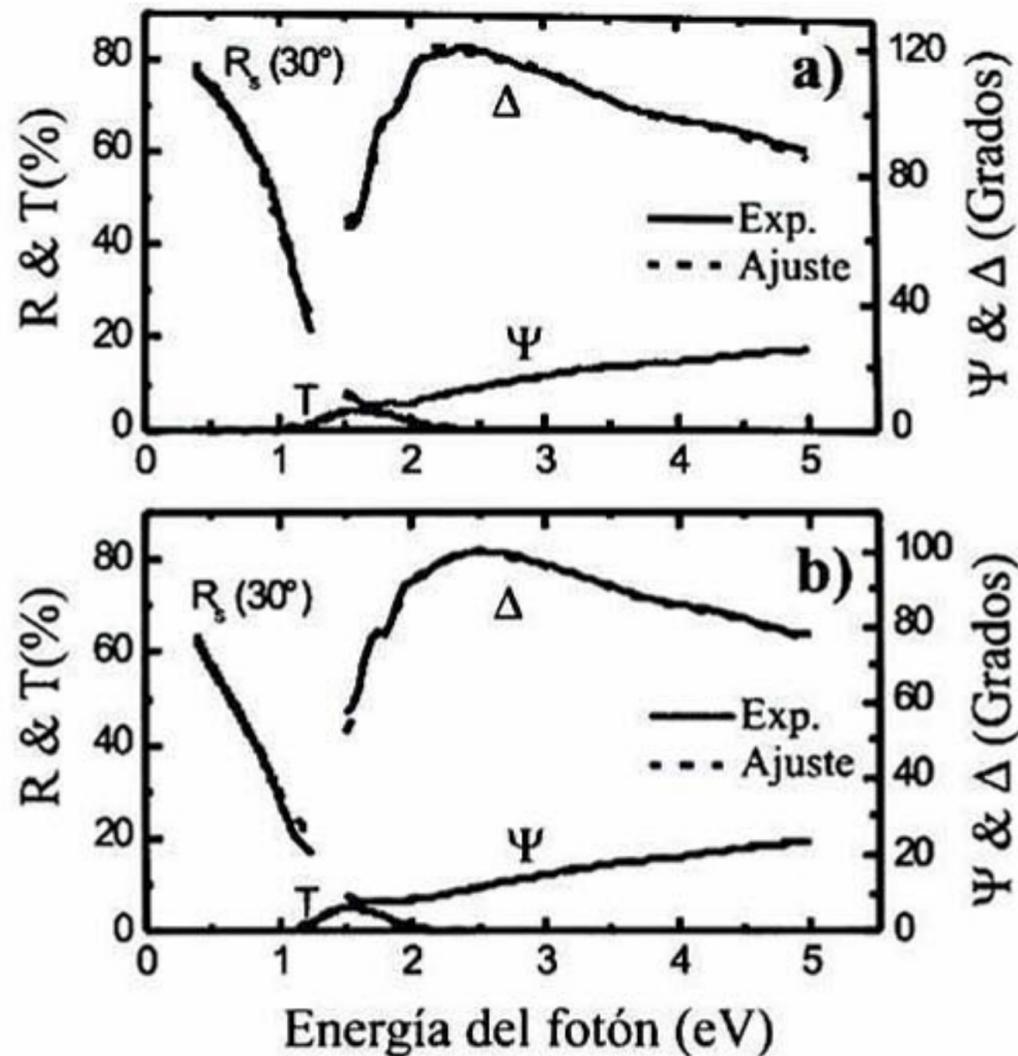
donde  $\phi$  es el ángulo de incidencia. La figura 5.18 muestra la pseudo-función dieléctrica,  $\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_1 \rangle + i\langle \varepsilon_2 \rangle$ , de la muestra preparada con  $P_{Cu} = 10$  W. como se indica por las flechas en la figura 5.18 algunas características en  $\langle \varepsilon \rangle$  pueden estar relacionadas con los puntos críticos: (I) debajo de 2 eV como se observa por el máximo en  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  y el inicio del crecimiento de  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  y tres características (II, III, IV) en  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  alrededor de 2.55, 3.1 y 4.4 eV. Sin embargo la amplitud, ensanchamiento y energía de los puntos críticos son afectadas por la presencia de rugosidad en la superficie. Adicionalmente, para energías del fotón

inferiores a 2 eV, se observan oscilaciones amortiguadas de interferencia. Por lo tanto, para determinar la respuesta óptica intrínseca de este material se debe realizar un análisis dependiente del modelo del espectro óptico experimental.



**Figura 5.18:** Parte real ( $\epsilon_1$ ) e imaginaria ( $\epsilon_2$ ) de la pseudo-función dieléctrica de la muestra preparada con  $P_{\text{Cu}} = 10\text{W}$ . Las flechas indican cuatro posible transiciones inter-banda.

La figura 5.19 presenta los espectros ópticos experimentales de reflectancia s-polarizada ( $R_s$ ), transmitancia con incidencia normal ( $T$ ) y elipsometría ( $\Psi$  y  $\Delta$ ). La figura 5.19a presenta el espectro tomado en la muestra crecida con  $P_{\text{Cu}} = 10\text{ W}$  y la figura 5.19b para la muestra crecida con  $P_{\text{Cu}} = 15\text{ W}$ . El mejor ajuste fue obtenido con el modelo descrito a continuación. Como se puede observar, los espectros de ambas muestras son similares. En ellos se pueden notar dos características importantes: en primer lugar, el rango IR para  $R_s$  muestra valores decrecientes con la energía del fotón ( $E$ ), lo cual es común cuando se tiene absorción por portadores libres (transiciones intrabanda) con una frecuencia de plasma ( $\omega_p$ ) donde el valor de  $R_s$  es mínimo. La segunda característica es que  $T$  es cero en casi todo el rango espectral investigado y muestra valores menores que el 10% solamente en el rango de 1 a 2 eV. Considerando los resultados de las figuras 5.18 y 5.19 se puede concluir que para  $E < 1\text{ eV}$  (frecuencias menores a  $\omega_p$ ) la absorción es debida a portadores libres, mientras que para  $E > 2\text{ eV}$  dominan las transiciones interbanda.



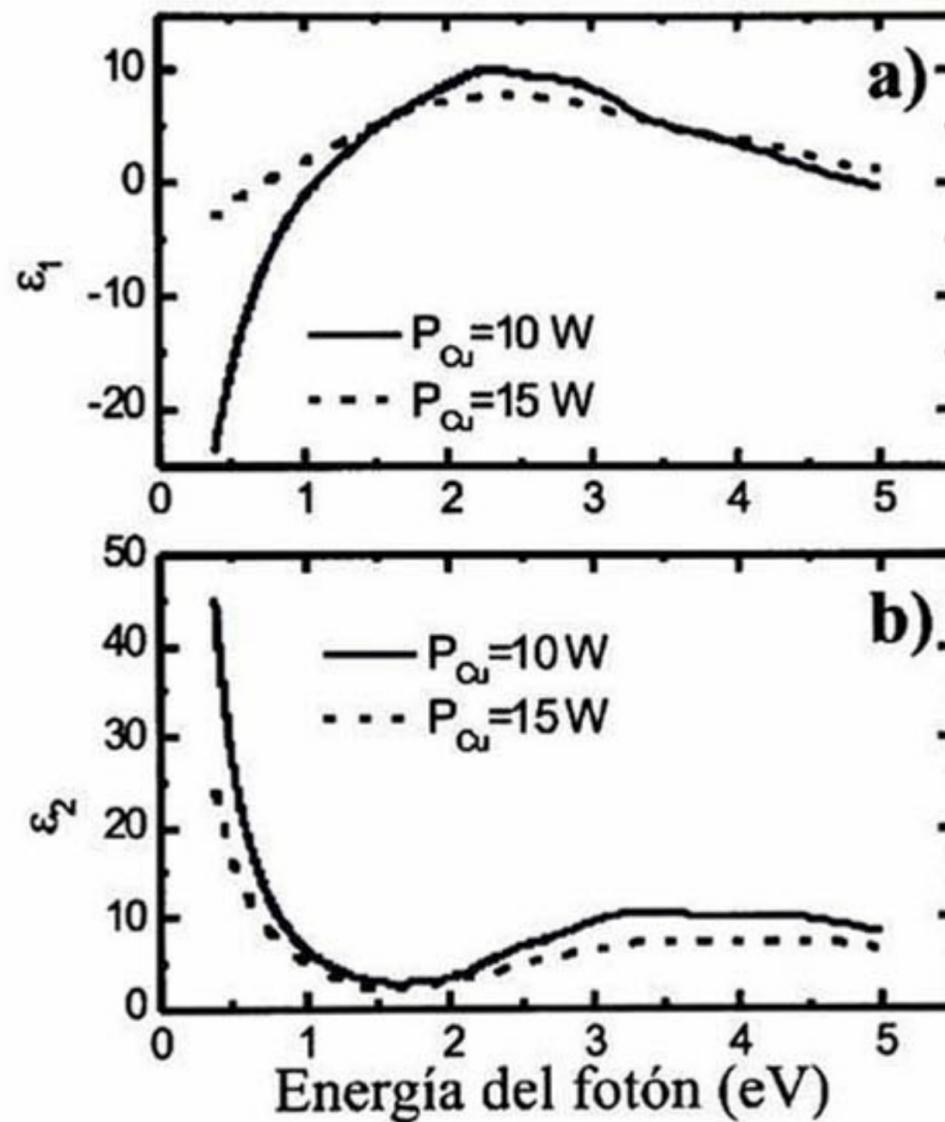
**Figura 5.19:** Datos experimentales y ajuste de reflectancia *s*-polarizada ( $R_s$ ) con un ángulo de incidencia de  $30^\circ$ , transmitancia con incidencia normal ( $T$ ) y ángulos de elipsometría ( $\Psi$  y  $\Delta$ ). (a) Muestra preparada con  $P_{cu} = 10 \text{ W}$ . (b) Muestra preparada con  $P_{cu} = 15 \text{ W}$ .

Los espectros ópticos de cada panel de la figura 5.19 fueron simultáneamente analizados considerando un sistema aire-rugosidad-película-sustrato. La función dieléctrica de las películas fue representada por una forma generalizada de la expresión  $\epsilon_{G-L}$  del oscilador armónico de Lorentz [27]. Esta expresión considera la amplitud, energía central y ensanchamiento de  $n$ -osciladores más dos parámetros globales: el amortiguamiento y la constante dieléctrica de alta energía. En este trabajo se consideraron 5 osciladores: uno representado la respuesta de los portadores libre (con energía central igual a cero) y los otros cuatro para las transiciones electrónicas definidas en la figura 5.18. Los parámetros de ajuste fueron los usados para la función  $\epsilon_{G-L}$ , más el espesor de la película ( $d$ ) y la rugosidad ( $r$ ).

Los ajustes se desarrollaron en el software "Film Wizard<sup>TM</sup> Scientific (Computing International, Inc.). Del procedimiento de ajuste se obtuvo  $r = 4.5 \text{ nm}$  y  $d = 320 \text{ nm}$  para la

muestra preparada con  $P_{\text{Cu}} = 10 \text{ W}$ . mientras que para la muestra preparada con  $P_{\text{Cu}} = 15 \text{ W}$  los valores fueron  $r = 6 \text{ nm}$  y  $d = 387 \text{ nm}$ .

La figura 5.20 presenta la función dieléctrica compleja,  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , de las películas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . Los valores negativos de  $\epsilon_1$  mostrados en la figura 5.20a y los grande valores de  $\epsilon_2$  mostrados en la figura 5.20b a bajas energías del fotón ( $E < 1 \text{ eV}$ ) revelan el carácter metálico de estas películas. Se puede observar un carácter más metálico para la película preparada con  $P_{\text{Cu}} = 10 \text{ W}$  que para la preparada con  $P_{\text{Cu}} = 15 \text{ W}$ .



**Figura 5.20:** Función dieléctrica compleja calculada para las muestras crecidas con  $P_{\text{Cu}} = 10$  y  $15 \text{ W}$ . (a) Parte real, (b) Parte imaginaria.

El pequeño valor que presenta la figura 5.20a para la muestra crecida a  $15 \text{ W}$ , puede también estar asociado a un tamaño de cristal muy pequeño. Además, las diferencias entre la función dieléctrica para ambas muestras indica que tienen diferente estructura de bandas y estructura cristalina. Existen algunos reportes de la función dieléctrica para este material en la literatura, [4, 28], sin embargo, estos reportes presentan inconsistencias en el rango del infrarrojo cercano, pues para valores de energía del fotón inferiores a  $2 \text{ eV}$ ,  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$

muestran valores positivos y decrecientes, por lo tanto no satisfacen las relaciones de Kramers-Kronig para funciones complejas [29].

#### **5.5.4. Conclusiones de las Propiedades Ópticas del $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$**

Por primera vez se realizó un cálculo teórico por DFT de las frecuencias de vibración fonónicas para este material, además se calculó también el diagrama de dispersión fonónica para el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ . El estudio revela una gran cantidad de frecuencias de vibración Raman en un pequeño rango. Este hecho, sumado a la alta concentración de portadores, impidió que se obtuviera una señal Raman bien definida. Sin embargo, el estudio Raman permitió confirmar la presencia de segregados de Te para muestras crecidas a altas temperaturas del sustrato, en concordancia con los resultados obtenidos mediante XRD.

Mediante espectrometría IR, UV-Vis y elipsometría se obtuvo la función dieléctrica, la cual había sido obtenida previamente por otros grupos pero con algunas incongruencias. La función dieléctrica revela un comportamiento casi metálico de estas muestras y una fuerte absorción por portadores libres.

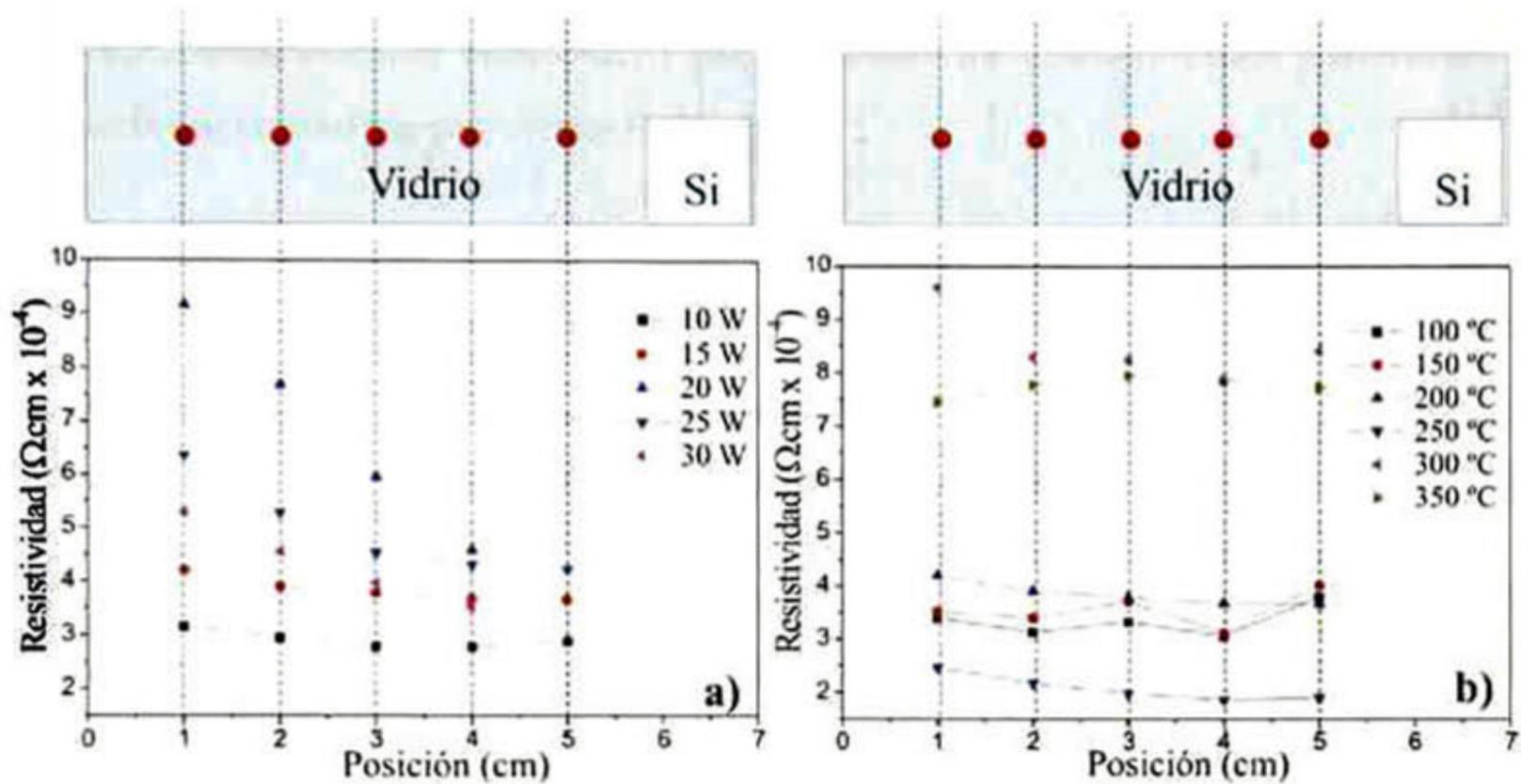
### **5.6. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$**

Para la caracterización eléctrica de este material se usaron las técnicas de efecto Hall y de resistividad por el método de las cuatro puntas y de Van der Pauw. Adicionalmente, se calculó la estructura electrónica de bandas basados en la DFT.

#### **5.6.1. Medidas de Resistividad por el Método de las Cuatro Puntas**

Para el cálculo de la resistividad por el método de las cuatro puntas se tomaron medidas en cinco diferentes sitios a lo largo de una línea central de las muestras. La distancia entre sitios fue de un centímetro. En la mayoría de las muestras se observaron mayores valores de resistividad cerca al borde de la muestra comparado con los valores cerca al centro de la misma. La figura 5.21 presenta los valores de la resistividad en función de la posición para

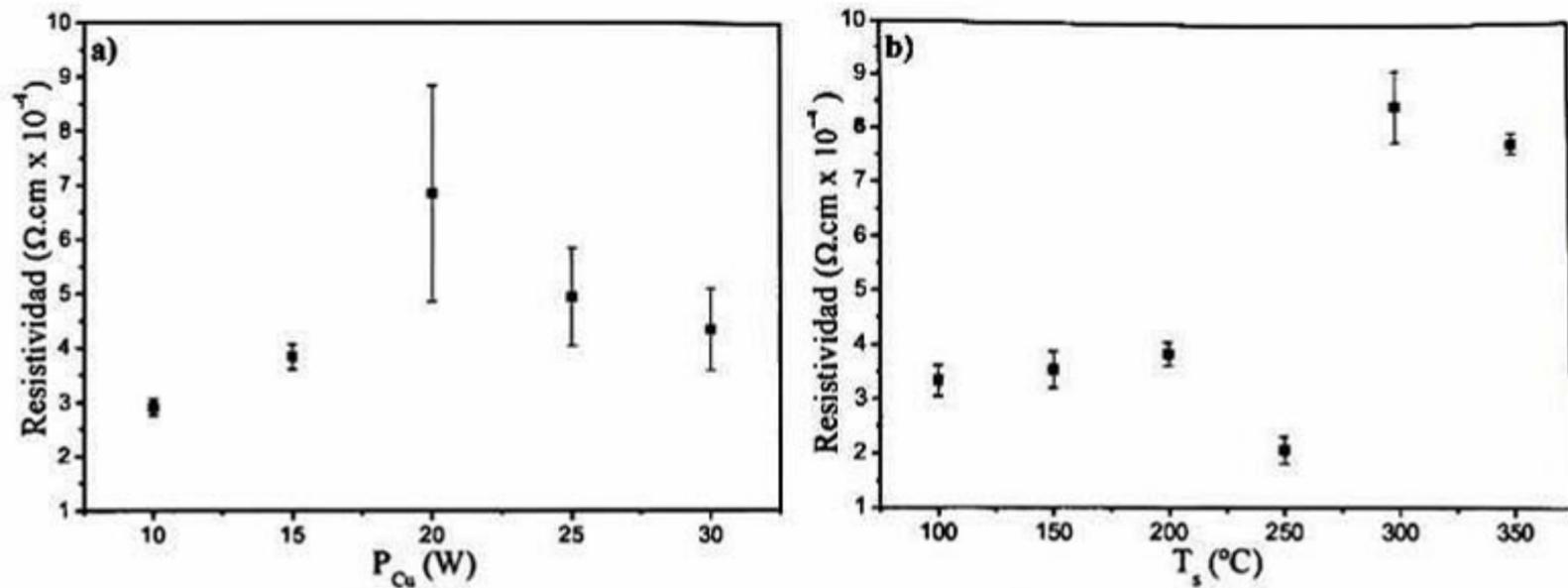
las muestras crecidas con diferentes potencias del blanco de Cu. En la parte superior de la figura 5.21 se indican los puntos de medición sobre la muestra.



**Figura 5.21:** Resistividad en función de la posición para las muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . (a) crecidas a diferentes potencias del blanco de Cu. (b) crecidas con diferentes temperaturas del sustrato.

La variación de la resistividad en función de la posición puede tener su origen en una distribución irregular de Cu y de  $\text{Cu}_2\text{Te}$  en la muestra. Esta irregularidad surge debido a la distribución asimétrica de los cañones respecto al sustrato en la cámara de erosión catódica.

De los datos mostrados en la figura 5.21, se calculó el promedio y la desviación estándar, los cuales son presentados en la figura 5.22. La figura 5.22a presenta la resistividad para las muestras crecidas con diferentes potencias del blanco de Cu, mientras que la figura 5.22b presenta la resistividad para las muestras crecidas con diferentes temperaturas del sustrato.



**Figura 5.22:** Resistividad en muestras de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . (a) En función de la potencia del blanco de Cu. (b) En función de la temperatura del sustrato.

La figura 5.22a puede ser analizada en dos regiones, la primera para valores de  $P_{\text{Cu}} < 20$  W, en la cual la resistividad incrementa con la potencia del blanco de Cu y la segunda región para  $P_{\text{Cu}} \geq 20$ , en la cual la resistividad decrece.

En un material como el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , policristalino y compuesto de varias fases, la resistividad depende no solo de la concentración de sus elementos sino también de la conducción a través de las fronteras de grano. Este último factor puede explicar el comportamiento de la resistividad para  $P_{\text{Cu}} < 20$ . De la figura 5.6a se sabe que el tamaño del cristal del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  decrece cuando  $P_{\text{Cu}}$  incrementa. Por otra parte la resistividad aumenta cuando los cristales se hacen más pequeños, pues se tienen más fronteras en una misma unidad de volumen. Por lo tanto, el factor que domina la resistividad a bajos valores de  $P_{\text{Cu}}$  es la conducción a través de las fronteras de grano. Por otra parte, para la región de  $P_{\text{Cu}} \geq 20$ , el factor dominante es la composición, pues en este rango de potencias la concentración de Cu es tan alta que se puede llegar a formar segregados de Cu, tal como se vio en el estudio mediante XRD.

De este análisis se puede concluir que los cambios en la resistividad del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  están asociados a cambios en el tamaño del cristal (para valores de  $P_{\text{Cu}} < 20$ ) y a cambios en la concentración de Cu (para valores de  $P_{\text{Cu}} \geq 20$ ).

En la figura 5.22b se presenta la resistividad en función de la temperatura del sustrato. se nota una tendencia para las muestras crecidas con  $T_s \leq 250$   $^{\circ}\text{C}$  sin embargo, las muestras crecidas a 300 y 350  $^{\circ}\text{C}$  se salen levemente de este comportamiento, sin que el cambio

llegue a ser de un orden de magnitud. Este cambio puede estar asociado a las segregaciones de Te presentes en estas dos muestras.

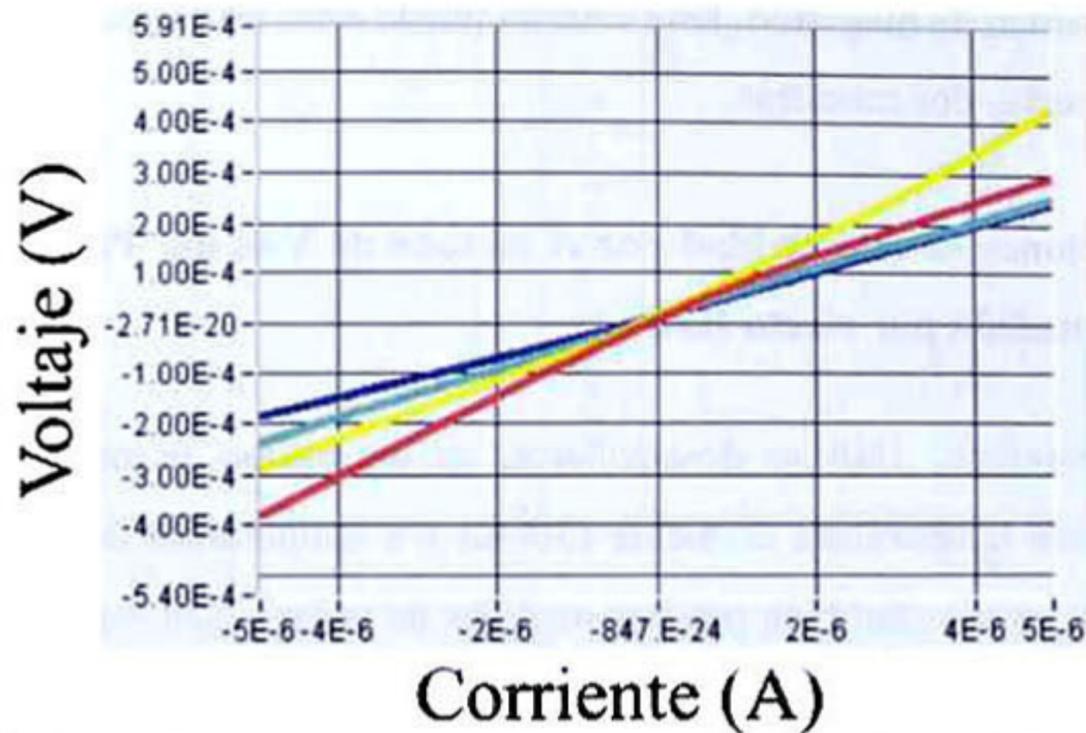
### 5.6.2. Mediciones de resistividad por el método de Van der Pauw y densidad de portadores medida por efecto Hall.

Las mediciones de efecto Hall se desarrollaron en un equipo Ecopia HMS-3000, que permite mediciones a temperatura ambiente (300K) y a temperatura del nitrógeno líquido (77K). Este equipo permite también realizar medidas de resistividad por el método de Van der Pauw. Las muestras fueron cortadas en secciones cuadradas de 1cm x 1 cm, y los contactos tipo óhmicos se obtuvieron poniendo pintura de plata en cada una de las esquinas y haciendo un recocido a 150 °C durante 5 minutos. Para sujetar las muestras al equipo se usó un porta-muestras tipo "Spring Clip" de la marca Ecopia, como el que se muestra en la figura 5.22.



**Figura 5.22:** Porta-muestras "Spring Clip" para conexión tipo Van der Pauw para mediciones de efecto Hall.

Antes de realizar las mediciones de efecto Hall es necesario verificar que los contactos son de tipo óhmico. El sistema permite medir el voltaje en función de la corriente aplicada, en nuestro caso la corriente se varió desde  $-5 \times 10^{-6}$  hasta  $5 \times 10^{-6}$  amperios. En la figura 5.23 se presentan las curvas corriente-voltaje (I-V) para la muestra crecida con  $T_S = 200$  °C y  $P_{Cu} = 15$  W.

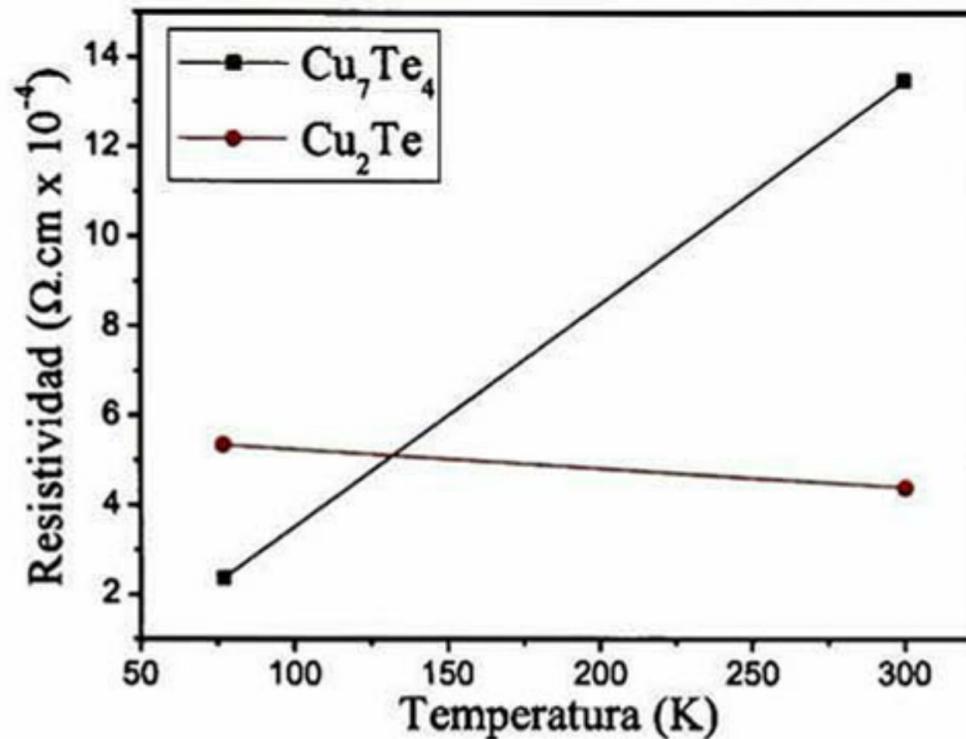


*Figura 5.23: Curvas I-V para una muestra de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  crecida con  $T_S = 200\text{ }^\circ\text{C}$  y  $P_{\text{Cu}} = 15\text{ W}$ .*

Las cuatro líneas que se muestran en la figura 5.23 corresponden a las mediciones de voltaje cuando la corriente está entrando por cada uno de los cuatro contactos. En todos los casos se obtiene un comportamiento lineal propio de contactos óhmicos. Con lo que queda verificado que los contactos son de tipo óhmico.

El equipo utilizado permite medir la resistividad y la densidad de portadores simultáneamente. A continuación se presentan las mediciones de resistividad en las muestras crecidas a 10 y 15 W. Del estudio de XRD se sabe que las dos fases más representativas para este compuesto son  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , encontradas principalmente en las muestras crecidas a 10 W y 15 W respectivamente. Las medidas de resistividad, por el método de Van der Pauw, para estas dos muestras se presentan en la figura 5.24. Según la teoría de Bloch-Gruneisen [30] para la resistividad de metales, se observa que el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  tiene un comportamiento metálico, pues su resistividad incrementa con la temperatura. Según dicha teoría este incremento con la temperatura es lineal para temperaturas grandes y se debe principalmente a la dispersión de los electrones causada por las vibraciones de la red (dispersión fonónica), las cuales son mayores a altas temperaturas.

Por otra parte, para el  $\text{Cu}_2\text{Te}$  se observa un comportamiento tipo semiconductor (no muy marcado), pues su resistividad decrece con la temperatura. En los semiconductores esto ocurre porque la probabilidad de que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción, es mayor a temperaturas altas.



**Figura 5.24:** Resistividad medida con el método de Van der Pauw para las muestras de  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{Te}$  a dos diferentes temperaturas.

En cuanto a la densidad de portadores, en todas las muestras se encontró una densidad de portadores mayor que  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , la cual es muy alta comparada con las densidades típicas de los semiconductores. El valor medio fue de  $5.81 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $\pm 3.769 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Esto explica porque el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  facilita la formación de contactos óhmicos en el CdTe.

### 5.6.3. Cálculo del Diagrama de Bandas Usando DFT

A pesar de la gran cantidad de trabajos sobre el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  que ya se han mencionado, el diagrama de bandas electrónico de este material aun no es claro. Una de las razones es que su comportamiento semi-metálico hace que las técnicas comunes para calcular el diagrama de bandas en semiconductores sean inservibles para el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ . En segundo lugar, los cálculos teóricos basados en DFT requieren de equipos de cómputo de altas capacidades que no habían sido desarrollados hace unos años. Una de las primeras versiones del diagrama de bandas de este material fue presentada por Mansour *et al.* [31] basados en el análisis de medidas de absorción óptica. Su propuesta se basa en que este material tiene una transición directa y una indirecta, tal como se presenta en la figura 5.25.

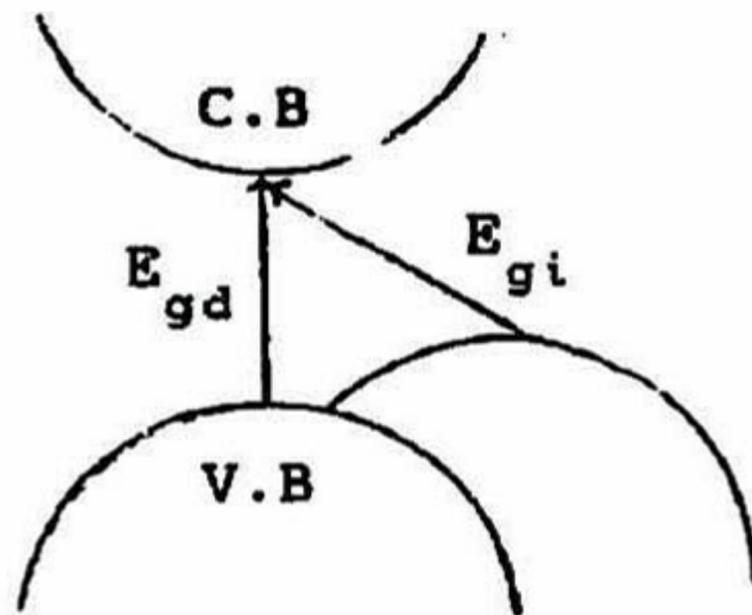


Figura 5.25: Diagrama de bandas propuesto para el  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  en 1994 por Mansour et al.

Este diagrama de bandas no es suficiente para explicar la alta conductividad del  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , ni explica el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura que en algunos casos incrementa como se mencionó anteriormente.

La figura 5.26 presenta la estructura de bandas del  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  calculado usando DFT. Este diagrama muestra que el material no tiene bandas prohibidas de energía, lo que explica claramente su comportamiento metálico.

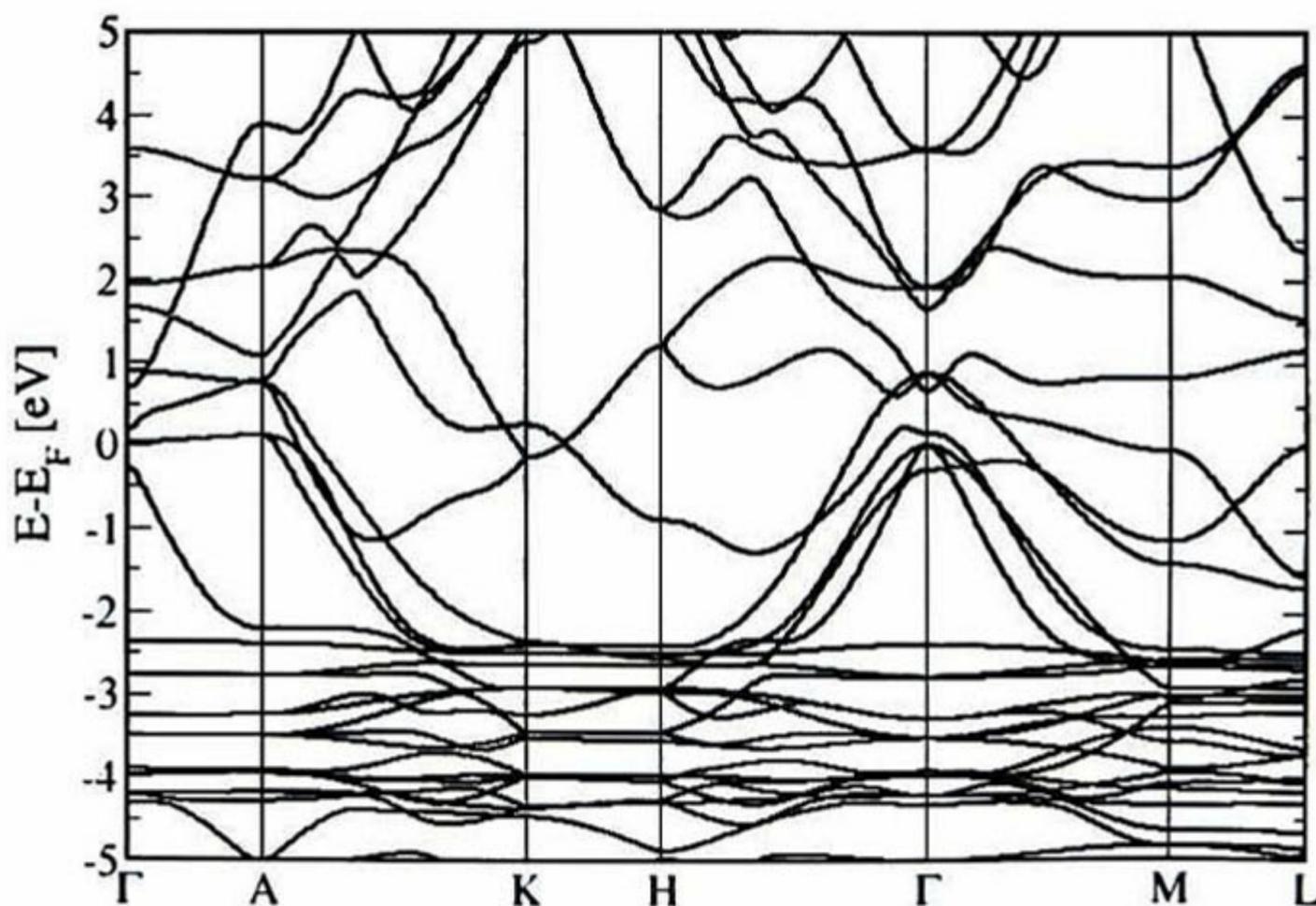


Figura 5.26: Diagrama de bandas calculado para el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  usando DFT.

#### 5.6.4. Conclusiones del Estudio de las Propiedades Eléctricas del $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$

Las medidas de resistividad por el método de las cuatro puntas revelan que la distribución del Cu no es homogénea en las muestras. La potencia del blanco de cobre afecta la resistividad, pues la concentración de Cu depende de ésta. La temperatura del sustrato también puede afectar la resistividad, ya que a altas temperaturas el Cu difunde hacia la interface película/sustrato y hacia los bordes.

Para mediciones de resistividad por el método de Van der Pauw, se lograron contactos tipo óhmico con pintura de plata y un recocido a 150 °C durante 5 minutos. Del comportamiento de la resistividad con la temperatura se concluye que el  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  tiene un comportamiento metálico pues su resistividad aumenta con la temperatura. Mientras que el  $\text{Cu}_2\text{Te}$  tiene un comportamiento semiconductor. La densidad de portadores medida fue del orden de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , similar a la reportada en la literatura.

## Referencias

- [1] Yu. G. Asadov, L.V. Rustamova, G.B. Gasimov, K.M. Jafarov and A.G. Babajev, *Phase Transitions* **38**, 247 (1992).
- [2] B. Mansour, F. Mukhtar and G. Barakati, *Phys. Stat. Sol. (a)* **95**, 703 (1986).
- [3] S. Kashida, W. Shimosaka, M. Mori and D. Yoshimura, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 2357 (2003).
- [4] B.S. Farag and S.A. Khodier, *Thin Solid Films* **205**, 52 (1991).
- [5] Y. Zhao, X. Jing and W. Su, *J. Molecular Structure (Theochem)* **587**, 43(2002).
- [6] J.L.F. Da Silva, S.H. Wei, J. Zhou and X. Wu, *Applied Physics Letters* **91**, 091902 (2007).

- [7] X. Wu, J. Shou, A. Duda, Y. Yan, G. Teeter, S. Asher, W.K. Metzger, S. Demtsu, Su-Huai Wei and R. Noufi, *Thin Solid Films* **515**, 5798 (2007).
- [8] Sun Ho Kim, Jin Hyung Ahn, Hyung Seok Kim, Heon Min Lee and Dong Hwan Kim. *Curr. Appl. Phys.* **10**, S484 (2010).
- [9] S. Jiménez-Sandoval, G. E. Garnett-Ruiz, J. Santos-Cruz, O. Jiménez-Sandoval, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, and E. Morales-Sánchez, *J. Appl. Phys.* **100**, 113713 (2006).
- [10] A. J. Brunner, H. Bretscher, R. Lapka, P. Oelhafen, R. Schögl, and H-J Güntherodt. *J. Phys. C.* **20**, 5233 (1987).
- [11] F. Hanus and M. Wautelet, *J. Appl. Phys.* **68**, 3307 (1990).
- [12] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, D.P. Amalnerkar, and T. Seth, *Appl. Surf. Sci.* **218**, 290 (2003).
- [13] X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan, *Comput. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [14] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, *Computer Phys. Comm.* **180**, 2582 (2009).
- [15] G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B.* **47**, 558 (1993).
- [16] G. Kresse, and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B.* **54**, 11169 (1996).

- [17] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [18] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B.* **50**, 17953 (1994).
- [19] G. Kresse, and D. Joubert, *Phys. Rev. B.* **59**, 1758 (1999).
- [20] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, and R. J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 863 (2003).
- [21] Daniel Kurowsky, Ph.D. Thesis, Universität Regensburg, Regensburg, Germany, (2003).
- [22] D. Wallace and H. Callen, "Thermodynamics of crystals", Dover publications, Mineola, New York, (1998).
- [23] B.H. Torrie, *Solid State Commun.* **8**, 1899 (1970).
- [24] A.S. Pine and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **4**, 356 (1971).
- [25] H.G. Tompkins, E.A. Irene (Eds.), *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew, Norwich NY, (2005).
- [26] D. E. Aspnes, Approximate solution of ellipsometric equations for optically biaxial crystals, *J. Opt. Soc. Am.* **70**, 1275 (1980).
- [27] E. Zawaideh, U.S. Patent No. 5889592, (1999).
- [28] M. S. El-Bahrawi, S. Khodier, S. S. Kishk, N. N. Nagib, Optical properties of cuprous telluride films, *Appl. Phys. A.* **58**, 601 (1994).
- [29] Mary L. Boas, "Mathematical Methods in the Physical Sciences", John Wiley Sons, Inc. Hoboken, NJ (1983)
- [30] Franco Bassani, Gerald L. Liedl, Peter Wyder. "Encyclopedia of condensed matter physics". Elsevier. Oxford, UK. ISBN 0-12-227610-8. Pag. 219 (2005).

- [31] B. A. Mansour, B. S. Farag and S. A. Khodier. *Thin Solid Films*. **247**, 112 (1994)

## **6. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS ALEACIONES BASADAS EN ZnTe**

### **6.1 HISTORIA E IMPORTANCIA DE LAS ALEACIONES BASADAS EN ZnTe**

El material CdTe ha mostrado ser un buen candidato para la elaboración de celdas solares de alta eficiencia y bajo costo. En julio de 2011 la empresa "First solar Inc.", considerada una de las más importantes productoras de celdas solares a nivel mundial, anunció un nuevo record de 17.3% de eficiencia para celdas solares basadas en películas de CdTe [1]. Los costos de producción para el CdTe son 30% más económicos que para el CIGS (Cubre-Indio-Galio-Selenio) y 40% más barato que producir celdas de a-Si (silicio amorfo), los cuales son otros de los materiales más comunes para la elaboración de celdas solares. Adicionalmente, otras aleaciones basadas en CdTe tales como CdTeO [2, 3] y CuCdTeO [4] han sido desarrolladas para aplicaciones fotovoltaicas, con la ventaja de que sus propiedades ópticas y eléctricas pueden ser controladas variando su composición. A pesar de estas cualidades, el CdTe y sus aleaciones comparten un problema que difícilmente podrá ser superado: el Cd es un elemento tóxico, por lo tanto, la fabricación, desecho y manipulación del CdTe requieren de equipo y cuidados especiales, lo que incrementa los costos de los dispositivos basados en este material y su impacto ambiental.

Una propuesta para superar este problema es remplazar el Cd por un elemento similar que no sea tóxico. El Zn es un buen candidato pues es un elemento con propiedades muy cercanas a las del Cd y no es tóxico. Con el Zn se puede crear una nueva familia de aleaciones en combinación con el Te. Estas aleaciones estarían entonces basadas en el ZnTe

y no en el CdTe. En la tabla 6.1 se presenta un paralelo entre las propiedades más sobresalientes de ambos elementos.

Propiedad	Zn	Cd
Configuración electrónica	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
Estado(s) de oxidación	2	2
Estructura cristalina	Hexagonal	Hexagonal
Punto de fusión	692,68 K	594,22 K
Punto de ebullición	1180 K	1041 K
Entalpía de vaporización	115,3 kJ/mol	100 kJ/mol
Presión de vapor	192,2 Pa a 692,73 K	14,8 Pa a 597 K
Electronegatividad (Pauling)	1,6	1,69
Conductividad eléctrica	16,6 x 10 <sup>6</sup> S/m	13,8 x 10 <sup>6</sup> S/m
1.ª Energía de ionización	906,4 kJ/mol	867,8 kJ/mol
2.ª Energía de ionización	1733,3 kJ/mol	1631,4 kJ/mol
3.ª Energía de ionización	3833 kJ/mol	3616 kJ/mol

*Tabla 6.1: Comparación de algunas de las propiedades del Zn y el Cd.*

El ZnTe forma parte de la familia de materiales semiconductores II-VI. Este material tiene una banda de energía prohibida de 2.26 eV a temperatura ambiente, por lo que se ha convertido en un material interesante para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos con aplicaciones en el rango del visible [5]. Por otra parte, debido a su pequeño valor de corrimiento de bandas (band offset), de 0.1 eV aproximadamente, para heterouniones ZnTe/CdTe, es un material ideal para usarse como intermediario entre el CdTe y contactos metálicos, mejorando el funcionamiento de las celdas solares basadas en CdTe, pues permite la fabricación de contactos de baja resistencia [6]. Adicionalmente, el ZnTe puede ser usado como un material opto-refractivo para el almacenamiento óptico de datos [7].

Siguiendo el trabajo realizado por el grupo del Dr. Sergio Jiménez Sandoval en las aleaciones basadas en CdTe, en el presente trabajo se estudiarán las propiedades de dos aleaciones basadas en ZnTe: el ZnTeO y el CuZnTeO. Se espera evaluar hasta qué punto es posible obtener resultados similares a los obtenidos por el grupo para el CdTeO y el CuCdTeO.

## 6.1. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ZnTeO

En esta sección se describe experimentalmente el proceso de fabricación por el cual se obtuvieron las muestras del compuesto ZnTeO con diferentes concentraciones de oxígeno. Asimismo, se describen los diferentes procesos de caracterización y sus resultados.

### 6.1.1. Fabricación de películas de ZnTeO

Las muestras de ZnTeO fueron crecidas en un sistema de erosión catódica reactivo tipo magnetrón marca Intercovamex modelo V4. Durante el crecimiento se mantuvo un flujo constante de Ar de 15 sccm para todas las muestras. Se usó un blanco de ZnTe de dos pulgadas de diámetro fabricado con polvo de ZnTe de la empresa ESPI (Electronic Space Products International) de 99.999%. Este polvo fue prensado a 10 toneladas para formar el blanco. La presión base en la cámara fue de  $5 \times 10^{-6}$  Torr, con una distancia entre el blanco y el sustrato de 8 cm. La potencia usada en el blanco fue de 40 W manteniéndose constante durante el tiempo de crecimiento, el cual fue de 1.5 horas para todas las muestras. El oxígeno se introdujo a la cámara mediante un controlador de flujo másico, utilizándose diferentes flujos de O<sub>2</sub> para obtener muestras con diferentes concentraciones.

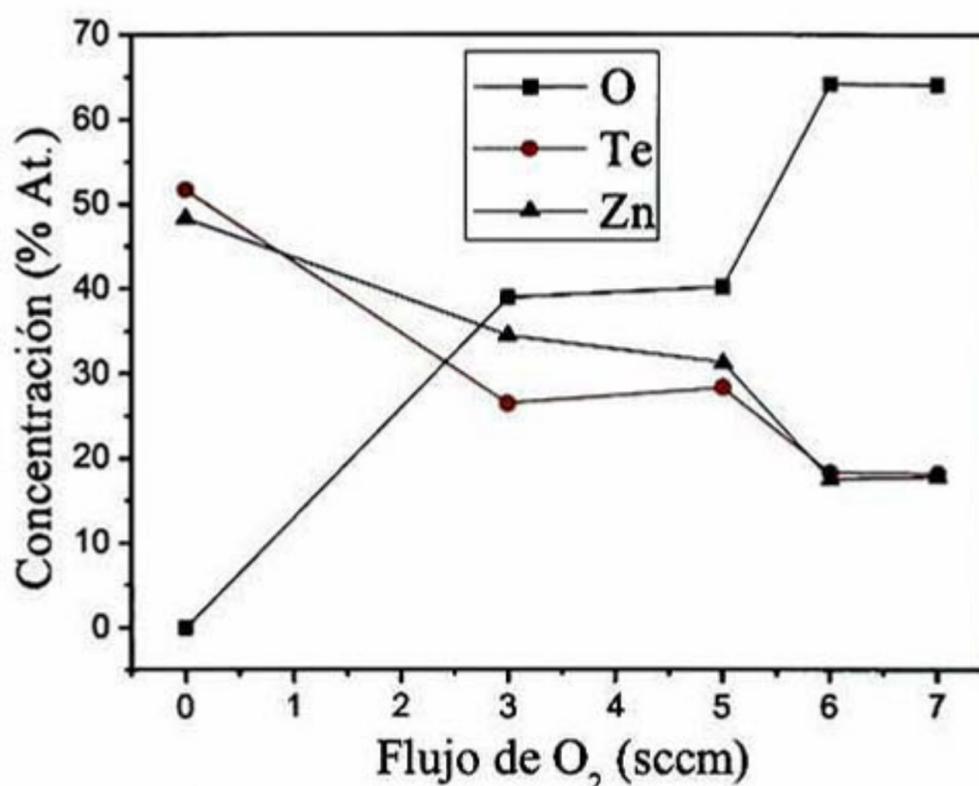
Durante el proceso de crecimiento el sustrato se mantuvo rotando para lograr mayor homogeneidad de las muestras. La temperatura del sustrato se mantuvo constante a 200 °C. Como sustrato se empleó vidrio Corning. Los sustratos fueron previamente limpiados en el ultrasonido con una mezcla de xileno, acetona y etanol (1:1:1) para eliminar grasas. Luego de esta limpieza, los sustratos fueron tratados químicamente hirviéndolos por 3 horas en una solución de ácido nítrico y agua (1:3). En total se fabricaron 5 muestras con diferentes flujos de O<sub>2</sub>. La tabla 6.2 presenta las diferentes muestras fabricadas con sus respectivos flujos de oxígeno.

Muestra	Flujo de O <sub>2</sub> (sccm)
S0	0
S3	3
S5	5
S6	6
S7	7

Tabla 6.2: Muestras de ZnTeO fabricadas y sus respectivos flujos de O<sub>2</sub>.

### 6.1.2. Análisis de la composición por EDS

El análisis de la composición química se llevo a cabo mediante la técnica de EDS en un espectrómetro EDAX XL-30, en un microscopio electrónico de barrido marca Phillips. La composición de las películas de ZnTeO sobre sustrato de vidrio, en función del flujo de O<sub>2</sub> se presenta en la figura 6.1.

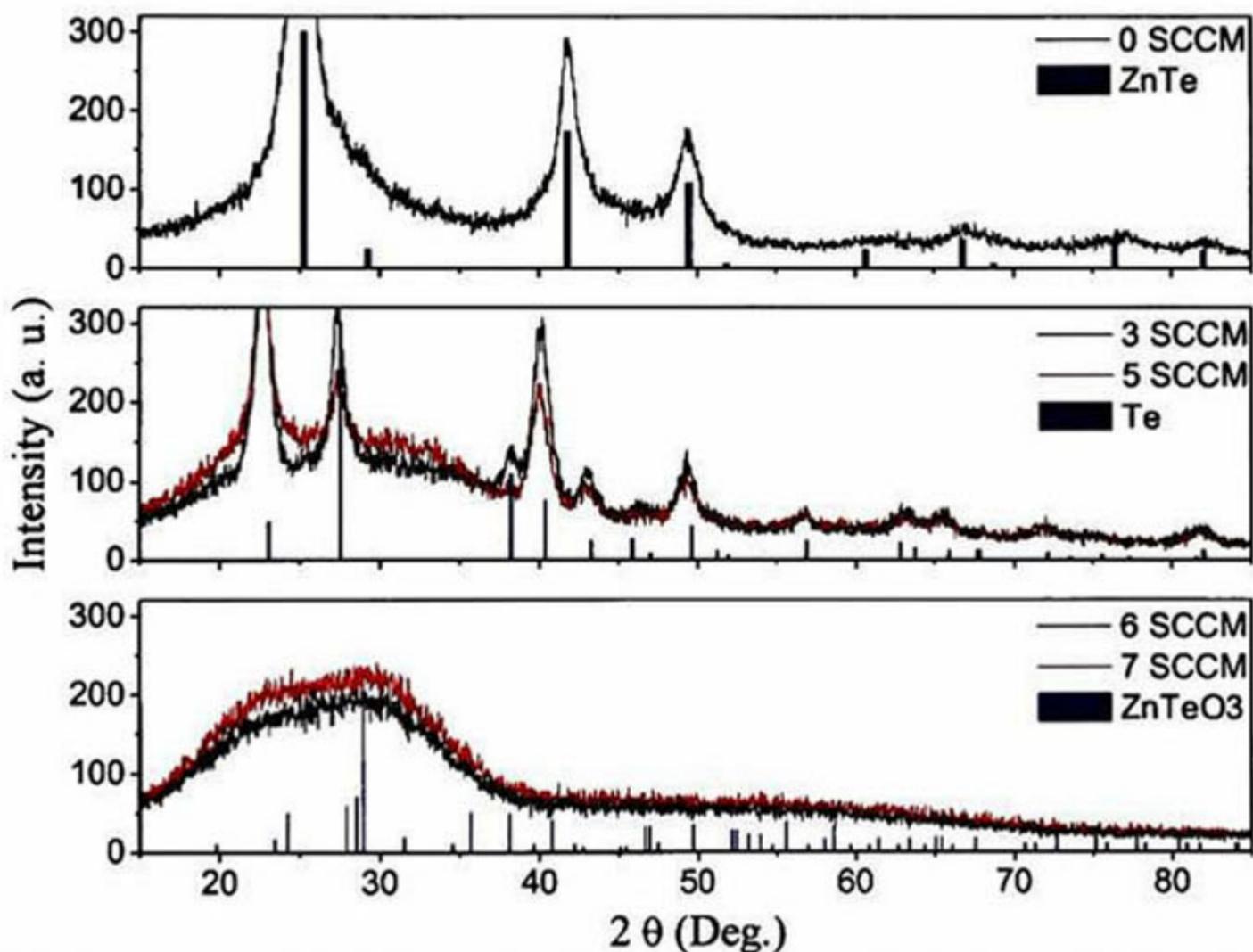


*Figura 6.1: Concentración de elementos en muestras de ZnTeO crecidas con diferentes flujos de O<sub>2</sub>.*

Cuando no se tiene flujo de O<sub>2</sub> (Flujo de O<sub>2</sub> = 0) se observa que la composición es cercana a la del ZnTe (50 % Te y 50 % Zn), lo que era de esperarse pues se supone que la composición de la película fabricada es similar a la del blanco erosionado. Al incrementar el flujo de O<sub>2</sub> de 0 a 3 sccm se logra un incremento en la concentración de oxígeno, alcanzando valores cercanos al 40%. Para un incremento adicional del flujo de O<sub>2</sub>, pasando de 3 a 5 sccm, se observa que la composición tiene pequeñas variaciones. Sin embargo para flujos de O<sub>2</sub> > 5 sccm se observa un cambio abrupto en la composición, alcanzando un valor cercano a 60 % de O, 20 % de Te y 20 % de Zn. Esta composición está en concordancia con la del compuesto ZnTeO<sub>3</sub>. De manera similar, en el compuesto CdTeO, se encontró que a altos flujos de O<sub>2</sub>, se forma el compuesto para el CdTeO<sub>3</sub>, con lo que se puede concluir que la dinámica de crecimiento del ZnTeO en función del flujo de O<sub>2</sub>, presenta un comportamiento similar a la del CdTeO.

### 6.1.3. Estudio de la estructura mediante XRD.

Una de las técnicas usadas para la caracterización estructural fue XRD. Esta técnica puede dar información acerca de los procesos de formación del ZnTeO y de las diferentes fases que ocurren durante el crecimiento. La figura 6.2 muestra los patrones de difracción obtenidos para las diferentes muestras. La figura 6.2a muestra el patrón de difracción para la muestra S0 (ZnTe puro). Adicionalmente, en la figura 6.2a se incluyen barras verticales que indican la posición de los picos del patrón de difracción reportados para el ZnTe. Se observa que la posición de los picos coincide con la de los picos de la muestra S0. Este resultado indica que para un flujo de  $O_2 = 0$  sccm, el crecimiento de por erosión catódica usando un blanco de ZnTe da como resultado una película policristalina de ZnTe.



**Figura 6.2:** Patrones de difracción para muestras de ZnTeO fabricadas con diferentes flujos de  $O_2$ . (a) Flujo de  $O_2 = 0$  sccm. (b) Flujo de  $O_2 = 3$  y  $5$  sccm. (c) Flujo de  $O_2 = 6$  y  $7$  sccm.

En la figura 6.2b se presenta el patrón de difracción para las muestras S3 y S5. En este caso se observa, para ambas muestras, un patrón de difracción compuesto por dos señales, la primera es una componente amorfa que se presenta como un pico ancho y poco intenso que va desde los  $10^\circ$  hasta los  $40^\circ$ . La segunda señal corresponde a picos bien definidos. Por

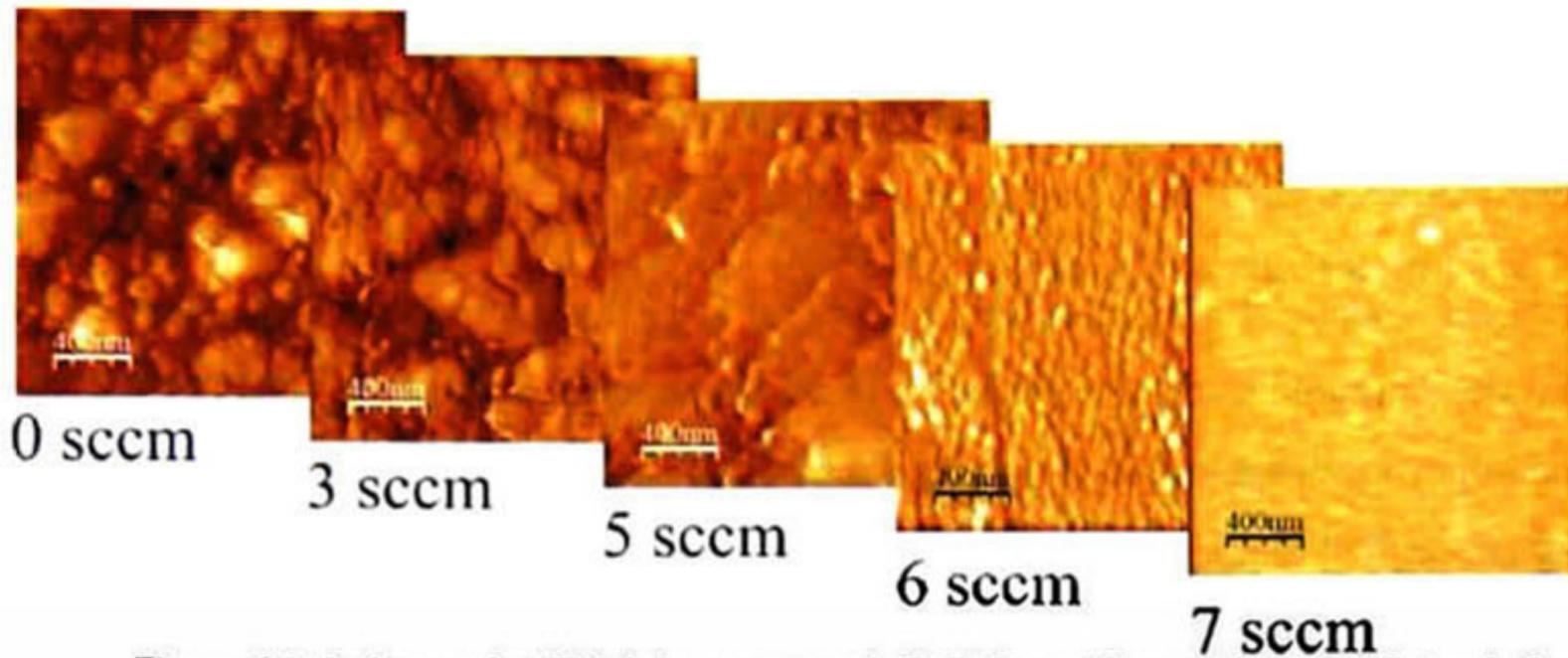
comparación con la posición de los picos encontrados en el patrón de difracción del Te (también incluido en la figura 6.2b), se puede concluir que estos picos corresponden a segregados de Te, por lo tanto la parte amorfa puede corresponder a fases de ZnO o de ZnTeO. Las fases de ZnO se pueden formar debido a que el O tiende a remplazar átomos de Te en la red del ZnTe, pues él Te y el O pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica, ambos tienen valencia -2 y la entalpía de formación de los enlaces Zn-O es favorecida sobre la de los del tipo Zn-Te.

La figura 6.2c presenta el patrón de difracción para las muestras S6 y S7. Ambas muestras exhiben un patrón de difracción que corresponde al de un material amorfo. Teniendo en cuenta los resultados de la composición química de estas muestras determinada por EDS, es posible establecer la hipótesis de que el patrón de difracción de las muestras S6 y S7 corresponde a ZnTeO<sub>3</sub> en estado amorfo.

Debido a la gran diferencia del radio atómico del O (~121-124 pm, dependiendo de la coordinación) comparado con los radios del Zn y Te (74 pm y ~80 pm, respectivamente), es de esperarse que la incorporación de oxígeno en la estructura cristalina del ZnTe cause una pérdida de la cristalinidad, pues un átomo está siendo remplazado por otro con más del doble de su tamaño, aproximadamente. En otros trabajos se ha reportado también que el oxígeno tiene una fuerte influencia en la calidad cristalina del ZnTe [8].

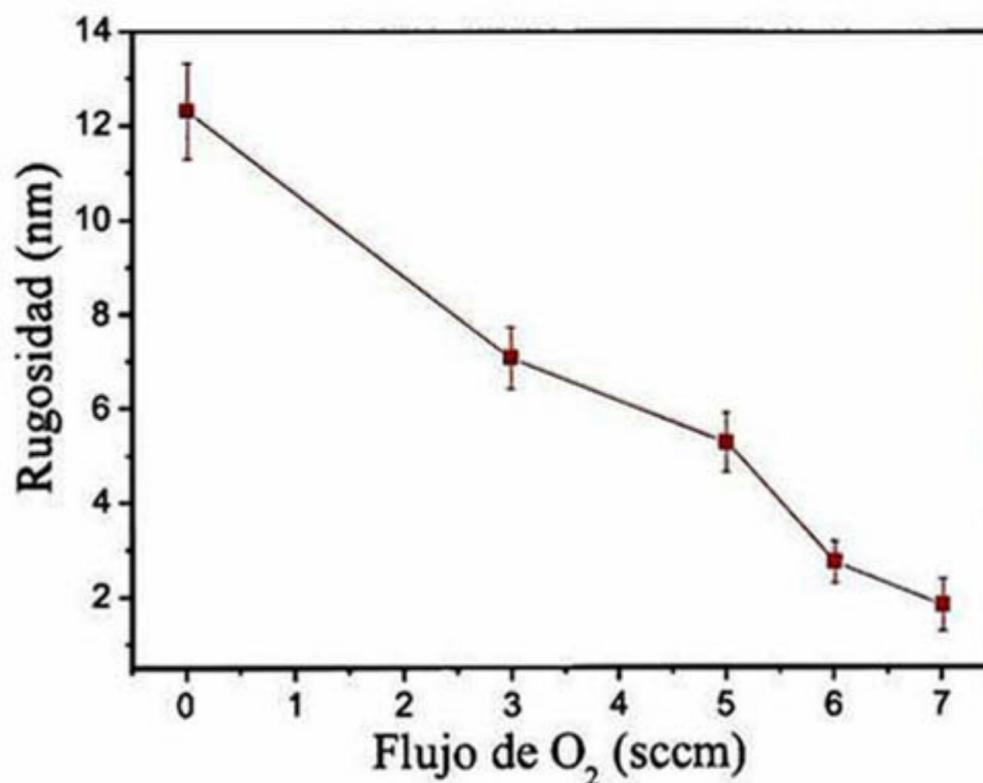
### 6.1.4. Estudio de la morfología superficial

La rugosidad en la superficie se determinó a partir de mediciones de microscopia de fuerza atómica (AFM). La figura 6.3 presenta las imágenes obtenidas para todas las muestras de ZnTeO estudiadas.



**Figura 6.3:** Imágenes de AFM de las muestras de ZnTeO crecidas con diferentes flujos de  $O_2$ .

De la figura 6.3 se observa que la morfología de la superficie depende del flujo de  $O_2$ , a mayor flujo de  $O_2$  menor tamaño de grano y menos rugosidad en la superficie. Los valores de la rugosidad determinados a partir de estas imágenes confirman este comportamiento. La figura 6.4 presenta los valores de rugosidad en función del flujo de oxígeno en la cámara de crecimiento, obteniéndose un comportamiento casi lineal.



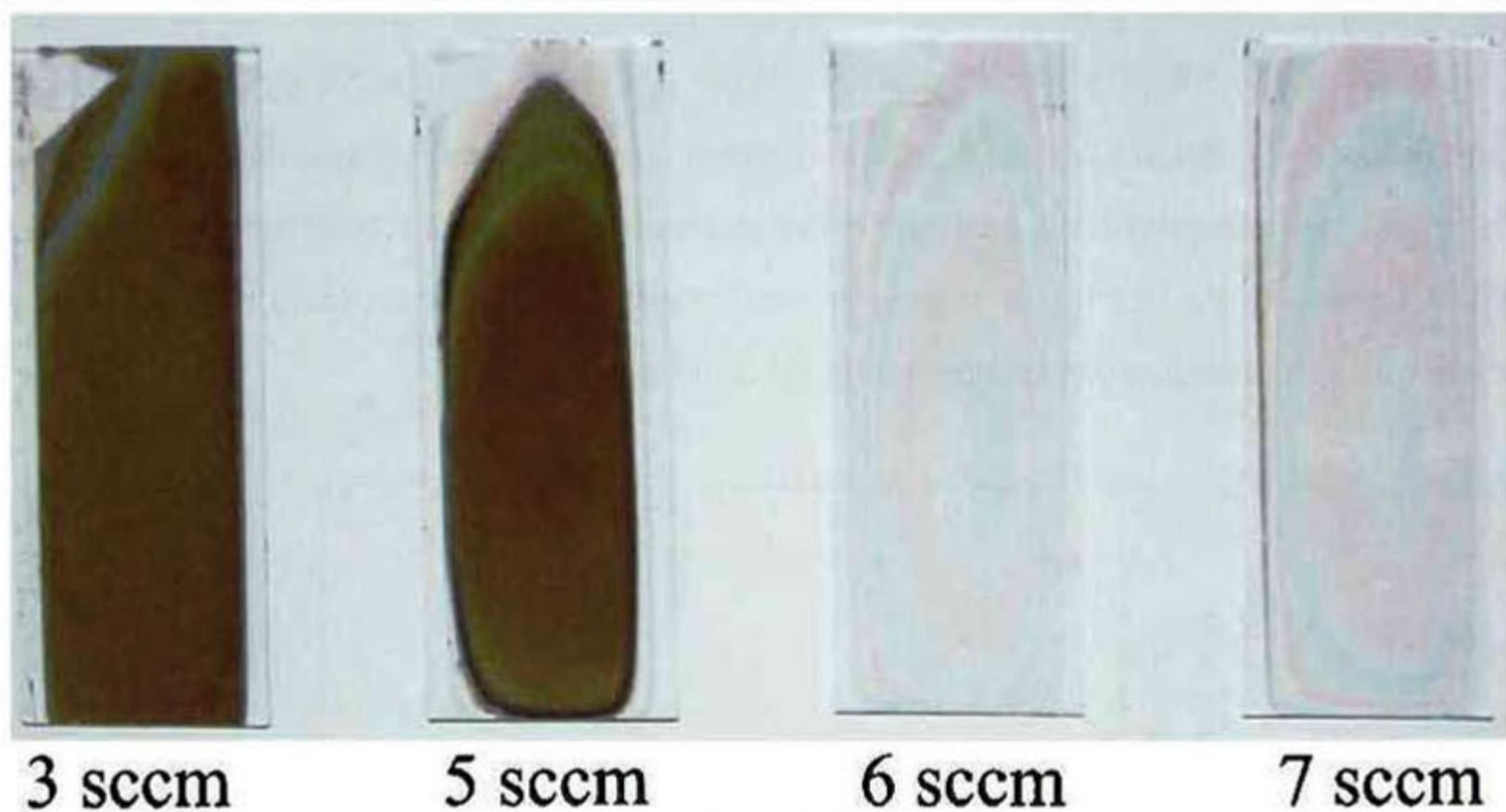
**Figura 6.4:** Rugosidad de muestras de ZnTeO en función del flujo de  $O_2$ , calculada a partir de imágenes de AFM.

Se sabe que la rugosidad de la superficie decrece con la presión dentro de la cámara [9] debido a que a mayor presión la energía, tanto de los átomos erosionados como la de los átomos de argón neutralizados, es menor, y su efecto en la superficie al golpear la superficie de la película decrece, lo que permite que la rugosidad sea menor a altas

presiones. La presión dentro de la cámara decrece a medida que se incrementa el flujo de  $O_2$ , por esta razón la rugosidad de las películas crecidas a altos flujos de  $O_2$  es menor.

### 6.1.5. Caracterización óptica por UV-Vis

El estudio de las propiedades ópticas del ZnTeO muestra que este material es fuertemente influenciado por la concentración de O. La diferencia es tan notable que se puede observar claramente a simple vista. La figura 6.5 presenta una fotografía de las muestras al salir de la cámara de crecimiento.



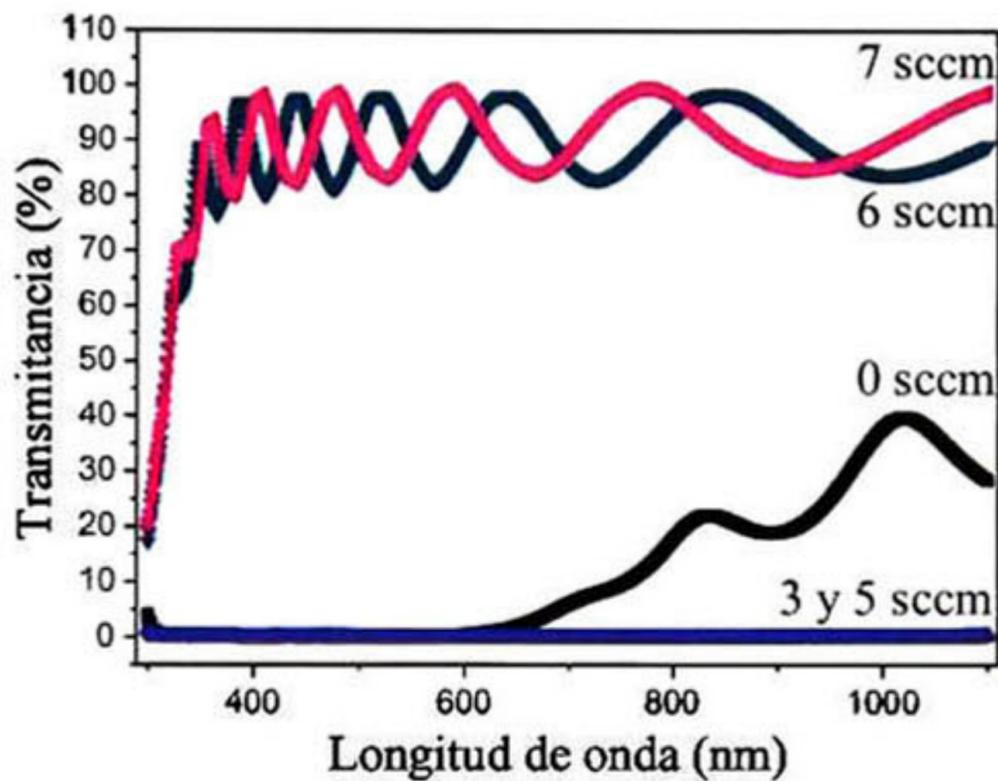
*Figura 6.5: Fotografía de muestras de ZnTeO fabricadas con diferentes flujo de  $O_2$ .*

Se observa un cambio abrupto entre 5 y 6 sccm, donde las muestras pasan de tener una apariencia oscura a ser casi completamente traslucidas. Este cambio en la apariencia de las muestras indica un cambio radical en el borde de absorción. Considerando las mediciones de composición química, este cambio se ha asociado a la posible formación del compuesto  $ZnTeO_3$ .

En las celdas solares, se une una capa de material tipo p con una tipo n para formar la celda. La capa superior usualmente es la tipo n y es llamada capa ventana (window layer), la cual permite el paso de la luz hasta la capa absorbente (usualmente tipo p). Por esta razón es importante desarrollar materiales semiconductores con un borde de absorción óptico

controlable de manera que absorba o permita el paso de la luz. Esta última característica es precisamente la que se ha encontrado en el ZnTeO; sin embargo, esta cualidad habrá de evaluarse más concretamente conjuntamente con las características eléctricas del material.

Para obtener el borde de absorción se requiere de una técnica que permita cuantificar la cantidad de luz que puede transmitir el material. La técnica de UV-Vis fue empleada para esta tarea. En la figura 6.6 se presentan los resultados de las mediciones de UV-Vis. Se observa que las muestras crecidas a 6 y 7 sccm transmiten casi el 100 % de la radiación incidente, mientras que la transmitancia en las muestras crecidas a 3 y 5 sccm es casi nula.



*Figura 6.6: Transmitancia medida en muestras de ZnTeO con diferentes flujos de O<sub>2</sub>.*

Las oscilaciones que se observan en las curvas se pueden explicar de la siguiente manera: debido al cambio en el índice de refracción cuando la luz pasa de un medio a otro, parte de la luz se refleja y parte es absorbida con un cambio en la dirección de propagación. Para el caso de películas delgadas, la luz se refleja, no solo en la interface aire-película, sino también en la interface película-substrato. Cuando la longitud de onda de la luz incidente es un múltiplo entero del espesor de la película (incidencia normal), se produce una interferencia constructiva y la intensidad de la señal reflejada aumenta. Para valores diferentes de la longitud de onda, la interferencia puede ser destructiva, restándose la intensidad de la onda incidente con la de la onda reflejada. Por lo tanto la intensidad

disminuye. Dado que el equipo hace un recorrido por varias frecuencias, la condición para que se dé una interferencia constructiva o destructiva, se repite de manera armónica.

Dichas oscilaciones pueden ser utilizadas para calcular el espesor de la película medida. Para ello se utilizan las siguientes ecuaciones.

$$v = \frac{\left[ \frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right]}{N_C} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

$$D = \frac{1}{2v} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

Donde  $D$  es el espesor de la muestra,  $N_C$  es el número de crestas presentes en la sección del espectro seleccionada ( $\lambda_1, \lambda_2$ ).  $n(\lambda_1)$  y  $n(\lambda_2)$  son los índices de refracción correspondientes a cada una de las longitudes de onda entre las cuales se va a analizar el espectro,  $v$  es el periodo del ciclo analizado, ajustado de manera que sea independiente del valor del índice de refracción.

Para usar las formulas 6.1 y 6.2 es necesario conocer el índice de refracción del material en cuestión, sin embargo, solo se encuentra reportado el índice de refracción para el ZnTe [10]. La tabla 6.3 muestra los datos usados para el cálculo del espesor de la muestra crecida con un flujo de  $O_2 = 0$ , que corresponde a ZnTe.

Flujo de $O_2$ (sccm)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$n(\lambda_1)$	$n(\lambda_2)$	$N_C$	Espesor (nm)
0	834	1020	2.87	2.63	1	579.76

Tabla 6.3: Datos para el cálculo del espesor de la muestra de ZnTe.

Comparando este espesor con el medido mediante perfilometría se puede obtener un porcentaje de error del 6 %. Lo que nos da una idea de la confiabilidad de los espesores medidos por perfilometría. Los demás espesores con su desviación estándar calculados mediante perfilometría se presentan en la tabla 6.4. Dicha tabla presenta el valor medio del espesor y la desviación estándar después de tomar 5 mediciones en diferentes sitios de la muestra

Muestra	Espesor (nm)	Desviación Estándar (nm)
---------	-----------------	--------------------------------

S0	546,8	34,37
S3	374,2	79,34
S5	907,4	9,05
S6	751,45	78,28
S7	657,85	75,45

**Tabla 6.4:** Espesores medidos por perfilometría para muestras de ZnTeO con diferentes concentraciones de O.

Con los datos obtenidos de la figura 6.6 se calculó el borde de absorción, usando un diagrama de Tauc [10]. Para ellos se obtuvo primero el coeficiente de absorción usando la ley de Beer-Lambert [11] que se presenta en la ecuación 6.1.

$$T = Ie^{-\alpha l} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Donde  $T$  es la transmitancia,  $I$  es la intensidad incidente (la cual se asume como 1, por que corresponde al 100 %),  $l$  es el espesor de la película y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción.

La principal desventaja de la ley de Beer-Lambert es que no tiene en cuenta la parte reflejada de la señal incidente. Cuando la señal reflejada no es despreciable, se requiere de otra ecuación para calcular el coeficiente de absorción, de manera que se tenga en cuenta tanto la parte transmitida como la reflejada. Esta relación se presenta en la ecuación 6.2.

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

Donde  $R$  es a reflectancia.

Una vez obtenido el coeficiente de absorción se calcula una nueva variable (que en el presente trabajo se llamará Tauc) usando la ecuación 6.3.

$$Tauc = (h\nu\alpha)^n \quad (\text{Ec. 6.3})$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente y  $n$  es un exponente que depende del tipo de transición que se da en el material,  $n = 2$  para transiciones directas y  $n = 0.5$  para transiciones indirectas. Para el caso de ZnTe se tiene transiciones directas por lo tanto. En el diagrama de Tauc se grafica la variable  $Tauc$  en el eje vertical y la energía del fotón incidente en el eje horizontal. En la figura 6.7 se presenta el diagrama de Tauc calculado para las muestras de ZnTe con diferentes concentraciones de O. Para las muestras crecidas

a 3 y 5 sccm no se calculó el diagrama de Tauc debido a que su señal de transmitancia fue muy débil.

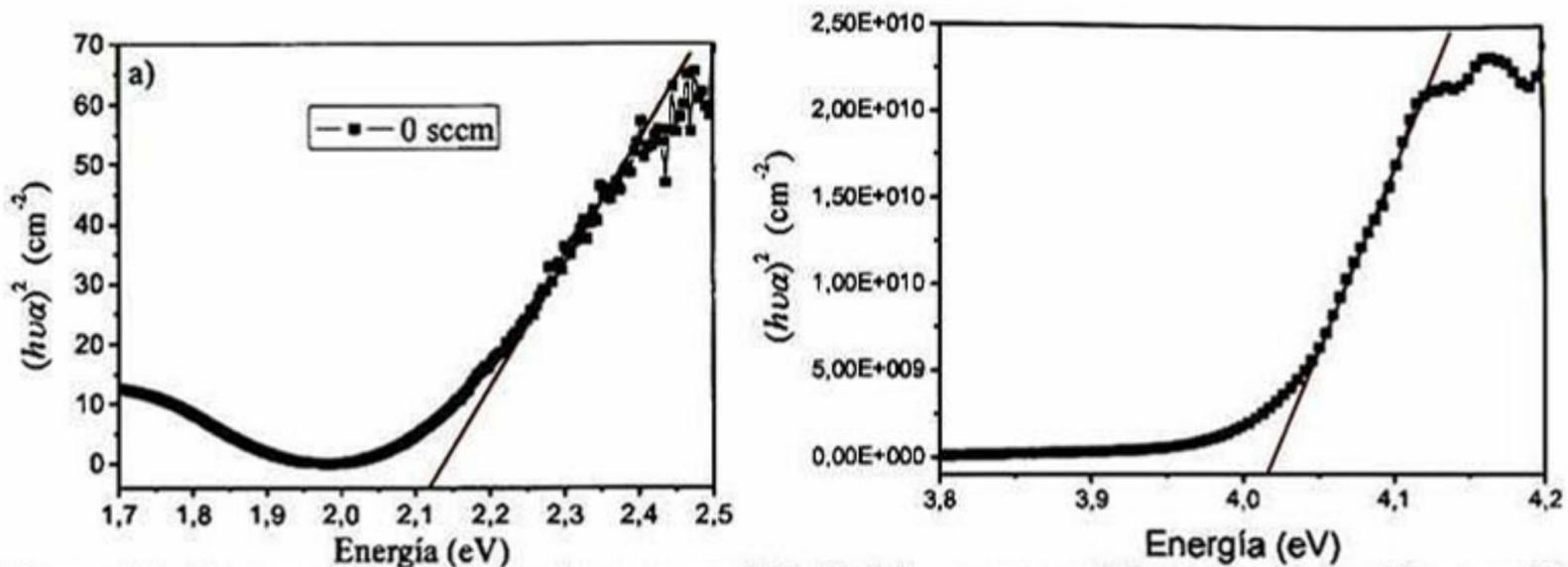


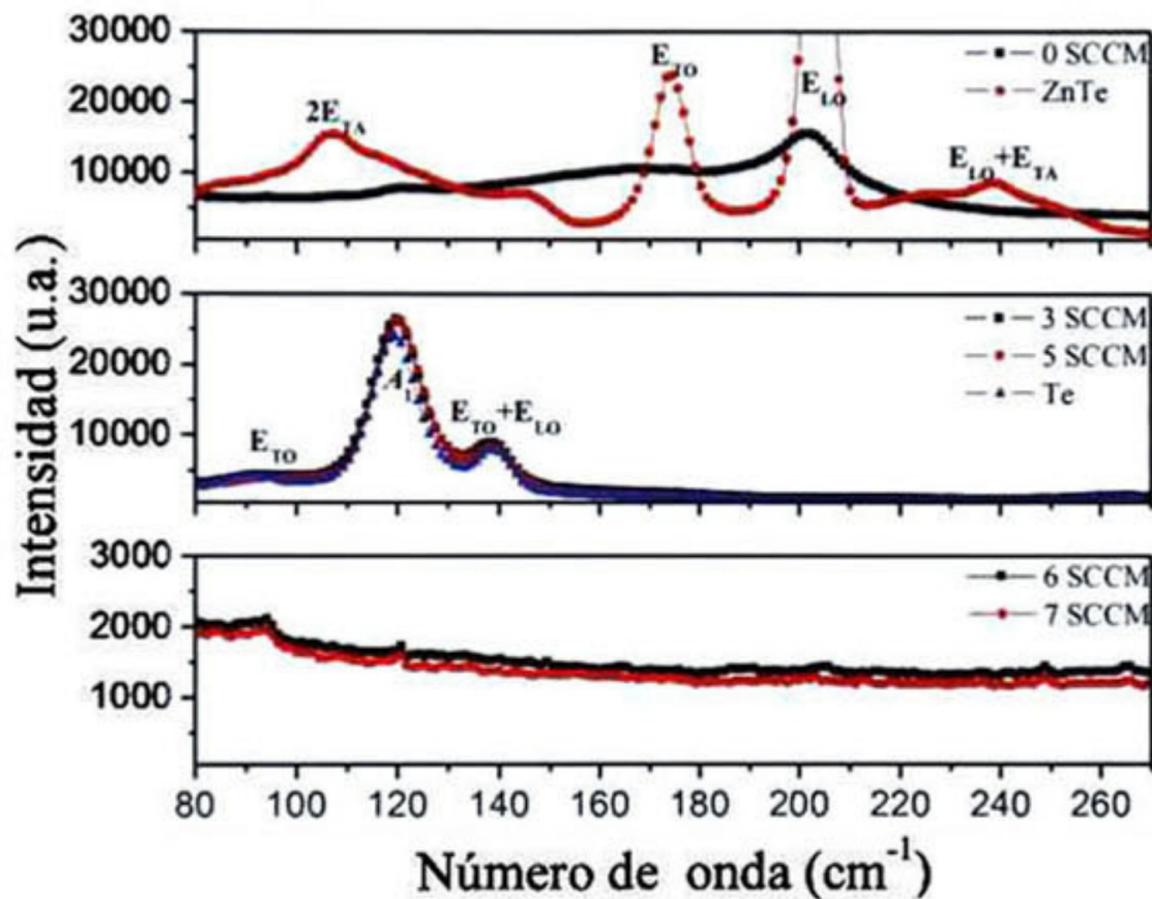
Figura 6.7: Diagrama de Tauc para la muestra de ZnTe (a) y muestras de ZnTeO<sub>3</sub> (b) crecidas con diferentes flujos de O<sub>2</sub>.

A partir de los diagramas de Tauc se puede calcular el borde de absorción haciendo una extrapolación de la parte lineal de la curva. El borde de absorción corresponde al intercepto de la línea con el eje horizontal. De la figura 6.7a se observa que el borde de absorción para el ZnTe se encuentra alrededor de 2.12 eV, muy cercano al valor de la banda prohibida de energía reportada para el ZnTe monocristalino, la cual es de 2.23 eV. Para las muestras crecidas a 6 y 7 sccm (figura 6.7 b) se encontró un borde de absorción de 4.019 eV. Esta es la primera vez que se realiza el cálculo del borde de absorción para el compuesto ZnTeO<sub>3</sub>. La referencia más aproximada que se encontró en la literatura es un valor reportado para un compuesto de ZnTe con O fabricado por MBE cuyo borde de absorción fue de 3.4 eV [12].

### 6.1.6. Estudio mediante espectroscopia Raman

El estudio mediante espectroscopia Raman se presenta en la figura 6.8. La figura 6.8a presenta la señal Raman para la muestra crecida sin oxígeno. Se incluye también la señal Raman tomada en una muestra monocristalina de ZnTe de alta pureza para efectos de comparación. Se observa que, en general, los picos de la señal Raman de la muestra monocristalina son de mayor intensidad que la de la película fabricada por erosión catódica. Esto se debe a la alta calidad cristalina de la película monocristalina. Sin embargo, la posición del pico principal ( $E_{LO}$ ) de ambas muestras coincide. En la figura 6.8b se presenta la señal Raman de las muestras S3 y S5. En ambas muestras se observan tres picos bien

definidos. Estos picos coinciden muy bien con los del telurio elemental de alta pureza, cuya señal Raman también se incluye en la figura 6.8b. Esta coincidencia indica que en estas muestras se tienen segregados de telurio. Es conveniente aclarar en este punto que la señal Raman del telurio es muy intensa comparada con la de otros elementos, lo que hace que se revelen fácilmente segregados de telurio por esta técnica. Estos resultados están en concordancia con los datos de difracción de rayos X, los cuales mostraron que las muestras crecidas con 3 y 5 sccm están constituidas por cúmulos policristalinos de Te inmersos en una matriz amorfa de ZnTeO. Este material amorfo no se detecta en los espectros Raman de estas muestras.



**Figura 6.8:** Señal Raman para muestras de ZnTeO crecidas con diferentes flujos de  $O_2$ . (a) 0 sccm. (b) 3 y 5 sccm y señal Raman del Te. (c) 6 y 7 sccm.

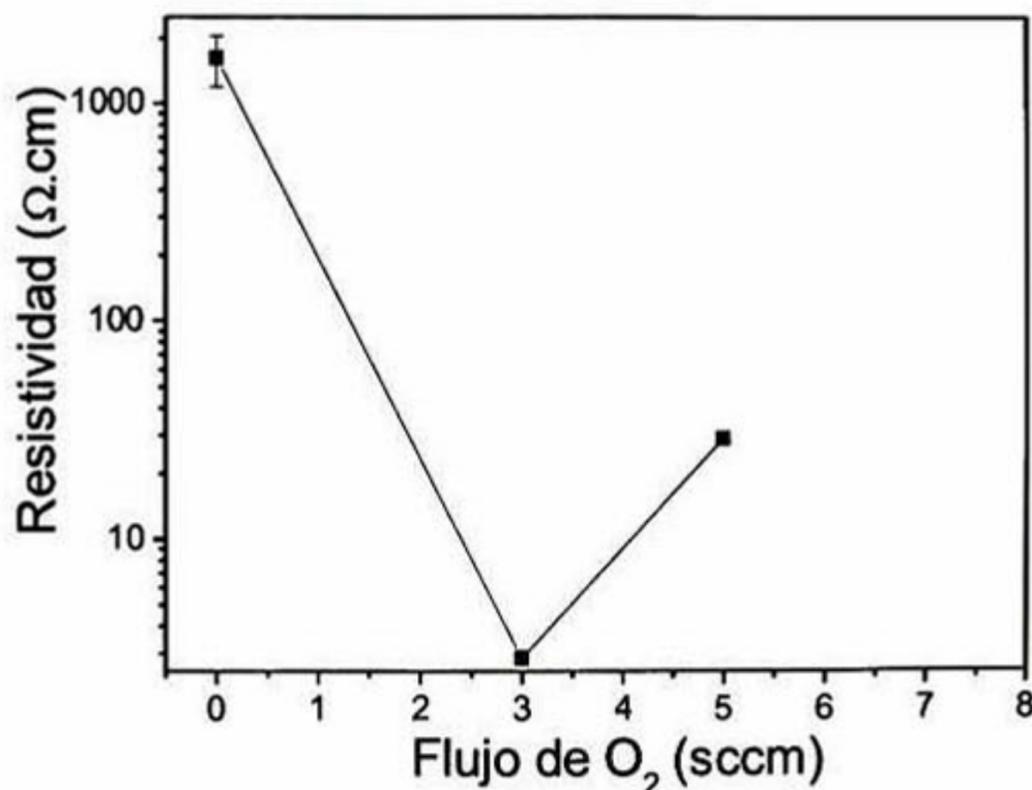
En la figura 6.8c se presenta la señal Raman para las dos muestras crecidas a más altos flujos de oxígeno. En estas dos muestras no se identifican picos Raman lo cual puede explicarse de la siguiente manera: Teniendo en cuenta los resultados de XRD para estas dos muestras, sabemos que son amorfas, característica que reduce considerablemente la señal Raman de este material.

### 6.1.7. Resistividad por el método de las cuatro puntas.

La resistividad para todas las muestras se midió por el método de las cuatro puntas. Los resultados son presentados en la figura 6.9. Para la muestra crecida sin oxígeno, se observan valores de resistividad del orden de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ , lo cual coincide con los valores reportados para el ZnTe. No obstante, para las muestras crecidas con flujos de  $\text{O}_2$  de 3 y 5 sccm, la resistividad decrece a valores del orden de  $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ , con lo que se puede concluir que pequeñas concentraciones de O en el ZnTe mejora la conductividad del material.

Considerando que las electronegatividades del Zn, Te y O son 1.6, 2.1 y 3.5, respectivamente, el tipo de enlace predominante en el ZnTe es de carácter covalente polar, ya que la diferencia en electronegatividad entre el Zn y el Te es de 0.5. Por otra parte, el tipo de enlace en el ZnO es de carácter predominantemente iónico, pues la diferencia de electronegatividad entre el Zn y el O es de 1.6. Si suponemos que el O reemplaza al Te en la red cristalina, como lo sugieren las medidas de rayos-X, se puede considerar que el cambio en la resistividad, para pequeñas concentraciones de O, pueda estar relacionado con el cambio en el tipo de enlace molecular.

Para las muestras crecidas a 6 y 7 sccm de oxígeno, la resistividad fue tan alta que sus valores se salieron del rango de medida del equipo, razón por la cual no son presentadas en esta gráfica.



*Figura 6.9: Resistividad medida por el método de las cuatro puntas para muestras de ZnTeO.*

### 6.1.8. Conclusiones

Se fabricó el material ZnTeO mediante la técnica de erosión catódica. La concentración de oxígeno en dicho material puede ser fácilmente controlada variando el flujo de O<sub>2</sub> en la cámara de reacción. El porcentaje de oxígeno tiene fuerte influencia en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del material. Para un flujo de O<sub>2</sub> mayor que 5 sccm se obtiene una película con una alta transmitancia en la región visible del espectro. La composición química de estas películas es consistente con la formación del compuesto ZnTeO<sub>3</sub> (amorfo). La resistividad de este material fue mucho mayor que la encontrada para el ZnTe y para el ZnTeO con pequeñas concentraciones de Oxígeno. En este último caso, es muy probable que la disminución de la resistividad de las películas, con respecto a la ZnTe puro, se deba a la presencia de cúmulos de Te, el cual es un buen conductor eléctrico (semimetal).

En cuanto a las propiedades estructurales, se encontró que el oxígeno influye en la calidad cristalina del material. A bajas concentración de oxígeno el material es cristalino, conservando la estructura del ZnTe. Al incrementar la concentración de oxígeno el material se hace amorfo y se crean algunas segregaciones de Te. En cuanto a la morfología de la superficie, se encontró que la rugosidad de la superficie es inversamente proporcional al flujo de O<sub>2</sub>, el cual produce una reducción del tamaño de grano.

Se demostró que el comportamiento de la aleación de ZnTe con O sigue un comportamiento similar al encontrado para las aleaciones de CdTe con O, aunque con la diferencia de que en el caso del CdTeO<sub>3</sub> éste se formó hasta que se introdujo un flujo de 11 sccm en la cámara de crecimiento, mientras que en el caso del ZnTeO<sub>3</sub>, se obtuvo una composición química compatible con éste cuando el flujo de oxígeno fue de 6 sccm.

### 6.3. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CuZnTeO

Continuando con el estudio de las aleaciones basadas en ZnTe se presenta en esta sección el estudio de la que forma este material con Cu y O: CuZnTeO. Inicialmente se describe el

proceso de fabricación por el cual se obtuvieron las muestras de dicho compuesto con diferentes concentraciones de cobre. Posteriormente, se describen los diferentes procesos de caracterización y se analizan los resultados.

### 6.3.1. Fabricación del CuZnTeO

Se fabricaron dos series de muestras (con dos diferentes temperaturas del sustrato) del compuesto CuZnTeO para diferentes concentraciones de Cu, partiendo del compuesto ZnTeO<sub>3</sub> en estado amorfo. La concentración de Cu se incrementó gradualmente desde 0 hasta 12 %. El equipo de erosión catódica usado para fabricar estas muestras es el mismo que se usó para fabricar las aleaciones de ZnTeO presentadas en la sección anterior. Las condiciones de crecimiento empleadas fueron similares a las usadas para dicho compuesto. Durante el crecimiento se mantuvo un flujo constante de Ar de 12 sccm para todas las muestras. El flujo de oxígeno también se mantuvo constante en 6 sccm, valor para el cual se obtuvo el compuesto ZnTeO<sub>3</sub> (amorfo), como se vio en la sección anterior. Como sustrato se usó vidrio Corning al cual se le realizó un proceso de limpieza y tratamiento químico igual al descrito en la sección 6.2.1.

Para obtener películas con diferentes concentraciones de Cu, se incorporó polvo de Cu (ESPI, 99.999%) en el blanco de ZnTe. Para cada muestra se fabricó un nuevo blanco añadiendo en cada caso la cantidad adecuada de Cu para obtener la concentración deseada. Para determinar el peso adecuado de cobre que se debía agregar, se tuvo en cuenta el peso molecular de cada uno de los elementos. Después de cada crecimiento el proceso se repetía para la siguiente muestra, adicionando más cobre y teniendo en cuenta la cantidad de cobre que ya tenía el blanco. La concentración de Cu nominal se varió desde el 0 al 12 %.

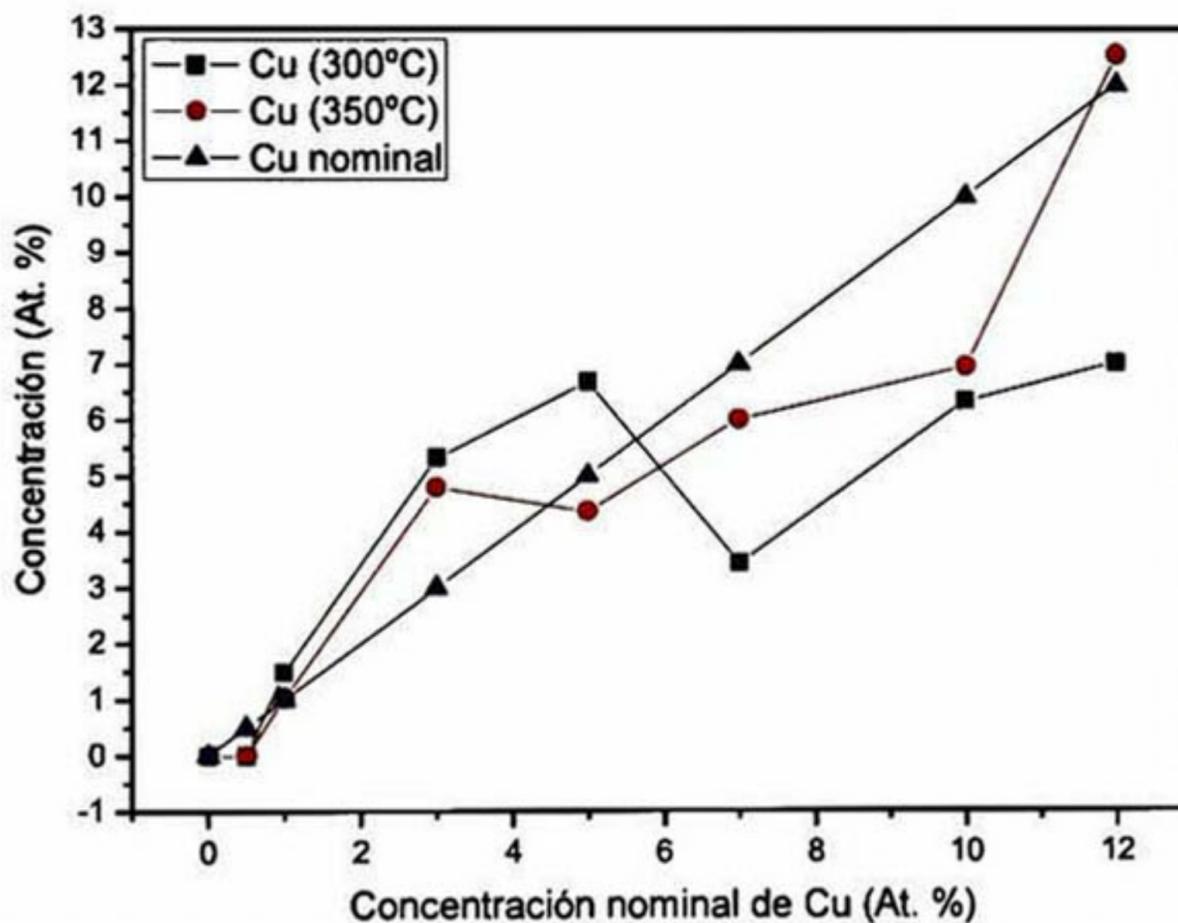
Teniendo en cuenta que la temperatura del sustrato también afecta el crecimiento, se fabricaron dos series de muestras con temperaturas diferentes. La primera a 300 °C y la segunda a 350 °C. La tabla 6.5 presenta las muestras fabricadas con sus respectivas condiciones de crecimiento.

Muestra	% nominal de Cu	T <sub>S</sub>	Muestra	% nominal de Cu	T <sub>S</sub>
Cu11	0	300	Cu21	0	350
Cu12	0.5	300	Cu22	0.5	350
Cu13	1	300	Cu23	1	350
Cu14	3	300	Cu24	3	350
Cu15	5	300	Cu25	5	350
Cu16	7	300	Cu26	7	350
Cu17	10	300	Cu27	10	350
Cu18	12	300	Cu28	12	350

**Tabla 6.2:** Muestras de CuZnTeO fabricadas y sus respectivas concentraciones de Cu y temperaturas de sustrato (T<sub>S</sub>).

### 6.3.2. Análisis de la composición

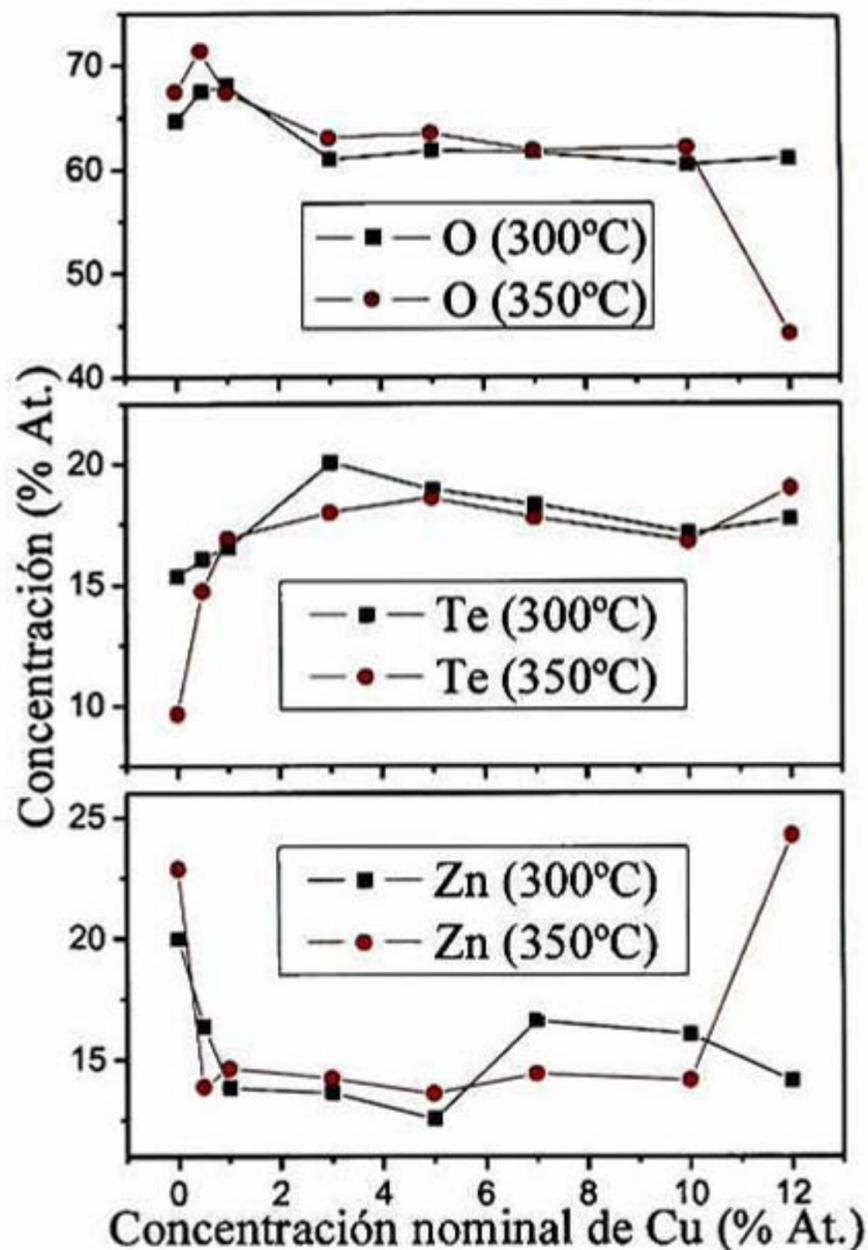
La composición de las películas de CuZnTeO en función de la concentración de Cu deseado se estudió por la técnica de EDS. Los resultados se presentan en la figura 6.10.



**Figura 6.10:** Concentración de Cu en muestras de CuZnTeO, en función de la concentración nominal.

En la figura 6.10 se observa que, para ambas temperaturas del sustrato, la concentración de Cu sigue, de manera aproximada, la concentración nominal, sin embargo, la muestra crecida a 350 °C se acerca más a dicha concentración.

La concentración de O, Te y Zn, medidos por la misma técnica, se presenta en la figura 6.11, para ambas temperaturas.



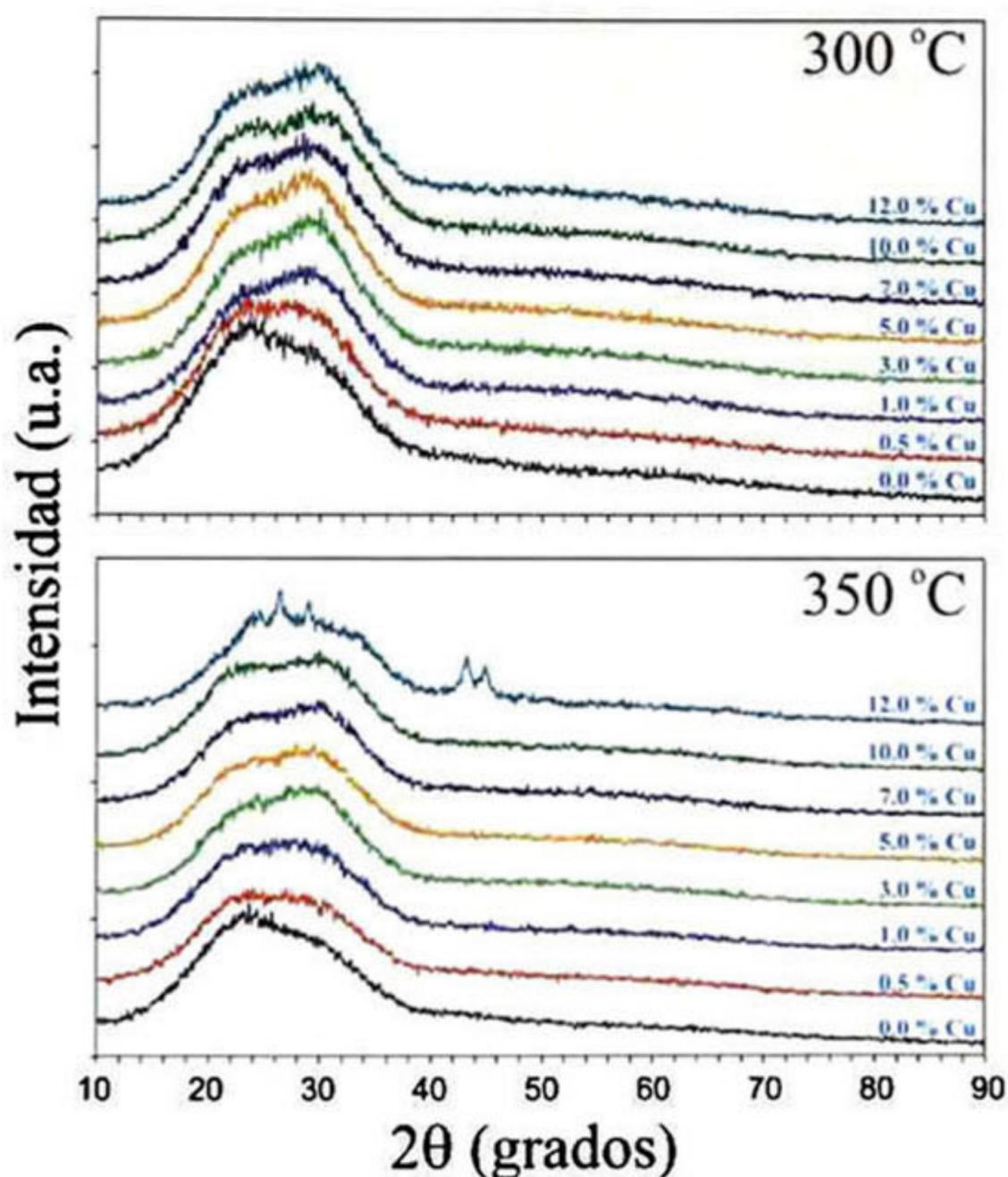
*Figura 6.11: Concentración de O, Te y Zn en función de la concentración nominal de Cu en muestras de CuZnTeO.*

De la figura 6.11 se observa que un pequeño incremento en la concentración de Cu, entre 0 y 1%, causa una variación notable en la concentración de Te y Zn presentes en la muestra, siendo más marcada dicha variación para la muestra crecida a 350 °C. Para incrementos adicionales en la concentración de Cu, entre 1 y 10 %, la concentración de todos los demás elementos presentes varía levemente. Para incrementos adicionales en la concentración de Cu, de 10 a 12 %, la concentración de O y Zn en la muestra crecida a 350 °C cambia substancialmente, mientras que los mismos elementos en la muestra crecida a 300 °C no tienen una variación significativa. Este cambio en la composición de la muestra crecida a 350 °C y 12 % de Cu puede estar asociado a la formación de un compuesto diferente (ver datos de difracción de rayos X abajo) al obtenido para las demás muestras. Por lo tanto, las

propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de esta muestra pueden ser notablemente diferentes a las de las demás películas.

### 6.3.3. Estudio de la estructura mediante XRD.

Los patrones de difracción de todas las muestras de CuZnTeO se presentan en la figura 6.12. Este estudio reveló que la cristalinidad de todas las muestras es pobre, pues los patrones de difracción presentan un pico ancho que va desde  $15^\circ$  hasta  $40^\circ$ . Este patrón de difracción se acerca más al patrón de difracción del vidrio usado como sustrato, que corresponde a un material amorfo. Sin embargo para la muestra Cu28, crecida a  $350^\circ\text{C}$  y 12 % de Cu, se notan algunos picos en el patrón de difracción.



*Figura 6.12: Patrones de difracción para muestras de CuZnTeO fabricadas con diferentes concentraciones nominales de Cu.*

En la base de datos de la ICDD se buscaron PDF's de compuestos que contienen diferentes combinaciones de Cu, Zn, Te y O para compararlos con el patrón de difracción obtenido

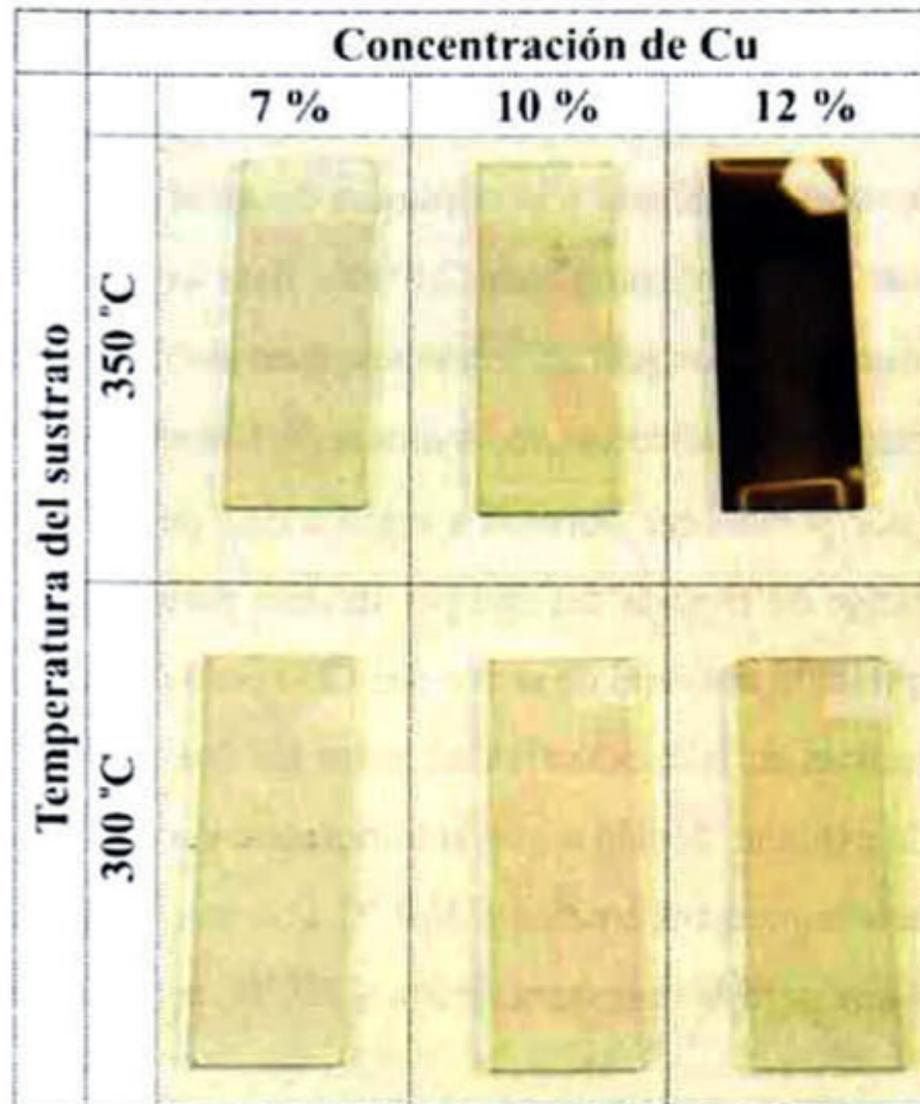
para la muestra Cu28, desafortunadamente ninguno de los patrones encontrados se ajustó a el patrón de difracción obtenido. Por esta razón es posible suponer que la muestra indicada posee una estructura cristalina que corresponde a la de un compuesto de CuZnTeO cuyo patrón de difracción no ha sido reportado hasta ahora.

Se puede concluir que la temperatura del sustrato tiene una marcada influencia en las propiedades estructurales del compuesto CuZnTeO para una concentración de 12 % de Cu, pues un cambio de 300 a 350 °C hace que el material presente picos de difracción propios de una estructura cristalina. Se sabe que el coeficiente de difusión de los átomos en la superficie del sustrato depende de la temperatura del mismo, a mayor temperatura mayor será el coeficiente de difusión. Por otra parte, un alto coeficiente de difusión permite a los átomos alcanzar sus posiciones de mínima energía facilitando así la formación de un cristal con lo que se explica por qué la muestra crecida a 350 °C tiene mejor estructura cristalina que la crecida a 300 °C. Este cambio del coeficiente de difusión depende del tipo de átomo estudiado, del material sobre el cual este difundiendo y de la concentración del mismo. Estas consideraciones pueden tomarse en cuenta al tratar de explicar que el cambio en la calidad cristalina no es notorio para concentraciones inferiores al 12 % de Cu.

Es posible que un proceso de recocido mejore la calidad cristalina de estas muestras, sin embargo, este proceso quedará como perspectivas para un trabajo futuro.

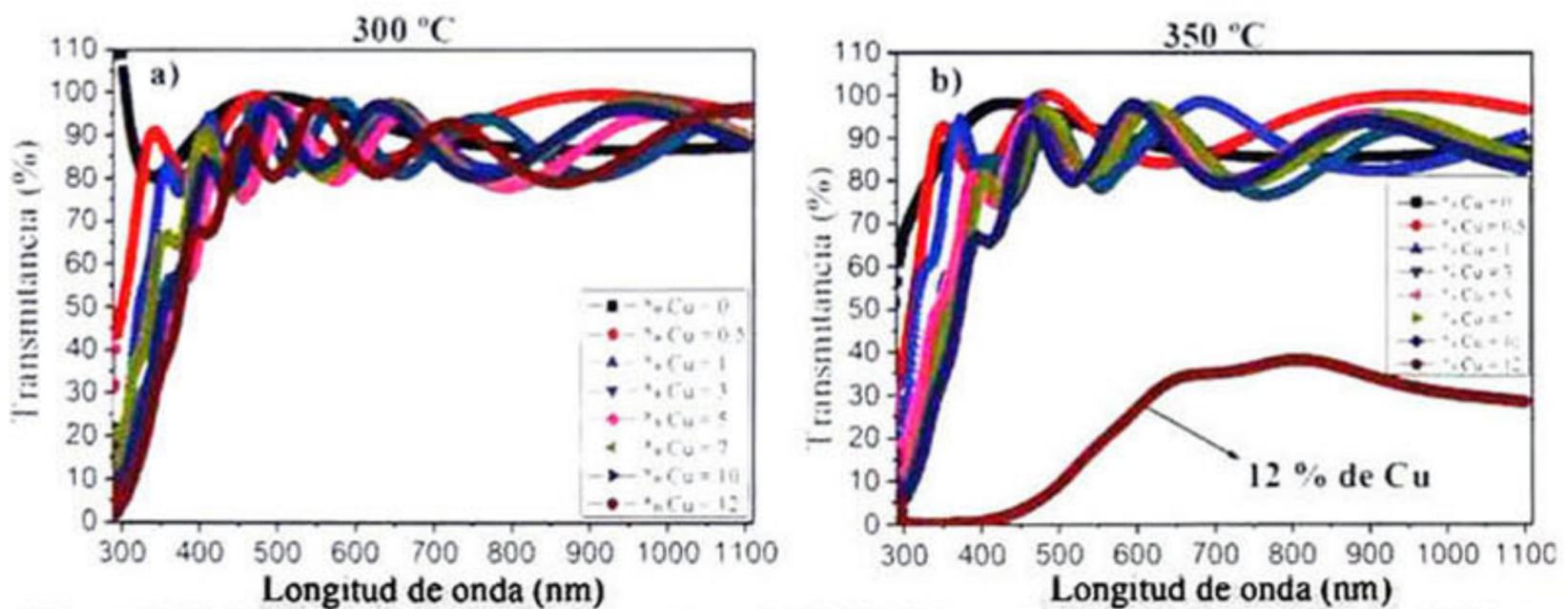
#### **6.3.4. Caracterización óptica por UV-Vis**

Al igual que en el compuesto ZnTeO, las características ópticas del compuesto CuZnTeO pueden ser controladas variando la concentración de sus elementos, en este caso, del Cu. El cambio en el borde de absorción es también notorio a simple vista, tal como ocurrió para el ZnTeO para altas concentraciones de O, pero en este caso el cambio es de transparente a opaco y ocurre a altas concentraciones de Cu. En la figura 6.13 se presenta una fotografía de las muestras crecidas con 7, 10 y 12 % de Cu, para ambas temperaturas de sustrato. Las demás muestras son transparentes y no se notaron a simple vista cambios en su apariencia, por lo que no se incluyeron en la figura 6.13.



**Figura 6.13:** Fotografía de muestras de CuZnTeO fabricadas con diferentes concentraciones de Cu y temperaturas de sustrato.

De la fotografía presentada en la figura 6.13 es evidente que el borde de absorción de la muestra crecida a 350 °C y 12 % de Cu, es notablemente diferente a los demás. El estudio de las propiedades ópticas se realizó mediante mediciones de UV-Vis. Los resultados se presentan en la figura 6.14.



**Figura 6.14:** Transmitancia medida en muestras de CuZnTeO con diferentes concentraciones de Cu y temperaturas de sustrato: (a) 300 °C y (b) 350 °C.

En la figura 6.14 se observa que la transmitancia de la muestra con 12 % de Cu y crecida a 350 °C tiene un valor máximo de 38 % que se alcanza a una longitud de onda de 812 nm, mientras que las demás muestras tienen transmitancia de alrededor de 90 %. El borde de absorción calculado para esta muestra fue de 2.8 eV. Este comportamiento es típico de materiales que tienen absorción por portadores libres. Las medidas de resistividad revelan que esta muestra es altamente conductora, con una resistividad de  $4 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ , lo que confirma su absorción por portadores libres. La resistividad de las demás muestras es tan alta que sobre pasa el rango de medida del equipo, incluso para la muestra que fue crecida también con una concentración nominal de cobre del 12% pero con temperatura del sustrato de 300 °C. la gran diferencia en la conductividad entre las dos muestras crecidas con 12% de Cu nominal, se puede explicar debido a que la concentración real de cobre para cada una de ellas es diferente. Para la muestra crecida a 300 °C la concentración calculada por EDS fue de 7.02 % mientras que para la muestra crecida a 350°C, la concentración de Cu fue de 12.54 %.

#### 6.1.8. Conclusiones

Se encontró que pequeñas cantidades de Cu en el compuesto CuZnTeO no afectan las propiedades ópticas ni estructurales del material con respecto a las del material inicial (ZnTeO<sub>3</sub> amorfo). A altas concentraciones de Cu (12 % at.), el borde de absorción del material cambia pasando de ser transparente a opaco. Este cambio se observó en las muestras crecidas a altas temperaturas del sustrato, 350 °C, a diferencia de las crecidas en las mismas condiciones pero a 300 °C.

Por otra parte, las propiedades estructurales también cambian a altas concentraciones de Cu y altas temperaturas del sustrato. Se encontró que para una concentración de Cu del 12 % y una temperatura del sustrato de 350 °C el CuZnTeO exhibe un patrón de difracción con picos propios de material cristalino (inmerso en una matriz amorfa) que al parecer no ha sido reportado hasta ahora, ya que no se ha podido identificar con la información disponible hasta la fecha. Las películas crecidas con menores temperaturas de sustrato y menores concentraciones de cobre presentaron patrones de difracción propios de materiales amorfos.

De estos resultados es posible establecer que el sistema CuZnTeO se comporta de manera similar al sistema CuCdTeO en cuanto a que la incorporación de oxígeno tiene dos efectos: i) abrir la banda prohibida y ii) producir material amorfo a altas concentraciones. Por otro lado, la incorporación de Cu tiene efectos opuestos: a) reducir la banda prohibida y b) promover la cristalización del material amorfo. Estos cambios ocurren en diferentes intervalos de concentración de cobre y oxígeno en los materiales base; CdTe y ZnTe.

## Referencias

- [1] <http://www.energyboom.com/solar/first-solar-sets-another-solar-cell-efficiency-record>.
- [2] F. Caballero-Briones, J.L. Peña, A. Martel, A. Iribarren, O. Calzadilla, S. Jiménez-Sandoval, Á. Zapata-Navarro. *J Non-Cryst Solids*, 354 (2008) 3756–3761
- [3] J. Carmona-Rodríguez, R. Lozada-Morales, O. Jiménez-Sandoval, F. Rodríguez-Melgarejo, M. Meléndez-Lira, S. J. Jiménez-Sandoval. *J. Appl. Phys.* 103 (2009) 123516
- [4] S. Jiménez-Sandoval, J. Santos-Cruz, G.E. Garnett-Ruiz, R. Castanedo-Perez, G. Torres-Delgado, O. Jiménez-Sandoval. *J. Cryst. Growth* 294 (2006) 243–249
- [5] S. Nam, J. Rhee, B.O., K. Lee, Y. D. Choi, *J. Crystal Growth*, 180, 47 (1997)
- [6] B. Bozzini, M. A. Baker, P. L. Cavallotti, E. Cerri, C. Lenardi, *Thin Solid Films*, 388, 361 (2000)
- [7] H. Zhou, A. Zebib, S. Trivedi, W. M. B. Duval, *J. Crystal Growth*, 534, 167 (1996)
- [8] S. Merita, T. Krämer, B. Mogwitz, B. Franz, A. Polity, and B. K. Meyer. *Phys. Stat. Sol. (c)* 3, 960–963 (2006)
- [9] H.N.G. Wadley, W. Zou, X.W. Zhou, J.F. Groves, S. Desa, R. Kosut, E. Abrahamson, S. Ghosal, A. Kozak, D.X. Wang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 538, 323 (1999)
- [10] H.H. Li. *J. Phys. Chem.* 13, 103 (1984)
- [11] W. Wang, W. Bowen, S. Spanninga, S. Lin, j. Phillips. *J. Electron. Mater.*, 38, (2009) 119-125

## 7. CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo de investigación se ha realizado el estudio de las propiedades físicas de cuatro diferentes materiales con aplicaciones optoelectrónicas: GaAs,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  y dos aleaciones basadas en ZnTe: el ZnTeO y el CuZnTeO.

En la primera parte de la investigación se desarrollaron algunas innovaciones en cuanto a las técnicas de caracterización de materiales semiconductores. Estas innovaciones fueron aplicadas al material GaAs. Se propuso un nuevo método de estudio de defectos superficiales en materiales semiconductores usando la técnica de rayos-X en la configuración de haz rasante. Esta innovación propone que la intensidad de picos bien definidos en el patrón de difracción, puede ser utilizada para el estudio de defectos superficiales que posean estructuras cristalinas. Los resultados fueron validados mediante microscopia electrónica de barrido, la cual es la técnica convencional utilizada para el estudio de defectos superficiales.

Otro aporte original de este trabajo fue el estudio de las propiedades electrónicas a partir de la técnica PCR, la cual es una técnica no invasiva que evita el uso de contactos eléctricos. Con esta técnica se obtuvo información acerca de la distribución y movilidad de portadores en el material GaAs dopado con Si.

En cuanto al material  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , a pesar de ser este un material muy común en dispositivos fotovoltaicos de CdTe con contactos de Cu, hasta la fecha permanecían sin conocerse claramente muchas de sus propiedades. En el presente se realizó una caracterización estructural, electrónica, óptica y vibracional del material en función de la variación de dos de los parámetros de crecimiento, la temperatura del sustrato y la potencia en el blanco de Cu. La caracterización se realizó desde el punto de vista experimental y teórico obteniéndose por primera vez el diagrama de bandas electrónico y las curvas de dispersión fonónicas para este material. Un estudio completo de los patrones de difracción permitió un

estudio de la dinámica de crecimiento. Con este estudio se establecieron las condiciones óptimas para la fabricación de  $\text{Cu}_2\text{Te}$  mediante la técnica de erosión catódica.

En cuanto a las aleaciones de ZnTe, tanto para el ZnTeO como para el CuZnTeO se encontró que estos sistemas se comportan de manera similar a los sistemas basados en CdTe. En cuanto a que la incorporación de oxígeno tiene dos efectos: abrir la banda prohibida y producir un material amorfo cuando se encuentra a altas concentraciones, de por otra parte el Cu tiene el efecto de reducir la banda prohibida y promover la cristalización del material amorfo.

Tanto el ZnTeO como el CuZnTeO son materiales novedosos que tienen el potencial para aplicaciones fotovoltaicas sustituyendo a las aleaciones basadas en CdTe.

# **ANEXOS**

## **ARTÍCULOS PUBLICADOS**



## Optical and structural characterization of GaSb and Te-doped GaSb single crystals

L. Tirado-Mejía<sup>a</sup>, J.A. Villada<sup>b</sup>, M. de los Ríos<sup>a</sup>, J.A. Peñafiel<sup>c,d</sup>, G. Fonthal<sup>a</sup>, D.G. Espinosa-Arbeláez<sup>c,d</sup>, H. Ariza-Calderón<sup>a</sup>, M.E. Rodríguez-García<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, A.A. 460, Armenia, Quindío, Colombia

<sup>b</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Qro, México

<sup>c</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Departamento de Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Querétaro, Qro, México

<sup>d</sup> Posgrado en Ciencia e Ingeniería Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, México

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 March 2008

Received in revised form

30 July 2008

Accepted 31 July 2008

#### PACS:

06.60.Ej

61.05.cp

61.72.Hh

61.72.Sh

61.72.uj

78.55.Cr

#### Keywords:

X-ray diffraction

Characterization

Semiconducting gallium compounds

Semiconducting III-V materials

GaSb

Te-doped GaSb

Structural and optical properties

Semiconductor III-V

### ABSTRACT

Optical and structural properties of GaSb and Te-doped GaSb single crystals are reported herein. Utilizing the photoreflectance technique, the band gap energy for doped samples was obtained at 0.814 eV. Photoluminescence (PL) spectra showed a peak at 0.748 eV that according to this research, belongs to electronic states of pure GaSb and not to the longitudinal optical (LO) phonon replica as has been reported by other authors. Analysis of the full width at half maximum (FWHM) values of X-ray diffraction, as well as micro-Raman peaks showed that the inclusion of Te decreases the crystalline quality.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Gallium antimonide semiconductor is an interesting material from both fundamental and applied perspectives. GaSb and related compounds remain to this day relatively unexplored, compared to other III-V binary semiconductors. Plenty of attention has been given to GaSb from devices point of view, used in such applications as laser diodes with low-threshold voltage [1], photodetectors with applications to optical fiber communication systems in the near-to middle-infrared wavelength range [2], high-frequency devices, superlattices with tailored optic and transport characteristics, and high-efficiency

thermophotovoltaic cells [3–5]. Even though several research projects on optoelectronics devices utilizing the GaSb-related heterostructures have been made by many authors [5–9]; problems regarding the growth of device-quality epitaxial layers remain. This is why the study of single crystals used as substrates with different doping concentrations becomes crucial for the fabrication of high-performance devices.

Photoluminescence (PL) has proven to be an effective method for the characterization of semiconductor materials, providing information related to the band-to-band energy, excitonic recombination, and transitions involving impurity levels. The presence of large background concentration of defects and impurities in this material leads to numerous acceptor and donor bound exciton luminescence. A complete description of transitions appearing on PL response for GaSb as well as various optical emissions has not been well established. Research over the last several decades has

\* Corresponding author at: Tel.: +52 442 2381141; fax: +52 442 2381165.  
E-mail address: [marioga@fata.unam.mx](mailto:marioga@fata.unam.mx) (M.E. Rodríguez-García).

mainly been devoted to the understanding of the nature and origin of the residual acceptors, which are the limiting factors for both fundamental studies and device applications. Nominally, undoped GaSb is p-type due to native acceptor background impurities which can be identified at low-temperature PL spectra through transitions involving bands, and donor-acceptor pairs. These native acceptors are related to Sb deficiency ( $V_{\text{Sb}}$ ), Ga vacancies ( $V_{\text{Ga}}$ ), Ga in Sb sites with double ionizable nature and  $\text{Ga}_{\text{Sb}}V_{\text{Ga}}$  complexes. These impurities are widely held identified as native acceptors, irrespective of the growth technique and growth conditions [10,11]. GaSb not doped intentionally presents a p-type electrical behavior, with hole concentration of  $1\text{--}2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Single crystals grown in a Sb-rich melt using the Czochralski method, exhibit a slightly lower carrier density than those grown in a Ga-rich melt [12]. Te-doped GaSb exhibits an n-type behavior. The main objective of Te inclusion in GaSb wafers is to reduce the electrical resistivity [13].

The low-temperature PL spectra of Te-doped GaSb had been studied in the case of liquid phase epitaxy (LPE) layers by Iyer et al. [14]. Labrie et al. [15] studied the optical and electrical properties of GaSb and Te-doped GaSb for samples recrystallized under space and ground conditions. They found that for samples under ground conditions (Firebird Semiconductors Ltd., commercial samples) Te segregation exists presenting a n-p-type conductivity. The PL spectra also confirmed the radial and axial segregation of Te.

Recently, Velásquez-Hernández et al. [16] showed that the Te distribution along the wafers changes as a function of the radial position in each wafer. They found by using photothermal and photocarrier radiometric techniques, as well as micro-Raman spectroscopy, that the Te was segregated toward the edge of the GaSb wafers. According to this research, the optical and structural properties of these substrates depend on the Te distribution along the wafer.

In the foregoing researches, little attention was given to the characterization of the electrical and structural parameters related to the quality of the substrates, and in the case of Te-doped GaSb, the impurity levels have no experimental confirmation. For this reason, the objective of this paper is to study the optical and structural properties of GaSb and Te-doped GaSb. Photoreflectance (PR) at low temperature was used to determine the band gap energy. PL was carried out at 11 K in order to study the excitons behavior. The full width at half maximum (FWHM) of the X-ray diffraction patterns of GaSb and Te-doped GaSb, as well as the FWHM of the characteristic GaSb micro-Raman peak were used to study the crystalline quality of the single crystals.

## 2. Experimental setup

### 2.1. Samples description

Three wafers were used in this study, an undoped GaSb wafer and two Te-doped GaSb wafers coming from different ingots, the first from Firebird Semiconductors Ltd. and the doped samples from Wafer Technology Ltd., UK. The first wafer, called W-A, has the following parameters: carrier density  $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , mobility  $650 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , and the etch pit density  $< 1000 \text{ cm}^{-2}$ , p-type. The other two wafers, called W-B and W-C, have the following parameters, respectively: carrier density  $(1.0\text{--}1.2) \times 10^{17}$  and  $(4.5\text{--}7.1) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , mobility  $(2862\text{--}2872)$  and  $(3414\text{--}3178) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and the etch pit density  $(21\text{--}5)$  and  $(3447\text{--}331) \text{ cm}^{-2}$ . The range values are limited by the values in the seed and the tail of the ingots. The crystalline orientation of all samples is (100).

### 2.2. PR spectroscopy

PR spectra of samples W-B and W-C were recorded at low temperature in a continuous-flow closed-circuit helium cryostat system. An attenuated 75 mW He-Ne laser, chopped at 255 Hz was used to modulate the surface electric field; the probe beam came from a 200 W QTH lamp through a TRIAX<sup>®</sup> 320 monochromator with 0.06 nm resolution; and the detection was accomplished with a PbS thermoelectrically cooled photodetector operating in the 1–3.5  $\mu\text{m}$  wavelength region.

### 2.3. Photoluminescence

PL spectra were measured in a conventional system using as exciting source the 488 nm line of an Ar ion Lexel 95 laser with an excitation power of  $4 \text{ W/cm}^2$ . The temperature of the samples enclosed in the cold finger of a closed-cycle helium cryostat was varied from 11 K to room temperature. Sample radiative emission was analyzed through an SPEX 500M monochromator and detected with a GaInAs infrared Hamamatsu thermoelectrically cooled detector. For the undoped GaSb PL measurements a sample of  $5 \times 8 \text{ mm}^2$  was divided into four parts. The first piece (1) was located at the center of the wafer and the last one (4) at its edge. In the case of Te-doped GaSb samples (W-B and W-C), two pieces located at the edge of the wafers were analyzed.

### 2.4. Micro-Raman

Raman spectra were measured at room temperature in the near-backscattering geometry in a Jovin-Yvon T64000 triple spectrometer, with an Innova 70C Ar-Kr laser. All samples were excited with the 514.4 nm laser line. The scattered light was detected with a cooled charged coupled device (CCD).

### 2.5. X-ray diffraction

The samples were measured in a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer system, with the Cu  $K_\alpha$  line, and a Ni filter for the  $K_\beta$  line, in a Bragg-Brentano geometry and  $\theta\text{--}2\theta$  configuration. The X-ray diffraction measurements were performed in single crystal by rotating them, and later in a powder form using Si as internal standard to determine the FWHM of pure GaSb and Te-doped GaSb. The silicon sample was from Mitel, Canada with high resistivity, the detector was a NaI scintillation counter.

## 3. Results and discussion

In order to find the characteristic band gap energy of Te-doped GaSb samples and in order to establish the right position of the excitonic spectra, PR at 11 K was carried out on samples W-B and W-C. Fig. 1 shows the PR spectra of samples W-B and W-C. According to these spectra the band gap position was located at 0.814 eV. This oscillation is clearly identified as a band-to-band transition;  $E_0$  is in accordance to the behavior reported by Wu and Chen [17]. The band gap value was obtained by PR fittings according to the well-known theory developed by Aspnes et al. [18–20]. This value is important to get experimental information of the band gap energy value, and based on it, to define the different transitions inside the forbidden band gap. The obtained value for Te-doped GaSb is very close to the value for GaSb [17].

Fig. 2 shows the PL spectra of undoped GaSb (W-A) for four regions of the sample (see inset of Fig. 2), taken at 11 K. Each

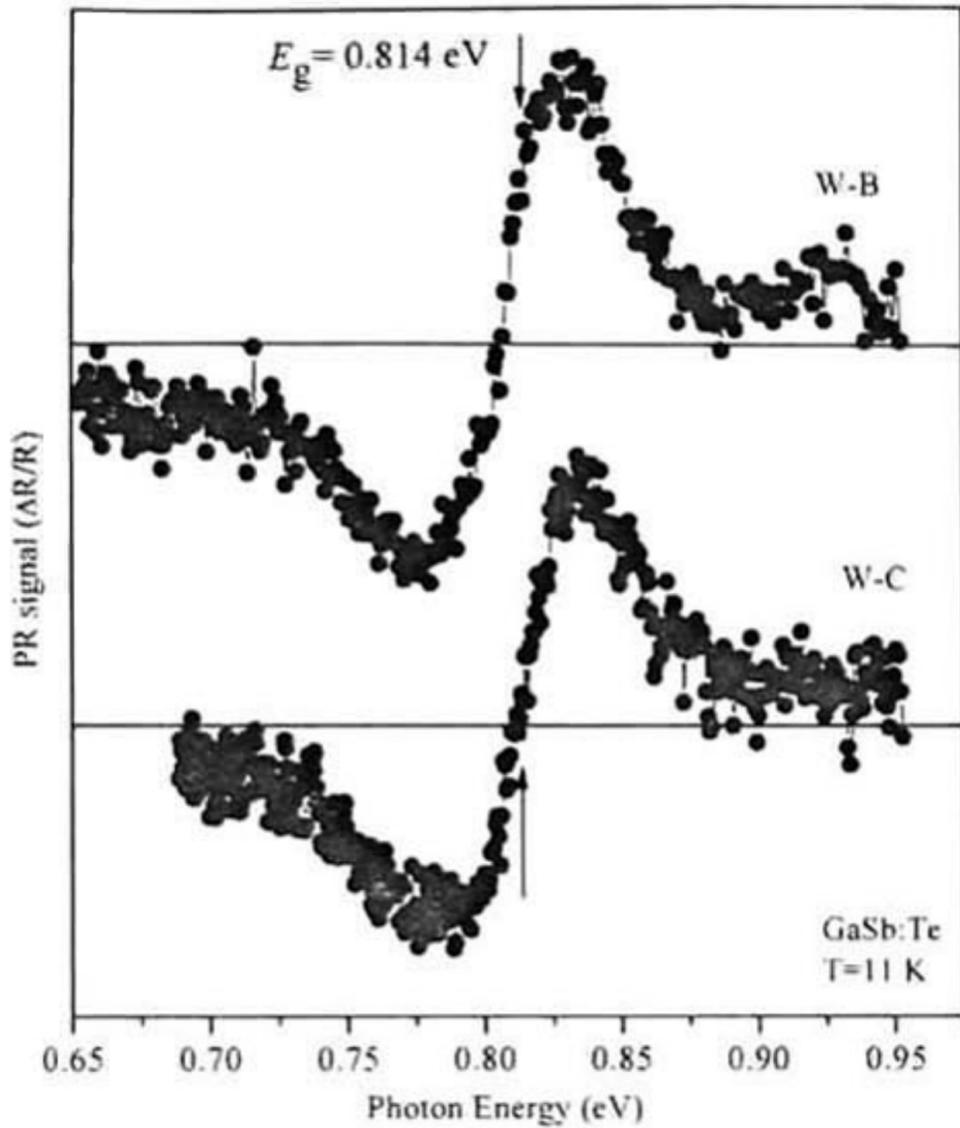


Fig. 1. Shows the PR spectra of sample W-B and W-C taken at 11 K. the band gap energy was calculated at 0.814 eV.

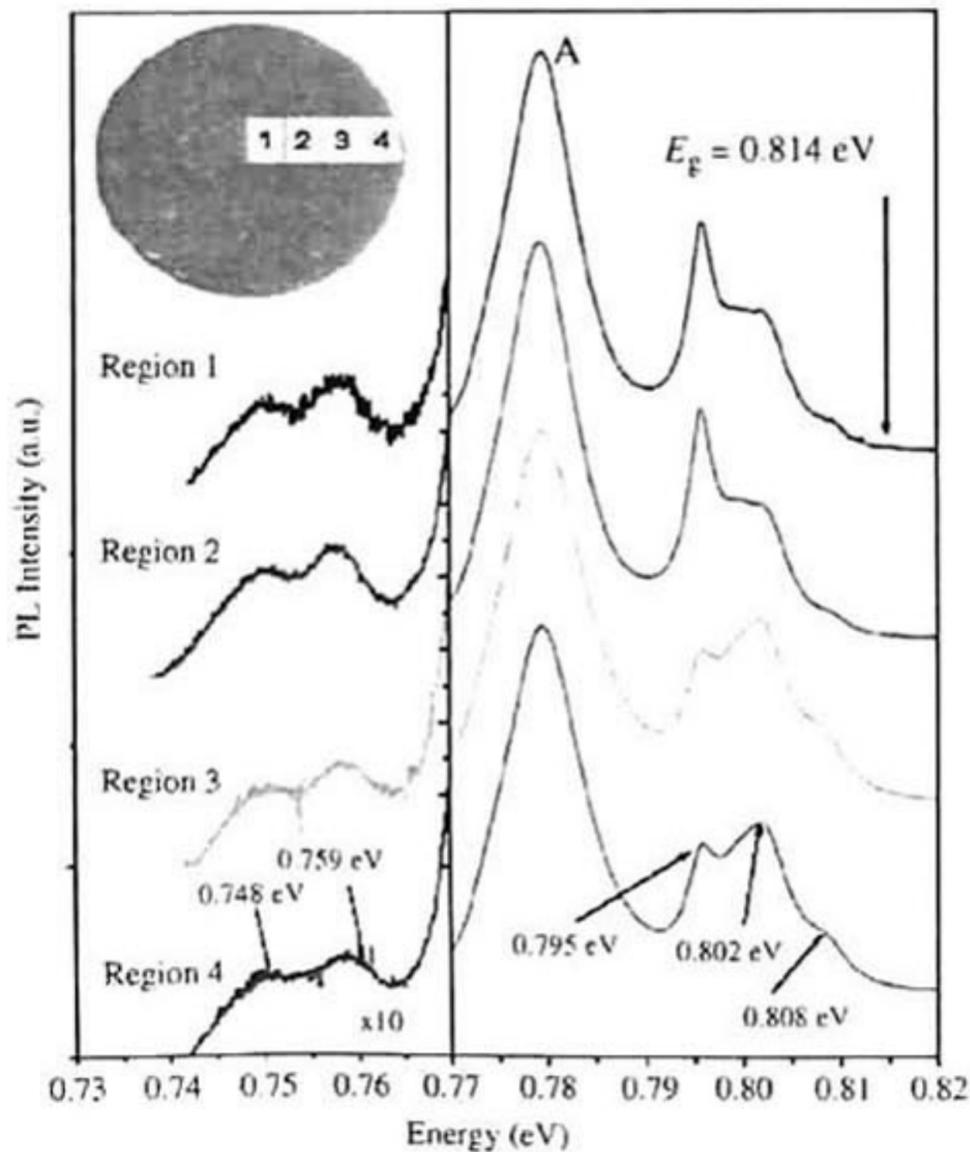


Fig. 2. PL spectra of undoped GaSb (W-A) for four regions, taken at 11 K.

spectrum was moved intentionally by adding an offset to facilitate the analysis. It is clear that in these spectra, there are three main bands described as follows.

The first band located between 0.79 and 0.814 eV has at least three characteristic peaks; according to the PR measurements the band gap is located at 0.814 eV, the free exciton has to be located at 3 meV [21], below the conduction band edge. In this figure, it was not possible to establish its presence, probably due to the low-crystalline quality of the studied samples. This fact is evaluated by the differences in the FWHM of the X-ray patterns. The peaks located at 0.808, 0.802, and 0.795 eV had been assigned to excitonic transitions, particularly the peaks located at 0.802 and 0.795 eV are attributed to free-to-bound recombination involving  $V_{Ga}Ga_{5b}$  [11,22,23] presenting the same behavior of exciton bounded to acceptor transitions [11,24]. This high energy band (0.795 eV) is clearly influenced by the reading position on the sample. By inspection of the inset of Fig. 2, it can be seen that as the measure position goes to the edge of the wafer, the 0.802 eV transition intensity increases.

The second band is characterized by a unique transition. According to the literature, the peak located at 0.779 eV, is called A PL band [25]. It is usually related to the native double-acceptor complex  $V_{Ga}Ga_{5b}$ , [12,21,26,27] and the behavior of this peak is typical of a donor-acceptor transition. This peak does not have significant changes as a function of the sample position.

The third band located at lower energies, with two weak peaks at 0.748 and 0.759 eV, had been attributed to the longitudinal optical (LO) phonon replica of the A PL band and to a B PL band involving residual acceptor levels in GaSb [14,15,25].

Fig. 3 shows the PL spectra of six points located at the edge of the wafer W-B (see inset), a peak located at 0.722 eV is present for all positions; Fig. 4a shows the PL spectra of four points also located at the edge of the sample, and it is possible to see an asymmetric band, located at 0.748 eV, that as was reported elsewhere is attributed so far to the LO phonon replica. Fig. 4b shows the multi-Gaussian fit of the anti symmetric band for position R1. According to this Gaussian fit, two bands located at 0.747 and 0.727 eV exist; the last one, also appears clearly in sample W-B. In the same figure, there is a low energy tail which is

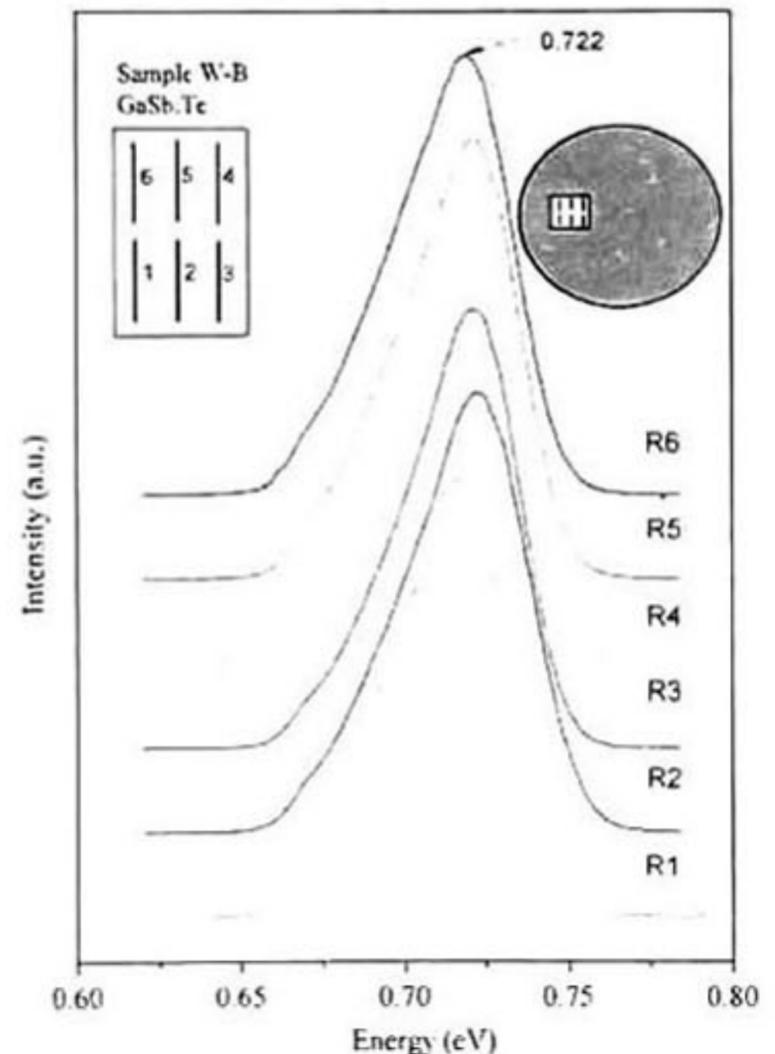


Fig. 3. PL spectra obtained for sample W-B for six different positions in a region close to the border, taken at 11 K.

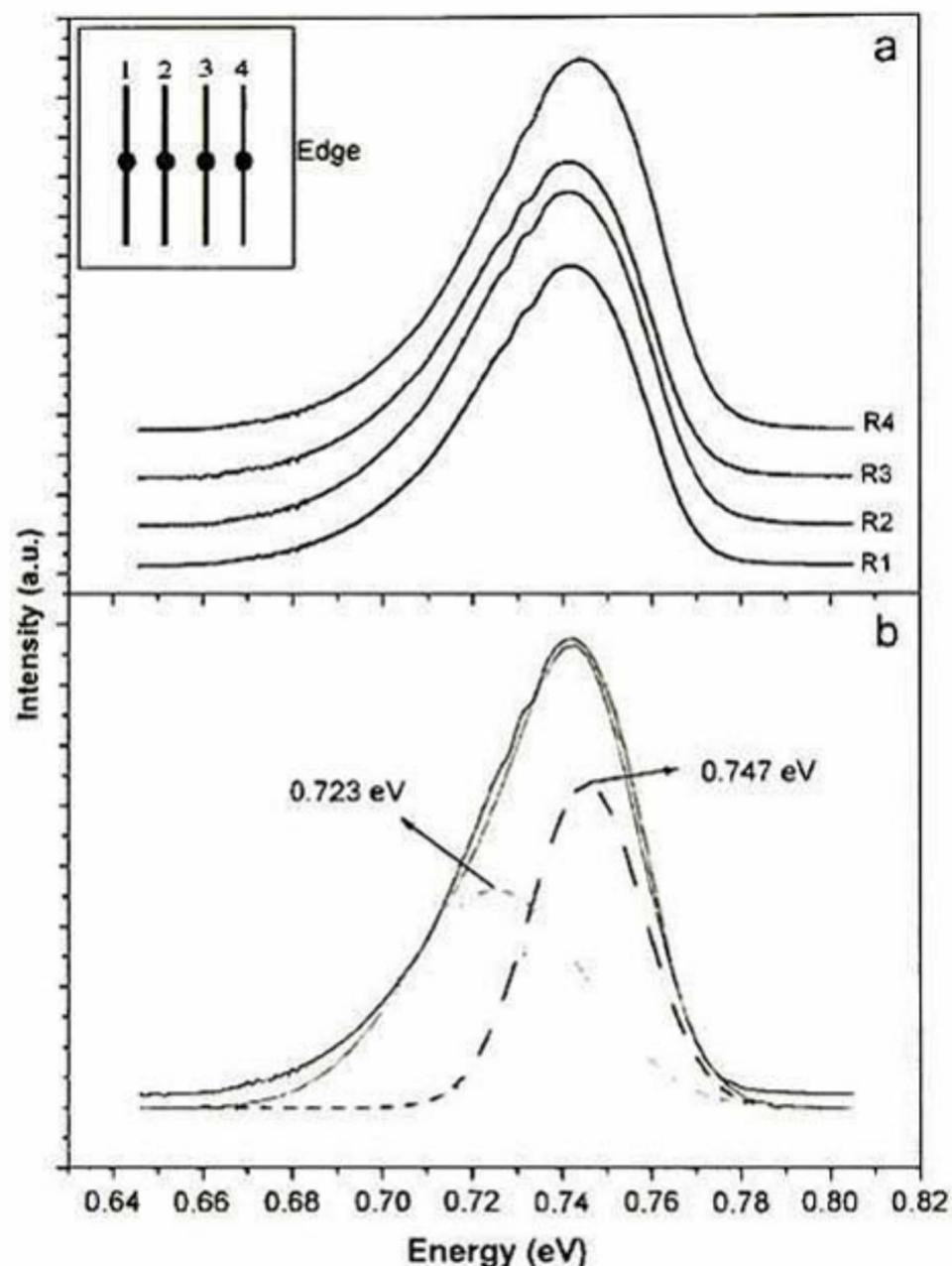


Fig. 4. (a) and (b) shows the PL spectra of sample W-C and the multi-Gaussian fit used to determine the existence of two different bands.

built by the electron–phonon interaction typical for the Sb–Te compounds, including the non-harmonic ones [28].

It is very interesting to note that the identification of these bands is reported here for single crystals. Even though some authors report these energy levels only for Te-doped GaSb, [21] for samples W-B and W-C, the band located at 0.8 eV disappears. This band disappears in Te-doped GaSb due to the fact that Te is more electronegative than Ga, neutralizing the  $V_{Ga}Ga_{Sb}$  complex which is the main defect of GaSb [11]. Te removes the Ga in Sb sites (GaSb), forcing Ga to reoccupy Ga vacancies. The point of interest is that in the case of the sample with higher Te dose (W-C) the peak located at 0.748 eV exhibits a strong intensity. The possible shift of the peak located at 0.722 eV cannot be attributed to the Moss–Bürstein because doses are low. In this work, the Te concentrations of the studied samples are lower than the limit of solubility of Te into the GaSb lattice, as had been reported by Wang et al. [29]. They showed that for Te concentrations around  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  the resistivity presents a minimum, indicating that Te is substitutional. Up to this concentration value the authors considered that the increase in the resistivity is mainly due to scattering effects.

In order to compare these particular peaks, Fig. 5 shows that the transition located at 0.748 eV is present simultaneously in samples W-A and W-C, while that in sample W-C this peak is dominant. In sample W-B, the main peak corresponds to a lower energy transition (0.722 eV). This figure is important, since according to Wu et al. [25] and Labrie et al. [15] the peak located at 0.748 eV corresponds to a LO replica of the A PL band. This result is not supported by Iyer et al. [14], because they found that this peak corresponds to the more intense peak of the Te-doped

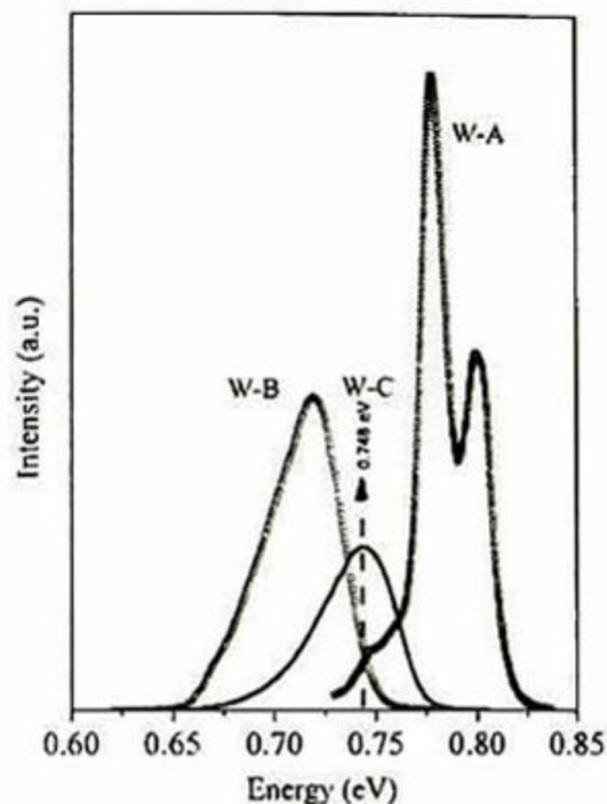


Fig. 5. Show the PL spectra for the W-A, W-B and W-C. The peak located at 0.748 eV is present in both W-A and W-C samples.

GaSb for epitaxial layers. According to Bignazzi [21], the band centered at 0.748 eV is attributed to the complex defect induced by Te. Taking into account Fig. 5, in a first instance, the peak attributed to the LO phonon replica of GaSb, present on W-A spectra, appears with a very high intensity in the case of sample W-C with high Te concentration ( $3\text{--}7.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

The physical interpretation of the peak located at 0.748 eV can be made as follows: first, the possibility of overlapping between the LO band with the new band generated by the presence of Te exists; or second, in fact this band can be attributed to the apparition of new defects formed by Te. By inspection of W-B with low Te concentration, it can be speculated that this band is effectively formed by an excess of Te. An explanation for this band could be that the inclusion of Te into the GaSb lattice at low doses compensates some native defects, but when the doses increase, some defects associated with anti-sites also increase. This means that according to Iyer et al. and this paper, for single crystals this peak must be reassigned.

On the other hand, in all the reported papers that assign this band to the LO replica there is no information related to the crystalline quality of the wafers. In this case, the micro-Raman and X-ray diffraction analysis were used to determine the crystalline quality of the samples and correlate it to the existence of phonon replica.

Fig. 6 shows the characteristic peaks for the LO and TO of the GaSb phonon for samples W-A, W-B, and W-C. The most important feature of this figure is that the FWHM of the samples changes slightly. In the case of the pure GaSb, a value of  $1.1253 \text{ cm}^{-1}$  was found, while for sample W-B ( $\sim 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) this value was found to be  $3.0348 \text{ cm}^{-1}$  and finally, for sample W-C ( $\sim 4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) was  $4.3331 \text{ cm}^{-1}$ . The foregoing results clearly suggest that the inclusion of Te into the GaSb lattice decreases the crystalline quality of the crystal and, if the Te doses increase, the crystalline quality also decrease. In both Te-doped GaSb samples, the presence of the TO phonon ( $\omega_{TO}$ ) is evidence of symmetry loss, probably due to the presence of some crystal misorientation [30]. On the other hand, the W-A sample spectrum presents a very weak  $\omega_{TO}$  associated peak. It can be concluded that the Te is responsible of the lack of (100) symmetry. The bigger value of the FWHM corresponds to the higher doping level. The PL results are in accordance with these values considering the influence of the introduction of Te in the lattice. Velázquez et al.

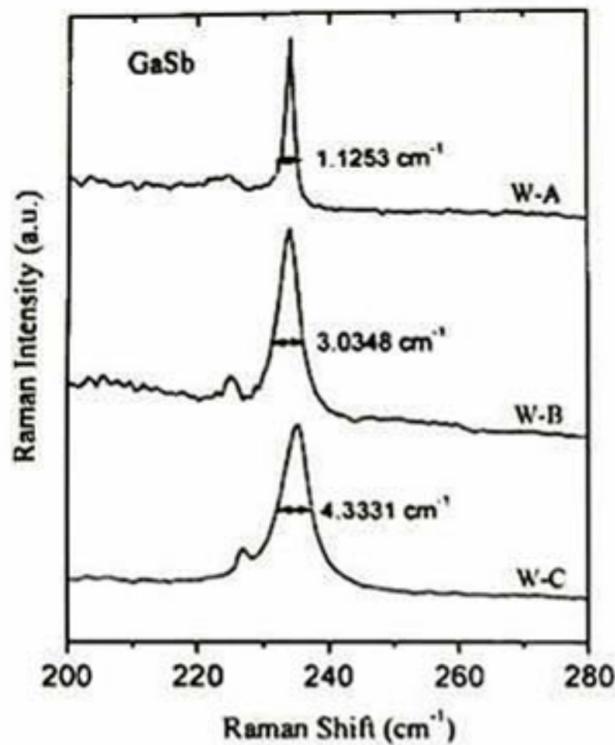


Fig. 6. Raman spectra for all the samples. In this figure it is possible to see the changes in the FWHM indicated by arrows.

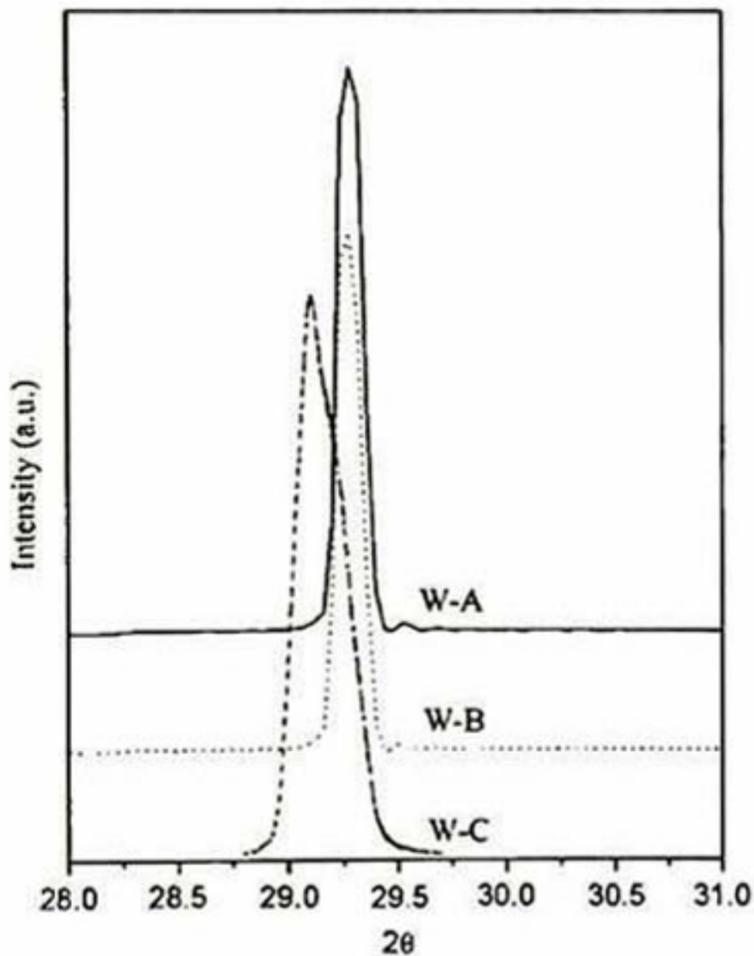


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the (200) direction for GaSb and Te-doped GaSb.

[16] studied the micro-Raman spectra of 2 in Te-doped GaSb wafer, finding the FWHM increases in regions where the Te dose increases. At this Te dose there is not Raman signal of Te–Te bonds.

Fig. 7 shows the X-ray diffraction pattern of the (200) direction for GaSb and Te-doped GaSb. In this figure it is possible to establish that the lattice size increases due to the inclusion of Te, evidenced in a shift to lower values of the  $2\theta$  scale. Another important point in this figure referring to the crystalline quality is that the FWHM of this peak also changes from 0.1349 to 0.16613, and the lower value corresponds to GaSb. In the case of the FWHM of region 1–4 in Fig. 2 for GaSb, it was found that this value increases from the center to the edge from 0.1349 to 0.14766 in  $2\theta$  scale. This indicates that the single crystal has different crystalline quality as a function of the position. These changes could be

attributed to the existence of intrinsic defect. Due to the high level of Te, it is possible that some vacancies of Ga decrease, but the inclusion as substitutional atoms of Te, affects the crystalline quality of the system. Meaning the probability of the existence of phonon replicas in the case of lattices with low-crystalline quality at low temperature decreases and the peak located at 0.748 eV could be originated by native defects of GaSb.

#### 4. Conclusions

Undoped GaSb exhibits variation in its optical response according to the measured position along the sample. The PL spectra show changes that indicate variations on the density defect, possibly created during the growth process. PR spectra defined the band gap energy of Te-doped GaSb at 0.814 eV, and the transition energy for single crystal was reported. The interpretation of the 0.748 eV band could indicate that this transition corresponds to electronic transitions induced by Te presence; this result is in agreement with previous research reported by Iyer et al. and Bignazzi et al. As the level of Te doping in GaSb changes, the optical response shows different dominant peaks attributed to the substitution of the vacancies by Te. The higher the Te concentration, the stronger the contribution due to the complex defect induced by the Te. X-ray diffraction patterns of pure GaSb and GaSb–Te samples showed that the crystallinity of GaSb decreases from the center to the edge. In the case of Te-doped GaSb, the crystalline quality decreases in relation to the pure GaSb single crystals; these results were confirmed by the changes in the FWHM of the micro-Raman characteristic peak of GaSb.

#### Acknowledgments

This work was supported by the COLCIENCIAS Project no. 1113-05-11441, Universidad del Quindío; Excellence Center for Novel Materials (ECNM) under Contract 0043-2005. The authors want to thank Dr. A. Cantarero from Universidad de Valencia for the Raman measurements. J.A. Villada wants to thank CONACyT México for the financial support of his Ph D. studies.

#### References

- [1] D.A. Yarekha, A. Vicet, A. Perona, G. Glastre, B. Fraisse, Y. Rouillard, E.M. Skouri, G. Boissier, P. Grech, A. Joullié, C. Alibert, A.N. Baranov, *Semicond. Sci. Technol.* 15 (2000) 390.
- [2] A.N. Baranov, A.N. Imenko, M.P. Mikhailova, A.A. Rogachev, Yu.P. Yakovlev, *SPIE* 1048 (1989) 188.
- [3] G.W. Charache, J.L. Egle, D.M. Depoy, *J. Electron. Mater.* 27 (1998) 1038.
- [4] M.G. Mauk, Z.A. Shellenbarger, J.A. Cox, O.V. Sulima, A.W. Bett, R.L. Mueller, P.E. Sims, J.B. McNeely, L.C. DiNetta, *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 189.
- [5] K. Qiu, A.C.S. Hayden, M.G. Mauk, O.V. Sulima, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 68.
- [6] A. Amariei, E.K. Polychroniadis, F. Dimroth, A.W. Bett, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 229.
- [7] C.A. Wang, D.A. Shiao, D.R. Calawa, *J. Cryst. Growth* 261 (2004) 372.
- [8] L.M. Fraas, J.E. Avery, H.X. Huang, R.U. Martinelli, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) S165.
- [9] I. Riech, M.L. Gómez-Herrera, P. Díaz, J.G. Mendoza-Alvarez, J.L. Herrera-Pérez, E. Marín, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 964.
- [10] I. Vurgaftman, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5815.
- [11] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 5821.
- [12] Y.J. van der Meulen, *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1967) 25.
- [13] T.I. Voronina, T.S. Lagunova, E.V. Kunitsyna, Ya.A. Parkhomenko, M.A. Sipovskaya, Yu.P. Yakovlev, *Semiconductors* 36 (2002) 917.
- [14] S. Iyer, L. Small, S.M. Hedge, K.K. Bajaj, A. Abul-Fadl, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5902.
- [15] D. Labrie, J. O'Brien, R.F. Redden, N. Audet, B. Lent, W.F. Micklethwaite, *J. Vac. Technol. A* 18 (2007) 701.
- [16] R. Velázquez-Hernández, J. García-Rivera, M.E. Rodríguez-García, S. Jiménez-Sandoval, J.G. Mendoza-Alvarez, J.A. García, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 023105.
- [17] M.C. Wu, C.C. Chen, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 4275.

- [18] D.E. Aspnes, *Surf. Sci.* 37 (1973) 418.
- [19] J.S. Hwang, Y.C. Wang, W.Y. Chou, S.L. Tyan, M. Hong, J.P. Mannaerts, J. Kwo, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2857.
- [20] H. Chouaib, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, H. Lahreche, P. Bove, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 123524.
- [21] A. Bignazzi, A. Bosacchi, R. Magnanini, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 7540.
- [22] C. Anayama, T. Tanahashi, H. Kuwatsuka, S. Nishiyama, S. Isozumi, K. Nakajima, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 239.
- [23] S. Iyer, S. Hedge, K.K. Bajaj, Ali Abul-Fadi, W. Mitchel, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 3958.
- [24] B. Méndez, P.S. Dutta, J. Piqueras, E. Diéguez, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2648.
- [25] M.C. Wu, C.C. Chen, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8495.
- [26] W. Jakowetz, W. Rühle, K. Breuninger, M. Pilkuhn, *Phys. Status Solidi A* 12 (1972) 169.
- [27] W. Rühlr, W. Jakowetz, C. Wölk, R. Linnebach, M. Pilkuhn, *Phys. Satus Solidi B* 73 (1977) 255.
- [28] I.V. Kityk, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10083.
- [29] C.A. Wang, D.A. Shiau, R.K. Huang, C.T. Harris, M.K. Connors, *J. Cryst. Growth* 261 (2004) 379.
- [30] S. Winnerl, S. Sinning, T. Dekorsy, M. Helm, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3092.



## Relation between grazing incident X-ray diffraction and surface defects in silicon doped GaAs

J.A. Villada<sup>a</sup>, S. Jiménez-Sandoval<sup>a</sup>, M. López-López<sup>b</sup>, L. Baños<sup>c</sup>, M.E. Rodríguez-García<sup>d,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro, Libr. Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla, CP 76230 Querétaro, Qro., Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, avenida IPN 2508, México DF, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, Ciudad Universitaria, México D.F., México

<sup>d</sup> Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 1-1010 76000 Querétaro, Qro., México

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 23 November 2009

Received in revised form

29 January 2010

Accepted 1 February 2010

#### Keywords:

Silicon doped GaAs

Grazing incident X-ray diffraction

Oval defects

### ABSTRACT

Grazing incident X-ray diffraction is used to study oval defects on the surface of silicon doped GaAs layers grown by means of molecular beam epitaxy. The amplitude of the (113) peak from the diffraction data is associated with the defect density obtained from scanning electron microscopy images. These images reveal two different kinds of defects for all samples. It was proven that variations in the silicon effusion cell temperature affect the defect density. By increasing the cell temperature the defect density increases.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

III–V semiconductor heterostructures, containing GaAs, are currently used in a large variety of microelectronic and optoelectronic devices such as high electron mobility transistors (HEMTs) [1], light emission diodes [2], and lasers [3]. Surface self-assembled quantum dots can be including as structures that provide novel properties for the design of new functional devices [4]. However, different kinds of defects and structures, like pits [5], hillocks [6], and oval defects [7–10] are typically formed on the GaAs surface when it is grown by molecular beam epitaxy (MBE). As a rule, all of them hinder the elaboration of abrupt heterojunctions. Therefore, a proper characterization of the origin of these defects is necessary in order to obtain reliable devices.

Size and density, defined as the number of defects per unit area, are the principal parameters used to characterize the aforementioned structures. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) are usually employed to obtain both density and size of structures. Since these structures can be as small as a few nanometers and are distributed across the entire surface, it is necessary to take several images from the surface in order to acquire enough information that allows a valid statistical analysis. Therefore, the main drawback of this methodology is the large amount of time required to yield valuable data. This problem can be solved using a technique that can probe

a large portion of the surface without losing information from individual defects.

Grazing incident X-ray diffraction (GIXRD) is the most common technique for this type of analyses in thin films because it can provide information about structures near to or on the surface. In GIXRD the stationary incident beam makes a very small angle with the sample (between 1° and 5°), which increases the path length of the X-ray beam through the film. Consequently, an increment in the diffracted intensity from the thin film is observed while, at the same time, a reduction in the diffracted intensity from the bulk or substrate is achieved. In addition, since the incident beam is almost parallel to the surface, GIXRD can provide information regarding surface structures.

Zhang et al. [11] and Kondrashkina et al. [12] have used GIXRD to study the distribution of InAs quantum dots on GaAs and defects in crystal surface layers, respectively. However, in both cases the information was obtained from the diffuse scattering of the diffraction data. As a result, the information may contain a considerable error in comparison to the information obtained from a well resolved peak.

In this paper we show experimentally that it is possible to use a well resolved GIXRD peak to obtain information of the epitaxially grown structures. The study was carried out on the so-called oval defects, one of the most common structures present in MBE grown semiconductor layers [7–8,13,14]. Seven samples of silicon (Si) doped GaAs were grown by MBE with different Si effusion cell temperatures, from 1120 to 1330 °C, in order to obtain layers with different dopant concentrations. SEM was used to study both the morphology and defect densities. GIXRD was

\* Corresponding author.

E-mail address: [marioga@fata.unam.mx](mailto:marioga@fata.unam.mx) (M.E. Rodríguez-García).

employed to detect the existence of crystal structures close to the surface, and the peak intensity of the [113] direction was associated to the defect density obtained by SEM images. Moreover, we found that varying the temperature of the Si effusion cell, different concentrations of oval defects were obtained.

## 2. Material and methods

### 2.1. Sample description

Semi-insulator undoped GaAs (001) wafers from Atramet Inc., USA possessing a resistivity of  $10^8 \Omega/\text{cm}$ ; an etch pit density (EPD) less than  $8 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$  polished on both sides, with a diameter of 50.8 mm and thickness of 400  $\mu\text{m}$  (epi-ready) were used in this study as substrates to grow a set of seven Si-doped GaAs samples. The samples were grown in a Riber C21 molecular beam epitaxy (MBE) system. The temperature of the Si effusion cell was varied from 1120 to 1330 °C in order to obtain GaAs layers with different Si concentrations. Table 1 shows the temperature of the Si effusion cell employed in each sample. Parameters such as substrate temperature, gallium effusion cell temperature, and growth time remained constant. The temperature of the doping (Si) effusion cell was the only parameter that was varied.

### 2.2. SEM analysis

SEM images of the samples surface were obtained utilizing a Jeol JSM-6060 LV microscope employing 20 and 25 kV acceleration voltages. Owing to the fact that the size of defects is different for each sample, the amplification was adjusted to obtain images with sides measuring approximately ten times the size of the defect. The density of the defects was determined from the average density obtained from 40 different images per sample.

### 2.3. GIXRD

Grazing X-ray measurements were performed in a Siemens D500 diffractometer with a  $\text{CuK}\alpha$  radiation, employing a grazing angle accessory, a secondary graphite monochromator, and a scintillation detector. The incoming angle was 1° and the penetration depth for this angle was approximately 7 nm.

## 3. Results

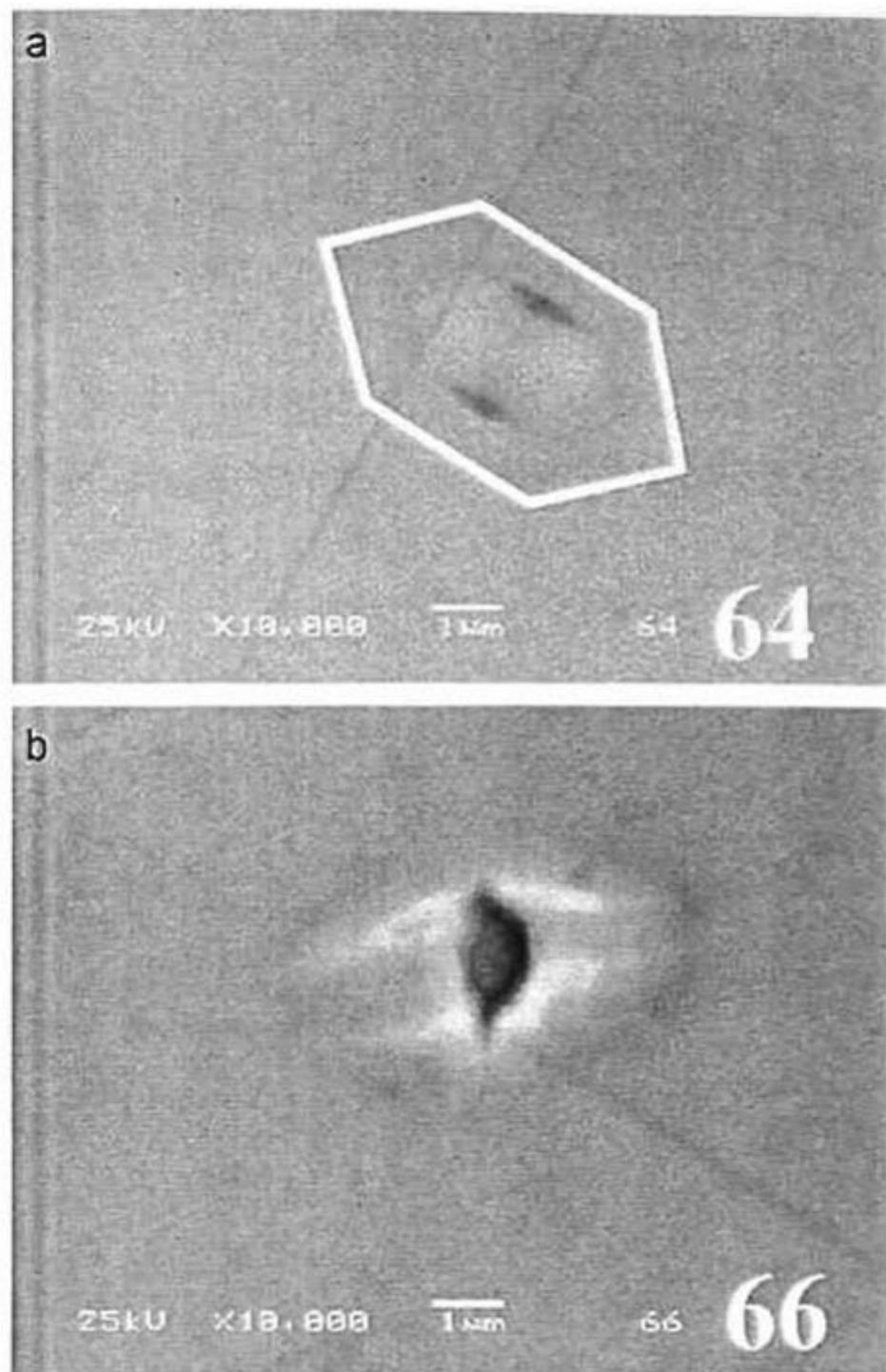
### 3.1. SEM

#### 3.1.1. Morphologies

Fig. 1 shows two different defect morphologies found in the MBE Si-doped GaAs layers. The defect shown in Fig. 1(a) has an average size of 4  $\mu\text{m}$ . In the SEM image it looks like two separate defects, but a closer inspection reveals that these two structures belong to one larger defect with hexagonal geometry. The image has been highlighted with a hexagon to facilitate viewing. In papers about defect classifications for MBE GaAs [15] there is no information related to the formation of this kind of defect.

**Table 1**  
Si effusion cell temperature employed in the growth of the studied samples.

Sample	43	44	45	46	64	65	66	67
Si effusion cell temperature (°C)	1330	1300	1270	1240	1200	1180	1140	1120



**Fig. 1.** SEM micrographs of two different kinds of defects as present in MBE GaAs layers.

A second kind of defect is shown in Fig. 1(b). This defect is similar to those presented by Fujiwara et al. [15] as defects "type  $\beta$ ", but in the case of Si-doped GaAs, the average size is 3  $\mu\text{m}$ .

An important feature of these defects is that they have a preferential orientation; this feature is shown in Fig. 2. The preferential orientation can be explained by the anisotropy of the diffusion coefficient of the adatoms on the substrate [16]. By using SEM images and taking into account the cleavage direction of the samples, it is possible to establish that the defects are aligned along the [110] direction. These defects always appear in pairs, and upon completion of a detailed inspection of Fig. 2, we found that these structures correspond to the defects illustrated in Fig. 1(a).

#### 3.1.2. Defects density

Another important parameter related to defects is the density. Using SEM images it is possible to obtain the defect density as was aforementioned. Fig. 3 shows the defect density as a function of the Si effusion cell temperature. Defect density can be studied in two regions: for temperatures lower than 1200 °C and for temperatures higher than this value. In the first region, the defect density seems to be constant, while in the second region the defect density increases dramatically with the increase of cell temperature.

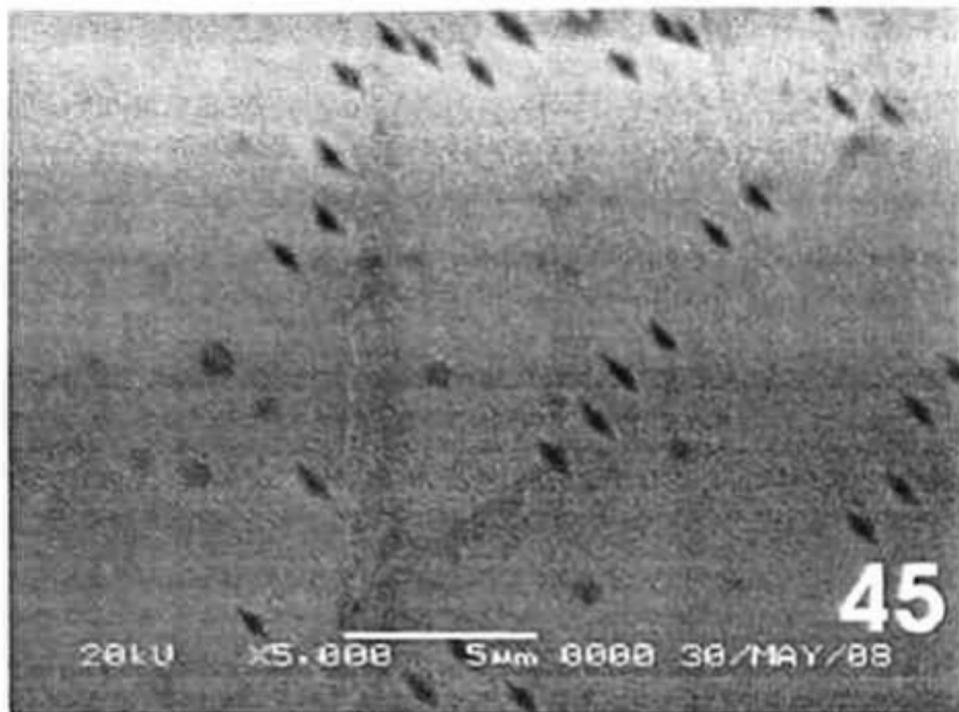


Fig. 2. SEM micrograph showing the preferential orientation of defects.

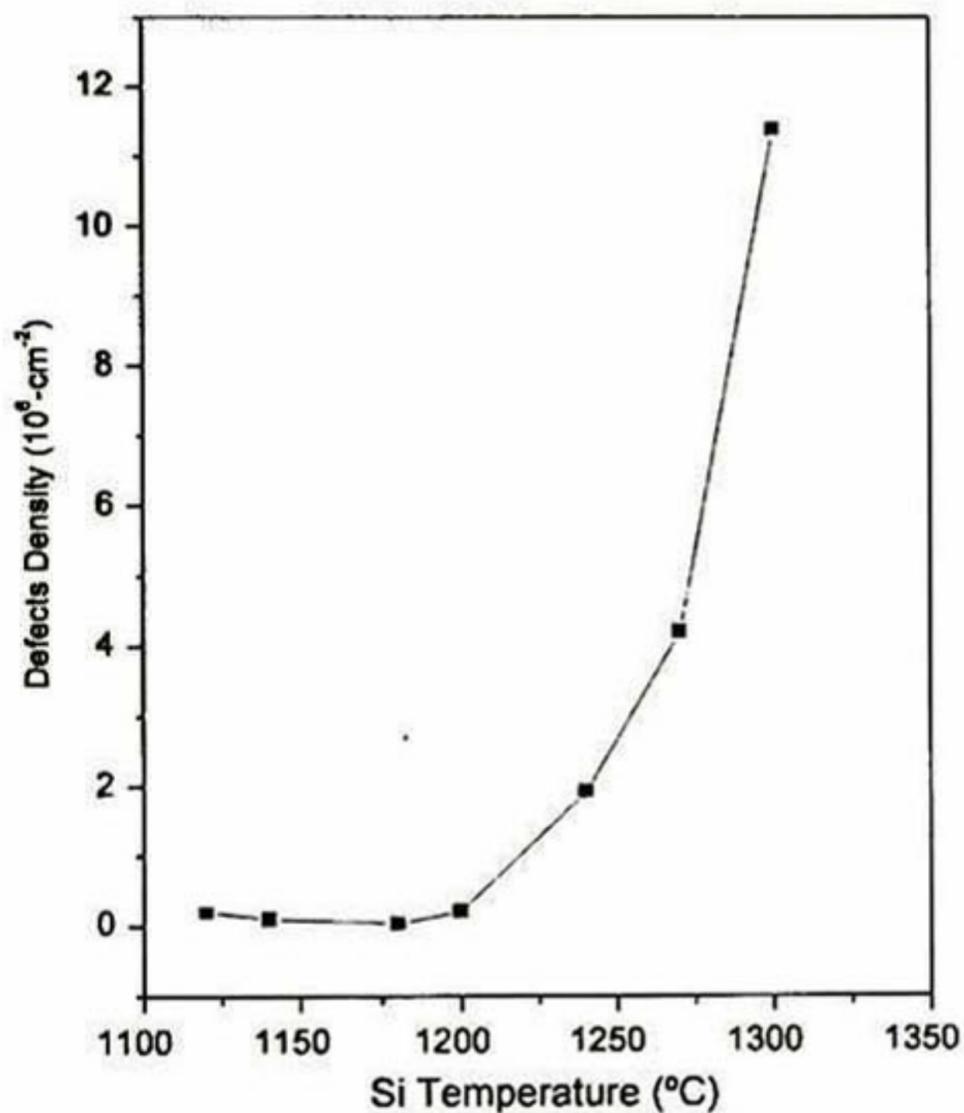


Fig. 3. Defects density as a function of the Si effusion cell temperature.

### 3.2. GIXRD study

Fig. 4 shows the GIXRD curves for all the samples studied. A highlight characteristic of this GIXRD curve is that the peak associated to the (113) direction is the only peak present, although the substrate has (001) orientation. The existence of this unique peak is a proof that the defects have a crystalline orientation. Otherwise, polycrystalline or amorphous defects could generate multi-peaks or broad bands, respectively.

It is known [17,18] that the (113) peak is observed in GIXRD because the angle between (001) and (113) planes (25.24°) is approximately equal to the Bragg angle for (113) diffraction (26.87°). In addition, under the angle of incidence of 1° with

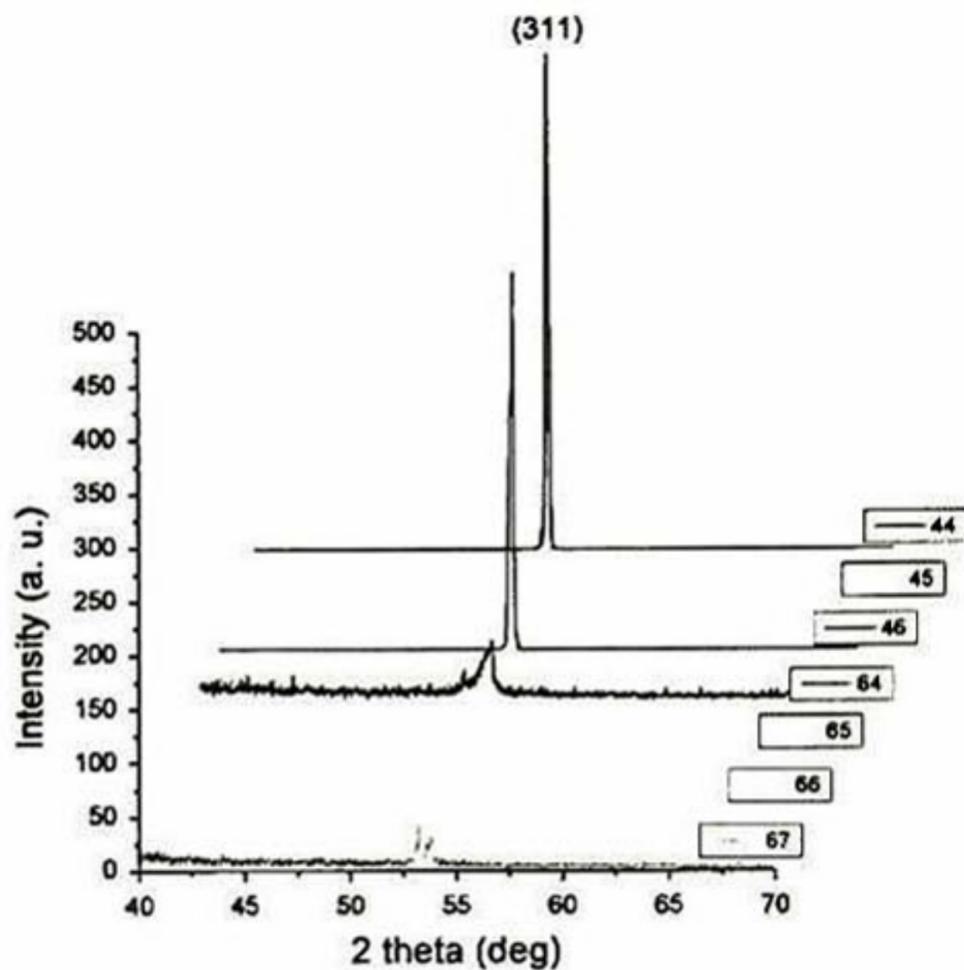


Fig. 4. Grazing X-ray diffraction curves for all samples.

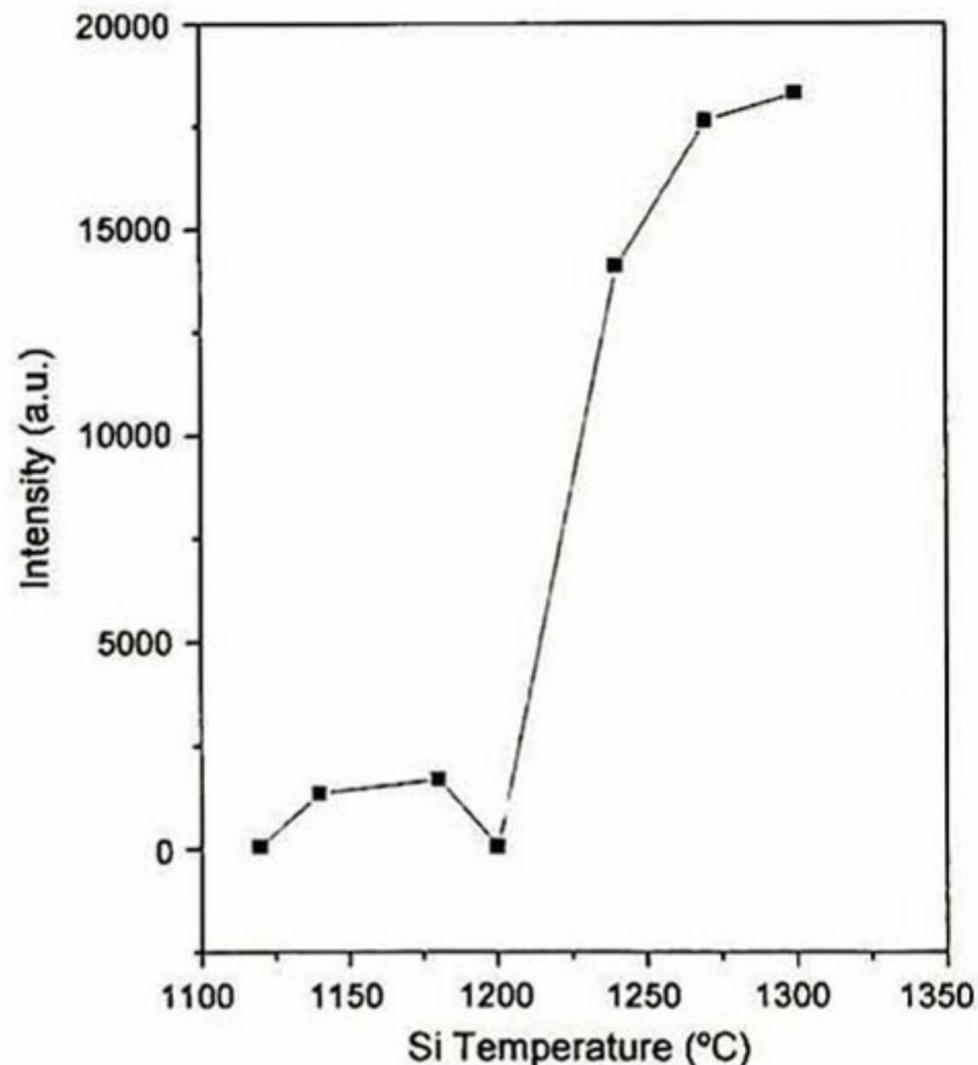


Fig. 5. Intensity of the (113) X-ray peak as a function of Si effusion cell temperature.

respect to the (001) oriented surface the incoming beam may take up the right angle for the (113) direction. The X-ray diffraction intensity for the (113) characteristic peak as a function of the Si effusion cell temperature is shown in Fig. 5. It is clear that for samples grown at temperatures higher than 1200 °C the intensity increases. Taking into account Figs. 4 and 5 it is evident that the (113) GIXRD intensity is associated to the defects density.

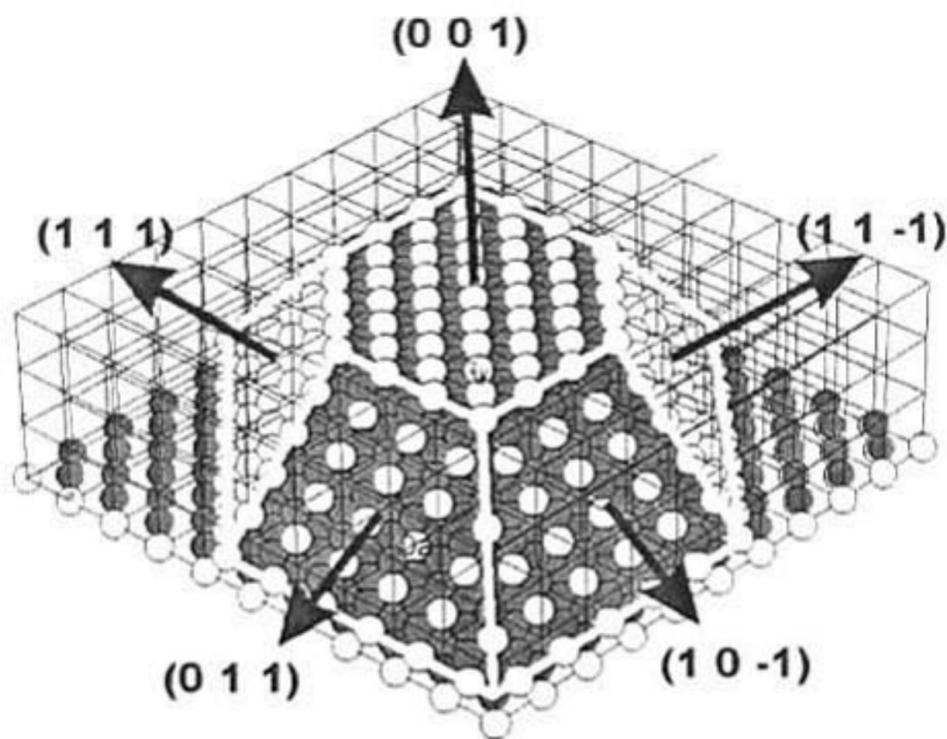


Fig. 6. Scheme of an oval defect on (001) surface.

It is necessary to have in mind that GIXRD is able to detect the crystalline structures close to or over the surface. Consequently, the relationship between the GIXRD intensity and the defects density can be explained by two factors as follows: first, the defects introduce disorder which helps to accommodate the right conditions for the (1 1 3) Bragg diffraction. If the defects density increases, this disorder increases as well. The disorder enhances the probability of taking the (1 1 3) direction, for this reason the GIXRD intensity follows the same behavior of the density. A second factor is that the defects are formed by planes arising from the surface with the same crystalline orientation of the layer. These planes can be easily detected by GIXRD. When the defect density of the layer increases, the X-ray beam can obtain more information regarding these planes and the GIXRD intensity increases. Fig. 6 shows a proposed structure of a defect formed by a (001) plane limited by a combination of (1 1 1) and (1 1 0) planes in the lateral facets. This structure reproduces the shape of the defect shown in Fig. 1(a). From Figs. 3 and 5 it is evident that the changes of the Si effusion cell temperature produce, not only different Si concentration, but also different defect densities in the MBE Si-doped GaAs layers.

#### 4. Conclusions

It has been demonstrated that the temperature of the dopant effusion cell is associated with the formation of defects in the surface of MBE layers of GaAs. The defects were observed in the entire set of studied samples. However, their density was related to the temperature of the Si effusion cell. For samples grown with

the Si cell at high temperatures ( $T > 1250^\circ\text{C}$ ) the defect density is greater than in samples grown with the Si cell at lower temperatures, Fig. 3. In addition, these defects have a preferential alignment along the [1 1 0] direction on the surface.

The intensity of the (1 1 3) direction peak, obtained by means of grazing X-ray diffraction, can be related to the density of defects for each sample. If the defect density increases, the grazing X-ray diffraction intensity increases as well.

#### Acknowledgments

This work was partially supported by project no. PAPIIT IN120809 2009/11, Universidad Nacional Autónoma de México, CONACYT-México, and ICTDF. The authors would like to thank the technical assistance of Alicia Del Real, R. Fragoso, and E. Gomez. J.A. Villada would also like to personally thank CONACYT for the financial support for his Ph.D. studies.

The authors would like to thank to Silvia C. Stroet of the Engineering Faculty at UAQ University, for her technical support in editing the English of this paper.

#### References

- [1] W.C. Chang, T.C. Cheng, K.F. Yarn, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8 (2006) 329.
- [2] S.I. Tsintzos, P.G. Savvidis, G. Deligeorgis, Z. Hatzopoulos, N.T. Pelekanos, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 071109.
- [3] A.V. Aluev, A.M. Morozuk, M.Sh. Kobayakova, A.A. Chel'nyi, *Quantum Electron.* 31 (2001) 627.
- [4] J.S. Rojas-Ramírez, A. Pulzara-Mora, E. Cruz-Hernandez, A. Perez-Centeno, M. Melendez-Lira, V.H. Mendez-Garcia, M. López-López, *Physica E* 32 (2006) 139.
- [5] A. Pulzara-Mora, M. Meléndez-Lira, C. Falcony Guajardío, M. Lopez-Lopez, M.A. Vidal, S. Jiménez-Sandoval, M.A. Aguilar-Frutos, *J. Vac. Sci. Technol. B* 24 (2006) 1591.
- [6] V.H. Mendez-Garcia, F.J. Ramirez-Arenas, A. Lastras-Martínez, E. Cruz-Hernandez, A. Pulzara-Mora, J.S. Rojas-Ramírez, M. Lopez-Lopez, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5530.
- [7] N.J. Kadhim, D. Mukhejee, *Jour. Mat. Scienc. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 595.
- [8] K. Klima, M. Kaniewska, K. Regiński, J. Kaniewski, *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 683.
- [9] J.M.E. Haverkort, M.P. Schuwer, M.R. Leys, J.H. Wolter, *Semicond. Sci. Technol.* 7 (1992) A59.
- [10] H. Kawada, S. Shirayone, K. Takahashi, *J. Crystal. Growth* 128 (1993) 550.
- [11] K. Zhang, J. Falta, Th. Schmidt, Ch. Heyn, G. Materlik, W. Hansel, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 199.
- [12] E.A. Kondrashkina, S.A. Stepanov, M. Schmidbauer, R. Opitz, R. Kohler, H. Rhan, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 175.
- [13] H. Kakibayashi, F. Nagata, Y. Katayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) L846.
- [14] Y. Suzuki, M. Seki, Y. Horikoshi, H. Okamoto, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 23 (1984) 164.
- [15] K. Fujiwara, K. Kanamoto, Y.N. Ohta, Y. Tokuda, T. Nakayama, *J. Crystal. Growth* 80 (1987) 104.
- [16] T. Nishinaga, *J. Crystal. Growth* 146 (1995) 326.
- [17] E. Piněik, M. Jergel, M. Kucera, R.A.C.M.M. van Swaaij, J. Ivanco, R. Senderak, M. Zeman, J. Mullerova, M. Brunel, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 72.
- [18] E. Piněik, M. Jergel, M. Kueera, M. Brunel, *Thin Solid Films* 299 (1997) 136.

## Photo-carrier and Electronic Studies of Silicon-Doped GaAs Grown by MBE Using PCR

J. A. Villada · S. Jiménez-Sandoval ·  
M. López-López · J. Mendoza ·  
D. G. Espinosa-Arbeláez · M. E. Rodríguez-García

Received: 28 June 2009 / Accepted: 10 May 2010 / Published online: 30 May 2010  
© Springer Science+Business Media, LLC 2010

**Abstract** Photo-carrier radiometry (PCR) has been used to study the distribution of impurities and the lattice damage in silicon-doped gallium arsenide in a noncontact way. The results from the PCR study are correlated with Hall effect measurements. Samples for this study were grown by molecular beam epitaxy. Of all possible parameters that can be manipulated, the silicon effusion cell temperature was the only one that was varied, in order to obtain samples with different silicon concentrations. The distribution of impurities was obtained by scanning the surface of each sample. The PCR amplitude and phase images were obtained as a function of the  $x$ - $y$  position. According to the PCR images, it is evident that the impurities are not uniformly distributed across the sample. From these images, the average value of the amplitude and phase data across the surface was obtained for each sample in order to study the PCR signal behavior as a function of the silicon effusion cell temperature.

**Keywords** Electrical properties · Photo-carrier radiometry · Si-doped GaAs · Thermoelectronic images

---

J. A. Villada · S. Jiménez-Sandoval  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798,  
CP 76001 Querétaro, Qro, México

M. López-López · J. Mendoza  
Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Avenida IPN,  
2508 México, DF, México

D. G. Espinosa-Arbeláez · M. E. Rodríguez-García (✉)  
Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM Campus,  
Juriquilla, Querétaro, Qro, México  
e-mail: mariorodga@gmail.com

## 1 Introduction

GaAs molecular beam epitaxial (MBE) layers are currently used in a variety of microelectronic and optoelectronic devices such as high electron mobility transistors (HEMTs) and lasers. Silicon (Si) doping is typically used in MBE growth when n-type doped layers are required in these devices. A Knudsen type effusion cell is commonly used to produce the flux of Si atoms. The cell temperature is the parameter employed to control the flux of Si atoms and therefore the doping level.

One of the main concerns in relation to any semiconductor material is the study of electronic properties. Many techniques have been implemented in order to determine the electronic properties of semiconductor materials, but all of them require manipulation of the samples and they become useless for later studies. This problem can be resolved using a noncontact technique. Moreover, the distribution of impurities in the semiconductor is an important aspect in the manufacture of integrated circuits. Photo-carrier radiometry (PCR) is a new powerful technique that has been used to obtain different electronic transport parameters such as recombination lifetime, front and back surface recombination velocities, carrier diffusion coefficient [1,2], and the distribution of the impurities on semiconductor wafers [3]. Unlike other photothermal techniques like photothermal radiometry (PTR) or photo-modulated thermorefectance (PMOR), PCR is only sensitive to the recombination of free photo-excited carrier density waves [1].

This article demonstrates that PCR can yield information, not only about the aforementioned electronic parameters, but also about the carrier density and the mobility. The distribution of the impurities on the surface and the carrier density of the sample are evaluated in a contactless, noninvasive, and nondestructive manner. Si-doped GaAs layers with different Si concentrations grown using molecular beam epitaxy were studied using PCR. The results are correlated with Hall effect measurements.

## 2 Sample Description

Semi-insulator undoped GaAs (100) wafers from Atramet Inc., USA with a resistivity of  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , and an etch pit density (EPD) of less than  $10^3 \text{cm}^{-2}$  with both sides polished, 50.8 mm in diameter and 400  $\mu\text{m}$  thick (epi-ready), were used for this study as substrates to grow a set of seven samples of Si-doped GaAs. The samples were grown in a Riber C21 MBE system. The temperature of the Si effusion cell was varied from 1120 °C to 1300 °C in order to obtain GaAs layers with different Si concentrations. Table 1 shows the temperature of the Si effusion cell for each sample in the study. The final carrier concentration and the mobility were obtained by Hall measurements at room temperature. Parameters such as substrate temperature, Gallium effusion cell temperature, and growth time remained constant. The temperature of the doping (Si) effusion cell was the only parameter that was varied.

**Table 1** Temperature of the Si effusion cell for each sample in the study

Sample	$T_{Si}$ (°C)
44	1300
45	1270
46	1240
64	1200
65	1180
66	1140
67	1120

### 3 Measuring Methods

#### 3.1 Hall Measurements

For Hall measurements metal contacts of indium were deposited on the samples. The samples were then annealed in a  $N_2$  atmosphere at 450 °C for 30 s. The samples were then bonded using indium pellets and gold wires. The current–voltage characteristics exhibited ohmic behavior at room temperature and 77 K. Hall effect measurements were carried out at room temperature in a conventional system.

#### 3.2 PCR Measurements

The photo-carrier radiometric system is schematically shown in Fig. 1. A 532 nm solid-state laser was used as an excitation source. After focusing, the laser beam diameter on the sample was 40  $\mu\text{m}$ . The intensity modulated laser beam impinging on the GaAs surface produces simultaneously direct heating due to absorption, as well as a modulation of the free photo-excited carrier density. For GaAs, excited carriers can diffuse several tens of  $\mu\text{m}$ 's before recombination. According to the diffusion laws, they are moving away from the excitation region. If the IR emissions from the recombination region of the sample are filtered and focused onto a narrow-bandwidth IR detector, such as InGaAs which has a spectral bandwidth from 800 nm to 1800 nm, a PCR signal free of any thermal contribution can be obtained [1]. The diameter of the detecting area focused in our system is similar to the excitation area, about 40  $\mu\text{m}$ . The resulting IR radiation is primarily due to the optical recombination of photo-excited carriers, and the signal can be expressed in the form as follows:

$$s(\omega) = F(\lambda_1, \lambda_2) \int_0^L \Delta N(z, \omega) dz \quad (1)$$

where  $F(\lambda_1, \lambda_2)$  is a coefficient related to the detector bandwidth  $[\lambda_1, \lambda_2]$ ,  $\Delta N(z, \omega)$  is the carrier-wave depth profile.  $z$  is the depth starting from the sample wafer front surface, and  $\omega$  is the angular frequency of the modulated excitation beam. Frequency

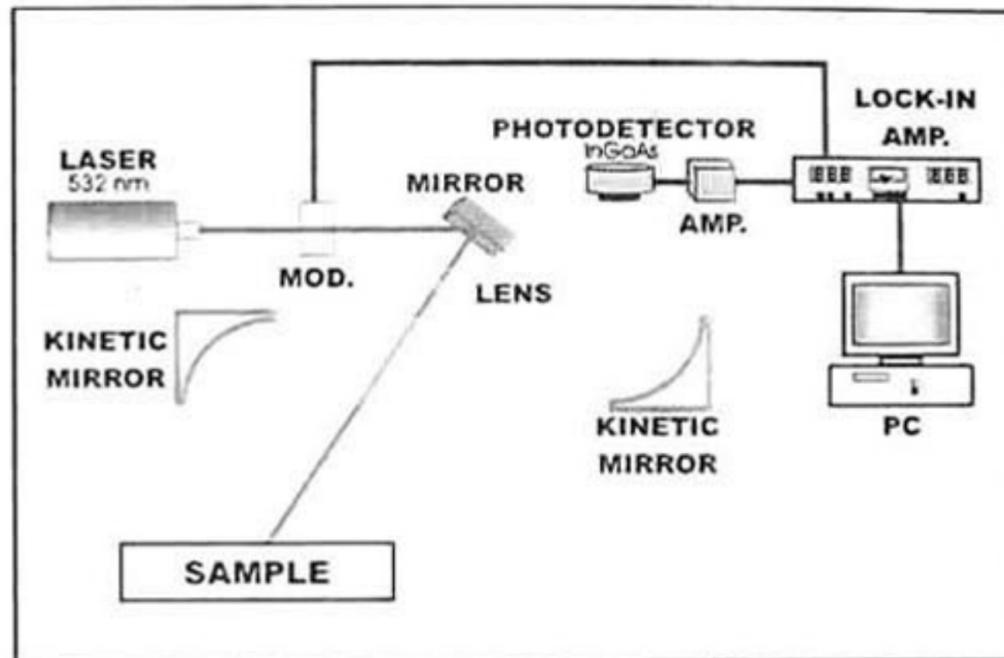


Fig. 1 Schematic of the PCR system

scans were carried out in order to determine the optimal frequency. A frequency of 4170 Hz was chosen for all measurements. The PCR signal is directly proportional to the depth integral of the carrier density in the sample; therefore, it is sensitive to lattice damage induced by processes such as ion implantation and impurities.

The excitation source used for PCR measurements has a greater energy than the gap energy of the material (1.42 eV at room temperature); therefore, all the impurities are excited and, in the relaxation process, they all contribute to the PCR signal which is limited only by the bandwidth of the detector (0.69 eV to 1.55 eV). On the other hand, when the concentration of impurities is high, structural damage is substantial.

#### 4 Results

Before discussing the results, it is necessary to show the direct relation between the Si effusion cell temperature and the Si concentration in the sample. The MBE system used in the growth of the samples employ Knudsen effusion cells for the atom beam generation of gallium, arsenic, and Si. The arrival rate of the atoms at the substrate surface can be calculated from thermodynamic parameters of the cell as shown in Knudsen [4]

$$j = (K) \frac{nA\sqrt{T}}{Vl^2\sqrt{M}} \text{ molecules cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2)$$

where  $j$  is the atom flux to the substrate,  $K$  is a constant,  $n$  is the number of particles into the cell,  $A$  is the area of the output orifice,  $T$  is the cell temperature in K,  $V$  is the cell volume,  $l$  is the distance from the substrate, and  $M$  is the molar mass of the source material. In general, not all of the atoms arriving on the surface are incorporated on it; some of them are re-evaporated; therefore, the atom incorporation rate into the sample is given as

$$R = \alpha j \quad (3)$$

where  $\alpha$  is the sticking coefficient. From Eqs. 2 and 3 it is clear that for high temperatures values in the impurity (Si) effusion cell, the concentration of the impurities in the sample will be proportionately high.

Si is incorporated into the material forming different kinds of defects. Three of the more important of these are explained as follows: due to the amphoteric behavior of the atoms of group IV, Si can occupy both the arsenic ( $\text{Si}_{\text{As}}$ ) and gallium ( $\text{Si}_{\text{Ga}}$ ) lattice sites exhibiting acceptor and donor properties, respectively. In addition, the coulomb interaction between two kinds of defects, namely, gallium vacancies ( $\text{V}_{\text{Ga}}$ ) and  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ , produces a third kind of acceptor defect called a dopant–vacancy complex ( $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{--V}_{\text{Ga}}$ ).

For Si-doped GaAs (n-type) it is well known that for high Si concentrations (higher than  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), an electrical deactivation process occurs [5,6]. This phenomenon can be explained because the density of the two kinds of acceptor defects ( $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{--V}_{\text{Ga}}$  and  $\text{Si}_{\text{As}}$ ) increases with the Si concentration [7,8]. These defects compensate for the electrical effect of the n-type  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  impurities.

Figure 2 shows the transport parameters as measured by the Hall effect as a function of the Si effusion cell temperature. Figure 2a shows the n-type carrier concentration; the aforementioned electrical deactivation phenomenon can be observed in this figure for temperatures higher than 1230 °C. According to Domke et al. [7], at temperatures lower than 1230 °C predominance of n-type  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  defects exists, but for higher temperatures the concentration of the p-type  $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{--V}_{\text{Ga}}$  and  $\text{Si}_{\text{As}}$  defects increase drastically; therefore, the n-type electrical behavior decreases and the damage in the lattice increases. In Fig. 2b the effect in the mobility of the sample can be seen when the Si concentration increases. The mobility of the carrier decreases due to the lattice damage produced at high Si concentrations.

The PCR analysis is divided into two parts: the analysis of one sample as a function of the position (homogeneity) and the analysis for all samples as a function of the Si effusion cell temperature.

#### 4.1 Sample Homogeneity

Due to the high sensitivity to photo-carrier emission, PCR signal scans on the surface can provide information about the distribution of impurities and the lattice damage across the sample. Images of both the phase and amplitude are shown in Fig. 3a and b, respectively, for the surface of sample 44 (1300 °C) taken at 4170 Hz. This sample was chosen because it has the highest PCR intensity as will be demonstrated in the next section. In this image it is clear that the intensity and phase are not the same for the whole surface. Because PCR is sensitive only to the photo-carrier emission, it is possible to conclude that the distribution of the impurities is non-homogeneous. This behavior could be the result of the geometry of the MBE chamber.

By comparing the phase and amplitude shown in Fig. 3, it is possible to see that in zones with high PCR amplitude ( $x = 0, y = 0$ ) the phase exhibits low values that could be associated to a low diffusion coefficient of the excited photo-carriers. Lattice

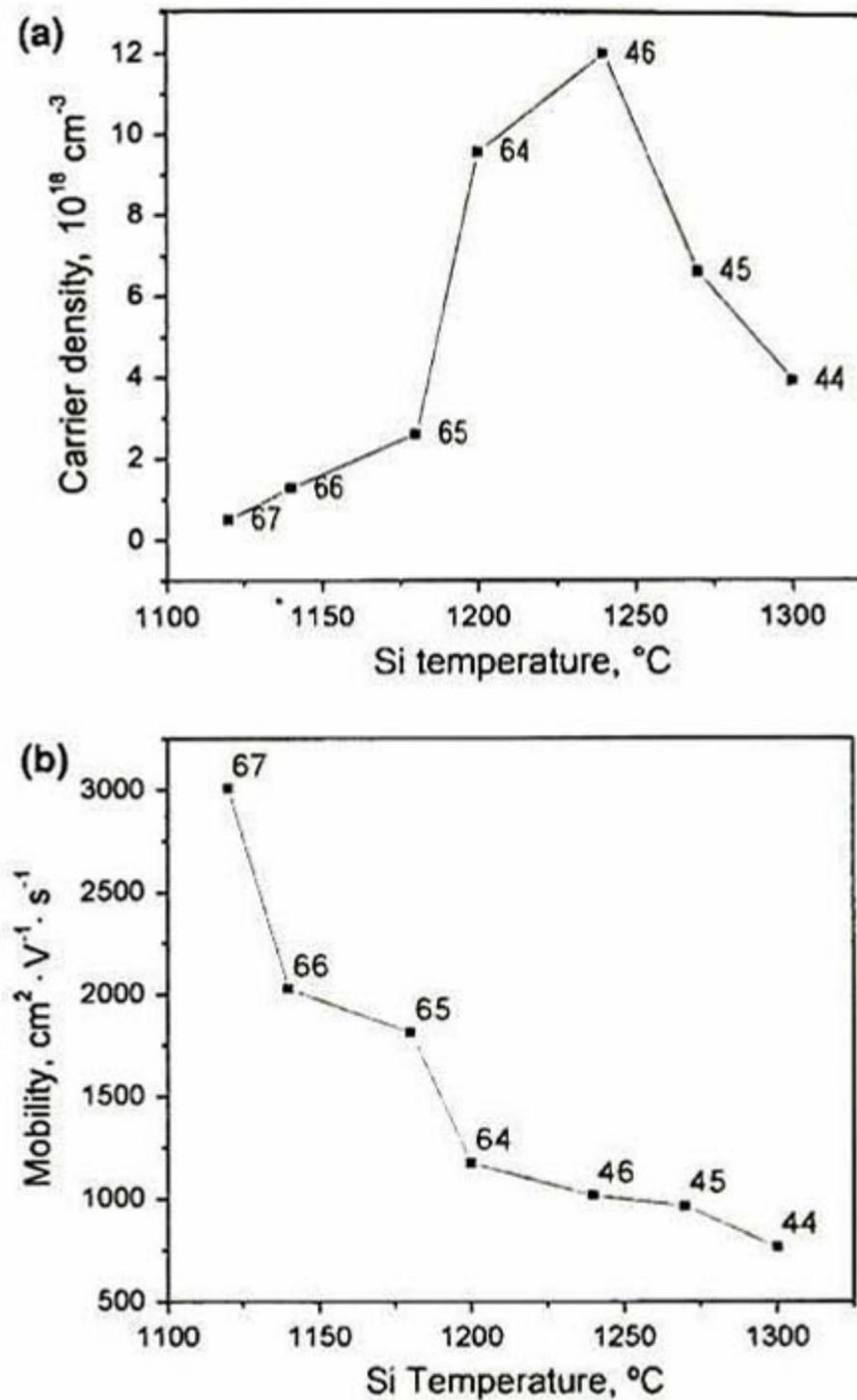


Fig. 2 Transport parameters measured by Hall effect as a function of the Si effusion cell temperature: (a) carrier density and (b) mobility

damage produced by the high Si concentration reduces the diffusion, and consequently, the mobility of the carriers.

#### 4.2 PCR Signal as a Function of the Si Effusion Cell Temperature

Similar images were taken for each sample, and all values were averaged in order to obtain a unique value for the PCR amplitude and the phase signal with the respective standard deviation per point. Figure 4 shows these values for each sample. Figure 4a shows the amplitude of the PCR signal as a function of the Si effusion cell temperature. Assuming that the PCR signal is proportional to the excited photo-carriers, the effect of the electrical deactivation cannot be observed in this figure because all impurities,

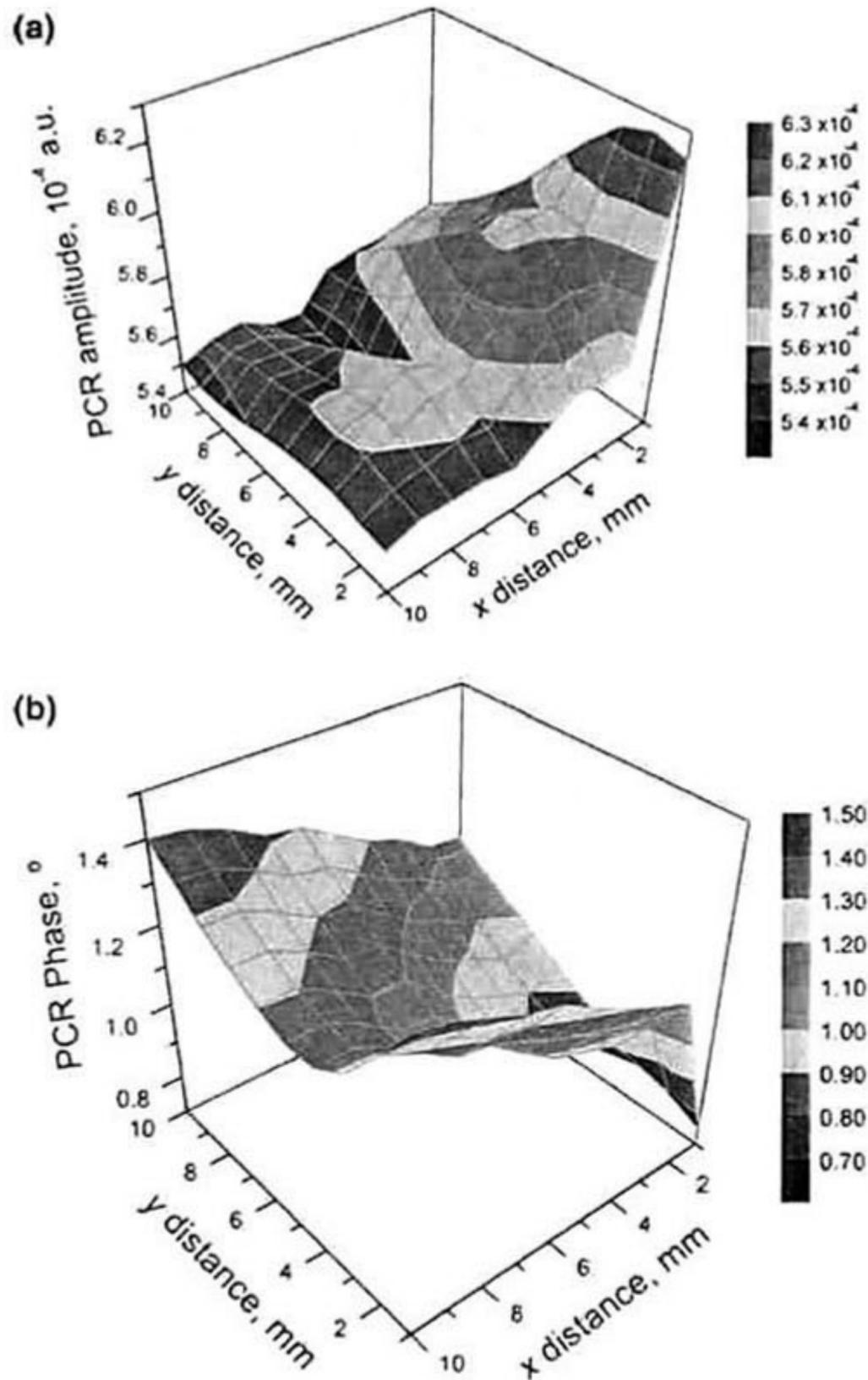


Fig. 3 PCR images of GaAs sample 44: (a) amplitude and (b) phase

n-type and p-type, contribute to increasing the PCR signal. On the other hand, the PCR amplitude is related with the carrier mobility as follows: at low Si concentration, the crystalline quality is only slightly affected, and the mobility is high enough such that carriers can diffuse and recombine outside of the detection area. Therefore, the system only detects the carrier diffusing in the  $z$  direction. For this reason at low Si effusion cell temperatures, the PCR amplitude is constant. For Si effusion cell temperatures higher than  $1180^{\circ}\text{C}$ , the crystalline quality decreases and, consequently, the mobility decreases as well. Therefore, carriers can recombine into the detection area and the PCR amplitude increases. Above this temperature, the increase in the Si concentration

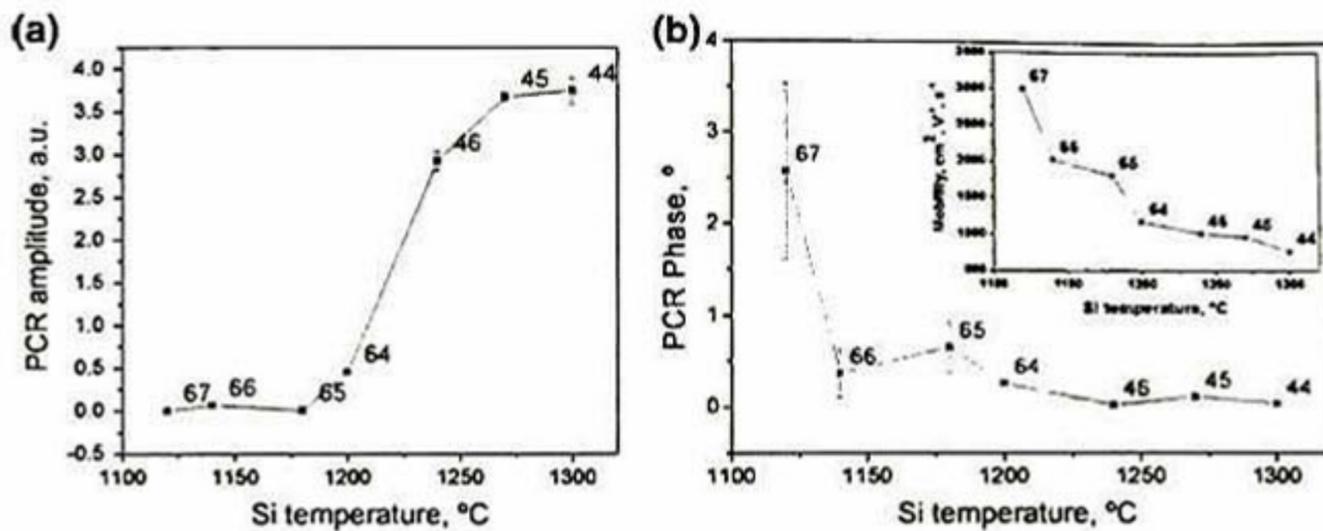


Fig. 4 Average of the (a) amplitude and (b) phase from the PCR images like those shows in Fig. 3 for all samples

produces an increase in the PCR signal. However, for higher Si concentrations, the emissivity of the sample decreases due to the high lattice damage. Therefore, the slope of the curve in Fig. 4a is reduced at high Si effusion cell temperatures.

The average of the PCR phase for all samples is shown in Fig. 4b. The effect of the lattice damage can be observed in this figure, now in correlation with the Si concentration. For samples with high Si concentrations, the mobility decreases and a rapid PCR response is obtained; therefore, the PCR phase decreases. The inset in Fig. 4b corresponds to Fig. 2b which was included here to show the similar behavior of both the carrier mobility and the PCR phase.

## 5 Conclusions

This is the first time the PCR technique has been used to obtain information about the carrier distribution and the lattice damage in silicon-doped GaAs. In samples grown using MBE, the Si is not distributed uniformly in the material. A direct correlation between the PCR phase and the carrier mobility exists because both parameters are related to the lattice damage caused by the drastic increase in the  $\text{Si}_{\text{As}}$  and  $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$  defects at high Si concentrations. While both of these defects compensate the n-type electrical behavior of a sample, in the PCR signal all of them contribute to the PCR amplitude. For this reason, at a high Si concentration, the PCR amplitude is high.

**Acknowledgments** This work was partially supported by Project No. PAPIIT IN120809 2009/11, Universidad Nacional Autónoma de México, CONACYT-México, and ICTDF. The authors would like to thank R. Frago and E. Gomez for technical assistance. J. A. Villada and D. G. Espinosa would also like to thank CONACYT for the financial support for PhD studies. The authors would like to thank Silvia C. Stroet of the Engineering Faculty at UAQ University for her technical support in editing the English of this article.

## References

1. A. Mandelis, J. Batista, D. Shaughnessy, *Phys. Rev. B* **67**, 205208 (2003)
2. A. Mandelis, *NDT&E Int.* **39**, 244 (2006)

3. R. Velázquez-Hernández, J. García-Rivera, M.E. Rodríguez-García, S. Jiménez-Sandoval, J.A. Mendoza-Álvarez, J.G. García, *J. Appl. Phys.* **101**, 023105 (2007)
4. M. Knudsen, *Ann. Phys. (Leipzig)* **4**, 999 (1909)
5. K. Ploog, A. Fischer, H. Kunzel, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 400 (1981)
6. Y.G. Chai, R. Chow, C.E.C. Wood, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 800 (1981)
7. C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich, K. Urban, *Phys. Rev. B* **54**, 10228 (1996)
8. S. Modesti, R. Duca, P. Finetti, G. Ceballos, M. Piccin, S. Rubini, A. Franciosi, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 086104-1 (2004)

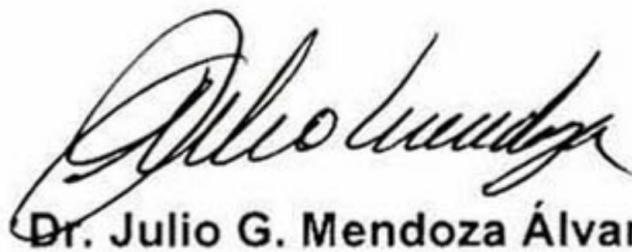
EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. JHON ALEXANDER VILLADA VILLALOBOS TITULADA: PROPIEDADES FÍSICAS DE PELÍCULAS DE GaAs, Cu<sub>2</sub>Te Y DE NUEVAS ALEACIONES BASADAS EN ZnTe, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 13 DIAS DEL MES DE ENERO DE 2012.



Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval



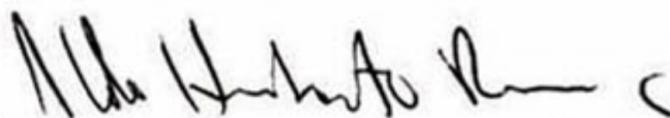
Dr. Mario Enrique Rodríguez García



Dr. Julio G. Mendoza Álvarez



Dr. Máximo López López



Dr. Aldo Humberto Romero Castro



Dr. José Martín Yáñez Limón



CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0010820