

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**Crecimiento y caracterización de películas obtenidas por erosión
catódica a partir de blancos compuestos por CdSe y CuO.**

Tesis que presenta
Ninfa Navarro López

Para obtener el Grado de
Maestra en Ciencias
en la Especialidad de Materiales

Director de Tesis: Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval

Santiago de Querétaro, Qro.,

Septiembre de 2014.

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF.. CA 0235
ADQUIS.. CA-250-531
FECHA: 02-Julio-2015
PROCED.. Doa-2015
\$ _____

ID: 222789-1001

Ministerio de Justicia
Dirección de Ejecución Penitenciaria

2015-07-02
10:00 AM

Agradecimientos

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado durante mis estudios de maestría.
- A mi asesor Dr. Sergio J. Jiménez Sandoval por sus enseñanzas a nivel académico y personal, y por el gran apoyo brindado en la elaboración de este proyecto.
- A compañeros y amigos, sin su paciencia, guía y comprensión la travesía hubiera sido complicada.
- A mi familia, que desde lejos están apoyando y cuidando de mi.

Contenido General

Agradecimientos.....	1
Contenido General.....	2
Lista de Figuras.....	4
Lista de Tablas.....	6
Resumen.....	8
Abstract.....	9
1. Introducción.....	1
Introducción.....	2
Referencias.....	3
2. Objetivos.....	4
Objetivo General.....	5
Objetivos Específicos.....	5
3. Antecedentes.....	6
3.1 Aleaciones. Modificación de la banda prohibida de semiconductores.....	7
3.2 Propiedades físicas del CdSe y del CuO.....	10
3.2.1 Seleniuro de Cadmio (CdSe).....	10
3.2.2 Óxidos de Cobre (CuO y Cu ₂ O).....	12
3.3 Películas de CdSe crecidas por erosión catódica (sputtering).....	14
3.4 Películas de CuO y Cu ₂ O crecidas por erosión catódica (sputtering).....	15
3.5 Trabajos previos sobre crecimiento de cristales ó películas de CdSe:Cu y CdSe:O.....	17
3.6 Aleaciones de CuCdTeO.....	18
Bibliografía.....	19
4. Marco Teórico.....	21
4.1 Técnicas de depósito de películas delgadas.....	22
4.2 Crecimiento de películas delgadas.....	23
4.3 Llegada y acomodo de átomos sobre la superficie.....	24
4.4 Difusión superficial.....	25
4.5 Erosión Catódica.....	26

4.6 Tipos de Erosión Catódica.....	28
4.7 Erosión catódica por corriente directa (DC-Sputtering)	29
4.8 Erosión catódica por corriente de radiofrecuencia (RF-Sputtering)	30
4.9 Otros procesos: Sistemas con campo magnético, ataque por erosión catódica, voltaje aplicado (bias), erosión catódica reactiva.....	31
Sistemas con campos magnéticos.....	31
Ataque por plasma (Etching).....	31
Aplicación de voltaje (Bias).....	31
Erosión catódica reactiva.....	31
4.10 Técnicas de Caracterización	32
Técnicas de Caracterización Óptica.....	32
4.10.1 Espectroscopia UV-Visible.....	32
4.10.2 Espectroscopia Raman.....	36
4.10.3 Caracterización Estructural de Composición y Espesor.....	37
4.10.4 Difracción de Rayos X	38
4.10.5 Espectroscopia de rayos X dispersados (EDS).....	39
4.10.6 Perfilometría.....	40
Caracterización eléctrica	42
4.10.7 Efecto Hall	42
Referencias	44
5. Desarrollo Experimental.....	45
5.1 Preparación de Blancos.....	46
5.2 Limpieza de substratos.....	49
1. Desengrasado de los substratos.....	50
2. Ataque químico.....	50
Soluciones químicas a utilizar	51
Desengrasado.....	51
Eliminación de los óxidos nativos de la superficie.....	51
1. Eliminación de los compuestos orgánicos.....	51
2. Eliminación de los metales en la superficie	52
5.3 Parámetros de Depósito	52
5.4 Equipos de caracterización	54
Difracción de rayos X (XRD).....	54
Espectroscopia Raman.....	55
Espectroscopia de rayos X dispersados (EDS).....	56
Perfilometría.....	57
Caracterización eléctrica	57
Resistividad eléctrica por sonda de cuatro puntas.....	57
Efecto Hall.....	58
6. Análisis de Resultados.....	59
6.1 Análisis de la composición química de las películas de CdSeCuO por EDS.....	60
6.2 Difracción de rayos X	61

Estructura de las películas	62
6.3 Perfilometría	67
6.4 Espectroscopia Raman	69
6.5 Espectroscopia UV-Vis.....	72
6.6 Fotorreflectancia.	75
6.7 Propiedades eléctricas: Mediciones por Efecto Hall y cuatro puntas.....	77
Referencias	81
7. Conclusiones.....	82
Conclusiones.....	83

Lista de Figuras

Figura 3.1. Estructuras tipo: (a) wurtzita, (b) zinc-blenda y (c) NaCl.....	11
Fig. 3.2. Valores de resistividad para películas depositadas por erosión catódica por radiofrecuencia a 200 W y una presión de argón de 25 m Torr.	15
Fig. 3.3. Diagrama de dopaje de CdSe con impurezas de Cu.....	18
Figura 4.1. Etapas iniciales del crecimiento de películas delgadas mediante técnicas en fase vapor [2].	23
Figura 4.2. Esquema de las posiciones preferenciales de absorción en una red cristalina ordenada [2].	25
Figura 4.3. Esquema de la descarga eléctrica en un sistema de erosión catódica [3].....	27
Figura 4.4. Proceso de Erosión Catódica.....	29
Fig. 4.5. Atenuación de un haz de radiación al pasar por un medio absorbente.....	33
Figura 4.6 Difracción de Rayos X producida por un cristal.....	39
Figura 4.7. Perfil de espesor obtenido por la técnica de perfilometría.	41
Figura 4.8. Efecto Hall	43
Figura 5.1. Proceso de granulación y tamizado.....	46

Figura 5.2. Dimensiones del blanco.	48
Tabla 5.2. Contenido de polvos de CdSe y CuO en blancos.	48
Figura 5.3. (a) Proceso de elaboración de blancos. (b) Datos usados para la elaboración de blancos de CdSeCuO.	49
Figura 5.4. Sistema de erosión catódica (Sputtering).	52
Figura 5.5. Películas depositadas a diferentes tiempos y valores de potencia.	53
Figura 5.6. Arreglo de blancos para el proceso de depósito.	54
Figura 5.7. Equipo de difracción de rayos X.	55
Figura 5.8. Micro espectrómetro RAMAN (Dilor modelo LabRaman II)	56
Figura 5.9. Microscopio electrónico de barrido Philips XL30 Ambiental (ESEM).	56
Figura 5.10. Perfilómetro Dektak II	57
Figura 5.11. Equipo para la medición de resistividad, Loresta GP (MCP-T600) de 4 puntas.	58
Figura 5.12. (a) Sistema de medición de efecto Hall (b) y configuración de la muestra.	58
Fig. 6.1. Composición química de las muestras crecidas a temperatura ambiente.	60
Fig. 6.2. Composición química de las muestras crecidas a 250°C.	60
Fig. 6.3. Composición química de las muestras crecidas a 350°C.	61
Fig.6.4. Patrones de difracción, series T. A. y 100°C, con ángulo de incidencia del haz de rayos X de 0.5°.	62
Fig.6.5. Patrones de difracción, series 200°C y 250°C, con ángulo de incidencia del haz de rayos X de 0.5°.	63
Fig.6.6. Patrones de difracción, series 300°C y 350°C, con ángulo de incidencia del haz de rayos X de 0.5°.	64
6.7 Patrones de difracción de las películas indicadas adquiridos con ángulos de incidencia del haz de rayos X de 0.5 y 5°.	66
Figura 6.8. Fotografía de las series de películas a partir de blancos con CuO en las proporciones atómicas (a) 3%, (b) 5%, (c) 10 %, (d) 15 %, (e) 20 % y (f) 25 %. También se muestra las temperaturas de crecimiento en cada caso.	67

Figura 6.8. Espesores de las películas obtenidos por perfilometría en función de la temperatura de crecimiento. Los porcentajes de CuO en el blanco se indican para cada serie.....	68
Figura 6.9. Espectro Raman del sustrato (vidrio porta-objetos).....	69
Fig. 6.10. Espectros Raman de las películas crecidas sobre sustratos de vidrio.....	70
Fig. 6.11. Espectro Raman de la película a T.A. crecida sobre sustrato de silicio utilizando diferentes filtros de densidad neutra para atenuar la intensidad del laser sobre la muestra.....	71
Fig. 6.12. Espectros de transmitancia de las películas en la región UV-Vis-IR.....	72
Figura 6.13. Valores de la banda prohibida obtenidos del modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas.....	74
Fig. 6.14. Espectros de fotorreflectancia de las muestras indicadas. Los valores de temperatura corresponden a la temperatura de crecimiento de cada muestra.....	76
Figura 6.15. Resistividad de las películas medidas por cuatro puntas. Los recuadros muestran los valores de movilidad y densidad de portadores obtenidos por efecto Hall para las muestras crecidas a 200, 250 y 300 °C. Los valores de resistividad Hall son similares a los obtenidos por cuatro puntas.....	78

Lista de Tablas

Tabla 3.1. Propiedades de los compuestos II-VI.....	10
Tabla 3.2. Características del Cu ₂ O.....	12
Tabla 3.3. Características del CuO.....	13
Tabla 3.4. Condiciones de depósito de películas de CuO por erosión catódica.....	16
Tabla 5.1. Condiciones de elaboración de blancos de CdSe y CuO.....	48
Tabla 6.1. Valores de E _g para el CdSe obtenidos por fotorreflectancia.....	77
Tabla 6.2. Valores de concentración de portadores, movilidad y resistividad obtenidos por efecto Hall de las películas con 15% at. a diferentes temperaturas de sustrato.....	79
Tabla 6.3. Valores de concentración de portadores, movilidad y resistividad obtenidos por efecto Hall de las películas con 20% at. a diferentes temperaturas de sustrato.....	80

Tabla 6.4. Valores de concentración de portadores, movilidad y resistividad obtenidos por efecto Hall de las películas con 25 % at. a diferentes temperaturas de substrato.....	80
---	----

Resumen

El seleniuro de cadmio (CdSe) es un material importante para el desarrollo de varias tecnologías modernas de dispositivos de estado sólido tales como celdas solares, transistores de alta eficiencia, entre otros. Ha sido investigado como material fotovoltaico en películas delgadas debido a su valor de banda prohibida útil para la absorción de fotones cercanos a la región visible, y su estabilidad derivada de su relativamente alto punto de fusión (1264°C).

Modificaciones de las propiedades ópticas y eléctricas del CdSe por la incorporación de cobre y oxígeno en películas hechas por erosión catódica, han probado ser caminos exitosos en el control de dichas propiedades. Esta habilidad es de gran interés en aplicaciones optoelectrónicas tal como la tecnología de celdas solares. En este trabajo se reporta la elaboración y propiedades de películas de CdCuSeO depositadas por la técnica de erosión catódica usando una fuente de radiofrecuencia. Los depósitos se realizaron empleando un solo blanco compuesto preparado de una mezcla de polvos de CdSe (pureza de 99.99%) y CuO (pureza de 99.99%). Los depósitos fueron hechos sobre sustratos de silicio y vidrio Corning, a partir de blancos fabricados con concentraciones diferentes de CuO. Las muestras fueron crecidas a diferentes temperaturas de sustrato ($T.A. < T_s < 350^\circ\text{C}$) usando una potencia de 50 W en la fuente RF. Las películas así obtenidas fueron caracterizadas en sus propiedades estructurales, ópticas, y eléctricas. En efecto, la composición de las muestras fue determinada por espectroscopia de dispersión de energía. Las propiedades ópticas de las películas fueron analizadas por espectroscopias UV-Vis (modo de Transmisión), Raman y dc Fotorreflectancia. Finalmente, la resistividad eléctrica de las películas fue medida usando las técnicas de cuatro puntas y efecto Hall. De estas mediciones fue posible obtener valores resistividad del orden de $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ en películas de CdCuSeO crecidas a alta temperatura ($\geq 250^\circ\text{C}$) y altas concentraciones de CuO (25 %at.).

Abstract

Cadmium selenide (CdSe) is an important material for the development of various modern technologies of solid-state devices such as solar cells, high-efficiency thin-film transistors and it has been investigated from time to time as a potential polycrystalline thin film photovoltaic material because of its bandgap that matches closely the red end of the visible spectrum and because of its chemical stability derived from its relatively high melting point (1264°C).

Modification of the optical and electrical properties of CdSe by the incorporation of copper and oxygen in films made by sputtering has proven to be a successful way of controlling these properties. This capability is of interest in optoelectronic applications such as solar cell technology. We report in this work the growth and properties of CdCuSeO films deposited by RF sputtering on Si wafers and Corning glass substrates. The films were grown using a single composite target prepared from a mixture of CdSe (99.99% purity) and CuO (99.99 % purity) powders with different CuO concentrations. The samples were grown at different substrate temperatures ($RT < T_s < 350^\circ\text{C}$) and by applying a RF power of 50 W to the target. The physical properties of the films such as structural, optical, and electrical were characterized. The composition of the samples was determined by energy dispersive spectroscopy. The films optical properties were analyzed by UV-Vis (Transmission mode), Raman and Photoreflectance spectroscopies. Finally, the electrical resistivity of the films was measured at room temperature by the four-point-probe method and Hall effect. From these measurements it was possible to obtain resistivities of the order of $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ in films grown at high temperature ($\geq 250^\circ\text{C}$) and high CuO concentration (25 at.%).



1. Introducción



Introducción

El uso de recubrimientos se ha incrementado en los últimos años, es por eso que los métodos de depósito, el rango de materiales y sus posibles aplicaciones se han vuelto extremadamente diversos. Los recubrimientos llegan a ser diseñados para producir propiedades ópticas, eléctricas y estructurales particulares y así mejorar su desempeño.

Las exigencias en los dispositivos electrónicos son cada día más estrictas en cuanto a su funcionamiento (velocidad de respuesta, sensibilidad, tamaño, estabilidad, etc.), ha obligado a la elaboración de películas delgadas en mejores características en cuanto a sus propiedades físico-químicas. Todo esto ha sido posible a los grandes avances tanto en las técnicas de depósito como de las técnicas de caracterización y análisis.

El abanico de materiales en capa delgada utilizados para cubrir ciertas necesidades es muy variado, y va desde los elementos simples, como silicio, carbono, aluminio, etc., hasta compuestos binarios y ternarios de diferente naturaleza, tales como los óxidos, nitruros, carburos, siliciuros, titanatos, etc. Y finalmente se ha ampliado el estudio a compuestos más complejos como los cuaternarios. En todos ellos, las propiedades particulares dependen enormemente del proceso y las condiciones empleadas en el depósito.

En nuestro grupo de investigación, se ha estudiado la incorporación simultánea de Cu y O en CdTe y sus efectos en las propiedades electrónicas y microestructurales [1-4]. Los primeros trabajos fueron hechos por erosión catódica reactiva de radiofrecuencia por dos blancos (co-sputtering), uno de los blancos de CdTe y otro de Cu, con un determinado flujo de oxígeno. Las películas a diferentes composiciones fueron crecidas variando la potencia de depósito para el blanco de Cu, además de variar el flujo de oxígeno en la cámara. Bajo ciertas condiciones, las películas crecieron con pocas diferencias estructurales en CdTe [1-3]. Además, las propiedades eléctricas se vieron mejoradas en películas policristalinas; así mismo, se obtuvieron películas amorfas/nanocristalinas con baja resistividad eléctrica. Dado los trabajos con CdTe y CuO se optó por estudiar las propiedades del sistema CdSe y CuO. El CdSe es un compuesto muy estudiado en los últimos años, por sus aplicaciones en dispositivos electroluminiscentes, celdas solares o como ánodos en celdas fotoelectroquímicas [5]. En dicho trabajo y para evitar la contaminación del blanco durante el proceso de depósito, se optó por trabajar con un solo blanco, mezcla de polvos de CdSe y

CuO, usando distintas concentraciones de CuO (de 3 a 25% at.) y temperaturas de sustrato ($T.A. < T_s < 350^\circ\text{C}$). Posteriormente se caracterizaron las películas de CdSeCuO, y es como en el caso de CdTeCuO en erosión catódica reactiva, las propiedades eléctricas se vieron mejoradas con la incorporación de CuO al blanco. Así mismo no hay cambios significativos en la estructura a bajas concentraciones de CuO.

Se incluye una descripción de las técnicas de caracterización, de los equipos, así como del los procesos de elaboración de las muestras.

Referencias

- [1] Jiménez-Sandoval S, Jiménez-Sandoval S, Santos-Cruz J, Garnett-Ruiz GE, Castanedo-Pérez R, Torres-Delgado G, Jiménez-Sandoval O. Structural properties of thin films of the novel $\text{Cu}_x(\text{CdTe})_y\text{O}_z$ semiconductor system. *J Cryst Growth* 2006;294: 243e9.
- [2] Jiménez-Sandoval S, Garnett-Ruiz GE, Santos-Cruz J, Jiménez-Sandoval O, Torres-Delgado G, Castanedo-Pérez R, et al. Band gap tuning and high electrical conductivity in amorphous and polycrystalline films of the $\text{Cu}_x(\text{CdTe})_y\text{O}_z$ system. *J Appl Phys* 2006;100:113713.
- [3] Carmona-Rodríguez J, Lozada-Morales R, del Angel-Vicente P, Jiménez-Sandoval O, López-Calzada G, Dahlberg D, et al. Properties of $\text{Cu}_x(\text{CdTe})_y\text{O}_z$ thin films: composition-dependent control of band gap and charge transport. *J Mater Chem* 2011;21:13001e8.
- [4] Jiménez-Sandoval S, Carmona-Rodríguez J, Lozada-Morales R, Jiménez-Sandoval O, Meléndez-Lira M, Zúñiga-Romero CI, et al. Effect of high copper and oxygen concentrations on the optical and electrical properties of $(\text{CdTe})_x\text{Cu}_y\text{O}_z$ films. *Sol Ener Mater Sol Cells* 2006;90:2248e54.
- [5] Mendoza-Galván A, Jiménez-Sandoval S, Carmona-Rodríguez J. Spectroscopic ellipsometry study of CuCdTeO thin films grown by reactive co-sputtering. *Thin Solid Films* 2011;519:2899e902.
- [6] R. B. Kale, C.D Lokhande. *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) 1–9.

2. Objetivos



Objetivo General

Elaborar y encontrar las propiedades físicas de películas delgadas de CuCdSeO elaboradas por erosión catódica variando las concentraciones relativas de CdSe y CuO a partir de un solo blanco.

Objetivos Específicos

- Determinar los parámetros de crecimiento apropiados para el depósito de películas de CdSe a temperatura ambiente.
- Fabricar blancos mediante la mezcla de polvos de CdSe y CuO con concentraciones de CuO de 5, 10, 15, 20 y 25 % at.
- Encontrar las propiedades físicas de las películas CuCdSeO crecidas a dos temperaturas de sustrato diferentes.
- Analizar los datos para obtener los parámetros físicos relevantes según las técnicas de caracterización empleadas.



3. Antecedentes



3.1 Aleaciones. Modificación de la banda prohibida de semiconductores.

Las propiedades ópticas y electrónicas de dispositivos semiconductores dependen de manera fundamental de la estructura de bandas de los materiales involucrados. Por tanto, el control y modificación de la estructura de bandas es un tópico de vital importancia en la Física de semiconductores.

Entre los métodos que permiten una modificación de las estructuras de bandas en forma controlada se encuentran: la formación de aleaciones de dos o más semiconductores, uso de heteroestructuras para ocasionar confinamiento cuántico o formación de super redes y uso de crecimientos epitaxiales en películas delgadas. Estos métodos se han usado ampliamente con la finalidad de mejorar el desempeño de dispositivos ópticos y electrónicos.

Cuando dos semiconductores A y B son mezclados mediante una técnica de crecimiento apropiada, tenemos las siguientes propiedades de la aleación:

- a) *La estructura cristalina de la red.* En la mayoría de los semiconductores, los componentes de la aleación (dos o más) tienen la misma estructura cristalina (o al menos, se buscan materiales que cumplan esta condición), por tanto la aleación final también tendrá la misma estructura cristalina. Para dos materiales A y B que tienen de la misma estructura, la constante de red de la aleación que forman A_xB_{1-x} obedece la ley de Vegard:

$$a_{aleación} = xa_A + (1 - x)a_B \quad (3.1)$$

- b) *Estructura de bandas de aleaciones.* La estructura de bandas de aleaciones es difícil de calcular debido a que las aleaciones no son cristales perfectos aunque si tienen una red perfecta. Esto es debido a que los átomos están acomodados aleatoriamente y no de manera periódica. Una aproximación simple, usada para este problema es la llamada aproximación de cristal virtual. De acuerdo con ésta la estructura de bandas de la aleación A_xB_{1-x} está dada por:

$$E_g^{aleación} = xE_g^A + (1 - x)E_g^B \quad (3.2)$$

En la mayoría de las aleaciones, existe un efecto de arqueamiento ocasionado por el incremento en el desorden debido a la formación de la aleación. En este caso la energía de banda prohibida en función de la concentración x se describe por la relación:

$$E_g^{aleación} = a + bx + Cx^2, \quad (3.3)$$

donde C es el parámetro de arqueamiento [1].

Las relaciones dadas arriba para el parámetro de red y la energía de banda prohibida son estrictamente válidas si hay una buena mezcla en el proceso de formación de la aleación. Entonces, en una aleación A_xB_{1-x} , la probabilidad de que en promedio un átomo B esté rodeado por un átomo del tipo B debe ser $(1-x)$ y la probabilidad de que un átomo B esté rodeado por uno A debe ser x . Si esto se cumple, la aleación es llamada aleación aleatoria. Si, por otra parte la probabilidad de que un átomo A esté junto a un átomo B es menor que x , la aleación esta aglomerada o separada en fase [2].

Es esencial que una aleación no esté separada en fase, porque el material puede no ser muy útil para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Ciertas combinaciones de semiconductores no permiten producir una aleación aleatoria en algunas composiciones debido a la Termodinámica de los sistemas involucrados. La razón clave para esto es que la suma de las energías de enlace entre átomos del tipo A y átomos del tipo B es mayor que dos veces la energía de enlace entre enlaces de átomos A y enlaces de átomos B. Por tanto, en el nivel de energía libre más bajo el sistema prefiere estar segregado.

Las investigaciones sobre los parámetros de los dispositivos se han visto obstaculizadas por la falta de un claro conocimiento de diversos parámetros de los materiales involucrados. Esto requiere de algún tipo de interpolación. A pesar de que dicha interpolación se encuentra abierta a una verificación experimental, puede proporcionar parámetros del material, útiles y fiables en todo el rango de composición de la aleación.

Si usamos una interpolación lineal, el parámetro ternario T puede ser derivado de los parámetros binarios (B) por:

$$T_{A_x B_{1-x} C} = xB_{AC} + (1-x)B_{BC} \equiv a + bx, \quad (3.4)$$

para una aleación de la forma $A_x B_{1-x} C$, donde :

$$a \equiv B_{BC} \quad b \equiv B_{AC} - B_{BC}$$

Algunos parámetros de materiales, se desvían significativamente de la relación lineal (3.4), y exhiben aproximadamente una dependencia cuadrática sobre la fracción molar x . El parámetro del material ternario puede ser eficientemente aproximado por la relación:

$$T_{A_x B_{1-x} C} = xB_{AC} + (1-x)B_{BC} + C_{A-B}x(1-x) \equiv a + bx + cx^2, \quad (3.5)$$

Donde:

$$a \equiv B_{BC} \quad b \equiv B_{AC} - B_{BC} + C_{A-B} \quad c \equiv -C_{A-B}$$

El parámetro c es llamado curvatura o parámetro no lineal.

El material cuaternario $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$, puede ser construido por cuatro compuestos binarios: AC, AD, BC y BD. Si se usa el esquema de interpolación, el parámetro cuaternario Q puede ser derivado de B (parámetro binario) por:

$$Q(x, y) = xyB_{AC} + x(1-y)B_{AD} + (1-x)yB_{BC} + (1-x)(1-y)B_{BD} \quad (3.6)$$

Si uno de los cuatro parámetros binarios (por ejemplo B_{AD}) no existe, Q puede ser estimado por

$$Q(x, y) = xB_{AC} + (y-x)B_{BC} + (1-y)B_{BD} \quad (3.7)$$

El material cuaternario $A_x B_y C_{1-x-y} D$ dado por los tres compuestos binarios: AD, BD y CD. La correspondiente interpolación lineal está dada por:

$$Q(x, y) = xB_{AD} + yB_{BD} + (1 - x - y)B_{CD} \quad (3.8)$$

3.2 Propiedades físicas del CdSe y del CuO.

3.2.1 Seleniuro de Cadmio (CdSe)

El seleniuro de cadmio (CdSe) es un compuesto semiconductor del grupo II-VI, ampliamente estudiado en los últimos años debido a sus propiedades ópticas, las cuales lo hacen un material ampliamente usado en aplicaciones tales como celdas solares, transistores, diodos emisores de luz, dispositivos electroluminiscentes. [3-5].

Algunas propiedades estructurales, térmicas y ópticas de los compuestos II-VI son listados en la tabla siguiente:

Material	Constante de Red (Å)	Estructura Cristalina	Banda Prohibida		dE _g /dT 10 ⁻⁴ eV K ⁻¹	Espaciamento de Red (Å)	Simetría
			E _g (eV)				
			4.2 K	300 K			
ZnO	a 3.250	Wurtzita	3.44	3.2	9.5	1.992	C 6 me
	c 5.207						
ZnS	a 3.820	Wurtzita	3.91	3.8	8.5		C 6 me
	c 6.260						
ZnSe	a 5.410	Zincblenda	3.83	3.66	4.6	2.34 (Zb)	F -43 m
	a 5.668						
ZnTe	a 6.104	Zincblenda	2.39	2.25	5.5	2.64 (Zb)	F -43 m
CdS	a 4.133	Wurtzita	2.58	2.42	5.2	2.52 (W)	C 6 me
	c 6.710						
	a 5.832	Zincblenda					F -43 m
CdSe	a 4.299	Wurtzita	1.84	1.74	4.6		C 6 me
	c 7.015						
	a 6.057	Zincblenda		1.9		2.62 (Zb)	F -43 m

Tabla 3.1. Propiedades de los compuestos II-VI.

Tres formas cristalinas del seleniuro de cadmio son conocidas (Fig. 3.1): wurtzita (hexagonal), zinc-blenda (cúbica) y tipo cloruro de sodio (cúbica). La estructura zincblenda del CdSe es inestable y se convierte a la forma de wurtzita cuando es calentado moderadamente. La estructura tipo NaCl es observada solamente a altas presiones.

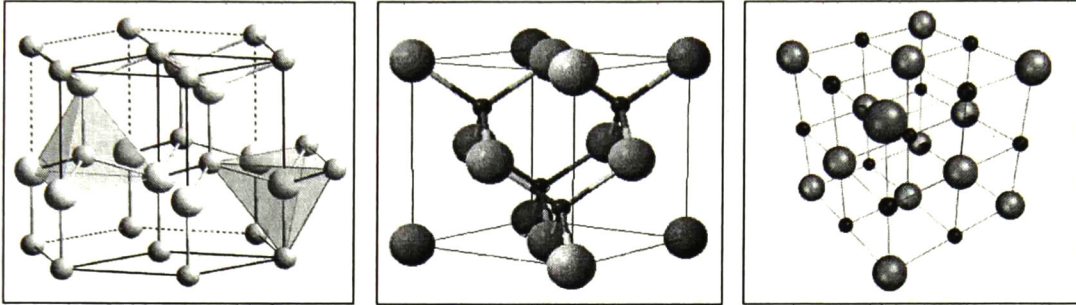


Figura 3.1. Estructuras tipo: (a) wurtzita, (b) zinc-blenda y (c) NaCl.

El seleniuro de cadmio con la estructura cristalina tipo wurtzita es un importante semiconductor del grupo II-VI con un valor de banda prohibida de 1.73 eV. Este material ha sido desarrollado para su uso en dispositivos opto-electrónicos, diodos láser, para imágenes biomédicas y ha sido probado en celdas solares de alta eficiencia.

Existen varios métodos para la preparación y obtención de películas de CdSe, tales como evaporación al vacío, depósito por vapores químicos (CVD), rocío pirolítico y erosión catódica. Se ha reportado que tanto las propiedades ópticas como las eléctricas dependen fuertemente del método de depósito.

Partículas de CdSe del tamaño de ~100 nm y menores, exhiben una propiedad conocida como confinamiento cuántico. El confinamiento cuántico resulta cuando los electrones en un material son confinados en un volumen muy pequeño [6]. Este confinamiento modifica las propiedades ópticas de las partículas nanométricas al formarse niveles electrónicos discretos debido al confinamiento de la función de onda de los electrones.

Otra de las aplicaciones del CdSe es en la rama médica. El tejido humano es permeable a la luz infrarroja. Inyectando apropiadamente nanopartículas de CdSe en algún tejido herido, es posible realizar imágenes del tejido en esas áreas dañadas. [7-9].

3.2.2 Óxidos de Cobre (CuO y Cu_2O)

Los óxidos de cobre son materiales semiconductores que debido a sus propiedades han sido estudiados para aplicaciones tales como diodos rectificadores, diodos de microondas y celdas solares [10]. Una parte importante de trabajos en dichos óxidos fueron llevados a cabo de los años 1920's a los 1930's, siendo de los primeros materiales semiconductores en ser investigados [11]. En los 70's dos programas paralelos sobre fotovoltaicos de Cu_2O comenzaron en Estados Unidos. Uno fue conducido por el grupo de la universidad del estado de Wayne (Detroit) y el otro fue por el grupo del Joint Center for Graduate Study (Richland, WZ) [12].

Los dos grupos estudiaron diodos Schottky y celdas fotovoltaicas de heterounión basadas principalmente en substratos de Cu_2O preparados a altas temperaturas. Estudios similares fueron realizados por otros grupos alrededor del mundo. En todos los casos la eficiencia de las celdas no excedía el 2% [12].

Nombre sistemático (IUPAC)	<u>Óxido de Cobre(I)</u>
Otros nombres	Óxido Cuproso Cuprita (mineral) Óxido de cobre rojo
Fórmula molecular	Cu_2O
Masa molar	143.09 g/mol
<u>Propiedades</u>	
Punto de fusión	1235°C, 1508 K, 2255 F
Punto de ebullición	1800°C, 2073 K, 3272 F
Banda Prohibida	2.0 eV
Estructura cristalina	Cúbica

Tabla 3.2. Características del Cu_2O .

Nombre sistemático (IUPAC)	<i>Óxido de cobre (II)</i>
Otros nombres	Óxido cúprico
Fórmula molecular	CuO
Masa molar	79.545 g/mol
<u>Propiedades</u>	
Punto de fusión	1201°C, 1474 K
Punto de ebullición	2000°C, 2273 K
Banda Prohibida	1.2 eV
Estructura cristalina	Monoclínica

Tabla 3.3. Características del CuO.

El óxido de cobre (II) es un semiconductor tipo p que tiene una banda prohibida de 1.21-1.51 eV y una estructura cristalina monoclínica [10].

El óxido cuproso (Cu₂O) es también un semiconductor tipo p con una banda prohibida de aproximadamente 2.0 eV y una estructura cristalina cúbica. Dicho óxido es de los más estudiados dados su alto coeficiente de absorción óptico en el rango visible y sus buenas propiedades eléctricas [10]. Los métodos de preparación que se han investigado son oxidación térmica y electrodeposición. Un problema común de ambos métodos es que el Cu₂O resultante tiende a mostrar una alta resistividad con valores de 10²-10⁴ Ω cm en el caso térmico y 10⁴-10⁶ Ω cm en el caso de electrodeposición [10].

Se han usado varios métodos para la preparación de películas delgadas de CuO. Además de la oxidación térmica, y el electrodeposición se han utilizado: rocío pirolítico, depósito por vapor químico, evaporación por plasma, erosión catódica (sputtering) y epitaxia por haces moleculares [10].

El valor de la banda prohibida parece depender del método de depósito y las condiciones de tal proceso, el cual tiene influencia en el arreglo atómico, siendo éste uno de los problemas importantes en el crecimiento de películas de Cu₂O [10].

3.3 Películas de CdSe crecidas por erosión catódica (sputtering)

El CdSe es un material que ha sido ampliamente estudiado por varios autores quienes han reportado la obtención de películas delgadas policristalinas utilizando la técnica de erosión catódica. Esta técnica permite modificar las condiciones de crecimiento y en consecuencia las propiedades del material. En el desarrollo de materiales basados en CdSe es importante establecer los parámetros de crecimiento que proporcionarán la mejor calidad cristalina.

Lehmann y Widner han estudiado el crecimiento de películas de CdSe por erosión catódica a radiofrecuencia sobre zafiro y vidrio. A temperaturas por debajo de 400°C, las propiedades de las películas en ambos sustratos son aproximadamente iguales, obteniéndose películas policristalinas. Sin embargo, a temperaturas de sustrato por encima de 400°C el mecanismo de crecimiento sobre los dos sustratos es muy diferente. Las películas de CdSe sobre vidrio presentan características cada vez más amorfas cuando se incrementa la temperatura del sustrato o la potencia del plasma. Por otro lado, las películas depositadas sobre sustratos de zafiro llegan a ser epitaxiales al incrementar la temperatura del sustrato [13].

Por otra parte, Moersch y col. [14] han depositado capas de CdSe por erosión catódica a radiofrecuencia, mediante un blanco sintetizado de CdSe sobre sustratos de vidrio. El blanco fue calentado a 250°C a una presión de 2.5×10^{-5} mbar. Después del depósito la temperatura del sustrato fue reducida de 125°C a 6.0×10^{-6} mbar. El depósito se llevó a cabo en una atmósfera de argón a una presión de 1.0×10^{-2} mbar. La adhesión de las películas de CdSe en el sustrato aislante aumentó cuando el sustrato fue sometido a un proceso de pre-erosionado (pre-sputtering) durante 5 minutos en una atmósfera de Ar-O₂ a una presión de 1.2×10^{-2} mbar. Las películas de CdSe crecidas de esta manera presentaron desviaciones insignificantes en su estequiometría. Se determinó que los problemas de adhesión de CdSe en los sustratos pueden ser solucionados con un mayor tiempo de pre-erosión [14].

3.4 Películas de CuO y Cu₂O crecidas por erosión catódica (sputtering)

Las propiedades fotovoltaicas de los óxidos de cobre han sido estudiadas y discutidas para varios métodos de depósito. El énfasis de nuestro estudio radicará en los parámetros de crecimiento para el proceso de erosión catódica.

Drobny y Pulfrey [15] midieron la resistividad y transmitancia de películas depositadas a diferentes composiciones como Cu + Cu₂O, Cu₂O, Cu₂O + CuO y CuO. La figura 3.2 muestra la presión parcial de oxígeno en la composición de estas películas. Las de Cu₂O muestran bajas resistividades del orden de 30-100 Ω cm. Pueden ser obtenidas películas de CuO aun con más bajo valor de resistividad. El valor de ancho de banda prohibida para el Cu₂O es cercano a 2 eV.

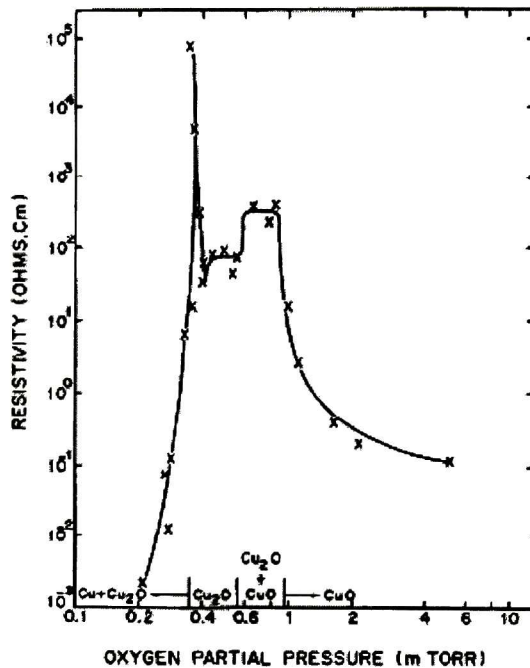


Fig. 3.2. Valores de resistividad para películas depositadas por erosión catódica por radiofrecuencia a 200 W y una presión de argón de 25 m Torr.

Beensh-Marchwicka y colaboradores [16] depositaron Cu₂O, CuO y Cu₂O+CuO sobre substratos de vidrio a una temperatura de 250°C. El valor de resistividad de las películas de Cu₂O fue alrededor de 10 Ω cm y el de las películas de CuO fue de alrededor de 0.01 Ω cm como puede observarse en la Fig. 3.2.

Samarasekara, Kumara y Yapa [17] caracterizaron estructural y eléctricamente películas de CuO. Se usó argón para el depósito y la presión en la cámara fue variada de 6 a 9 mbar. Todas las películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio conductor. Como blanco se tomó un plato puro de Cu de 6 cm de diámetro y la separación entre el blanco y el sustrato se mantuvo a 1.5 cm. Los sustratos fueron calentados en un intervalo de 151-192°C.

Se reporta que la fase del CuO permanece igual en el rango de presión y temperatura de 6-8.5 mbar y 151-192°C, respectivamente. Las películas muestran una fuerte orientación preferencial en la dirección (020) a bajas presiones. El espesor de la película (12.7µm) no varía notoriamente en este rango de presión y temperatura.

Las condiciones de depósito utilizadas por Ogwu, Darma y Bouquerel [18] son mostradas en la siguiente tabla:

Condiciones de depósito de películas de CuO	
Razón de flujo de argón	50 sccm
Razón de flujo del oxígeno	4,6,7,8,9,10 sccm
Potencia de radiofrecuencia unidireccional	200, 400, 600, 800 W
Potencia reflejada	<5 W
Blanco	Cobre
Sustrato	Vidrio
Tiempo de depósito	30 segundos
Temperatura del sustrato	Temperatura ambiente

Tabla 3.4. Condiciones de depósito de películas de CuO por erosión catódica

La potencia de radiofrecuencia tiene una influencia significativa en la transmitancia y en el ancho de banda prohibida. Variando la potencia de radiofrecuencia durante el depósito de 200 W a 800 W, se obtuvieron películas ricas en Cu₂O y CuO, respectivamente. También se encontró que el flujo de oxígeno y la potencia de radiofrecuencia durante el depósito afectan la resistencia eléctrica de las películas.

3.5 Trabajos previos sobre crecimiento de cristales ó películas de CdSe:Cu y CdSe:O

Existe poca información bibliográfica acerca del compuesto CdSe:Cu. Se han encontrado dos referencias de dicho compuesto elaborado con diferentes técnicas de crecimiento.

Subba, Su y colaboradores [19] caracterizaron películas de CdSe impurificadas con cobre, crecidas por la técnica de evaporación al vacío. Se usó un conjunto de tubos de cuarzo los cuales fueron llenados con Cd y granos de Se a la misma proporción molar y con Cu como dopante. La pureza de los materiales fue de 99.999%. La concentración de Cu y Cd fue variada de 3 a 12 at%. Los tubos de cuarzo fueron sellados al vacío y mantenidos en el horno a temperatura ambiente. La temperatura del horno fue incrementada lentamente desde 800°C en pasos de 50°C/h. Las películas de CdSe impurificadas con cobre fueron preparadas a diferentes temperaturas del sustrato como a temperatura ambiente, 100°C, 150°C y 200°C. Los espesores de las películas estuvieron en el intervalo de 5000-8000 Å.

Los análisis de rayos X revelaron que las películas tienen una estructura hexagonal con orientación preferencial de los planos (002). El tamaño de grano de las películas fue función de la temperatura de depósito. A su vez, la variación del tamaño de grano produjo un cambio en el ancho de la banda prohibida de 2.05 a 2.22 eV.

Se ha trabajado alrededor de las propiedades optoelectrónicas en detectores fotoconductorivos de CdSe:Cu. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio. Posteriormente aluminio de alta pureza fue depositado sobre películas de CdSe como contacto óhmico. Los átomos de cobre fueron introducidos en la red de CdSe al colocar la película en una solución de CuCl, y complementando con un recocido usando un horno al vacío con flujo de argón. El diagrama experimental es mostrado en la Figura 3.3. Diferentes temperaturas (100-350°C) fueron usadas en el proceso de dopaje, con tiempos de tratamiento de 2 horas. Las películas preparadas por este método muestran características similares a las de monocristales de CdSe impurificados. Además se reportó un incremento de la fotosensibilidad en CdSe puro bajo una iluminación de 600 W/m² y un recocido en aire a temperaturas de 200-450°C [20].

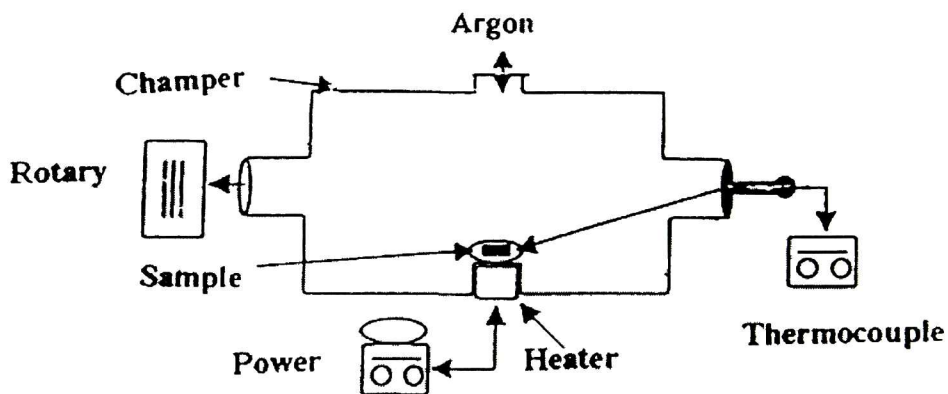


Fig. 3.3 Diagrama de dopaje de CdSe con impurezas de Cu.

3.6 Aleaciones de CuCdTeO.

Trabajos previos sobre aleaciones de CuCdTeO han arrojado información sobre los parámetros de crecimiento óptimos de dichas aleaciones.

En el mismo grupo de investigación donde se realiza el presente trabajo se han elaborado películas delgadas del sistema Cu–Cd–Te–O utilizando la técnica de erosión catódica y sus propiedades se han estudiado mediante la aplicación de diversas técnicas de caracterización. Para ello se realizaron crecimientos controlando parámetros tales como: temperatura de sustrato, flujos de oxígeno y potencias de radiofrecuencia para la erosión de los blancos. El trabajo fue desarrollado en tres etapas: como primera parte se elaboraron películas del compuesto base, el CdTe, a diferentes temperaturas de sustrato y con la intención de obtener películas con una buena calidad cristalina. Una vez determinada la temperatura del sustrato a la cual se realizarían los crecimientos, la segunda etapa consistió en introducir oxígeno a la cámara de crecimiento para elaborar películas de CdTe oxigenado hasta alcanzar la transición CdTe- CdTeO₃; esto es, previo a la incorporación de cobre, partir de un compuesto estequiométrico basado en Cd, Te y O. Finalmente, se realizaron películas de Cu_x(CdTe)_yO_z aplicando diferentes potencias de erosión al blanco de cobre [21].

Se concluye que el sistema semiconductor Cu-Cd-Te-O tiene las siguientes características:

- a) La estructura de las películas puede modificarse dependiendo de la cantidades de oxígeno y cobre incorporados al CdTe; pudiéndose obtener muestras policristalinas, amorfas, o inclusive mezclas de las mismas.
- b) El ancho de banda prohibida puede variarse en un amplio intervalo de energías que incluye la región visible del espectro; también ha sido posible controlar el valor de la transmitancia óptica de las películas.
- c) El valor de la resistividad eléctrica puede ser modificado, obteniéndose desde películas aislantes, hasta muestras semiconductoras de alta conductividad.

Bibliografía

- [1] Hiroyuki O., Yuko K, and Akira I., *Phys. Rev.* 57, 2257 (1998).
- [2] Quiñones Galván, J.G. (2008). Síntesis y caracterización de películas delgadas de la aleación $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ depositadas mediante ablación láser. (Tesis de Maestría). Departamento de Física. CINVESTAV.
- [3] A. Van Calster, J. Vanfleteren, I. De Rycke y J. De baets, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 3282.
- [4] K.L. Chopra, *Thin film phenomena* (New York: McGraw Hill,(1969).
- [5] R. Bhargava, *Propeties of wide bandgap II-VI Semiconductors* (London: INSPEC, 1997).
- [6] *Nanotechnology Structures - Quantum Confinement*
- [7] Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. (1994). "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer". *Nature* 370 (6488): 354.
- [8] Chan, W. C.; Nie, S. M. (1998). "Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection" *Science* 281 (5385): 2016
- [9] Bruchez, M.;Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. (1998). *Science* 281: 2013.
- [10] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V. Em. Vamvakas, D. Davazoglou *Thin Solid Films* 515 (2006) 2428–2432
- [11] V. F. Drobny and D. L. Pulfrey, *Thin Solid Films*, 61 (1979) 89-98

- [12] A. E. Rakhshani, *Solid State Electronics* Vol.29, No. 1, pp. 7-17, 1986.
- [13] H. W. Lehmann and R. Widmer, *Thin Solid Films*, 33 (1976) 301-308.
- [14] G. Moersch, P. Rava, F. Schwarz, and A. Paccagnella, *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 36. No. 2, February 1989.
- [15] V. F Drobny and D. L. Pulfrey, 13th *IEEE Photov- Spec. Conf.*, p. 180, IEEE, New York (1978).
- [16] G. Beensh-marchwicka, L. Krol-Stepniewska and M. Slaby, *Thin Solid Films* 88, 33 (1982).
- [17] P Samarasekara, N T R N Kumara and N U S Yapa, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 2417–2420
- [18] A. A Ogwu, T. H. Darma, E. Bouquerel, *Journal of Achievements in materials and manufacturing Engineering*, 24 (2007)172-177.
- [19] K. Subba Ramaiah, Y.K. Su, S.J. Chang, F.S. Juang, K. Ohdaira, Y. Shiraki, H.P. Liu, I.G. Chen, A.K. Bhatnagar, *Journal of Crystal Growth* 224 (2001) 74–82.
- [20] S. K. J. Al- ani, H. H. Mohammed, E. M. N. Al-Fwade, *Renewable energy*, 25 (2002) 585-590.
- [21] Villada Villalobos, J. A. (2011). *Propiedades físicas de películas de GaAs, Cu₂Te y de nuevas aleaciones basadas en ZnTe*. (Tesis Doctoral). Departamento de Materiales. CINVESTAV.

4. Marco Teórico

A decorative flourish consisting of symmetrical, ornate scrollwork and floral patterns that frames the text "4. Marco Teórico". The flourish is centered horizontally and extends both above and below the text.

4.1 Técnicas de depósito de películas delgadas.

El gran desarrollo de películas delgadas ha estado asociado a un crecimiento paralelo de las técnicas de depósito y de las de caracterización que han permitido la preparación de capas delgadas basadas en técnicas fisico-químicas.

- *Técnicas físicas* (“Physical vapour deposition” o PVD): En ellas, se parte de material sólido que se pretende depositar para convertirlo en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con partículas energéticas (iones, electrones, fotones). Algunos ejemplos de técnicas físicas son epitaxia por haces moleculares (MBE), evaporación por haces de electrones, evaporación térmica, evaporación por haces de iones, ablación láser, entre otras. [1]
- *Técnicas químicas* (“Chemical vapour deposition” o CVD): Se parte directamente de los gases (a veces en forma de líquido que pasa a estado vapor) que mediante una reacción química dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato. Entre las técnicas más utilizadas se encuentran el depósito por vapores químicos a presión atmosférica (CVD) y a baja presión (LPCVD), rocío pirolítico, sol-gel, etc. [1]

Una diferencia esencial entre la técnica de PVD y de CVD es que en las primeras el material a depositar ya existe (en forma de sólido) mientras que en las segundas el material no existe previamente: se sintetiza mediante reacción en la fase vapor, y a menudo directamente sobre la superficie del sustrato.

Las técnicas de PVD se pueden dividir en aquellas en las que la evaporación se inicia por calentamiento y en las que el vapor se obtiene mediante el bombardeo del material sólido. Dentro de las técnicas de CVD, la diferenciación se hace según sea el modo de activación de los gases o vapores de reacción. Se distinguen en este grupo las técnicas de activación puramente térmica, las basadas en descargas eléctricas en forma de plasma, y las que emplean radiación electromagnética.

4.2 Crecimiento de películas delgadas

Las propiedades de las capas delgadas como las eléctricas, estructurales y ópticas pueden ser muy diferentes a las del material en volumen, y esto ocurre sobre todo cuando el espesor de la capa es extremadamente pequeño. Este comportamiento, es debido a la peculiar estructura de las capas delgadas que, a su vez, está determinada por los diferentes procesos que tienen lugar en las etapas iniciales del crecimiento de la película [2].

El proceso de condensación de un gas sobre una superficie sólida para dar una capa delgada es un fenómeno termodinámico complejo en el que se suceden diferentes etapas microscópicas, que van desde la llegada de los átomos en fase vapor a la superficie en crecimiento, hasta la formación de pequeñas estructuras ordenadas o desordenadas de átomos (agregados atómicos o moleculares denominados núcleos de crecimiento) que determinan en última instancia la morfología y cristalinidad de la película en formación. En el transcurso de estos procesos, cada uno de los átomos que llega a la superficie interacciona localmente con los átomos individuales o con los núcleos ya formados en el entorno a través de mecanismos complejos de intercambio de energía. Así, los átomos se difunden en la superficie, y se desadsorben o se adsorben definitivamente en posiciones definidas a la espera de nuevos eventos de absorción de otros átomos [2].

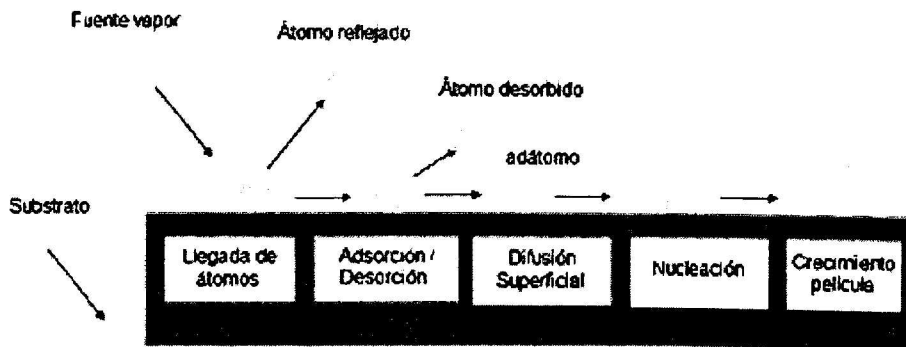


Figura 4.1. Etapas iniciales del crecimiento de películas delgadas mediante técnicas en fase vapor [2].

Según se presenta en el esquema de la Fig. 4.1, en el caso más general podemos distinguir las etapas elementales en el proceso global de crecimiento de películas delgadas.

4.3 Llegada y acomodo de átomos sobre la superficie

Cuando los átomos/moléculas del vapor llegan a una superficie sólida (substrato), puede ocurrir una serie de fenómenos según sea la energía y el tipo de interacción adsorbente/adsorbato.

Si la energía de llegada a la superficie es lo suficientemente baja como para no alterar el estado del material; las moléculas que llegan ceden parte de su energía cinética, dando lugar a un aumento del estado de vibración de los átomos de la superficie que se manifiesta en forma de calor. Una vez en la superficie, los átomos o moléculas del gas oscilan inicialmente con una frecuencia de vibración propia hasta acomodarse en la superficie alcanzando el equilibrio térmico, aunque eventualmente también pueden abandonar la superficie en un proceso de desorción.

En este proceso pueden presentarse dos casos extremos de interacción:

1. Cuando la atracción de los átomos del gas y los de la superficie es nula o muy pequeña, el tiempo de interacción entre ambos es del orden de un periodo de vibración de los átomos de la superficie, es decir del orden de 10^{-13} s, después del cual el átomo de gas sale de la superficie con un intercambio de energía muy pequeño.
2. Existe una fuerte atracción de los átomos que llegan a la superficie con los de la propia superficie, con un tiempo de interacción entre ellos de varios periodos de vibración de la red. El átomo o molécula queda entonces adsorbido sobre la superficie y vibrando con la misma frecuencia, aunque puede moverse a pequeñas distancias, superando en este caso las barreras de energía potencial de los átomos de la superficie. Se trata de un fenómeno de difusión superficial, impulsado por la energía cinética residual del átomo depositado o por la activación térmica que suministra la red de átomos de la superficie. En uno de estos saltos las partículas pueden abandonar la superficie en un fenómeno de desorción, y cuando esto ocurre la dirección de salida es aleatoria, es decir, completamente independiente de la inicial de llegada [2].

4.4 Difusión superficial

Durante el tiempo de residencia τ_{res} , las moléculas adsorbidas no permanecen en una posición fija sobre la superficie. Debido, bien sea a la energía cinética residual o bien a su propio estado de vibración, las moléculas pueden moverse de la superficie, superando las barreras de potencial interatómicas y saltando de una posición a otra. Se trata de nuevo de un proceso activado térmicamente, en el que la frecuencia de salto, ν_{dif} , vendrá dada por una expresión análoga a la del proceso de adsorción-desorción:

$$\nu_{dif} = \nu_0 \exp(-E_{dif}/kT), \quad (4.1)$$

siendo E_{dif} la energía de activación para la difusión, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Las leyes de difusión nos permiten calcular el coeficiente de difusión superficial, D_{dif} , para este proceso de salto individual entre dos posiciones vecinas, el cual está dado por la ecuación de Einstein:

$$D_{dif} = a^2 \nu_{dif} = a^2 \nu_0 \exp(-E_{dif}/kT), \quad (4.2)$$

con a = distancia de salto \approx parámetro de red. En el proceso de difusión, los átomos o moléculas adsorbidos (adátomos) recorren una cierta distancia y pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. La partícula quedaría entonces enlazada con la superficie, iniciando un sitio de nucleación. Estas posiciones de mayor energía de enlace suelen ser escalones, defectos, enlaces no saturados, etc. en la superficie (Figura 4.2):

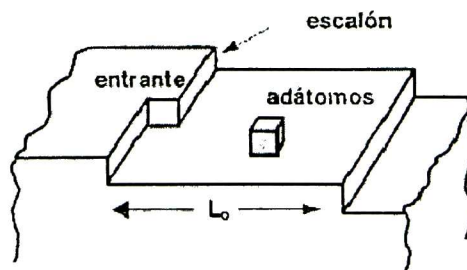


Figura 4.2. Esquema de las posiciones preferenciales de absorción en una red cristalina ordenada [2].

Los átomos que llegan a la superficie con energías altas pueden difundirse a distancias mucho mayores y llegar a posiciones que puedan corresponder por ejemplo a un mayor ordenamiento cristalino. Por el contrario, cuando la energía de llegada de los átomos es pequeña su longitud de difusión es menor, y las posiciones de adsorción que se alcanzan son de menor energía de enlace. Estas posiciones corresponden a enlaces con menor orden estructural (materiales amorfos). Para que un adátomo quede definitivamente adsorbido o desorbido el tiempo de residencia, τ_{res} debe ser mayor que el tiempo de difusión, t_{dif} , necesario para recorrer la distancia media entre las posiciones de fuerte adsorción, L_0 . Así pues, la posibilidad de adsorción/desorción después de la difusión viene determinada por el coeficiente de incorporación S , definido como:

$$S = \tau_{res}/t_{dif} \quad (4.3)$$

De manera que si $S \geq 1$ los adátomos tienen tiempo suficiente para emigrar hasta una posición de enlace quedando incorporado a la superficie (adsorción). En cambio, cuando $S < 1$ las posibilidades de desorción son muy altas. Finalmente, existe otro parámetro que mide la probabilidad de que un átomo quede definitivamente incorporado a la superficie en el proceso global de acomodación/adsorción/difusión. Es el llamado coeficiente de captura σ , definido como:

$\sigma = \text{no. átomos incorporados} / \text{no. átomos que llegan}$.

4.5 Erosión Catódica

La erosión catódica, desarrollada hace varias décadas como técnica alternativa a la evaporación, ha ido ganando terreno entre los diferentes métodos de deposición, hasta tal punto que hoy día puede considerarse como técnica insustituible en muchos laboratorios así como en centros de producción de recubrimientos y capas delgadas. Esto es debido, no solo a sus características (entre ellas la posibilidad de depositar numerosos elementos y compuestos de alto punto de fusión, manteniendo la composición del blanco original) sino también a las excelentes propiedades de densidad y adherencia de las capas depositadas. Desde un punto de vista tecnológico, la técnica de erosión catódica permite, además, un fácil control de la velocidad de depósito a lo largo del proceso. Los últimos desarrollos de

esta técnica permiten también incrementar la energía de llegada de los átomos pulverizados a la superficie del substrato lo cual mejora aún más las cualidades morfológicas de las capas depositadas.

Esencialmente, la técnica de erosión catódica se basa en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase vapor.

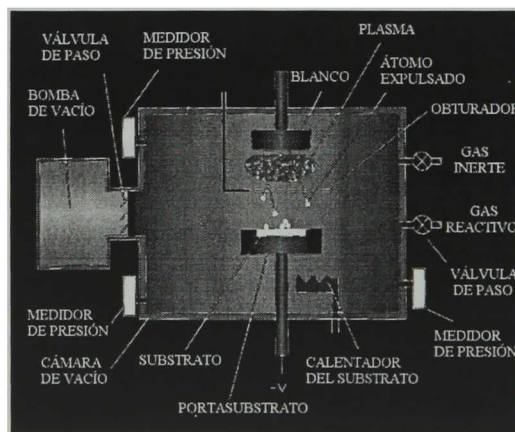


Figura 4.3. Esquema de la descarga eléctrica en un sistema de erosión catódica [3].

La figura 4.3 muestra un esquema de la descarga en un sistema de erosión catódica. Como puede observarse en dicha figura, el electrodo superior, que está conectado al terminal negativo de la fuente de alimentación el cual actúa como cátodo de la descarga eléctrica, y está formado por el material a evaporar. Este cátodo, también denominado blanco de erosión catódica, está sometido al bombardeo intenso de los iones positivos de la descarga una vez que son acelerados desde el plasma como consecuencia de la caída de potencial asociada a la cobertura del plasma. El bombardeo de los iones produce, no sólo el efecto de erosión catódica o pulverización del blanco, sino además la emisión de electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Una vez en el plasma, estos electrones tienen energía suficiente para producir nuevos iones mediante procesos de ionización en cascada por impacto con los átomos del gas, compensando así la pérdida de carga

producida por colisiones de las especies cargadas en las paredes de la cámara de vacío y en los electrodos. Se dice entonces que la descarga es autosostenida.

El gas de la descarga suele ser un gas inerte de masa elevada, con objeto de aumentar la transferencia del momento cinético a los átomos del blanco.

Los procesos de erosión catódica van desde fenómenos relativamente sencillos donde un ión interacciona con los átomos del blanco y por transferencia de momento se genera una partícula expulsada, pasando por erosión catódica térmica, donde existe una relación más directa con la ablación provocada por un calentamiento en la superficie de modo que se produce una vaporización, hasta llegar a la erosión electrónica: donde existen rompimientos de enlaces y producción de huecos y estados electrónicos excitados. Estos tipos de procesos se dan para materiales con enlaces iónicos.

4.6 Tipos de Erosión Catódica

Básicamente existen dos tipos de erosión catódica: el de corriente directa y el de corriente alterna en el rango de radiofrecuencia. En conjunto o alternadamente con estos dos, se combinan una infinidad de variaciones de estos tipos de sistemas, dependiendo de un sin número de factores relacionados con las superficies del substrato y del blanco, de la reactividad de los materiales, del flujo y contenido del gas o mezcla de gases, de tratamientos previos al depósito, pre-erosión del blanco, aplicación de voltaje externo (“Bias”), erosión por iones, portasubstratos rotatorios y/o con calentamiento, sistemas para depósito de multicapas, etc. En la figura 4.4 podemos observar esquemáticamente un proceso de erosión catódica.

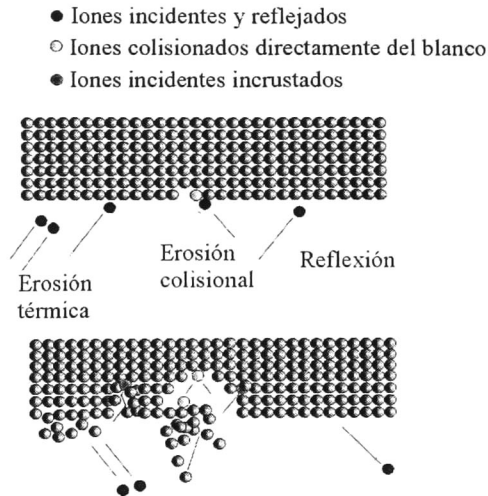


Figura 4.4. Proceso de Erosión Catódica.

4.7 Erosión catódica por corriente directa (DC-Sputtering)

El sistema de erosión catódica asistido por corriente directa (DC-Sputtering) tiene como fundamento la aplicación de un voltaje entre dos electrodos entre los cuales hay un flujo de gas. Se produce el plasma y este genera iluminación entre los electrodos que se conoce como resplandor negativo (negative glow). También se producen los procesos de colisión que ya se han mencionado y la erosión del cátodo, que es donde se coloca el material fuente. El material que es arrancado, interacciona directamente con el plasma y pasa a través de él (difusión a través del plasma), y finalmente llega a la superficie del substrato, donde dependiendo de las condiciones y de las características de la superficie del substrato-material incidente, se puede llegar a formar una película delgada.

4.8 Erosión catódica por corriente de radiofrecuencia (RF-Sputtering)

La erosión catódica por radiofrecuencia es básicamente similar a la que se produce por corriente directa. La diferencia radica en el hecho de que para generar la erosión se utiliza una fuente alterna de radiofrecuencia que trabaje en el orden de los megahertz.

La erosión catódica por RF se desarrolló debido a las dificultades presentes para utilizar la técnica de corriente directa con materiales aislantes. El problema principal radica en que al iniciarse el proceso, la superficie del material fuente se irá cargando positivamente (siendo el caso en que el material fuente está en el cátodo). La solución inmediata es sustituir el voltaje directo por voltaje de radiofrecuencia.

Aquí surgen algunas cuestiones directas como el hecho de que los electrones son más ligeros que los iones con los cuales se ataca el blanco, pero esto se puede salvar de dos formas: la primera, utilizando un sistema simétrico (las dimensiones del cátodo y del ánodo son aproximadamente iguales) y aplicando un voltaje negativo que se aplica para compensar este proceso, de modo que a pesar de la movilidad de los electrones, los iones positivos atacan la superficie del cátodo, pero con alternancia con los electrones de modo que no se forme la capa cargada en la superficie.

La segunda utilizando un sistema asimétrico (cátodo y ánodo tienen diferentes dimensiones en área). Normalmente el cátodo es más pequeño, lo que provoca que se forme un voltaje negativo, lo cual tiene los mismos resultados que ya se mencionaban para el caso simétrico con aplicación de voltaje negativo.

En los sistemas erosión catódica RF normalmente en conjunto con la fuente de radiofrecuencia se utiliza un sistema de acople de impedancias para proteger la fuente de radiofrecuencia y poder ajustar la potencia reflejada del sistema. La mayoría de los sistemas de radiofrecuencia para depósito de películas funcionan a 13.56 MHz por regulaciones internacionales que tienen que ver con la radiación de energía de tal modo que la frecuencia de estos sistemas no interfiera con las radiocomunicaciones [3].

4.9 Otros procesos: Sistemas con campo magnético, ataque por erosión catódica, voltaje aplicado (bias), erosión catódica reactiva.

Existen variaciones en los tipos de sistemas de erosión catódica, dependiendo del tipo de estudios que se realicen y mejoras en los procesos de ataque del blanco, del depósito, de disminución de interacciones por emisión de partículas secundarias (electrones), etc. Es importante mencionar algunas de estas alternativas, sobre todo aquellas que ayudan al proceso de depósito.

Sistemas con campos magnéticos.

El uso de campos magnéticos en los sistemas de erosión catódica ayuda al sustrato a eliminar ataque por electrones, los mantiene alejados de las paredes de la cámara y disminuye la recombinación (sistemas de campos magnéticos axiales producidos por electromagnetos en sistemas de DC-Sputtering). Otros sistemas que se utilizan son los que llevan un magnetrón en la parte del cátodo, de tal forma que “atrapa” electrones cerca del cátodo y permite que la erosión se incremente en esa región.

Ataque por plasma (Etching).

En este proceso, se utiliza el desbastado como un elemento de tratamiento de la superficie del sustrato. Este tratamiento puede ser para limpieza o para crear una morfología superficial diferente. En estos casos, la región del sustrato es la que se comporta como el cátodo.

Aplicación de voltaje (Bias).

Para este tipo de procesos, se aplica un voltaje alterno para eliminar algunos efectos electrónicos e iónicos (emisiones de iones y electrones secundarios que pueden afectar el depósito de la película).

Erosión catódica reactiva.

Para este proceso, ya sea con RF o con DC, se utiliza un gas alternativo al gas de ataque, de tal forma que se puede formar un material diferente al del material fuente (que en este

caso sería el precursor), se quiera alterar la estequiometría o se ataque el sustrato. De aquí que el material se puede formar desde la superficie del blanco, en la interacción con el mismo plasma y/o en la superficie del sustrato.

Entre las ventajas más destacadas de la técnica de erosión catódica, cabe mencionar:

- Depósito a temperatura baja.
- Versatilidad para evaporar materiales de muy diversa naturaleza (metales conductores, aislantes de tipo cerámico, etc.), incluyendo los materiales de alto punto de fusión.
- Depósito de mezclas y aleaciones manteniendo la composición del blanco.
- Buena adherencia de la película depositada.
- Fácil control de la velocidad de erosión del blanco, y por tanto de la velocidad de crecimiento, fundamentalmente a través de la potencia aplicada en la descarga.

4.10 Técnicas de Caracterización

Técnicas de Caracterización Óptica

4.10.1 Espectroscopia UV-Visible

La espectroscopia UV-visible es la medida de la intensidad de absorción o transmisión de una muestra, en el intervalo de luz visible y ultravioleta. Las regiones de luz ultravioleta y visible son lo suficientemente energéticas para promover los electrones exteriores a niveles de energía más altos. La espectroscopia UV-Vis generalmente se aplica a sistemas inorgánicos y moléculas orgánicas con enlaces dobles conjugados. El espectro UV-Vis tiene características diferentes que son de uso limitado para la identificación de muestras, pero que son muy útiles para medidas cuantitativas.

Esta espectroscopia es una de las técnicas más simples para analizar la estructura de bandas de los materiales semiconductores y aislantes. En el proceso de absorción, un fotón de

energía conocida excita a un electrón de un estado de menor (banda de valencia) a uno de mayor energía (banda de conducción) [4].

Así, al insertar una película de un semiconductor en la salida de un monocromador y estudiar sus cambios en la radiación transmitida, se pueden conocer las transiciones posibles que puede hacer un electrón.

Los métodos cuantitativos basados en la absorción requieren dos medidas de potencia: una, antes de que el haz haya pasado a través del medio que contiene a la muestra (P_0), y la otra, después (P). La transmitancia y la absorbancia son las dos cantidades que se utilizan en la espectrometría de absorción y se relacionan por la razón de P_0 y P como podemos ver en la Figura 4.5.

La transmitancia es la fracción de radiación incidente transmitida por el medio:

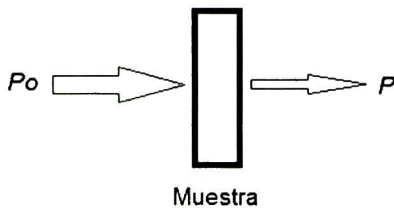


Fig. 4.5. Atenuación de un haz de radiación al pasar por un medio absorbente.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (4.4)$$

Y para la absorbancia:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (4.5)$$

Técnicas de caracterización de fácil implementación y que no requieren previa preparación de las muestras, cada día cobran más importancia para el estudio de materiales. Por ello, técnicas no invasivas como las ópticas tienen gran aceptación.

En las espectroscopias de reflectancia modulada se miden e interpretan los cambios en los espectros ópticos cuando se modifican las condiciones de medición. Las propiedades de las muestras pueden ser modificadas aplicando una perturbación; dicha perturbación puede ser producida por un campo eléctrico, magnético, pulsos de calor o esfuerzos uniaxiales. Además, medir cambios en las propiedades ópticas, en vez de tomar diferencias entre espectros totales, tiene una ventaja sobre otras espectroscopias ópticas. Primero, es mucho

más preciso medir cambios que espectros absolutos donde se pueden acumular una serie de errores sistemáticos. Segundo, la espectroscopia de modulación suprime efectos de fondo, que generalmente no tienen ningún interés y enfatiza la estructura para valores de energía relacionados con puntos relevantes en la estructura de bandas del material. Tercero, estructuras poco intensas que pueden pasar desapercibidas en espectros absolutos resultan mucho más pronunciadas cuando se utiliza una técnica de modulación. Finalmente, los cambios que se producen en la espectroscopia de modulación en semiconductores varía en amplitud desde 10^{-5} hasta 10^{-2} y puede, por tanto, ser fácilmente medidos con los modernos sistemas de detección sensible a la fase.

En la técnica de fotorreflectancia, se miden cambios en la reflectancia de una muestra donde el agente que modula y produce cambios en ella es un haz pulsado de luz laser. La perturbación (campo eléctrico E) cambia las propiedades dieléctricas del sólido no-perturbado. Estos cambios se describen a través del cambio, $\Delta\epsilon(E)$, de la función dieléctrica compleja ϵ . [5]

En la espectroscopia por modulación de campo eléctrico, el espectro obtenido puede expresarse como un espectro de tercera derivada de la función dieléctrica. Por tal motivo la cantidad que describe la respuesta dieléctrica del material es la función dieléctrica dada como:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (4.6)$$

Con ϵ_1 y ϵ_2 como parte real e imaginaria, respectivamente. La perturbación inducida por el campo eléctrico en una muestra produce cambios en la reflectancia (ΔR), de tal manera que es preciso conocer $\Delta R/R$ en términos de la función dieléctrica. Esta relación se obtiene derivando la expresión de Fresnel para la reflectancia.

El índice de refracción complejo N se relaciona con la función dieléctrica a través de:

$$N = n + ik = \epsilon^{1/2} \quad (4.7)$$

Donde n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción. La parte real e imaginaria de la función dieléctrica están relacionadas con n y k por:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (4.8)$$

El coeficiente de extinción k está relacionado con el coeficiente de absorción α :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (4.9)$$

La reflectividad R del material se relaciona con el coeficiente de reflectividad r mediante $R=|r|^2$, donde r para un sistema de dos medios, con luz a incidencia normal al plano que forman ambos medios es:

$$r = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} = \frac{\varepsilon^{1/2} - 1}{\varepsilon^{1/2} + 1} \quad (4.10)$$

Por lo tanto:

$$R = \left| \frac{\varepsilon^{1/2} - 1}{\varepsilon^{1/2} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k}{(n + 1)^2 + k} = f(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \quad (4.11)$$

Diferenciando con respecto al parametro de perturbacion ε introducido en totorreflectancia puede obtenerse la diferencial total, además dividiendo entre R para normalizar se llega a:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \varepsilon} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \varepsilon} \quad (4.12)$$

Donde se han definido los coeficientes de Seraphin como:

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \quad \beta = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \quad (4.13)$$

Y el cambio en la función dieléctrica:

$$\Delta \varepsilon_1 = \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \varepsilon} \quad \Delta \varepsilon_2 = \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \varepsilon} \quad (4.14)$$

La expresión (4.11) se reduce a:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta \varepsilon_1 + \beta \Delta \varepsilon_2 = \text{Re}[(\alpha - \beta i) \Delta \varepsilon], \quad \text{donde } \Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon_1 + i \Delta \varepsilon_2 \quad (4.15)$$

Como los coeficientes de Seraphin no son fáciles de calcular ya que la reflectividad modulada se toma en la vecindad de los puntos críticos, la cantidad $\alpha\beta i$ puede aproximarse a una constante escrita en forma polar como $Ce^{i\theta}$, esto nos conduce a la expresión típica de la forma de línea de la reflectividad modulada:

$$\frac{\Delta R}{R} = Re[C \exp(i\theta) \Delta\varepsilon] \quad (4.16)$$

4.10.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de alta y baja frecuencia como los vibratorios, rotacionales, y otros. Esta técnica se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, o en el infrarrojo cercano, o en el rango ultravioleta cercano. La luz laser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, resultando en que la energía de algunos de los fotones del laser puede ser mayor o menor a la inicial: procesos anti-Stokes y Stokes, respectivamente. El desplazamiento en energía da información sobre los modos vibracionales (o fonónicos) del sistema. La espectroscopia infrarroja rinde una información similar, pero complementaria.

En esta técnica, una muestra es iluminada con un haz laser. La luz del punto iluminado es recogida con una lente y enviada a la entrada de un monocromador. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del laser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector.

La dispersión Raman es típicamente muy débil, y como resultado la principal dificultad de la espectroscopia Raman está en separar la señal débil inelásticamente dispersada, de la intensa dispersión de Rayleigh (elástica). Históricamente, los espectrómetros de Raman usaban rejillas de difracción holográficas y múltiples etapas de dispersión para alcanzar un alto grado de eliminación del laser (Rayleigh). En el pasado, los fotomultiplicadores eran los detectores elegidos para las configuraciones de dispersión Raman, lo que resultaba en

largos tiempos de adquisición. Sin embargo, la instrumentación moderna casi universalmente emplea filtros notch o de corte abrupto para la eliminación del laser, espectrómetros para la descomposición en frecuencias de la señal (como Czerny-Turner, Echelle o basados en interferómetros de Transformada de Fourier) y detectores tipo de CCD (Charge Coupled Device).

En la actualidad existen un número de técnicas avanzadas de espectroscopia Raman, incluyendo la realizada por la superficie (SERS), realizada por punta (TERS), Raman polarizado, emisión estimulada Raman, transmisión Raman, espacial compensado Raman, y la hiper-Raman.

En resumen, el efecto Raman ocurre cuando la luz del láser incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual. Para el efecto Raman espontáneo, la molécula es excitada del estado fundamental a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, que genera la dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en un estado excitado vibracionalmente, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes, ya que el fotón absorbe la energía vibracional y se dispersa con una energía mayor a la incidente.

Para que un modo vibracional sea Raman activo se requiere que la molécula tenga un cambio neto en el potencial molecular de polarización, o cantidad de deformación de la nube de electrónica durante la vibración. La cantidad del cambio de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman.

4.10.3 Caracterización Estructural de Composición y Espesor.

Las muestras se caracterizaron por medio de diversas técnicas: Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia por Dispersión de Energía de Electrones (EDS) y Perfilometría, las cuales ayudaron a determinar la cristalinidad, composición química y espesor de las películas.

4.10.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización ampliamente usada para analizar la estructura de los materiales. La información que se puede obtener va desde determinación de la constante de red y tipo de estructura cristalina, identificación de materiales, orientación de monocristales, orientaciones preferenciales de policristales, entre otros.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100Å.

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción del haz incidente.

Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa, y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

En 1912, W.L. Bragg analizó la difracción de rayos X por cristales. En este caso, un haz estrecho de radiación incide sobre la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R, ver Figura 4.6. Si la distancia

$$\overline{AP} + \overline{PC} = n\lambda, \quad (4.17)$$

donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación. Pero:

$$\overline{AP} = \overline{PC} = d \sin \theta, \quad (4.18)$$

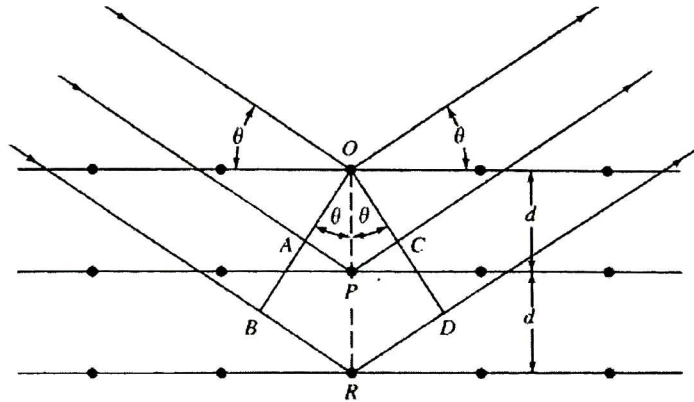


Figura 4.6 Difracción de Rayos X producida por un cristal.

donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (4.19)$$

que es llamada la ecuación de Bragg. Los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4.20)$$

Para los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas [3,4].

4.10.5 Espectroscopia de rayos X dispersados (EDS)

Normalmente, en los equipos de microscopía electrónica de barrido (SEM) o microanalizadores electrónicos de prueba (EPMA), se obtiene emisión de rayos X a partir de un espécimen bombardeado por medio de un haz de electrones enfocados de una manera muy precisa. Esta emisión puede ser utilizada para analizar cuantitativamente la composición química que existe en la muestra que está siendo bombardeada con una aproximación y precisión del orden del 1%, lo cual se hace con accesorios que se pueden

adaptar a estos equipos de análisis. Normalmente la emisión de rayos X que se obtiene de un material son característicos de sus componentes químicos (líneas K_{α} , K_{β} , L_{α} , etc.) dado que son producidos cuando el haz electrónico expulsa electrones de las capas atómicas K, L, etc., de los elementos que componen la muestra. Esos niveles son llenados por otros electrones que son de capas con una mayor energía. La diferencia en energía de un electrón que de una capa más energética cae a otra de menor energía, se compensa por medio de la emisión de un fotón de frecuencia ν que corresponde a la diferencia de energía entre las dos capas. La frecuencia del fotón es característica de ese proceso en ese componente químico y se puede expresar por medio de la ley de Moseley

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma), \quad (4.21)$$

donde Z es el número atómico, σ es una constante para cada tipo de línea característica y C una constante de proporcionalidad^[1]. Las mediciones de la longitud de onda, así como de intensidad del fotón emitido proporcionan un análisis químico cuantitativo.

Para el caso del EDS, el rango completo de longitudes de onda se mide y se despliega simultáneamente como un espectro de intensidad contra energía o longitud de onda. Esto se realiza por medio de un detector de estado sólido, el cual por cada fotón incidente produce un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos se clasifican, se miden y son contados por una electrónica complicada, la cual proporciona como salida el espectro final.

4.10.6 Perfilometría

Para medir el espesor de las películas delgadas se utiliza un perfilómetro. Este tipo de medidor de espesores tiene una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la muestra). La punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la muestra. De esta forma se determinan cambios en el espesor. En la Figura 4.7 se muestra un esquema del movimiento de la punta hacia la película, así como un perfil de espesor.

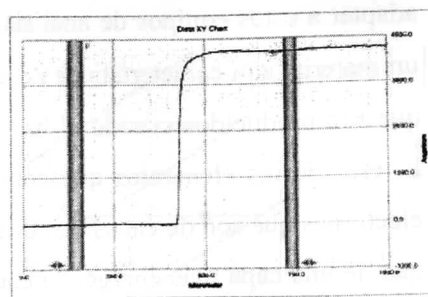
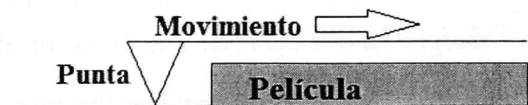


Figura 4.7. Perfil de espesor obtenido por la técnica de perfilometría.

Caracterización eléctrica.

4.10.7 Efecto Hall

El modelo más sencillo para interpretar el fenómeno de la conducción en metales es el modelo de Drude. Este modelo supone que los electrones de valencia están libres y que pueden ser tratados como las moléculas en la teoría cinética de los gases. Suponemos que los electrones experimentan colisiones casi instantáneas. A través de estas colisiones los electrones alcanzan el equilibrio térmico a una temperatura T . Consideramos que entre colisiones, 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

$$m\ddot{x} = -e\mathbf{E} \quad (4.22)$$

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

$$V_d = \frac{-e\mathbf{E}}{m} \tau, \quad (4.23)$$

donde τ es el tiempo medio entre colisiones y es característico del proceso de dispersión que sufren los electrones. La movilidad viene dada como:

$$\mu = \frac{-e\tau}{m}, \quad (4.24)$$

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 4.8, 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.

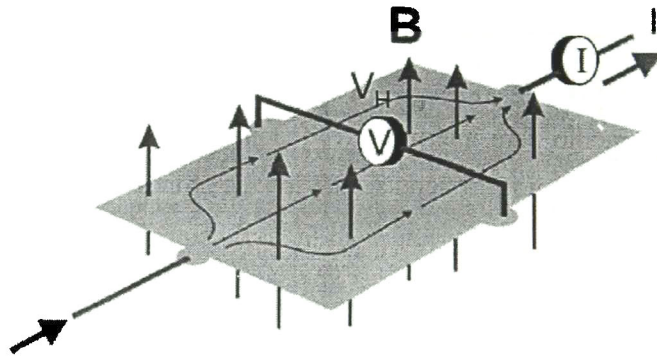


Figura 4.8. Efecto Hall

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

$$F_m = q(\mathbf{V} \times \mathbf{B}), \quad (4.25)$$

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.

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). Entonces:

$$F_m = -F_H = -qE_H \quad (4.26)$$

La Ec. 4.25 puede reescribirse como:

$$E_H = -\left(\frac{J}{qn} \times B\right) = -R_H(J \times B), \quad (4.27)$$

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

$$R_H = \frac{1}{qn} \quad (4.28)$$

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 EH , a lo largo de una distancia a , (que corresponde al ancho de la muestra) está dado por

$$V_H = aE_H \quad (4.29)$$

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

$$I = SJ = adJ, \quad (4.30)$$

donde a y d son el ancho y el alto de la muestra, respectivamente (suponiendo una muestra cuya sección transversal es rectangular). Finalmente, el voltaje Hall viene dado como:

$$V_H = \frac{R_H IB}{d} \quad (4.31)$$

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 [6].

Referencias

- [1] Quiñones Galván, J.G. (2008). Síntesis y caracterización de películas delgadas de la aleación $Si_{1-x}yGe_xC_y$ depositadas mediante ablación láser (Tesis de Maestría). Departamento de Física. CINVESTAV.
- [2] Albella, J. M. (2003). Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. España: Biblioteca de Ciencias.
- [3] Araiza Ibarra, J. J. (2001). Crecimiento y caracterización de películas delgadas de óxido de itrio sobre silicio depositadas por la técnica de erosión catódica asistida de radiofrecuencia (Tesis Doctoral). Departamento de Física. CINVESTAV.
- [4] Skoog D.A., Holler F. J. y Nieman T.A. (1992). *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill.
- [5] Jiménez Sandoval S. J. (1989). Crecimiento por erosión catódica y caracterización de películas delgadas de CdTe y aleaciones semiconductoras. (Tesis Doctoral). Departamento de Física. CINVESTAV.
- [6] Villada Villalobos, J. A. (2011). *Propiedades físicas de películas de GaAs, Cu₂Te y de nuevas aleaciones basadas en ZnTe*. (Tesis Doctoral). Departamento de Materiales. CINVESTAV.

5. Desarrollo Experimental

A decorative flourish consisting of symmetrical, ornate scrollwork and floral patterns that frames the title text.

5.1 Preparación de Blancos

La granulación (figura 5.1) se basa en la adhesión de partículas de polvo que inicialmente se encuentran separadas en estructuras de mayor diámetro denominadas gránulos. La prevención de la segregación o desmezclado de los componentes de un polvo, el mejoramiento de propiedades de deslizamiento de las partículas y de sus características de compactación cuando están presentes en una mezcla, la reducción de la higroscopicidad del material, entre otras, constituyen los principales objetivos dentro de la preparación de gránulos.

El proceso de granulación puede llevarse de dos formas: la *granulación por vía seca*, en la cual las partículas primarias del polvo se agregan a alta presión y luego se fragmentan hasta formar los gránulos deseados, este tipo de granulación puede llevarse a cabo en dos procesos principales: la formación de la pastilla por medio de compresión, seguida de su fragmentación utilizando técnicas de molienda y posteriormente el empleo de tamización para la selección del tamaño de granulo deseado. Por otro lado, la *granulación por vía húmeda*, se lleva a cabo el amasado de la mezcla de polvos utilizando un líquido de granulación adecuado (agua, etanol o isopropanol), dicho líquido posee un solvente volátil que puede ser eliminado fácilmente durante el secado. Luego del amasado de la mezcla, se obliga a la masa a pasar a través de un tamiz para la producción de gránulos que posteriormente serán secados.

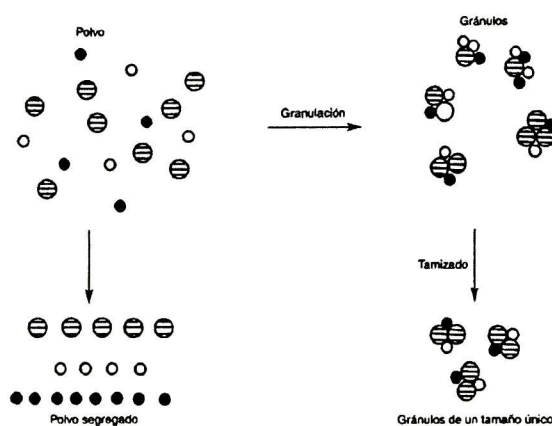


Figura 5.1. Proceso de granulación y tamizado.

Debido a su pequeño tamaño, la forma irregular o a las características de superficie, muchos polvos son cohesivos y no se deslizan bien. A menudo, un deslizamiento malo dará lugar a una variación amplia de peso dentro del producto final. Los gránulos producidos a partir de un sistema cohesivo de este tipo serán mayores y con un diámetro más homogéneo (ambos factores contribuyen a mejorar las propiedades de deslizamiento).

Algunos polvos son difíciles de compactar aunque se incluya un aglutinante fácilmente compresible en la mezcla, sin embargo los gránulos de la misma formulación se compactarán también más fácilmente y producirán comprimidos más fuertes. Este efecto se debe a la distribución del aglutinante dentro del gránulo y depende del método utilizado para producir el gránulo.

Para la elaboración de blancos, se utilizó polvo de CdSe con un porcentaje de pureza de 99.99% de la marca Sigma-Aldrich. Éstos fueron impurificados con CuO en polvo con un porcentaje de pureza de 99.99%. La impurificación de los blancos fue de 3%, 5%, 10%, 15%, 20% y 25% at. de CuO.

Se realizó una serie de blancos de prueba (figura 5.2). Se comenzó con una presión base de 20 toneladas para el blanco de 3% at en CuO. Al incrementar el contenido de CuO en cada blanco, éstos se volvían más frágiles, por lo que se optó por variar las presiones y tiempos de prensado, para el caso de 5% at de CuO se inició trabajando con presiones de 20 toneladas y agregando una pequeña cantidad de etanol. Dicho solvente ayudaría a la formación de una pasta formada por los polvos de CdSe y CuO que suponíamos mejoraría la calidad del blanco, pero éstos se rompían fácilmente, así es que se decidió calentar el blanco inmediatamente después de retirar de la prensa. La calidad mejoró, pero sólo en el centro del blanco, por lo que se manejaron distintos valores de presión en el prensado. Con dichas pruebas se encontraron las condiciones adecuadas para la elaboración del blanco: 13 toneladas en un tiempo de prensado de 40 min. Las condiciones para la elaboración de los blancos restantes (10%, 15%, 20% y 25% at de CuO) se muestran en la tabla 5.1.

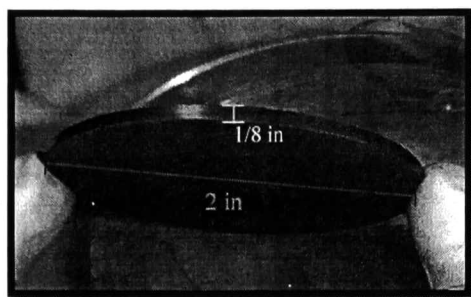


Figura 5.2. Dimensiones del blanco.

	3% at. CuO	5% at. CuO	10% at. CuO	15% at. CuO	20% at. CuO	25% at. CuO
Presión (Ton)	20	13	17	17	17	17
Tiempo de prensado (min)	60	20	40	40	40	40

Tabla 5.1. Condiciones de elaboración de blancos de CdSe y CuO.

En la tabla 5.2 se muestra el contenido de cada polvo en gramos en cada blanco. Para el caso de 3% y 5% at en CuO, el contenido fue de 25 gr. Para los siguientes casos se fue incorporando pequeñas cantidades tanto de CdSe y CuO. Esto dado a que partimos del blanco de 5% en CuO para la elaboración de los blancos de 10%, 15%, 20% y 25% en CuO.

	CdSe (gr)	CuO (gr)	Gramos totales de pastilla
3% at. en CuO	24.25	0.75	25
5% at. en CuO	23.75	1.25	25
10% at. en CuO	23.76	2.64	26.4
15% at. en CuO	23.76	4.19	27.95
20% at. en CuO	23.76	5.94	29.7
25% at. en CuO	23.7	7.9	31.6

Tabla 5.2. Contenido de polvos de CdSe y CuO en blancos.

Algunas imágenes sobre el proceso de elaboración de los blancos se muestran en la figura 5.3. Se comienza con una molienda de polvos de CdSe y CuO, posteriormente se procede a un tamizado de éstos. Se coloca el producto del tamizado en un dado de 2" de diámetro para finalmente ser prensado.

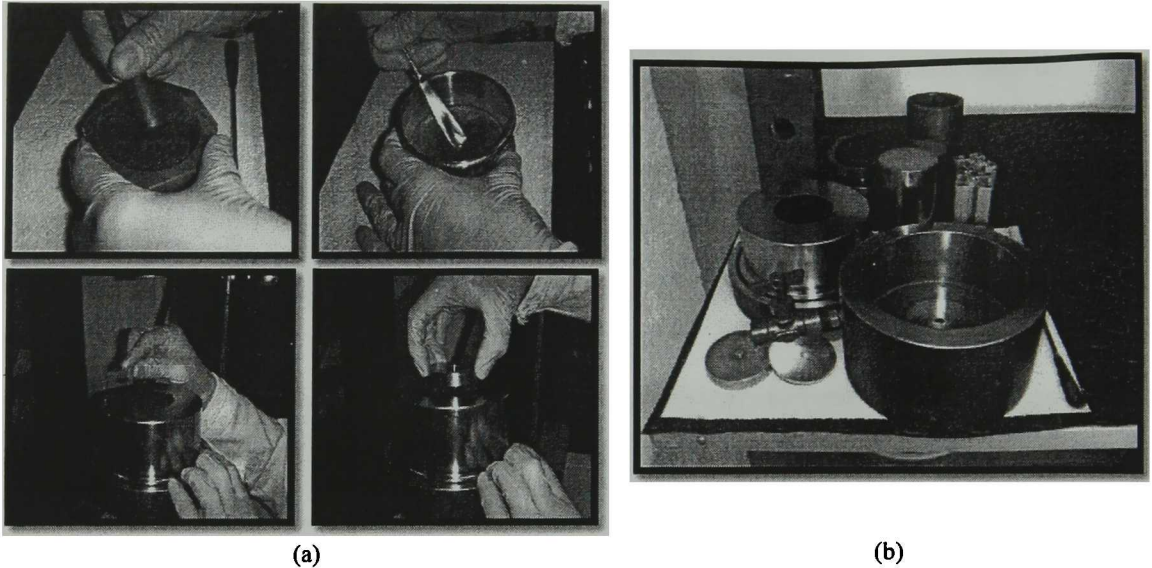


Figura 5.3. (a) Proceso de elaboración de blancos. (b) Dados usados para la elaboración de blancos de CdSeCuO.

5.2 Limpieza de sustratos

El crecimiento de las películas de CdSeCuO se realizó sobre dos tipos de sustratos: vidrio (porta objetos Corning) y obleas de silicio. Esto ya a que en algunos tipos de caracterización es más conveniente usar sustratos de vidrio y en otros casos los sustratos de silicio. El uso de obleas de silicio es de gran ayuda para cuantificar la composición química en las muestras y así evitar la detección del oxígeno en los sustratos de vidrio.

Es conocido que el desempeño de los dispositivos está críticamente afectado por la presencia de contaminantes químicos e impurezas sobre el sustrato o la superficie del dispositivo. El objetivo de la limpieza del sustrato y acondicionamiento de la superficie es la remoción de las impurezas sin dañar o alterar la superficie del sustrato. Por lo tanto la limpieza de los sustratos es un aspecto importante en la elaboración de películas delgadas. Esto se refleja en una buena adherencia y homogeneidad en las películas.

La limpieza de los sustratos de vidrio se basa en dos etapas. La primera consiste en el desengrasado de los sustratos. Este proceso elimina el material orgánico de la superficie del vidrio; mientras que la segunda etapa consiste en un ataque químico con la finalidad de disolver las impurezas residuales presentes en la superficie.

Estos procesos se describen a continuación:

1. Desengrasado de los substratos

Los substratos son lavados con ayuda de una esponja y una solución de jabón neutro (alconox, que no deja residuos de sodio), para remover la grasa y el polvo de la superficie. Posteriormente se enjuagaron con agua común y después con agua destilada. Cada pieza de vidrio es colocada en una caja coplin horizontal y se cubren con mezcla crómica durante 24 horas. Finalmente se enjuagaron con agua destilada hasta un pH neutro y se depositaron en un vaso de precipitados para el siguiente proceso.

2. Ataque químico

Los portaobjetos son colocados en un vaso de precipitados en una mezcla de agua deionizada y ácido nítrico (HNO_3) concentrado, acomodados de tal manera que no tengan contacto entre sí por la superficie. Es importante que los substratos estén completamente cubiertos por la mezcla de ácido y agua. Así son sometidos a ebullición durante 3 hrs. En el momento en que los substratos se han enfriado, éstos son enjuagados con agua destilada y son colocados en etanol para su posterior uso.

En años recientes se ha visto que el proceso de limpieza puede hacer algo más que sólo la limpieza de la superficie. Puede preparar la superficie químicamente para el siguiente paso del proceso. Por ejemplo, sumergir una oblea de silicio con una capa de SiO_2 nativo en una solución de HF (ácido fluorhídrico) diluido no sólo elimina las sustancias contaminantes del óxido de la película sino que también deja una superficie de Silicio hidrogenada, un importante requisito para el posterior crecimiento de capas. Por lo tanto, los pasos de limpieza también han condicionado la superficie de Si para los depósitos.

La limpieza de las obleas de silicio es un proceso más complicado que en el caso de los substratos de vidrio, se presentan 4 etapas para este proceso. Primero se tiene que eliminar

la grasa de la superficie, después eliminar los óxidos nativos de la superficie, posteriormente se eliminan los compuestos orgánicos y por último se eliminan los metales en la superficie. Los procesos anteriores se detallan a continuación:

Soluciones químicas a utilizar

- Mezcla de xileno, acetona y etanol en proporción (1:1:1)
- Solución de ácido fluorhídrico (HF) al 10%
- Solución RCA1: 150 ml de agua destilada, 30 ml de peróxido de hidrógeno y 30 ml de hidróxido de amonio.
- Solución RCA2: 180 ml de agua destilada, 30 ml de peróxido de hidrógeno y 30 ml de ácido clorhídrico concentrado.

Desengrasado

Las obleas de silicio fueron colocadas en la solución de xileno-acetona-etanol y se dejaron por 3 minutos en baño ultrasónico (b.u.). Posteriormente se enjuagaron en alcohol por 3 minutos en b.u. para finalmente ser enjuagadas en agua destilada en b.u. por un tiempo de 3 minutos.

Eliminación de los óxidos nativos de la superficie

Se enjuagaron las obleas de silicio en la solución de ácido fluorhídrico por inmersión para después ser enjuagadas con agua destilada en el b.u. por 3 min. Los procesos para la remoción de los compuestos orgánicos y de metales en la superficie se enumeran a continuación:

1. Eliminación de los compuestos orgánicos

La solución RCA1 se calienta previamente a 90° C y las obleas son colocadas en ella por un tiempo de 20 min. Pasado este tiempo se enjugan con agua destilada, esto con objeto de retirar el óxido nativo.

2. Eliminación de los metales en la superficie

La solución RCA2 se calienta previamente a 90° C y las obleas son colocadas en ella por un tiempo de 20 min. Pasado este tiempo se enjugan con agua destilada, esto con objeto de retirar los metales de la superficie. Se enjugaron con etanol y se dejaron inmersas en éste para su posterior uso.

5.3 Parámetros de Depósito

Los depósitos de las películas delgadas de CdSeCuO se realizaron en un sistema de erosión catódica asistido por radiofrecuencia, equipo propiedad del CINVESTAV Unidad Querétaro (figura 5.4). El sistema mencionado está compuesto de varios elementos que dan soporte a distintas funciones. Estos elementos, en conjunto con las variables se describen a continuación.

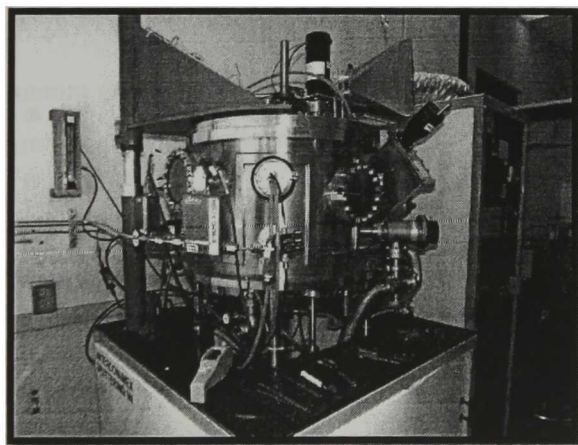


Figura 5.4. Sistema de erosión catódica (Sputtering).

1. La cámara de depósito (y de vacío), de acero inoxidable, con ventana al costado para la revisión del proceso de plasma.
2. Sistema de 2 porta substratos y 2 porta blancos. Los porta substratos se encuentran en una placa gruesa rotatoria donde se puede aplicar corriente DC ó RF. Los porta substratos pueden llegar a calentarse a temperaturas hasta de 600 °C.
3. Obturador giratorio en posición sobre los cañones.

Se realizaron 6 series de depósitos que corresponden a los blancos con concentraciones de 3%, 5%, 10%, 15%, 20% y 25% at. de CuO, para tener un total de 36 muestras. Además se creció una muestra de CdSe puro. Cada serie se realizó para 6 diferentes temperaturas de sustrato: temperatura ambiente (TA), 150°C, 200°C, 250°C, 300°C y 350°C. La muestra de CdSe puro se depositó a temperatura ambiente por un tiempo de 1h. Igualmente para todas las series el tiempo de crecimiento fue de 1h.

Se depositaron algunas muestras con objeto de determinar las mejores condiciones de depósito para las series finales. Trabajando con distintos tiempos de depósito y potencias aplicadas al blanco. En la figura 5.5 se muestran las condiciones de depósito de las películas de prueba, así como fotografías de las películas obtenidas a dichas condiciones.

Potencia (W)	30	50	40
Tiempo de depósito (min)	20	30	60
Temperatura de depósito (°C)	T.A	100	100

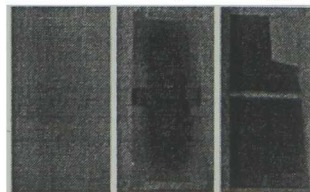


Figura 5.5. Películas depositadas a diferentes tiempos y valores de potencia.

En todos los depósitos la cámara de trabajo se sometió a un vacío previo de $\sim 2.4 \times 10^{-5}$ Torr; durante el crecimiento se trabajó a una presión de $\sim 3 \times 10^{-3}$ Torr, con una potencia de 50 W aplicada al blanco, y un flujo de Ar de 11 sccm. La distancia entre el sustrato y el blanco fue de 80 mm (figura 5.6). El sustrato se colocó en la parte superior de la cámara en el porta-sustrato girando con una velocidad de 50 rpm

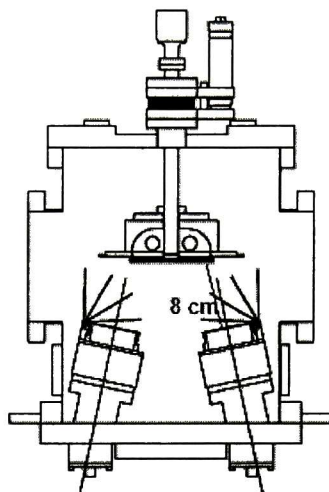


Figura 5.6. Arreglo de blancos para el proceso de depósito.

5.4 Equipos de caracterización

Difracción de rayos X (XRD)

Se determinó la estructura cristalina de las películas mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). Las mediciones se realizaron con la línea $K_{\alpha 1}$ de Cobalto (Co), a 30 keV y 16 mA, paso de 0.02 grados y un tiempo de integración 0.15 s.

El equipo de difracción de rayos X con el que se cuenta en Cinvestav Querétaro es de la marca RIGAKU (figura 5.7), Modelo Dmax2100. El equipo tiene los siguientes componentes:

1. Tubo Generador (XG) de Rayos X con un rango de 20Kv-2mA hasta 40Kv-50mA y blanco de Cobalto (Co), con un longitud de onda de 1.7889 \AA ($K_{\alpha 1}$).
2. Sistema de enfriamiento para el XG con agua destilada a un flujo no menor de 1 gal/min.

3. Goniómetro RIGAKU ULTIMA de radio de 185mm.
4. Una serie de slit/rejillas (Slit de Divergencia) a la salida del XG.
5. Portamuestra localizado en la parte central del Goniómetro (θ).
6. Filtro de Hierro (Fe) para la atenuación de la radiación de la línea K_{β} en rejilla receptora.
7. Detector de centelleo (Contador Geiger).

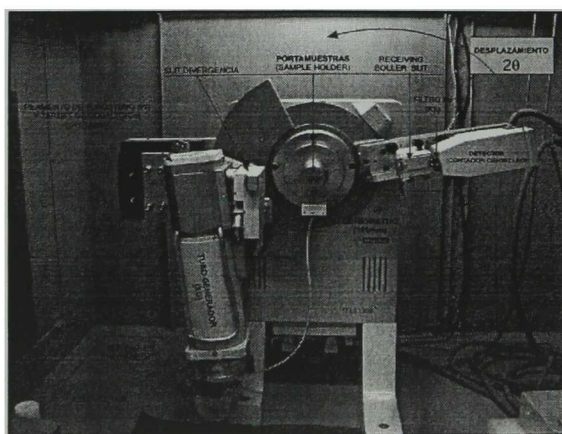


Figura 5.7. Equipo de difracción de rayos X.

Espectroscopia Raman

Las mediciones se realizaron en un micro espectrómetro RAMAN Dilor, modelo Lab Raman II (figura 5.8), el cual tiene un láser de Argón sintonizable a 488 nm y 514 nm con una potencia de hasta 60 mW, el cual permite realizar barridos espectrales desde $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ hasta $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Utilizable en soluciones, polvos, películas y gases. También permite realizar mediciones en un rango de temperatura de -180°C a 250°C .

Los modos Raman de las películas de CdSeCuO se midieron usando la línea azul de un láser de Argón ($\lambda=488 \text{ nm}$), con un tiempo de integración de 120 s, a una potencia de 30mW y con un objetivo del microscopio de 50X.

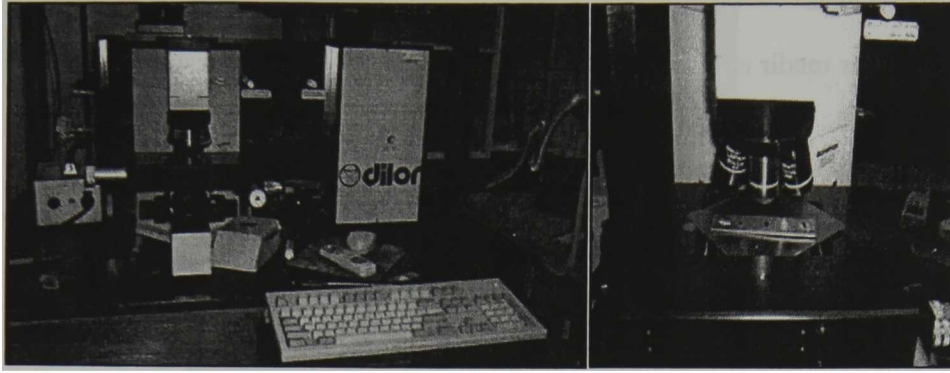


Figura 5.8. Micro espectrómetro RAMAN (Dilor modelo LabRaman II)

Espectroscopia de rayos X dispersados (EDS)

Las mediciones se realizaron en un microscopio Philips XL30 Ambiental (ESEM). Este cuenta con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X, mediciones EDS, para obtener y determinar composición química elemental (figura 5.9). Cuenta con una resolución de 3–10 nm, proporcionando imágenes tridimensionales y con profundidad de campo. Además puede caracterizar muestras no conductoras u orgánicas en estado nativo. Esta técnica permite hacer mediciones semi-cuantitativas que dan una idea sobre la composición química de las muestras. Las mediciones se realizaron en las películas crecidas sobre sustratos de silicio, a 16 kV y un tiempo de integración de 40s. Las muestras fueron colocadas en una placa de aluminio y fijadas con pintura de plata.

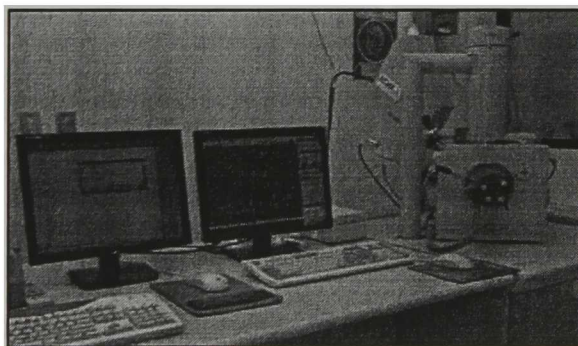


Figura 5.9. Microscopio electrónico de barrido Philips XL30 Ambiental (ESEM).

Perfilometría

Para poder medir el espesor de las películas de CdSeCuO fue necesario tener un escalón en la película, dicho escalón se obtuvo colocando un trozo de cinta resistente a altas temperaturas que fue colocado en el centro del sustrato de vidrio con lo cual se genera una sección bien definida para medir. Estas medidas de espesor se obtuvieron en un perfilómetro Dektak II Sloan (figura 5.10).

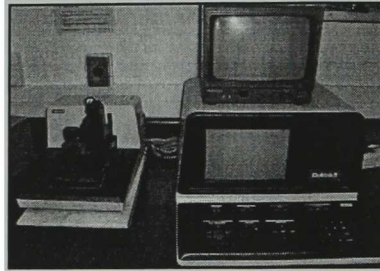


Figura 5.10. Perfilómetro Dektak II

Caracterización eléctrica

Resistividad eléctrica por sonda de cuatro puntas

Para la determinación de la resistividad específica de las películas delgadas de CdSeCuO, se hace uso del método de sonda de cuatro puntas. En este método una muestra pequeña entra en contacto con cuatro puntas colocadas en línea (punta 1, 2, 3 y 4). En el método de medición se hace pasar una corriente forzada i a través de las puntas exteriores 1 y 4, y una medida de la caída de tensión en las puntas 2 y 3 utilizando un dispositivo de medición Óhmica muy alta, de modo que la corriente que fluye a través de la punta 2 y 3 es casi cero. Las mediciones de resistividad específica se realizaron en un equipo Loresta GP, MCP-T600 de 4 puntas, creado por Mitsubishi Chemical (figura 5.11).



Figura 5.11. Equipo para la medición de resistividad, Loresta GP (MCP-T600) de 4 puntas.

Efecto Hall

Las muestras fueron cortadas con dimensiones de 1 x 1 cm, colocándose en los vértices contactos con pintura de plata (figura 5.12a). Estas mediciones se realizaron en un equipo de efecto Hall ECOPIA HMS-3000 (ver figura 5.12b), con una corriente de entrada que puede ser desde 1 nA hasta 20 mA, resistividad desde 10^{-4} hasta $10^{-7} \Omega \text{ cm}$, puede detectar concentraciones de portadores desde 10^7 a 10^{21} cm^{-3} y movilidades de 1 a $10^7 \text{ cm}^2/\text{V s}$. El campo magnético aplicado es fijo con un valor de 5.0 Tesla.

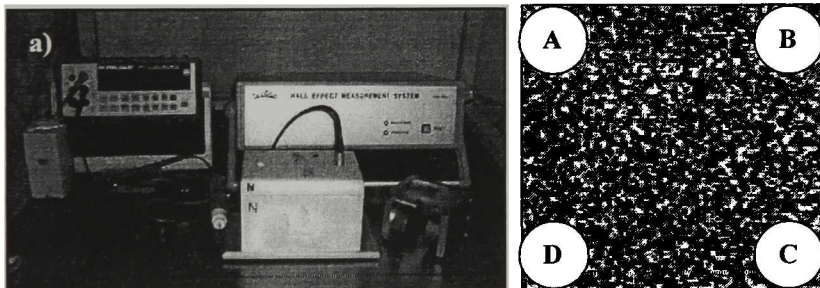


Figura 5.12. (a) Sistema de medición de efecto Hall (b) y configuración de la muestra.

6. Análisis de Resultados

A decorative flourish consisting of symmetrical, ornate scrollwork and floral patterns that frames the text.

6.1 Análisis de la composición química de las películas de CdSeCuO por EDS.

El análisis de la composición química se llevo a cabo mediante la técnica de EDS. En las figuras 6.1, 6.2 y 6.3 se muestra la composición de las muestras crecidas a T.A., 250°C y 350°C, respectivamente. Podemos ver que en el caso de la concentración más baja de CuO, se encuentra presente el Cu en las muestras y conforme aumentamos dicha concentración, se observa una incorporación mayor de Cu. Asimismo se detecta la presencia de oxígeno. Cabe recordar que se elaboraron muestras a 3%, 5%, 10%, 15%, 20% y 25% at. de CuO a temperaturas de substrato desde T.A a 350°C, en todas las series encontramos presencia de Cu y O mediante EDS, además de los elementos del compuesto base: Cd y Se.

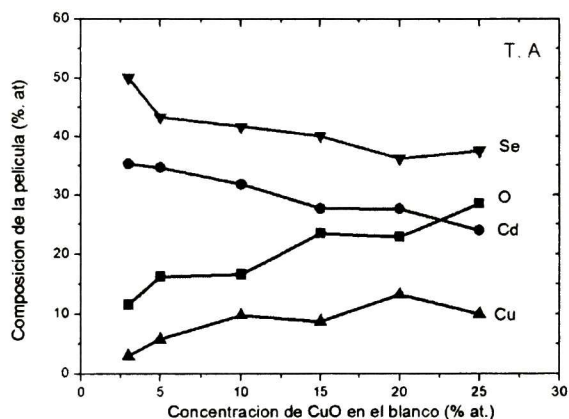


Fig. 6.1. Composición química de las muestras crecidas a temperatura ambiente.

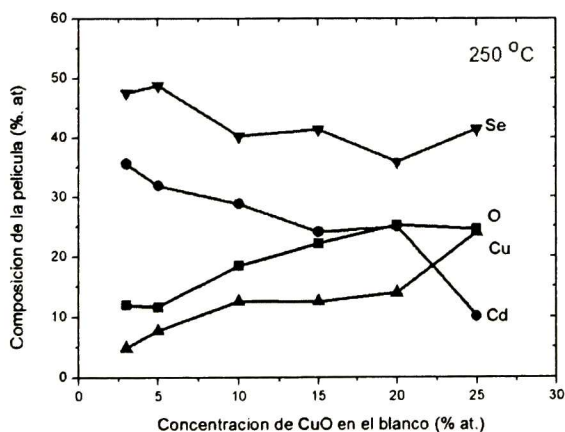


Fig. 6.2. Composición química de las muestras crecidas a 250°C.

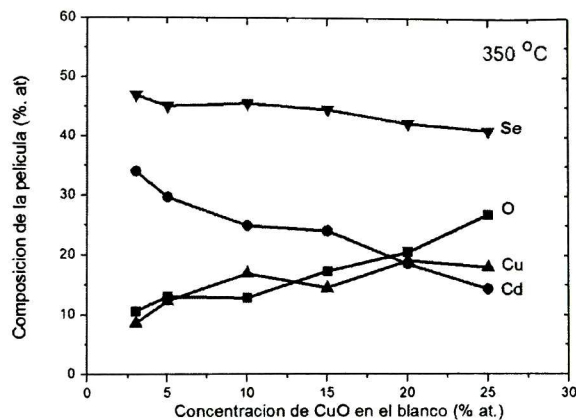


Fig. 6.3. Composición química de las muestras crecidas a 350°C.

6.2 Difracción de rayos X

En el análisis de tamaño de cristal es necesario tener en cuenta que las muestras macroscópicas de materiales cristalinos tales como metales, semiconductores y aislantes, no siempre están compuestas por un solo cristal, sino que generalmente están formados por un conjunto o conglomerado de pequeños cristales con diferente orientación. El tamaño, la cantidad y orientación de los cristalitas forman un grano. Si los granos son grandes o pequeños, con o sin micro deformaciones, orientados o no, son características que afectan las propiedades del material

El tamaño de un cristal está definido como el tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir, el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación en el sólido cristalino. Cada dominio tiene diferente orientación. El tamaño de cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer, en el cual se debe tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X. Mientras más estrecho el pico, más grande el tamaño del cristallito. Esto se debe a la periodicidad de los dominios de cristallito en fase que refuerzan la difracción del haz de rayos X, resultando en un pico intenso y estrecho. Si los cristales son libres de defectos y ordenados periódicamente, el haz es difractado al mismo ángulo aún a través de las varias capas de la muestra. Si los cristales son ordenados

azarosamente, o tienen grados de periodicidad muy bajos, los picos resultan más anchos y de baja intensidad.

Estructura de las películas

Los difractogramas de las películas se presentan en conjuntos de películas crecidas a la misma temperatura de sustrato, para las diferentes concentraciones de CuO usado en la preparación de los blancos. En todos los casos se presenta como referencia el difractograma de la película de CdSe sin impurificar crecida a temperatura ambiente, la cual presentó picos correspondientes a la fase hexagonal (H) tipo wurtzita con una marcada orientación preferencial en la dirección [002]H.

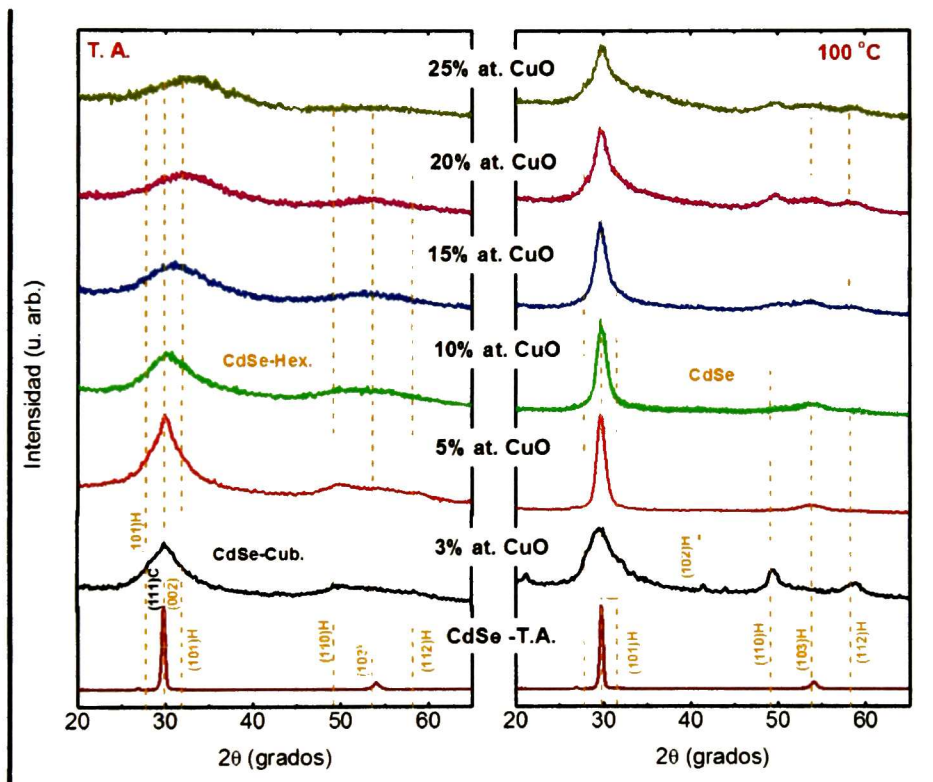


Fig.6.4. Patrones de difracción, series T. A. y 100°C, con ángulo de incidencia del haz de rayos X de 0.5°.

En la Fig. 6.4 se muestran los patrones de difracción de las películas crecidas a temperatura ambiente (T.A.) y a 100 °C. En el primer caso, se observa el efecto de la incorporación de Cu y O en la estructura cristalina: con 3 % at. las muestras ya presentan un alto grado de desorden estructural, el cual va en aumento conforme se incrementa la cantidad de CuO

usado en el blanco. Además de producirse un ensanchamiento del pico principal, este sufre un corrimiento hacia ángulos mayores (distancias interatómicas menores), el cual es consistente con lo que se observa en el caso de películas policristalinas crecidas a mayores temperaturas (ver abajo) donde aparecen picos debidos al Cu_{2-x}Se precisamente a ángulos mayores del (002)H del CdSe. Los difractogramas de las películas crecidas a 100 °C, Fig. 6.4, muestran un crecimiento preferencial también a lo largo de la dirección [002]H y [111]C del CdSe. En este caso, sin embargo, el pico principal no sufre corrimientos notorios como en el caso de las películas crecidas a T.A. Una diferencia importante es la deformación asimétrica del pico principal observable a partir de la película crecida con 15 % at. de CuO en el blanco. La aparición de una señal en el lado de ángulos mayores que se incrementa con mayores contenidos de Cu y O, consistente con la formación de Cu_{2-x}Se en esas muestras.

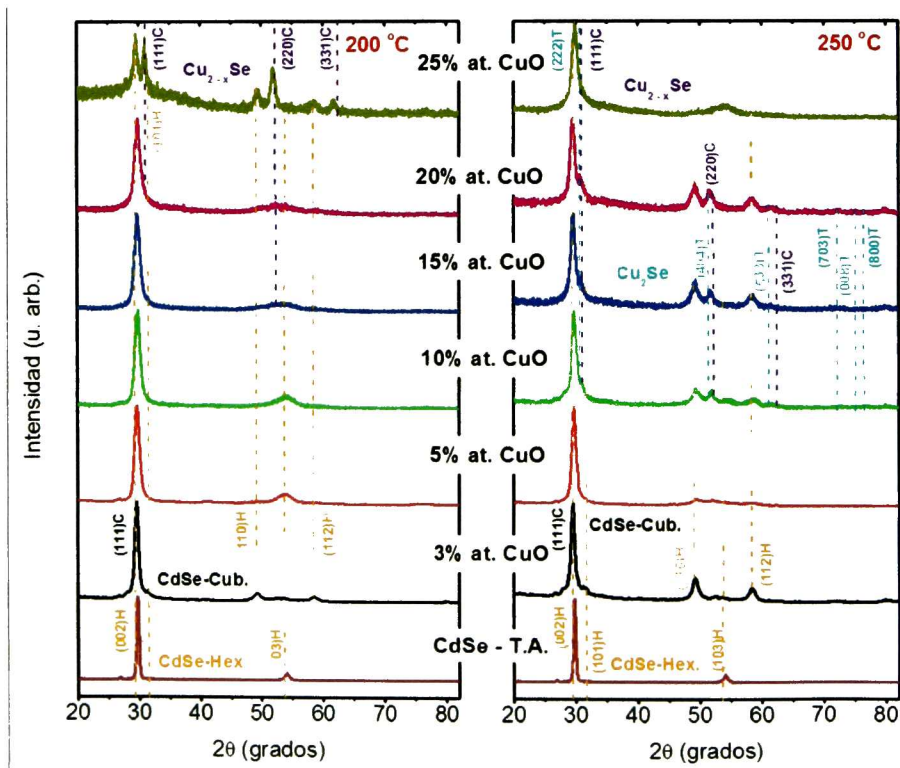


Fig.6.5. Patrones de difracción, series 200°C y 250°C, con ángulo de incidencia del haz de rayos X de 0.5°.

Los difractogramas de las películas crecidas a temperatura de sustrato de 200 °C se muestran en la Fig. 6.5. Los picos de mayor intensidad de la fase hexagonal del CdSe

observables en los patrones de difracción son en este caso el (002)H y el (103)H. Con menor intensidad aparecen también los picos (110)H y (112)H. La asimetría del pico principal mencionada arriba es evidente desde la muestra crecida con 5 % at. de CuO, aunque ésta es menos notoria que en el caso de las películas crecidas a 100 °C. En el caso de la película crecida con 25 % at. de CuO a 200°C se puede observar claramente la formación de un pico, (111)C, correspondiente al Cu_{2-x}Se con una intensidad aproximadamente igual a la del pico principal del CdSe.

En las muestras crecidas a temperatura de 250 °C, se observan los mismos picos del CdSe hexagonal de las muestras crecidas a 200 °C para concentraciones bajas de CuO. Una diferencia es que picos relacionados al CdSe son observados en ángulos arriba de 50° en muestras con 10 % at. de CuO y mayores. Estos picos van acompañados de la reflexión (222)T/(111)C del $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ a ángulos mayores del principal. El plano (222)T es referido a la fase tetragonal del Cu_2Se . Es notable que la muestra crecida con 25 % at. de CuO en el blanco los picos relacionados con el Cu_2Se y/o Cu_{2-x}Se ya no aparecen.

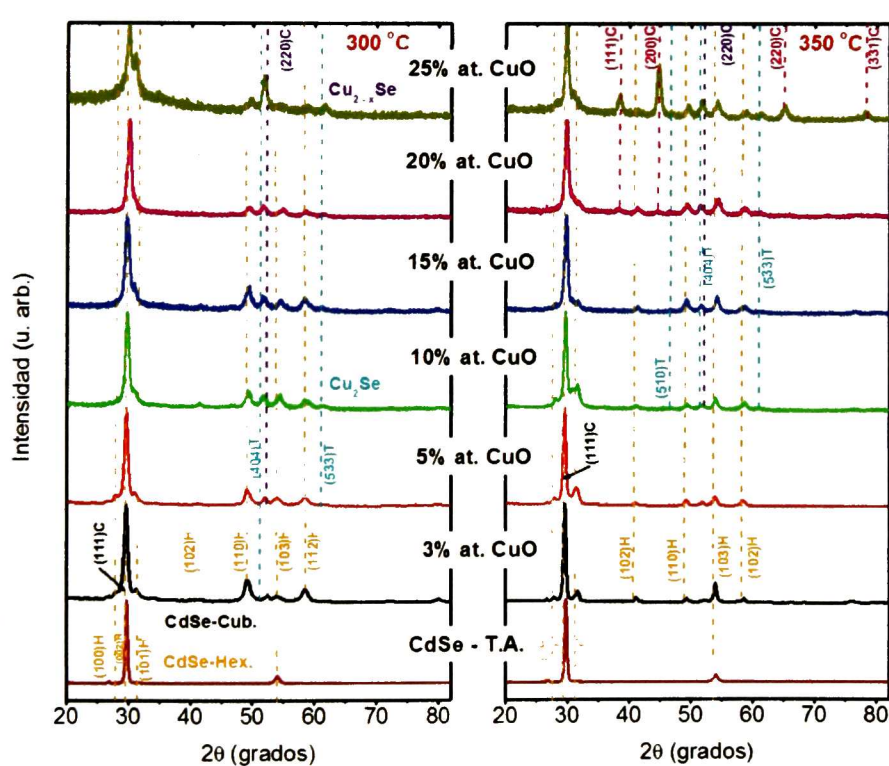
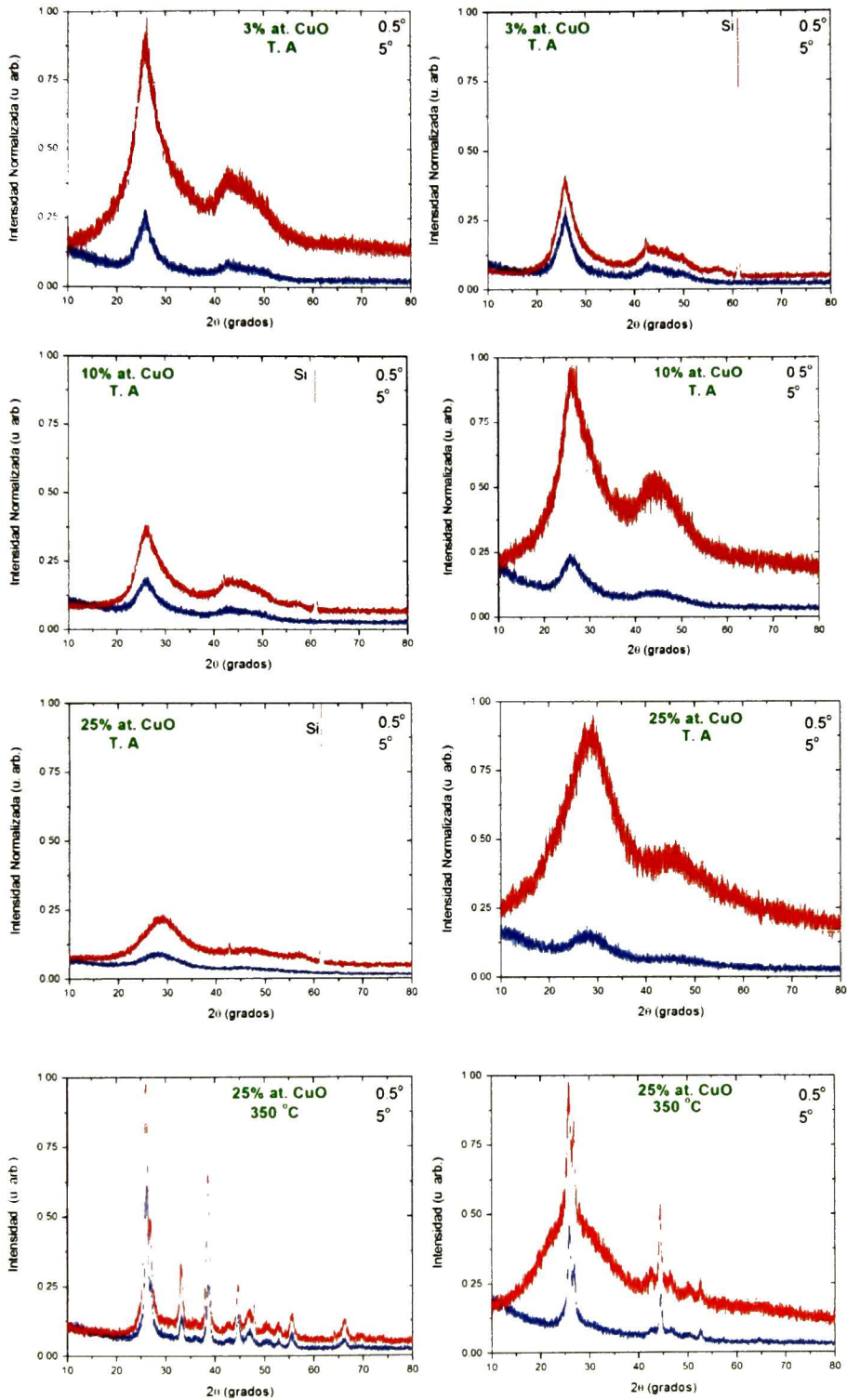


Fig.6.6. Patrones de difracción, series 300°C y 350°C, con ángulo de incidencia del haz de rayos X de 0.5°.

En general, los patrones de difracción de las muestras crecidas a 300 y 350 °C, Fig. 6. 6, presentan características similares a las de las elaboradas a 200 y 250 °C. Algunas diferencias que se pueden mencionar son *i*) la aparición de un mayor número de picos de la fase hexagonal del CdSe para bajas concentraciones de CuO, y *ii*) la aparición de la fase De CdO cúbica, así como también de un mayor número de picos originados por la presencia de Cu₂Se (líneas punteadas en azul en la Fig. 6.6) en la muestra.

En resumen, es posible establecer que para concentraciones de 3 y 5 % at. de CuO en el blanco, los picos de difracción dominantes corresponden a la fase hexagonal del CdSe independientemente de la temperatura utilizada durante el depósito, excepto para 350°C. Por otro lado, se observó que la temperatura de substrato tiene un efecto importante en la formación de fases de Cu₂Se y Cu_{2-x}Se. En efecto, estas fases son observables para concentraciones de CuO desde 10 % at. en películas crecidas a 250 °C, Fig. 6.5. En películas crecidas a 300 °C es posible identificar dichas fases desde concentraciones de 3 % at., Fig. 6.6. En el caso de muestras crecidas a temperaturas menores a los casos mencionados, fue posible resolver picos de Cu_{2-x}Se *sólo* en el caso de la película crecida a 200 °C a partir del blanco con 25 % at. de CuO, Fig. 6.5.

Con el objeto de explorar la posibilidad de inhomogeneidades al interior de las películas se realizaron mediciones de rayos X de haz rasante utilizando 0.5 y 5 ° como ángulo de incidencia (ángulos con respecto a la superficie de las películas). Algunos resultados representativos se muestran en la Fig. 6.7 para muestras crecidas sobre substratos de silicio y de vidrio, en donde puede apreciarse que no existen variaciones atribuibles a la existencia de inhomogeneidades a profundidad en las películas.



6.7 Patrones de difracción de las películas indicadas adquiridos con ángulos de incidencia del haz de rayos X de 0.5 y 5°.

6.3 Perfilometría

En la Fig. 6.7 se muestra una imagen de las series de películas crecidas en este trabajo a partir de blancos de CdSe mezclados con CuO en las proporciones atómicas (a) 3%, (b) 5%, (c) 10 %, (d) 15 %, (e) 20 % y (f) 25 %. También se indican los rangos de los espesores obtenidos por perfilometría para cada serie.

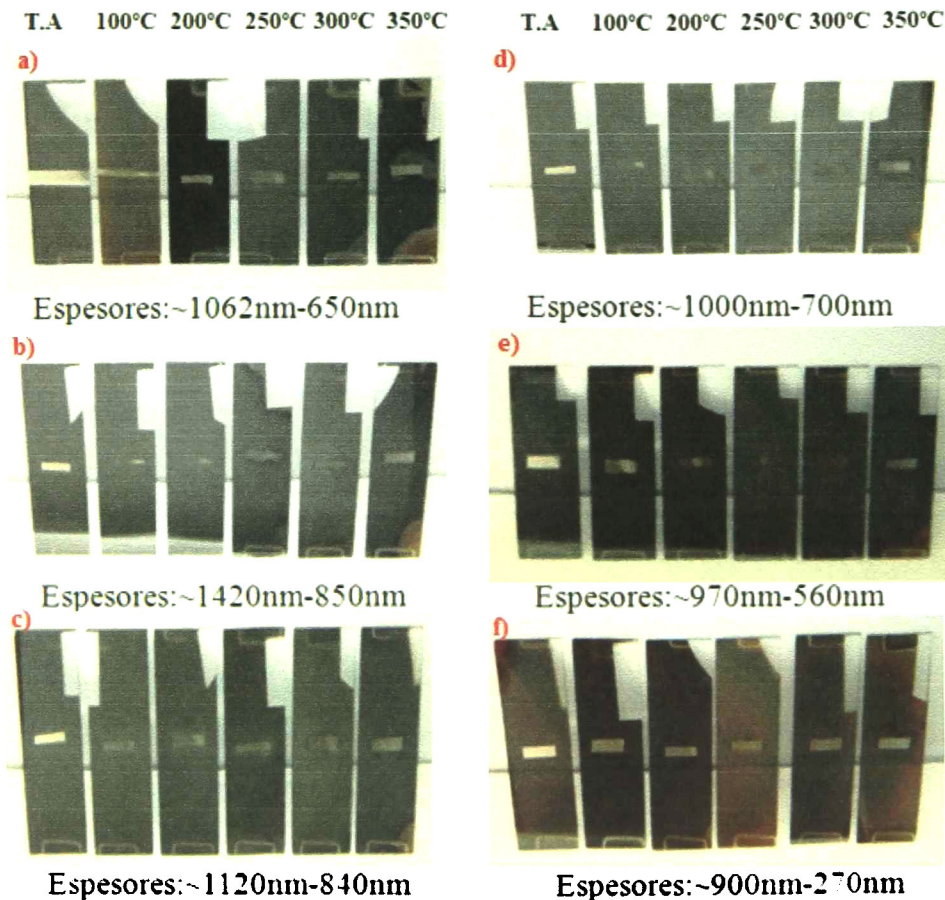


Figura 6.8. Fotografía de las series de películas a partir de blancos con CuO en las proporciones atómicas (a) 3%, (b) 5%, (c) 10 %, (d) 15 %, (e) 20 % y (f) 25 %. También se muestra las temperaturas de crecimiento en cada caso.

Los valores específicos del espesor de cada muestra se muestran en la Fig. 6.8. Como se puede observar en esta figura, existen dos tendencias claras: *i)* el espesor disminuye conforme se incrementa el contenido de CuO en el blanco; *ii)* al aumentar la temperatura de sustrato durante el crecimiento el espesor final de la película es menor. En el primer caso, la reducción en el espesor al incrementarse la cantidad de CuO en el blanco es indicativa de que la razón de erosión del blanco compuesto disminuye al haber más CuO en él.

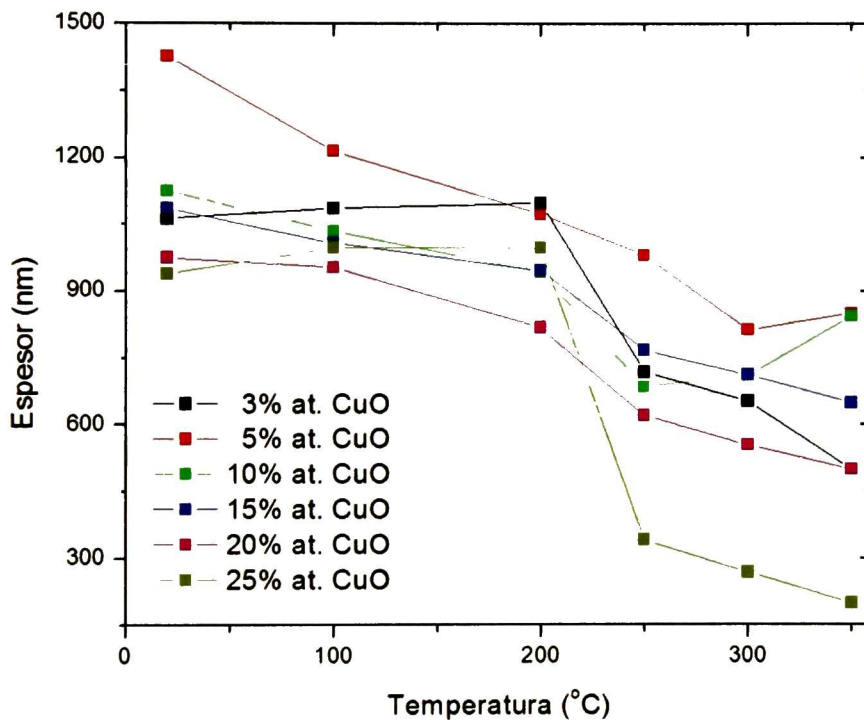


Figura 6.8. Espesores de las películas obtenidos por perfilometría en función de la temperatura de crecimiento. Los porcentajes de CuO en el blanco se indican para cada serie.

Esta reducción en la razón de erosión puede explicarse al considerar las entalpías de formación del CdSe y del CuO. En el primer caso ésta es de 127.6 ± 25.1 1/KJ mol⁻¹, mientras que para el CuO ésta tiene un valor de 269.0 ± 20.9 1/KJ mol⁻¹, es decir la entalpía

de formación del CuO es más del doble de la del CdSe. Puesto que dicha entalpía es una medida de la fuerza del enlace químico entre los átomos, es claro que la razón de erosión de los blancos con mayores cantidades de CuO sea menor. Esto es, es más difícil que el bombardeo de los iones y átomos de Ar durante el proceso de crecimiento arranque átomos y/o moléculas de CuO que de CdSe.

6.4 Espectroscopia Raman

Las mediciones de espectroscopia Raman se realizaron en las películas crecidas sobre sustratos de vidrio, por lo tanto en la fig.6.9 se muestra el espectro Raman de un portaobjetos de vidrio, como referencia.

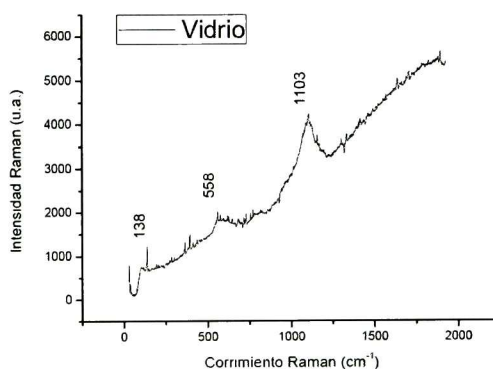


Figura 6.9. Espectro Raman del sustrato (vidrio porta-objetos).

En la Fig. 6.10 se muestran los espectros asociados a las muestras con 3% y 5% at. en CuO. Todas las muestras presentan los modos LO del CdSe en 202 cm^{-1} , además de observar los modos 2LO y 3LO. En la literatura, la frecuencia del modo LO se reporta en 210 cm^{-1} [1]. También se observa un pico ancho e intenso en las muestras crecidas a mayor temperatura de sustrato alrededor de 1100 cm^{-1} .

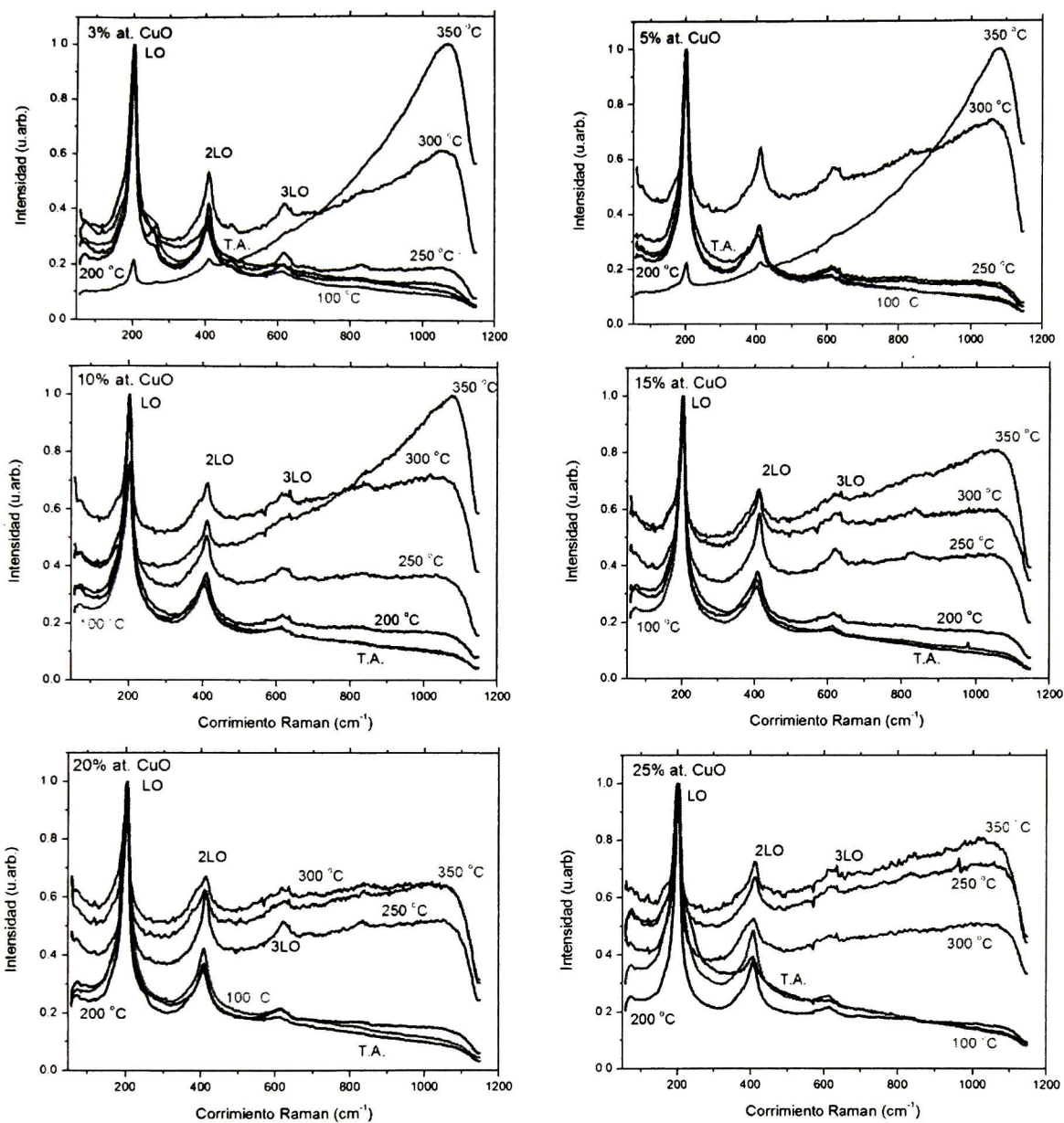


Fig. 6.10. Espectros Raman de las películas crecidas sobre sustratos de vidrio.

Se decidió medir algunas muestras depositadas en sustrato de silicio (Fig.6.11), para comparar con las de vidrio y así ver la señal en 1100 cm^{-1} . Dicha señal ya no está presente en silicio, así que podemos asociarla a la luminiscencia del sustrato, en este caso vidrio.

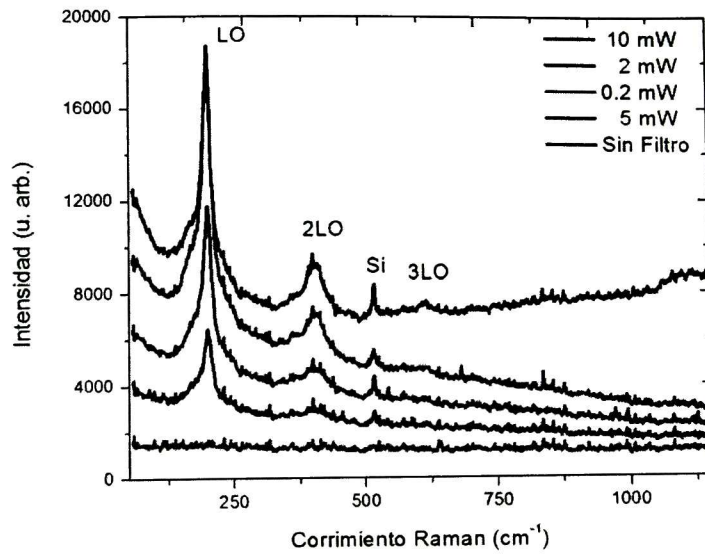


Fig. 6.11. Espectro Raman de la película a T.A. crecida sobre sustrato de silicio utilizando diferentes filtros de densidad neutra para atenuar la intensidad del laser sobre la muestra.

6.5 Espectroscopia UV-Vis.

Las mediciones ópticas se realizaron en la región UV-Visible y cercano infrarrojo, los cuales se muestran en la figura 6.12.

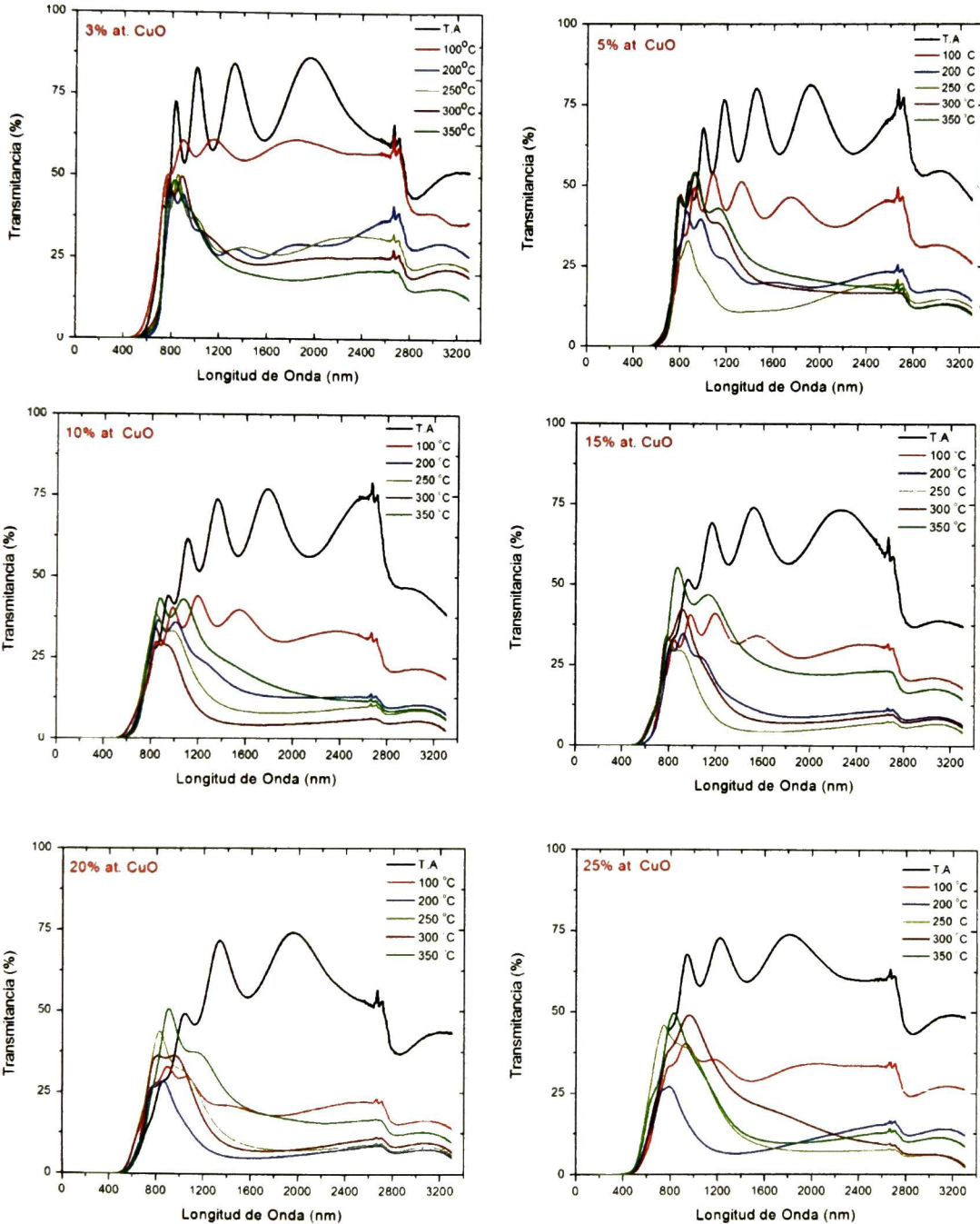


Fig. 6.12. Espectros de transmitancia de las películas en la región UV-Vis-IR.

De los datos de transmitancia de las muestras crecidas a temperatura ambiente y a 100°C (*i.e.* las que presentan el mayor número de oscilaciones de interferencia), se observa que mayores temperaturas de sustrato y mayores concentraciones de CuO en el blanco tienden a producir películas de menor espesor en concordancia con los datos de perfilometría discutidos anteriormente. La mayor temperatura de sustrato genera una mayor re-evaporación de los átomos de la película en crecimiento reduciendo, por tanto, los espesores finales. Por otro lado, en el caso de las películas del CuCdTeO se ha observado que mayores concentraciones de CuO en el blanco producen una reducción de su razón de erosión. Este mismo efecto se observa en el caso de las películas del sistema CuCdSeO.

Los valores de transmitancia en la región del visible son del orden de 65% para los casos de crecimiento a temperatura ambiente. También se observa un efecto importante en las propiedades electrónicas de las películas como función de la temperatura de sustrato y de la concentración de CuO en el blanco. Por ejemplo, en el caso de la muestra con 3% at. de CuO la transmitancia se reduce abruptamente en las películas crecidas entre 100 y 200 °C. Esta disminución continúa para temperaturas de sustrato mayores, aunque en un menor grado.

En los espectros de la Fig. 6.12, la absorción arriba de 800 nm es atribuible a absorción por portadores libres por la fase conductora Cu_{2-x}Se . Una diferencia con el caso de las películas del sistema CuCdTeO es la fuerte dependencia de transmisión con la temperatura de depósito. Como puede observarse, para una concentración fija de CuO en el blanco la transmitancia se reduce substancialmente para mayores temperaturas de sustrato. Esta disminución implica un cambio significativo en la estructura de bandas del material, o bien, en los estados electrónicos dentro de la banda prohibida del material huésped (CdSe) inducidos por la temperatura y por la presencia de impurezas de Cu y O. La absorción que se observa para longitudes de onda mayores a 2750 nm en todos los espectros corresponde al sustrato de vidrio.

Dado que los espectros de transmitancia presentan bordes de absorción definidos, es posible hacer una estimación de la banda prohibida efectiva de las películas. Para ello se

empleó el modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas, el cual se puede expresar analíticamente como:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^2$$

donde α es el coeficiente de absorción, ν es la frecuencia, A es una constante y E_g es el valor de la banda prohibida. Además para las muestras que son amorfas fue usado el método de Tauc para una estimación de banda prohibida.

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

Aplicando la relación anterior a la región de alta absorción de los espectros de transmitancia se obtienen las estimaciones de la banda prohibida efectiva de la Fig: 6.13, las cuales están graficadas en función de la temperatura de crecimiento.

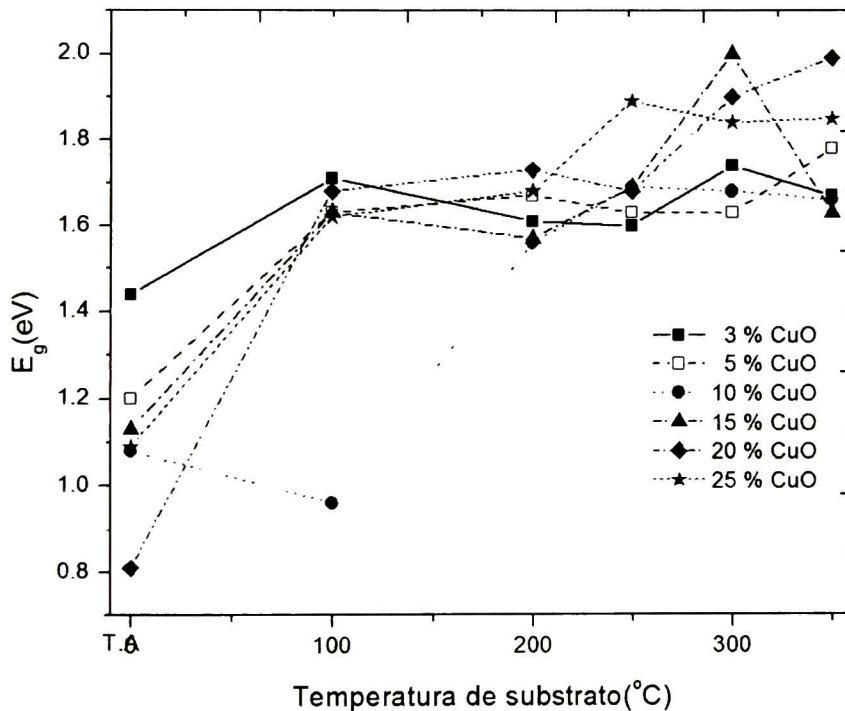


Figura 6.13. Valores de la banda prohibida obtenidos del modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas.

Como puede observarse en la Fig. 6.13, la banda prohibida efectiva de las películas de CuCdSeO está alrededor del valor del material huésped (CdSe) cuyo valor a temperatura ambiente de E_g es de 1.74 eV. Los valores más grandes de E_g se obtuvieron para las muestras con 25 % at. de CuO en el blanco y los menores para las películas crecidas con 5 % at.

6.6 Fotorreflectancia.

Por la técnica de fotorreflectancia fue posible realizar mediciones de algunas muestras. Las muestras analizadas fueron las de temperatura de substrato de 250°C, 300°C y 350°C, a concentraciones de 3%, 5%, 15%, 20% y 25% at. en CuO, esto en substratos de vidrio. A través de ésta es posible obtener valores de los puntos críticos de la estructura de bandas de un material. Las mediciones se hicieron utilizando un laser de He-Ne (1.96 eV) como fuente moduladora de la reflectividad y ésta fue medida en el rango espectral de 1.3 a 2.0 eV. Una condición para realizar la modulación de la reflectividad es que la energía del laser debe ser mayor al valor de la banda prohibida, a fin de poder transferir efectivamente electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del material. Desafortunadamente, la energía del laser que se utilizó en las mediciones está por debajo de la banda prohibida efectiva observada por absorción óptica, por lo que sólo fue posible modular la reflectividad del CdSe presente en las muestras ($E_g = 1.74$ eV). Esta limitante, sin embargo, fue de utilidad porque se pudo evaluar el valor de la banda prohibida del CdSe presente en las películas. La Fig. 6.14 muestra los espectros de fotorreflectancia de las películas indicadas. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Los valores de E_g se obtuvieron al aplicar el modelo de Aspnes de la tercera derivada de la función dieléctrica [3]. Los valores de E_g de las muestras medidas se presentan en la Tabla 6.1. Los espectros de las muestras con 25 % at. de CuO en el blanco no fue posible aplicar el modelo dada la indefinición de la oscilación característica de $\Delta R/R$, Fig. 6.14. La misma observación es aplicable al caso de la muestra con 15 % at. de CuO crecida a 350 °C.

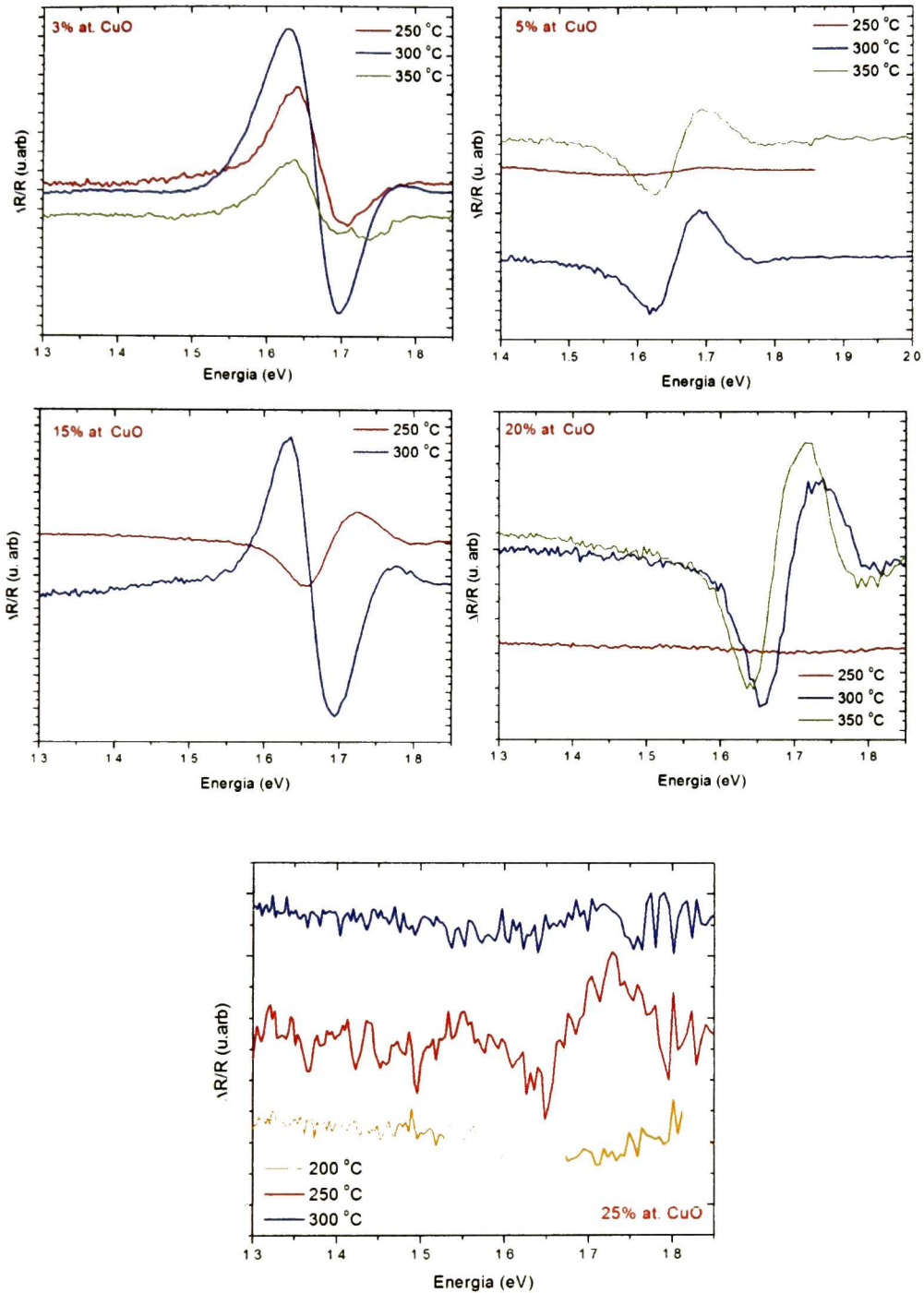


Fig. 6.14. Espectros de fotorreflectancia de las muestras indicadas. Los valores de temperatura corresponden a la temperatura de crecimiento de cada muestra.

Temperatura	Banda Prohibida (eV)	Espesor (nm)	Banda Prohibida (eV)	Espesor (nm)	Banda Prohibida (eV)	Espesor (nm)	Banda Prohibida (eV)	Espesor (nm)
	3%	3%	5%	5%	15 %	15 %	20 %	20 %
250°C	1.76	719.1	1.67	979.8	1.69	767.1	1.74	620.9
300°C	1.77	653.7	1.65	812.9	1.75	712.3	1.54	554.2
350°C	1.77	500.0	1.66	849.6		650.0	=	500.0

Tabla 6.1. Valores de E_g para el CdSe obtenidos por fotorreflectancia.

Como se puede observar en la Tabla 6.1, para 3 % at. de CuO el valor de E_g es ligeramente superior al del CdSe puro (1.74 eV), mientras que para las muestras crecidas con 5 % at. de CuO en el blanco los valores son unas decenas de *meV* menores. Por otro lado, en el caso de las muestras correspondientes a 15 y 20 % at. no se obtuvo una tendencia definida. En general, todos los valores de E_g del CdSe obtenidos por fotorreflectancia son similares a los reportados en la literatura para este material.

6.7 Propiedades eléctricas: Mediciones por Efecto Hall y cuatro puntas.

Las películas crecidas a partir de blancos con concentraciones menores a 10 % at. de CuO (es decir, 0, 3 y 5 % at.) presentaron resistividades altas de tal manera que no fue posible medirlas por cuatro puntas, ni en el equipo de efecto Hall. Típicamente el CdSe muestra un valor de resistividad del orden de $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$, por lo que es entendible que no fue posible medir la resistividad de las muestras con bajo contenido de CuO. Es decir, la concentración de impurificantes no fue suficiente como para reducir la resistividad del CdSe a valores medibles por la instrumentación.

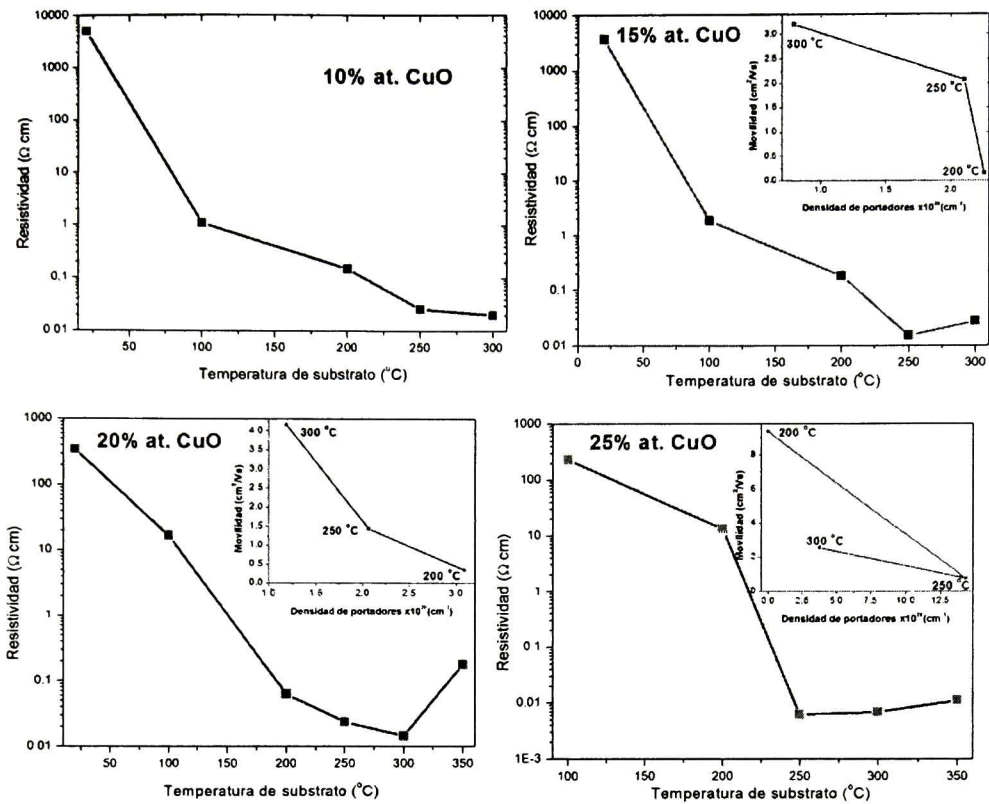


Figura 6.15. Resistividad de las películas medidas por cuatro puntas. Los recuadros muestran los valores de movilidad y densidad de portadores obtenidos por efecto Hall para las muestras crecidas a 200, 250 y 300 $^{\circ}\text{C}$. Los valores de resistividad Hall son similares a los obtenidos por cuatro puntas.

Los valores de resistividad medidos por la técnica de cuatro puntas se muestran en la Fig. 6.15 para las series crecidas con 10, 15, 20 y 25 % at. de CuO en el blanco. Es conveniente mencionar que fue posible realizar mediciones por efecto Hall en las muestras crecidas a 200, 250 y 300 $^{\circ}\text{C}$ para las concentraciones de 15, 20 y 25 % at. de CuO. En los otros casos los contactos a las películas no fueron confiables. Los valores de resistividad obtenidos por efecto Hall fueron similares a los obtenidos por cuatro puntas. Por esta razón en la Fig. 6.15 se grafican solamente los valores obtenidos por cuatro puntas y en los recuadros se grafican los valores de movilidad y de densidad de portadores obtenidos por efecto Hall. Los valores específicos se muestran en la Tabla 6.2.

En general, se observa una disminución en la resistividad a medida que aumenta la temperatura de sustrato y aumentamos el contenido de CuO en el blanco. Esta observación concuerda con el hecho de que tanto las altas temperaturas de sustrato, como las altas concentraciones de CuO en el blanco favorecen la formación de Cu_{2-x}Se , el cual es un material de baja resistividad, típicamente del orden de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [4]. En todos los casos las películas más resistivas fueron las crecidas a temperatura ambiente. En las películas con 10 y 15 % at. ésta alcanzó valores del orden de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$, mientras que para las crecidas con 20 y 25 % at. de CuO fue un orden de magnitud menor. Las resistividades más bajas se obtuvieron para las películas crecidas con temperaturas de sustrato de 250 ó 300°C, siendo del orden de $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ para las películas crecidas con 10, 15 y 20 % at. de CuO, mientras que para las crecidas con 25 % at. de CuO las resistividades más bajas fueron del orden de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$, Fig. 6.15.

En general es posible establecer que la incorporación de Cu y O en el CdSe permite fabricar materiales cuya conductividad eléctrica es posible controlar variando la temperatura de sustrato y la concentración de CuO en el blanco utilizado en el proceso de erosión catódica.

	15% CuO 200°C	15% CuO 250°C	15% CuO 300°C
Concentración de Portadores (cm^{-3})	2.262×10^{20}	2.110×10^{20}	7.906×10^{19}
Movilidad (cm^2/Vs)	1.54×10^{-1}	2.069	3.205
Resistividad ($\Omega \text{ cm}$)	1.79×10^{-2}	1.431×10^{-2}	2.463×10^{-2}

Tabla 6.2. Valores de concentración de portadores, movilidad y resistividad obtenidos por efecto Hall de las películas con 15% at. a diferentes temperaturas de sustrato.

	20% CuO 200°C	20% CuO 250°C	20% CuO 300°C
Concentración de Portadores (cm ⁻³)	3.089x10 ²⁰	2.069x10 ²⁰	1.182x10 ²⁰
Movilidad (cm ² /Vs)	3.394 x10 ⁻¹	1.433	4.155
Resistividad (Ω cm)	2.954 x10 ⁻²	2.105 x10 ⁻²	1.271 x10 ⁻²

Tabla 6.3. Valores de concentración de portadores, movilidad y resistividad obtenidos por efecto Hall de las películas con 20% at. a diferentes temperaturas de sustrato.

	25% CuO 200°C	25% CuO 250°C	25% CuO 300°C
Concentración de Portadores (cm ⁻³)	5.773x10 ¹⁶	1.438x10 ²¹	3.769x10 ²⁰
Movilidad (cm ² /Vs)	9.340	7.437 x10 ⁻¹	2.563
Resistividad (Ω cm)	1.158 x10 ¹	5.838 x10 ⁻³	6.462 x10 ⁻³

Tabla 6.4. Valores de concentración de portadores, movilidad y resistividad obtenidos por efecto Hall de las películas con 25 % at. a diferentes temperaturas de sustrato.

Referencias

[1] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I.A. Kudriavtsev, A.I. Ekimov., *Journal of Non- Crystalline Solids* 197 (1996) 238-246.

[2] Albella, J. M. (2003). *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. España: Biblioteca de Ciencias.

[3] D. E. Aspnes, "Modulation spectroscopy/electric field effects on the dielectric function of semiconductors," in *Handbook of Semiconductors*, Vol. 2., M. Balkanski, ed. (North Holland, New York, 1980), p. 109.

[4] Hiroaki Ueda, Minoru Nohara, Koichi Kitazawa, Hidenori Takagi, Atsushi Fujimori, Takashi Mizokawa, Takehiko Yagi, *Phys. Rev. B* 65, 155104 (2002).



7. Conclusiones



Conclusiones

1. Fue posible crecer películas delgadas de CdCuSeO por la técnica de erosión catódica asistida por radiofrecuencia a partir de blancos fabricados de mezclas de polvos de CdSe y CuO con diferentes razones de concentración. El porcentaje atómico de Cu y O fue variado entre 3 y 25% para la elaboración de los blancos. La temperatura de sustrato varió entre temperatura ambiente y 350 °C. Ésto fue cubierto en intervalos de 50°C por cada crecimiento a partir de 100 °C.
2. Se determinó que tanto la concentración de Cu y O en el blanco, como la temperatura de sustrato tienen una fuerte influencia en las propiedades físicas de las películas de CdCuSeO. Éstas se describen a continuación.
3. Mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS) fue posible detectar la presencia de Cu y O desde la concentración menor de CuO utilizada en el blanco (3 % at.). Como era de esperarse, la señal debida a la presencia de Cu y O en las películas se incrementó conforme la concentración de CuO en el blanco se incrementó.
4. En el caso de las películas crecidas a temperatura ambiente, las mediciones de difracción de rayos X muestran que las películas se desordenan estructuralmente al incorporar Cu y O (con respecto a la película de CdSe crecida a la misma temperatura). Esta tendencia va desapareciendo al aumentar la temperatura de sustrato. Por ejemplo, cuando la temperatura de sustrato fue de 200 °C todos los patrones de difracción corresponden a películas policristalinas.
5. Las películas policristalinas presentaron orientación preferencial a lo largo de la dirección [111]C/[002]H del CdSe.
6. Picos de difracción claramente resueltos del Cu_{2-x}Se fueron observados en la muestra crecida con 25 % at. en el blanco a 200 °C. Para mayores temperaturas de sustrato, picos de Cu_{2-x}Se y Cu_2Se se resolvieron a partir de concentraciones de 10

%, 5 % y 10 % at. de Cu y O para temperaturas de sustrato de 250, 300 y 350 °C, respectivamente.

7. Sólo en los casos de las muestras con concentraciones de 20 y 25% at. de CuO en el blanco crecidas a 350°C fue posible identificar picos correspondientes al CdO.
8. De los experimentos de difracción de rayos X en función del ángulo de incidencia (configuración de haz rasante) se concluyó que no existen inhomogeneidades a profundidad en las películas independientemente de la composición del blanco y de la temperatura de sustrato empleados.
9. Se determinó que el espesor de las películas, obtenido por la técnica de perfilometría, varió en función de la concentración de CuO en el blanco y de la temperatura de sustrato. Esto es, conforme se incrementa el contenido de CuO en el blanco el espesor disminuyó, así como al aumentar la temperatura de sustrato. En el primer caso, dicha dependencia se asoció a que el CuO, al tener una mayor entalpía de formación, su razón de erosión es menor con respecto a la del CdSe. En el segundo caso, dicha tendencia ha sido asociada a que temperaturas de sustrato mayores favorecen la re-evaporación de especies atómicas desde el sustrato. El espesor menor medido fue de ~180 nm (25 % at. de CuO y $T_s=350$ °C) y el mayor fue de ~1425 nm (5 % at de CuO y $T_s= TA$).
10. En los espectros Raman de las películas de CdSeCuO se observó el modo longitudinal óptico (LO) del CdSe (con frecuencia de 202 cm^{-1}) así como el segundo y tercer armónicos. La aparición de estos armónicos es evidencia de una buena calidad cristalina (baja densidad de defectos) en los cúmulos de CdSe.
11. De los datos de transmitancia de las muestras crecidas a temperatura ambiente y a 100°C (*i.e.* las que presentan el mayor número de oscilaciones de interferencia), se observa que mayores temperaturas de sustrato y mayores concentraciones de CuO en el blanco tienden a producir películas de menor espesor en concordancia con los datos de perfilometría discutidos anteriormente.

12. Los valores de transmitancia en la región del visible son del orden de 65% para los casos de crecimiento a temperatura ambiente. No hay un cambio importante en dicho valor al aumentar la cantidad de impurificante en las muestras. También se observa un efecto importante en las propiedades electrónicas de las películas como función de la temperatura de sustrato y de la concentración de CuO en el blanco. Al incrementar la temperatura de sustrato entre 100 y 200°C, se reduce abruptamente el valor de transmitancia. Para temperaturas mayores existe un cambio, pero en menor grado. Dicha caída del valor de transmitancia se ha asociado a absorción debida a portadores libres de la fase Cu_{2-x}Se . Esto implicaría un cambio significativo en la estructura de bandas del material, o bien, en los estados electrónicos dentro de la banda prohibida del CdSe.
13. Se usó el modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas, dado a que los espectros de transmitancia presentan bordes de absorción definidos, para hacer una estimación del valor de la banda prohibida efectiva de las películas. El valor de banda prohibida efectiva de las películas de CdSeCuO fue cercano a la del CdSe puro. Los valores más grandes de E_g fueron para la concentración de 20% at. de Cu, con valor de 2 eV, y los menores para 5% at. de CuO en el blanco, con un valor de 0.98 eV,
14. De mediciones de fotorreflectancia realizadas a temperatura ambiente en el rango espectral de 1.3 a 2.0 eV fue posible determinar el valor de E_g para el CdSe presente en las películas. Los valores obtenidos estuvieron en concordancia con los reportados en la literatura para este material.
15. En general, se observa una disminución en la resistividad a medida que aumenta la temperatura de sustrato y aumentamos el contenido de CuO en el blanco. Esta observación concuerda con el hecho de que tanto las altas temperaturas de sustrato, como las altas concentraciones de CuO en el blanco favorecen la formación de Cu_{2-x}Se , el cual es un material de baja resistividad, típicamente del orden de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Las muestras más conductoras fueron las preparadas con 25 % at. de CuO en el blanco y crecidas a $T_s \geq 250 \text{ }^\circ\text{C}$. En estos casos la resistividad fue del orden de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$.

16. Se midieron por Efecto Hall las propiedades eléctricas de las muestras crecidas con $T_s \geq 200$ °C a partir de blancos con concentraciones de CuO mayores o iguales a 15 % at. En estos casos las movilidades medidas fluctuaron entre 0.15 y 9.3 cm^2/Vs , mientras que las densidades de portadores entre 5.7×10^{16} y $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.
17. En general, es posible establecer que la incorporación de Cu y O en el CdSe permite fabricar materiales cuyas propiedades ópticas y eléctricas son posibles de controlar, dentro de ciertos límites, variando la temperatura de sustrato y la concentración relativa de CuO en el blanco utilizado en el proceso de erosión catódica.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL (LA) C. Ninfa Navarro López TITULADA: Crecimiento y caracterización de películas obtenidas por erosión catódica a partir de blancos compuestos por CdSe y CuO, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTINUEVE DÍAS DEL MES DE SEPTIEMBRE DEL AÑO DOS MIL CATORCE



Dr. Arturo Mendoza Galván



Dr. Omar Jiménez Sandoval



Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012721