

44
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACION DE PELICULAS
SEMICONDUCTORAS DE SiS PREPARADAS POR
DEPOSITO QUIMICO DE VAPORES ASISTIDO
POR PLASMA.

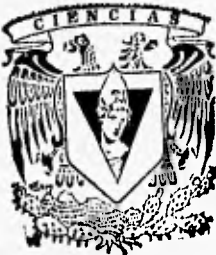
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A :

JOSE JUAN DE JESUS TORIZ GARCIA



DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Caracterización de Películas Semiconductoras de SnS Preparadas por Depósito Químico de Vapores Asistido por Plasma"

realizado por JOSE JUAN DE JESUS TORIZ GARCIA

con número de cuenta 8852823-4 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO

Armando Ortiz R.

Propietario

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON

Juan Carlos Alonso Huitron

Propietario

DRA. ALICIA OLIVER GUTIERREZ

Alicia Oliver

Suplente

DR. EDUARDO MUÑOZ PICONE

Eduardo Muñoz

Suplente

DR. DARIO NUÑEZ ZUÑIGA

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

Roberto Ruelas

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS
FACULTAD DE FÍSICA

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Armando Ortiz Rebollo

Por su decidido apoyo para realizar este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales

Por permitirme utilizar sus instalaciones para llevar a cabo este trabajo de tesis.

A los miembros del jurado

Dra. Alicia Oliver G., Dr. Juan Carlos Alonso H., Dr. Eduardo Muñoz P., Dr. Darío Nuñez Z.

A la Jefa del Departamento de Recursos Humanos del Instituto de Investigaciones en Materiales

Dra. Mirna Rosa Estrada

A la Fundación UNAM

Por la beca otorgada.

Tin sulphide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition

A Ortiz, J C Alonso, M Garcia and J Toriz

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, AP 70-360, Coyoacan 04510, DF Mexico

Received 20 July 1995, in final form 20 September 1995, accepted for publication 11 October 1995

Abstract. Tin sulphide thin films have been prepared by the plasma enhanced chemical vapour deposition technique, using H_2S and $SnCl_4$ as source materials. For given values of the deposition pressure, relative gas flow rates and deposition time, the plasma power density and the substrate temperature were varied in the ranges from 0.023 to 0.080 $W\ cm^{-2}$ and from 100 to 300 °C respectively. The deposited films show an orthorhombic crystalline structure for the entire plasma power range and for substrates temperatures higher than 150 °C. From the studied optical properties, considering that this is an indirect energy bandgap material, the energy bandgap is calculated to have a value of 1.16 eV; the phonon involved in the electronic transition has an energy of 0.18 eV. From the measurements of electrical conductivity as a function of temperature an activation energy of 0.3 eV was determined with a p-type electrical conductivity.

1. Introduction

Tin sulphide, SnS , belongs to the IV-VI compounds formed with Sn as the cation and S as the anion. Recently, attention has been focused on this material due to its optical and electrical properties, which make it potentially applicable in several areas, such as holographic recording systems [1] and as part of an all-glass tubular solar collector [2]. Due to its optical bandgap of about 1.3 eV, which is in the range from 1.2 eV for the silicon and 1.43 eV for the GaAs tin sulphide represents an excellent option for solar cell applications [3]. This material crystallizes as a deformed NaCl structure, which can be described, along the c axis, as composed of double layers of Sn and S atoms tightly bonded, while the binding between layers is of van der Waals type [4]. The original structure assignment was described with an orthorhombic unit cell, with lattice parameters $a = 0.398\ nm$, $b = 0.433\ nm$ and $c = 1.118\ nm$ [5]. The direct bandgaps have been studied by means of electroreflectance and thermoreflectance measurements [6]. Meanwhile, the indirect transitions have been observed by thermoreflectance measurements [7]. The as-prepared material has p-type electrical conductivity, which can be increased over several decades by doping with Ag, Al, N and C [8].

Tin sulphide thin films have been prepared by several methods: chemical melt growth [9], chemical vapour deposition [10], electrodeless deposition [11] and spray pyrolysis [12]. However, to the authors' knowledge,

the plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) process has never been used to deposit SnS thin films. The PECVD technique has been widely used to deposit several materials such as transparent conductive contacts ($SnO_2:Cl$) [13], semiconductor materials ($a-Si:H$) [14] and dielectric films (SiO_2 , Si_3N_4) [15, 16]. This technique permits thin film deposition on large areas.

In this paper we report the deposition of SnS thin films by the plasma-enhanced chemical vapour deposition method. The structural, optical and electrical properties are analysed as a function of substrate temperature (T_s) and plasma power density (W).

2. Experimental details

The capacitively coupled deposition reactor used in the experiment had a radial flow pattern symmetry. H_2S and $SnCl_4$ gases were used as source materials. Constant flow rates of 2.0 sccm were electronically controlled by means of mass flow controllers. The $SnCl_4$ vapour source was kept at room temperature in all cases. The substrate temperature and the rf plasma power density were varied in the range 100 to 300 °C, in steps of 50 °C, and from 0.023 to 0.080 $W\ cm^{-2}$ respectively. The interelectrode distance was 3.0 cm. Hydrogen was used as a diluent gas to remove the radicals related to chlorine generated by the $SnCl_4$ decomposition. Two kind of substrates, $2.5 \times 1.5\ cm^2$ 7059 Corning glass and (100)-oriented, n-type silicon slices, were used for the purpose of film characterization. Before film

Table 1. Deposition conditions of SnS thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition. For a deposition pressure of 150 mTorr, $F_{\text{H}_2\text{S}} = 2.0$ sccm, $F_{\text{SnCl}_4} = 2.0$ sccm, $F_{\text{H}_2} = 15$ sccm; the deposition time is 10 min.

Sample	T_s (°C)	Plasma power density (W cm^{-2})
SnS11	100	0.023
SnS12	150	0.023
SnS13	200	0.023
SnS14	250	0.023
SnS15	300	0.023
SnS23	200	0.040
SnS33	200	0.056
SnS43	200	0.080

deposition the native oxide layer on the silicon substrates was removed by means of a chemical etch with 'P' solution [17]. Meanwhile the 7059 Corning glass substrates were ultrasonically cleaned, first with TCE (trichloroethylene), and then with acetone and methyl alcohol. Table 1 shows the deposition conditions for the samples studied.

The crystalline structure of the deposited films was analysed by x-ray diffraction, using a Siemens D-500 diffractometer. Relative concentration studies were carried out using the x-ray fluorescence technique. The optical transmittance spectra were obtained with a Shimadzu UV-Vis 260 double-beam spectrophotometer in the wavelength range from 200 to 900 nm. Using the samples prepared on the crystalline silicon ellipsometric measurements determined the thickness and the refractive index, at $\lambda = 630$ nm. For determination of the electrical properties samples deposited on the 7059 Corning glass substrates were electrically contacted by four aluminium strips deposited by thermal evaporation. The I - V characteristics were obtained at room temperature. The variation of the electrical conductivity as a function of temperature during the measurement was obtained in the range from 120 to 450 K. The electrical conductivity was determined to be p -type, by means of the 'hot point probe'.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the x-ray spectra for the samples prepared at different substrate temperatures, for a constant plasma power density of 0.023 W cm^{-2} . It is observed that for the lowest T_s , the deposited film is formed by mixed phases due to sulphur, SnCl_2 , SnCl_4 and SnS, which are related to the peaks located at $2\theta = 29^\circ$, 19.2° , 14.3° and 31.5° , respectively. The x-ray spectrum for the sample with $T_s = 150^\circ\text{C}$, shows a well-defined peak located at $2\theta = 31.5^\circ$ associated with the SnS phase, although peaks located at $2\theta = 29^\circ$ and 19.2° associated with sulphur and SnCl_2 , respectively, can also be observed. Meanwhile, for the sample prepared at a substrate temperature of 200°C , the spectrum shows peaks associated with the SnS phase alone. The x-ray spectrum of the sample with $T_s = 250^\circ\text{C}$ could indicate a preferential growth showing a strong peak due to the $[111]$ family planes. These results indicate that

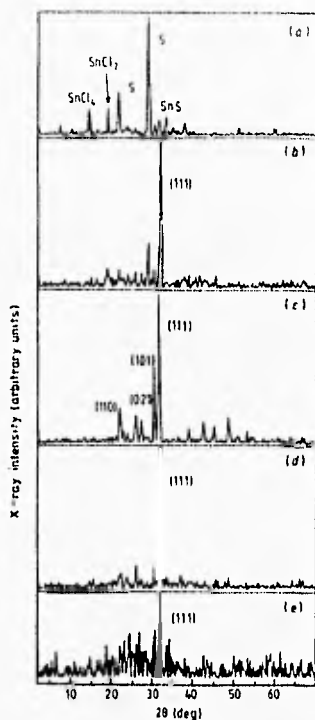


Figure 1. X-ray diffraction spectra for SnS samples prepared at a plasma power density of 0.022 W cm^{-2} , with substrata (temperatures of (a) 100°C , (b) 150°C , (c) 200°C , (d) 250°C and (e) 300°C).

at low T_s there is incorporation of species related to SnCl_4 , and the existence of crystalline sulphur in the deposited films.

This behaviour can be explained if it is assumed that, for this gas mixture there exists a low plasma power regime similar to that reported for the mixtures (SiH_4 , CH_4) [18] and (SiH_4 , SiF_4) [19]. Behaviour in this low plasma power regime can be understood by considering the difference in the bonding energies between the atoms forming the molecules of the reactant gases. In the cases given, the silane was primarily decomposed by the plasma and the methane (or SiF_4) was solely decomposed by chemical reactions with the reactive species, derived from SiH_4 and generated by the plasma. In the present case, the energy of the Sn-Cl (4.29 eV) bond is higher than that of the H-S (3.57 eV) bond. Taking into account that the plasma power density used to prepare the samples of figure 1 was the lowest for these depositions, these results can be explained as follows. The primary decomposition products are radicals associated with H_2S , probably molecular sulphur (S_2), without decomposition of the SnCl_4 molecules. The generation of radicals related to SnCl_4 is due to chemical

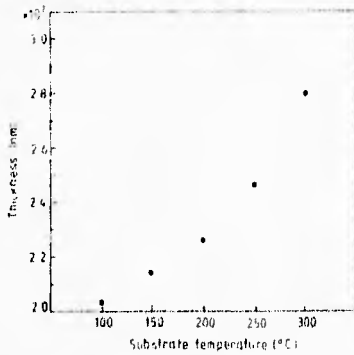


Figure 2. Film thickness as a function of substrate temperature for SnS films deposited by PECVD.

reaction in the gas phase of these molecules with those radicals generated by the H_2S decomposition. Given the low T_s used, the generated sulphur is adsorbed on the surface of the substrate; this adsorbed sulphur has a residence time on the surface long enough for it to be incorporated into the film. This low T_s permits the radicals associated with $SnCl_4$ to be adsorbed, also, on the growing surface film. The existence of a peak related to the SnS phase is explained by the chemical reaction of the sulphur and tin radicals. It should be noted, however, that this peak is of low intensity.

When the substrate temperature increases, the radicals related to the H_2S and $SnCl_4$ adsorbed on the surface of the substrate acquire the necessary energy to be desorbed. Given their relative high vapour pressure, at that T_s , the radicals related to sulphur and those related to $SnCl_4$ have a high desorption rate. These species are returned to the plasma, where they are excited, generating chemically active species giving place mainly to the SnS deposition, as is observed in the spectrum of the sample with $T_s = 150^\circ C$. For higher substrate temperatures ($T_s \geq 200^\circ C$) the peaks related to sulphur and $SnCl_4$ radicals disappear, leaving peaks related to SnS alone. At these T_s there is no incorporation of sulphur and $SnCl_4$ radicals in the films. It appears that at $T_s = 250^\circ C$, the adsorbed species have a surface mobility suitable for giving preferential growth which is indicated by the existence of the strongest peak due to reflections in the [111] planes alone. All the other features observed in this spectrum are associated with noise. For the highest T_s used, the deposited film has the greatest thickness, as it is commonly observed in films prepared by PECVD [13], i.e. the deposition rate increases as the substrate temperature increases, and the x-ray spectrum shows peaks related to the SnS phase, although with a lower magnitude than those for lower T_s . This fact is explained by considering that at $300^\circ C$ the substrate gives sufficient energy to the adsorbed species such that fast nucleation occurs, avoiding the preferential growth observed for the sample with $T_s = 250^\circ C$.

The deposition rate was calculated from the thickness measurements. Figure 2 shows the film thickness as a

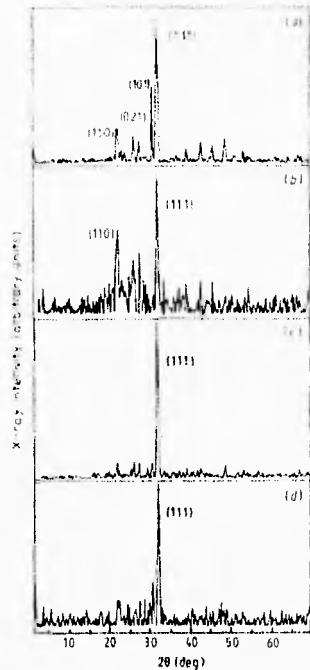


Figure 3. X-ray diffraction spectra of plasma-deposited SnS films at $T_s = 200^\circ C$ for plasma power density of (a) $0.023 W cm^{-2}$, (b) $0.040 W cm^{-2}$, (c) $0.056 W cm^{-2}$ and (d) $0.080 W cm^{-2}$.

function of substrate temperature, for a constant deposition time. It can be observed that the film thickness increases as the substrate temperature increases, as has been reported for thin films prepared by PECVD [13]. A similar trend is observed for the film thickness (t_f) as a function of plasma power density, i.e. t_f increases as W increases. This fact is explained by considering that for higher W the decomposition of the reactant gases is more efficient, producing a high density of chemically active radicals resulting in a greater film thickness. The refractive index does not show a clear trend for variation in T_s and W but takes values in the range from 1.854 to 2.501. These values are higher than those reported for films deposited by spray pyrolysis [12], although lower than that obtained for single crystals [20]. These differences could be associated with the density of the produced materials: the single-crystalline samples having the highest density and the films deposited by spray pyrolysis having the lowest density as a result of the growth process, which is via drops impinging on the surface of the substrate such that the deposited films could show an open microstructure. In the present case, the films are obtained by an atomistic (molecular) growing process.

Figure 3 shows the x-ray spectra for the samples prepared at a constant T_s ($= 200^\circ C$) and different plasma

Table 2. Relative chemical composition of SnS films. Samples prepared at $W = 0.023 \text{ W cm}^{-2}$.

Sample	T_s (°C)	Sn (at.%)	S (at.%)	Cl (at.%)	t_f (nm)
SnS11	100	46	7	47	204
SnS12	150	54	15	31	215
SnS13	200	57	43	—	226
SnS14	250	57	43	—	246
SnS15	300	53	47	—	280

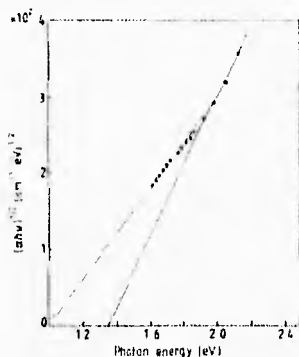
Table 3. Relative chemical composition of SnS samples prepared at $T_s = 200^\circ\text{C}$ for different plasma power density.

Sample	Plasma power density (W cm^{-2})	Sn (at.%)	S (at.%)	t_f (nm)
SnS13	0.023	57	43	226
SnS23	0.040	58	42	298
SnS33	0.056	57	43	320
SnS43	0.080	60	40	392

power densities. All the spectra show peaks associated with the SnS phase. In the spectrum of the sample prepared with $W = 0.040 \text{ W cm}^{-2}$, there is a peak located at $2\theta = 22.4^\circ$, which is associated with sulphur incorporation. The existence of this peak is due to the fact that for that plasma power density the decomposition of H_2S is increased, generating sulphur radicals that are adsorbed on the surface of the substrate at a high enough rate such that it dominates over the desorption process at that T_s . For higher W , primary decomposition of the SnCl_4 molecules is possible, as is suggested by the deposition rate and the results of relative chemical composition. There are chemically active species related to SnCl_4 , giving rise to a higher number of chemical reactions forming the tin sulphide compound, and the deposited films are formed by the SnS phase alone.

These trends are in agreement with the relative chemical composition results, which are shown in table 2, for samples with different T_s , and in table 3 for samples with different W . At low T_s ($\leq 150^\circ\text{C}$) the incorporation of chlorine in the films is observed. The Cl atoms are bonded to the Sn atoms forming SnCl_4 radicals, as is observed in the corresponding x-ray spectra. For T_s higher than 150°C there is no signal of chlorine incorporated due to the desorption of these radicals. The relative chemical composition corresponds to that of the SnS phase. The results of table 3 indicate that the relative chemical composition corresponds to that of the SnS phase, without incorporated Cl. The values of the relative chemical composition for the sample prepared with the highest W (0.080 W cm^{-2}) indicate a higher incorporated tin concentration. This seems to confirm the existence of a low plasma power regime for this gas mixture.

Tin monosulphide is a material which has been classified as an indirect semiconductor [6,7]. If it is assumed that indirect transitions are occurring due to the absorption of photons with suitable wavelength, then, from the transmittance measurements, considering that

**Figure 4.** Variation of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ as a function of the photon energy, for the sample with $T_s = 200^\circ\text{C}$ and $W = 0.023 \text{ W cm}^{-2}$.

the reflectance is low enough, curves of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ can be made. These curves were obtained for the samples prepared at $T_s \geq 200^\circ\text{C}$, because at those substrate temperatures the deposited films are formed by the SnS phase. The curve for the sample with $T_s = 200^\circ\text{C}$ and $W = 0.023 \text{ W cm}^{-2}$ is shown in figure 4. It has the typical form for an indirect semiconductor [10]. The extrapolation of the straight segments intersect the photon energy axis at 0.98 and 1.34 eV. The phonon involved in the indirect transition has an estimated energy of $E_{ph} = 0.18 \text{ eV}$. The calculated energy bandgap is $E_g = 1.16 \text{ eV}$. The value for E_g is in the range of values reported for SnS. Similar results were obtained for all the studied samples. The result for E_{ph} is higher than those reported previously. Given the structural characterization, which indicates that the deposited films are formed by the SnS phase, the observed difference might be associated with the polycrystalline nature of the deposited films and the strong anisotropy of the optical properties, which have been reported even in single-crystalline samples [20].

The I - V characteristics, at room temperature, show an ohmic behaviour with aluminium contacts for all the samples. Figure 5 shows the variation of the natural logarithm of the electrical current, through the film, as a function of the temperature during the measurement, for the sample prepared at $T_s = 200^\circ\text{C}$ and with plasma power density $W = 0.080 \text{ W cm}^{-2}$. Similar characteristics were observed in all the samples prepared at $T_s \geq 200^\circ\text{C}$. For low temperatures, during the measurements, the electrical conductivity has a magnitude of about $5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. It can be observed that the conductivity increases as the temperature increases, which is typical behaviour for a semiconductor material. The slope of this straight segment gives an activation energy $E_a = 0.3 \text{ eV}$, which is associated with deep acceptor levels due to the excess tin atoms, as has been reported [10]. This result is in agreement with the relative chemical composition measurements, that indicate the existence of an excess of tin atoms over the incorporated sulphur. The activation energies for the studied samples are

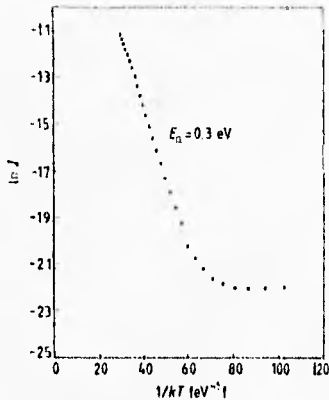


Figure 5. Electrical current as a function of measurement temperature for the sample with $T_s = 200$ °C and $W = 0.080$ W cm⁻².

in the range from 0.30 to 0.31 eV. This small dispersion is associated with the variation of the relative chemical composition and the crystallinity of the films. It should be noted that, by means of the hot point probe, all these films were found to show p-type electrical conductivity.

4. Conclusions

SnS thin films have been deposited by the PECVD process. For constant values of deposition pressure, gas flow rates and deposition time it is observed that the substrate temperature determines the relative chemical composition and the crystallinity of the deposited films. For $T_s \geq 200$ °C the deposited material is only the SnS phase. For lower T_s , there is incorporation of sulphur, SnCl₂ and SnCl₄. In the studied range, W does not have a strong effect on the relative chemical composition. For higher W the deposited films show a preferential growth associated with the strongest reflection of the [111] planes. The deposited material shows allowed indirect optical transitions with

calculated values of $E_g = 1.16$ eV and $E_{ph} = 0.18$ eV. These films have p-type electrical conductivity with deep acceptors located at 0.3 eV above the valence band edge. More work is necessary to establish the upper limit of the low plasma power regime for the (H₂S, SnCl₄) mixture.

Acknowledgments

We acknowledge the technical assistance of E. Martínez, I. Baños and J. Guzmán. We also acknowledge the partial financial support by CONACyT, Mexico.

References

- [1] Valinkonis G, Guseinova D A, Krivaitė G and Sileica A 1990 *Phys. Status Solidi b* **135** 299
- [2] Nair P K and Nair M T S 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 83
- [3] Lofersky J J 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 77
- [4] Albers N, Haas C and van der Maesen F 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **15** 306
- [5] Hoffmann W 1935 *Z. Kristallogr.* **93** 161
- [6] Lukes F, Humlicek J and Schmidt E 1983 *Solid State Commun.* **45** 445
- [7] Lukes F, Schmidt E, Humlicek J, Dub P and Kosek F 1986 *Phys. Status Solidi b* **137** 569
- [8] Parenteau M and Carbone C 1990 *Phys. Rev. B* **41** 5227
- [9] Chattopadhyay T, Pannetier J and van Schuering H G 1986 *J. Phys. Chem. Solids* **44** 879
- [10] Engelken R D, McCloud H E, Lee C, Slayton M and Ghoreishi H 1987 *J. Electrochem. Soc.* **134** 2696
- [11] Nair M T S and Nair P K 1991 *Semicond. Sci. Technol.* **6** 132
- [12] Lopez S and Ortiz A 1994 *Semicond. Sci. Technol.* **9** 2130
- [13] Ortiz A, Lopez S and Martínez E 1989 *Solar Energy Mater.* **18** 143
- [14] Méndez J M, Mühl S, Pickin W F, Ortiz A, Licca J and Monroy R 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **180** 230
- [15] Alonso J C, Ortiz A and Falcony C 1992 *Vacuum* **43** 843
- [16] Adams A C 1983 *Solid State Technol.* **26** 135
- [17] Pliskin W A and Lehman H S 1965 *J. Electrochem. Soc.* **112** 1013
- [18] Solomon I, Schmidt M P and Tran-Quoc H 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9895
- [19] Alonso J C, Ortiz A, Falcony C and García M 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 244
- [20] Elkorashy A M 1989 *Semicond. Sci. Technol.* **4** 382

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I GENERALIDADES	
1.1 Definición de materiales amorfos y cristalinos	1
1.1.1 Redes cristalinas	2
1.1.2 Difracción de Rayos X	3
1.1.3 Estructura cristalina del SnS	4
1.2 Composición química por Fluorescencia de Rayos X	5
1.3 Conductividad eléctrica	8
1.4 Propiedades ópticas de Semiconductores	12
1.4.1 Teoría de bandas	16
1.5 Semiconductores	21
1.5.1 Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos	23
CAPITULO II PLASMAS Y SISTEMA DE DEPOSITO	
II.1 Definición de plasma	29
II.2 Plasmas generados por Corriente Directa y Radio-frecuencia	30
II.3 Sistema de Depósito de Vapor Químico Asistido por Plasma (PECVD)	36

II.4 Flujo de gases	37
II.5 Mecanismo de depósito	38
II.6 Sistema de depósito	39

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 Condiciones de depósito	42
III.2 Resultados	45
III.2.1 Temperatura del sustrato variable	45
III.2.2 Densidad de potencia del plasma variable	51
III.2.3 Caracterización eléctrica	55
III.2.4 Caracterización óptica	58
III.3 Discusión	60
III.3.1 Temperatura del sustrato variable	60
III.3.2 Densidad de potencia del plasma variable	63
III.3.3 Caracterización eléctrica	66
III.3.4 Caracterización óptica	67
CONCLUSIONES	69
BIBLIOGRAFÍA	71

INTRODUCCION

En la investigación sobre propiedades de semiconductores en película delgada, el sulfuro de estaño ha despertado gran interés debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, ya que este material, es potencialmente aplicable en muchas áreas, por ejemplo: como un material fotovoltaico, ya que el ancho de la banda de energías prohibidas es de 1.3 eV, el cual está en el intervalo 1.12 eV para el silicio y 1.43 eV para GaAs, de acuerdo a este valor absorbería en todas las longitudes de onda del espectro visible y uniendolo a un material tipo-n con un ancho de energías prohibidas adecuado, de tal modo, que es un material versátil para utilizarse en celdas solares [1]. Este material es clasificado con una conductividad eléctrica de tipo-p [2].

Las películas delgadas de sulfuro de estaño se han preparado por diversos métodos, tales como: crecimiento químico [3], depósito de vapores químicos [4], depósito electrolítico [5] y rocío pirólítico [6].

Sin embargo, la técnica de depósito de vapor químico asistido por plasma PECVD (por sus siglas en inglés), nunca se ha utilizado para el depósito de películas delgadas de sulfuro de estaño. Para el depósito de materiales por ésta técnica, hay que considerar que, los materiales fuente (en forma de gas o vapor) que se emplean, no presenten ninguna dificultad para conseguirse. En este caso, los gases fuente fueron: tetracloruro de estaño (SnCl_4) y ácido sulfídrico (H_2S), los cuales son fáciles de conseguir.

Esta técnica, se ha utilizado ampliamente para el depósito de varios materiales, tales como: contactos conductores transparentes ($\text{SnO}_2:\text{Cl}$) [7],

materiales semiconductores (a-Si:H) [8] y películas dieléctricas (SiO_2 , Si_3N_4) [9,10].

En el depósito de películas delgadas, preparadas por la técnica de PECVD de un material dado, se tiene la intervención de varios parámetros que afectan las propiedades del material depositado. Estos parámetros son por ejemplo: densidad de potencia del plasma, temperatura del sustrato, tasas de flujo de los gases reactivos, presión de depósito, etc.

El propósito de este trabajo de tesis fue: depositar películas de SnS por la técnica PECVD. Para lograr este propósito se hace el estudio de (a) el efecto de la temperatura del sustrato y (b) el efecto de la densidad de potencia del plasma sobre el depósito de SnS, manteniendo constantes todos los demás parámetros. El interés de variar la temperatura del sustrato y la densidad de potencia del plasma es para determinar su efecto en la cristalinidad y composición química relativa de la película

Por otro lado al variar la densidad de potencia del plasma, se observó, la posible existencia de un régimen de baja potencia para el SnCl_4 . Este régimen consiste que para diferentes valores de densidad de potencia del plasma solo existe la descomposición del ácido sulfídrico sin la descomposición del tetracloruro de estaño.

Por lo cual, en base a los resultados que se obtengan, se podrá demostrar que el material sulfuro de estaño, puede ser depositado por la técnica PECVD.

En particular, se estudiaron algunas propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Se caracterizaron por: difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, espesor e índice de refracción de la película por medio de elipsometría, transmisión óptica, conductividad eléctrica como función de la temperatura, etc.

La realización de esta caracterización, permite evaluar algunas propiedades, tales como: estructura cristalina, composición química de las películas depositadas, el ancho de la banda de energías prohibidas, energía de activación para la conducción eléctrica, tipo de conductividad eléctrica, coeficiente de absorción óptica y algunas otras.

CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1 DEFINICION DE MATERIALES AMORFOS Y CRISTALINOS

Existen en la naturaleza tres estados de agregación de la materia uno de ellos se llama sólido. Los materiales sólidos, tienen la característica de ser elásticos rígidos. Cabe aclarar que este término no es del todo riguroso, pero para nuestro trabajo se tomará como aceptable. Los materiales sólidos se clasifican como: amorfos y cristalinos.

Las sustancias amorfas tienen la característica de que los átomos o moléculas que lo forman están enlazados con bastante firmeza entre sí, pero presentan poca o ninguna regularidad o periodicidad geométrica en su distribución espacial, esto es, en la forma en que están dispuestos o acomodados sus átomos en el espacio. Las sustancias cristalinas por su parte se caracterizan por tener una periodicidad perfecta o casi perfecta en su estructura atómica, esta regularidad proporciona un esquema conceptual muy simple de un cristal. Cuando se hace referencia a que una estructura cristalina es casi perfecta, se dice, que estas sustancias presentan en su estructura un número muy pequeño de imperfecciones, tales como: átomos de impurezas, espacios vacíos en la red (vacancias), dislocaciones, etc. Estos defectos hacen que un cristal que sería casi perfecto no lo sea.

La estructura de un cristal se puede describir en términos de una red, esta descripción esta dada matemáticamente.

I.1.1 REDES CRISTALINAS

La red es un grupo de átomos unidos. Una red se puede describir por medio de un vector r tal que

$$r = ha + kb + lc \quad \text{donde } h, k, l \text{ son enteros} \quad 1.1$$

Existen 14 formas (redes cristalinas) de acomodar los puntos en el espacio de tal modo que todos los puntos de dichas redes tengan exactamente el mismo medio circundante, a estas estructuras reticulares se les conoce como redes de Bravais; en estas redes un observador que ve el cristal desde uno de los puntos de la red vería la misma disposición o arreglo en los puntos circundantes de la red, sea cual fuere el punto que haya seleccionado.

Las redes de Bravais se pueden agrupar en siete sistemas cristalinos que son: Triclínico, Monocíclico, Ortorrómbico, Tetragonal, Cúbico, Hexagonal y Trigonal, cada uno de los cuales tiene ciertos elementos de simetría característicos.

Los elementos de simetría que se asocian a estos siete sistemas son los siguientes: Eje de rotación de orden n , Plano de simetría, Centro de inversión y Eje de rotación-inversión

I.1.2 DIFRACCION DE RAYOS X

Por otro lado, para determinar si un material es cristalino, se puede utilizar difracción de rayos X. Esta técnica fue utilizada para analizar muestras monocristalinas por Von Laue en 1912 [11]. Laue predijo que los átomos de un espécimen monocristalino producirían la difracción de un haz de rayos X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerán de la estructura reticular y la composición química del cristal.

La ubicación de los máximos de difracción fue explicada por W.L. Bragg al suponer que los rayos X se reflejan especularmente desde los planos sucesivos de los sistemas hkl del cristal y que los máximos de difracción solo se encuentran en direcciones de incidencia y reflexión, tales que, las reflexiones de los planos adyacentes de un sistema, interfieran en forma constructiva con diferencias de fase de $2\pi n$ radianes en donde n es un entero o, dicho de otra manera; que la diferencia de camino óptico recorrido para reflexiones sucesivas sea igual a un número entero de longitudes de onda de los rayos X. Esta diferencia esta dada por $2d\sin\theta$, donde d es el espaciamiento entre planos atómicos adyacentes y θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente, entonces, los haces difractados deben propagarse, fuera del cristal, en direcciones para las que se satisface la ecuación de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad 1.2$$

La interferencia constructiva tendrá lugar solamente entre aquellos rayos dispersados que sean paralelos y cuyas diferencias en caminos ópticos

recorridos sea λ , 2λ , 3λ etc. La primera condición es que el ángulo común de dispersión de los haces sea igual al ángulo de incidencia θ del haz original (reflexión especular). La segunda condición es que cumpla con la ecuación (1-3) que es justamente la ecuación de Bragg.

En un cristal es conveniente referirnos a planos dentro del cristal con ciertas direcciones y que intersecten a conjuntos de átomos. La orientación de tales sistemas de planos con el cristal queda especificado por un conjunto de tres números llamados índices de Miller (hkl).

1.1.3 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL SnS

Así, para el caso del SnS, este material cristaliza con una estructura ortorrómbica. La estructura del sulfuro de estaño es una red cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a=0.398$ nm, $b=0.433$ nm y $c=1.118$ nm [12,13]. El SnS se puede describir a lo largo del eje C como una composición de doble capa de átomos de Sn y S. La celda unitaria contiene 4 átomos de Sn y 4 átomos de S, localizados de la siguiente manera:

$$\text{Sn: } \pm \left(x, \frac{1}{4}, y \right) \quad \text{S: } \pm \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + y \right) \quad 1.3$$

donde $x(\text{Sn}) = 0.115$, $y(\text{Sn}) = 0.118$, $x(\text{S}) = 0.478$ y $y(\text{S}) = 0.150$ [14]

1.2 COMPOSICION QUIMICA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Una sustancia siempre produce un patrón característico de difracción, esta sustancia puede estar en estado puro o como un constituyente de una mezcla de sustancias. Un análisis cualitativo para una sustancia es acompañada por la identificación del patrón de difracción de dicha sustancia. El análisis cualitativo es siempre posible debido a que la intensidad de las líneas de difracción de los constituyentes de una mezcla depende de la proporción de que está constituido el espécimen. La ventaja del análisis de difracción, es que, revela la presencia de una sustancia como existe realmente en la muestra, y no en términos de los constituyentes químicos.

En análisis elemental, cuando es necesario conocer el estado de combinación química de los elementos involucrados o la fase particular en la que están presentes, la difracción es frecuentemente usada. Así como, para distinguir entre las diferentes clasificaciones alotrópicas de una sustancia, si es amorfa o si existen modificaciones cristalinas de ésta.

Cuando una muestra se usa como blanco en un tubo de rayos X y se bombardea con electrones de alta energía esta emite un espectro de líneas característico. A estas líneas se les llama líneas características. Estas mismas líneas son observadas cuando el elemento se bombardea con rayos X de alta energía, a este fenómeno se le conoce como fluorescencia. En este fenómeno se tiene la base para un método de análisis químico. Si los diferentes elementos que contiene la muestra a ser analizada, emiten sus líneas características, entonces esos elementos pueden ser identificados por el análisis de la radiación emitida.

El análisis de la muestra puede ser cualitativo, si las líneas características en el espectro de emisión son identificadas, o cuantitativo si las intensidades de esas líneas se comparan con las intensidades de líneas de referencia estándar. El análisis de fluorescencia es no destructivo y mucho más rápido que los métodos ordinarios de análisis químico.

La mayoría de los espectrómetros fluorescentes, cuentan con un cristal y un contador mecánicamente acoplado, con un difractómetro [15]. En fluorescencia espectroscópica, la radiación de fluorescencia emitida por la muestra y difractada debe ser lo más intensa posible.

La intensidad de la radiación emitida depende de la longitud de onda (λ) y de la intensidad de la radiación primaria incidente de rayos X. Si λ tiene un valor mayor que λ_k , que es el límite para una absorción k de un elemento en particular, no hay fluorescencia, la fluorescencia existe solamente cuando λ es menor que λ_k .

Para cada valor de λ , podemos decir que la intensidad de la fluorescencia es directamente proporcional a la intensidad incidente.

El intervalo útil de la longitud de onda fluorescente se extiende desde 0.5 hasta 2.5 Å. El límite bajo es impuesto por el voltaje máximo que puede ser aplicado al tubo de rayos X, el cual es de 50 kv en instrumentos comerciales [15].

Con la fluorescencia se pueden obtener:

- a) El análisis cualitativo
- b) El análisis cuantitativo

El análisis cualitativo, permite obtener una interpretación del espectro registrado. Este se puede obtener de dos maneras.

- Con una tabla de valores correspondientes de λ y 2θ para el análisis de la muestra particularmente usada.

- Una tabla de las líneas k y l principales de todos los elementos ordenados numericamente en términos de la longitud de onda.

Análisis cuantitativo, determina la cantidad de elementos en la muestra. El método usado normalmente es muy simple:

La intensidad I_n de una línea característica de un elemento A es comparada con la intensidad I_s de la misma línea estandar, de manera que normalmente la proporción I_n/I_s varía con la concentración de A en la muestra y depende marcadamente sobre los otros elementos presentes y generalmente no puede ser predecible por el cálculo. Esto, sin embargo, establece la variación de las medidas hechas en la muestra para saber la composición.

1.3 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

La alta conductividad en los metales se debe a que en ellos hay una enorme cantidad de portadores de carga libre: electrones de conducción procedentes de los electrones de valencia de los átomos del metal, que no pertenecen a un átomo determinado.

En el metal la corriente eléctrica surge bajo la acción de un campo eléctrico externo aplicado, el cual provoca el movimiento preferencial de los electrones. La densidad de la corriente j es igual a la carga de todos los electrones que pasan en la unidad de tiempo a través de una área seccional unitaria transversal del conductor, considerando una dimensión:

$$j = n_0 e \langle v \rangle \quad 1.4$$

donde n_0 es la densidad de electrones de conducción; e , la magnitud absoluta de la carga del electrón, y $\langle v \rangle$, la velocidad media del movimiento ordenado de los electrones bajo la acción del campo eléctrico externo llamada velocidad de arrastre.

La ley de Ohm en términos de la densidad de corriente se expresa como:

$$j = \sigma E = 1/\rho E \quad 1.5$$

La densidad de corriente en un conductor es igual al producto de la conductividad eléctrica σ por la intensidad del campo eléctrico E . La magnitud $\rho = 1/\sigma$ se llama resistividad o resistencia específica.

Se obtiene una expresión semejante para j (1.5) mediante la teoría cuántica, que ésta construida sobre la base de la mecánica cuántica y de la estadística de Fermi-Dirac.

En dicha teoría el resultado para la conductividad eléctrica σ se expresa como:

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \langle \lambda_F \rangle}{m u_F} \quad 1.6$$

En la que n_0 es el número de electrones de conducción que hay en la unidad de volumen del metal; $\langle \lambda \rangle$, el recorrido libre medio del electrón que tiene la energía de Fermi, y u_F , la velocidad térmica de este electrón.

Haciendo uso de la teoría cuántica se puede explicar la dependencia de la conductividad respecto de la temperatura: $\sigma \sim 1/T$, así como la magnitud, grande del recorrido libre medio de los electrones en el metal. El movimiento ordenado de los electrones en el metal, es decir, la corriente eléctrica, se considera como un proceso de la propagación de las ondas electrónicas de De Broglie que son dispersadas por las oscilaciones térmicas de la red del metal.

Cuando se tiene un potencial cuadrado unidimensional con periodicidad infinita se puede llegar a una solución de la ecuación de Schrodinger. Kronig y Penney fueron los primeros en investigar esta solución y, aunque se relaciona con un potencial periódico idealizado, que constituye solo una aproximación burda de lo que se encuentra en un cristal real, es de gran utilidad porque sirve para ilustrar de un modo más explícito muchas de las características físicas importantes del comportamiento cuántico de los electrones en redes periódicas.

Las funciones de onda asociadas, se pueden calcular, resolviendo la ecuación de Schrodinger, para un solo electrón dentro del potencial periódico $V(x)$. Ver figura 1.1

De acuerdo a esto las funciones de onda deben tener la forma de Bloch.

$$\psi(x) = e^{ikx}u(x) \quad 1.7$$

El resultado se ilustra en la figura 1.2. En la que se grafica $f(\epsilon)$ en función de la energía.

Cuando la ordenada de la curva esta entre +1 y -1, existe un valor real para k correspondiendo a funciones de onda físicamente posibles. No obstante, fuera de estos límites, k debe de ser compleja con una parte imaginaria diferente de cero.

Estos valores de k nunca pueden producir funciones de onda con un significado físico; los rangos de energía correspondientes están prohibidos y se ilustran en la figura como las regiones sombreadas. Por tanto, se obtienen regiones alternas de valores propios permisibles iguales a β y regiones prohibidas. Estas regiones se denominan bandas de energías permitidas y bandas de energías prohibidas.

El agrupamiento de los valores de energía permitidos en estas bandas es una de las características más importantes del comportamiento de los electrones en redes periódicas.

En un cristal ideal, sin fronteras y con átomos localizados como se prescriben por la red y los vectores base, la función de onda del electrón tiene la forma:

$$Y(r) = e^{ikr}u(k,r) \quad 1.8$$

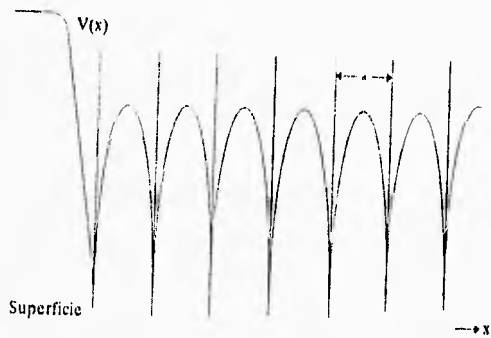


Figura 1.1 Potencial Periódico $V(x)$ para un electrón

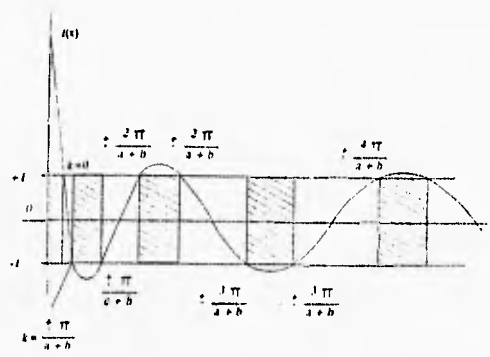


Figura 1.2 $f(\epsilon)$ en función de la energía, en la que se ilustran los valores de energía prohibidos con las regiones sombreadas

donde \mathbf{k} es un vector real constante y $u(\mathbf{r})$ es una función periódica con la misma periodicidad que la red.

Hay niveles de energía permitidos para estados con un vector de propagación \mathbf{k} . El símbolo $E_n(\mathbf{k})$ es usado para denotar un nivel de energía, donde n es un entero llamado índice de la banda, que etiqueta los niveles de energía en orden creciente. $E_1(\mathbf{k})$ es el menor de los niveles asociado con el vector de propagación \mathbf{k} , $E_2(\mathbf{k})$ es el siguiente nivel de energía y así sucesivamente. La colección de todos los niveles con el mismo índice de banda es llamada una banda de energía. Lo anterior hace clara la importancia del teorema de Bloch ya que con esto se da una solución a la ecuación de Schrodinger para un potencial periódico.

La diferencia en las propiedades eléctricas de los sólidos se explica en la teoría de las bandas por la forma distinta en que los electrones ocupan las bandas de energías permitidas y por la anchura de las bandas prohibidas. Estos dos factores determinan el que un sólido dado sea conductor de corriente eléctrica o sea un dieléctrico.

1.4 PROPIEDADES OPTICAS DE SEMICONDUCTORES

Las medidas de absorción óptica, contribuyen de manera significativa para la comprensión de las bandas de conducción y de valencia, de las que se obtiene información sobre algunos parámetros asociados con las bandas mencionadas.

Cuando un haz de radiación monocromática traspasa una sustancia, debido, a la reflexión y absorción su intensidad se ve disminuida. Con la fracción de energía reflejada se determina el coeficiente de reflexión (R), el cual está dado por:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad 1.9$$

donde I_R es la intensidad de la radiación reflejada e I_0 es la intensidad de la radiación incidente. La dependencia del factor de reflexión respecto a la frecuencia $R(\omega)$ o de la longitud de onda $R(\lambda)$ se llama espectro de reflexión.

Para la radiación reflejada se tiene que, si la intensidad de la radiación incidente normal es I_0 , la intensidad reflejada inicial es I_0R . Una fracción $I_0' = I_0(1-R)$ penetra la superficie y se ve reducida una fracción $(1-R)T$ después de atravesar la película; donde T es el coeficiente de transmisión de la muestra y se define como el cociente de la radiación transmitida entre la intensidad incidente, i.e. $T = I_T/I_0'$. [16]

La cantidad de energía absorbida dI , en una capa de grueso dx del material (ver figura 1.3), será proporcional a la intensidad de la energía incidente y al espesor dx , entonces:

$$-dI = \alpha I dx \quad 1.10$$

donde la constante de proporcionalidad α es llamada coeficiente de absorción, que expresa la cantidad de energía del haz absorbida por la capa de espesor dx del material.

Integrando la expresión anterior se obtiene:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad 1.11$$

donde d es el grueso del material y la magnitud α es una característica para cada material. A la dependencia de α con la frecuencia $\alpha(\omega)$ o con la longitud de onda $\alpha(\lambda)$ se llama espectro de absorción.

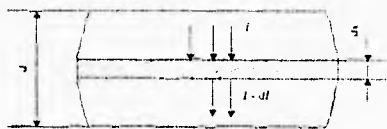


Figura 1.3 Absorción de la luz por un semiconductor

Si un material tiene N centros de absorción por unidad de volumen, se designa por σ la probabilidad de absorción de un fotón por centro de absorción, es decir, σ es la sección eficaz de absorción de un fotón por unidad de tiempo, entonces se tendrá que la longitud media del recorrido libre de un fotón l_f en un medio absorbente será:

$$l_f = (\sigma N)^{-1} \quad 1.12$$

mientras que la probabilidad de absorción del fotón por unidad de longitud será

$$\alpha = \frac{1}{l_f} = \sigma N \quad 1.13$$

En general, en los semiconductores existen cinco tipos de absorción.[16]

1) Cuando un semiconductor absorbe un cuanto de energía (fotón), los electrones de la banda de valencia adquieren una energía suplementaria, que supera o es igual a la anchura de la banda prohibida, y ésto les permite que transiten a la banda de conducción, tal absorción se llama intrínseca o fundamental.

2) Si un semiconductor absorbe la luz es posible una excitación tal del electrón de la banda de valencia, que éste no transita a la banda de conducción, y forma con el hueco un sistema combinado. Este sistema se llama excitón.

3) Al iluminar un semiconductor con la luz de la longitud de onda adecuada los electrones de la banda de conducción y los electrones que no llenan del todo la banda de valencia al absorber un fotón pueden transitar dentro de la banda de un nivel a otro. Estas transiciones se llaman intrabandas. Por lo cual a este fenómeno de absorción se le conoce como absorción por portadores libres.

4) La absorción óptica, que da lugar a la ionización o a la excitación de centros de impureza en el cristal, se llama extrínseca. Si en la red cristalina del semiconductor existen impurezas donadoras o aceptoras, al iluminar el semiconductor con luz de longitud de onda adecuada se observará una banda o franja de absorción suscitada por las transiciones de electrones desde los niveles de energía de donadores a la banda de conducción o transiciones de electrones desde la banda de valencia hacia los niveles aceptores.

5) Cuando la absorción óptica de un semiconductor está vinculada con la energía de oscilación de los átomos de su red tal absorción se llama absorción de la luz por la red. Debido a que la red puede absorber la energía del campo electromagnético de radiación sólo para determinados valores de la energía del

fotón, su espectro se caracteriza por una serie de picos de absorción, que generalmente se superponen con la absorción por portadores libres.

1.4.1 TEORIA DE BANDAS

Al estudiar la absorción intrínseca de un semiconductor hay que tener en cuenta su estructura de bandas de energía. De acuerdo a la configuración de las bandas de energía los semiconductores cristalinos, hasta ahora conocidos, se dividen en dos tipos fundamentales. En el primero de ellos el mínimo de energía de la banda de conducción, caracterizado por el vector de onda K_{min} , y el máximo de energía de la banda de valencia caracterizado por el vector de onda K_{max} , están dispuestos de tal forma que $K_{min} = K_{max}$. Esta se llama transición directa.

En el segundo tipo de semiconductores, los extremos de la banda de conducción y de la banda de valencia se encuentran localizados en distintos K , de manera que en este caso $K_{min} \neq K_{max}$.

En virtud de la ley de conservación del momento, las transiciones electrónicas debido a la absorción de un fotón se producen cuando, aunada a la absorción del fotón, se tiene la absorción o emisión de un fonón. Esta transición se conoce como transición indirecta.

En las transiciones directas se pueden tener dos tipos de transiciones: las permitidas y las prohibidas.

Para transiciones directas permitidas, cuando $K=0$ la probabilidad de transición $P(\nu)$ prácticamente es constante por lo que

$$\alpha_d = g(v) \frac{n}{c} = \frac{2n(2m_r^*)^2}{c\pi\hbar^2} P(v) (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad 1.14$$

donde

$$B = \frac{2n(2m_r^*)^2}{c\pi\hbar^2} \text{ es una constante.} \quad 1.15$$

La correlación anterior (1.14) se cumple en un intervalo limitado de variación ($h\nu - E_g$). Como se aprecia en la figura 1.4, α^2 depende linealmente de $h\nu$ en un cierto intervalo. La extrapolación de esta sección recta hasta cortar con el eje de energías de fotón permite determinar la anchura de la banda de energías prohibidas, E_g , para transiciones directas permitidas.

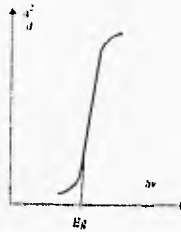


Figura 1.4 Dependencia de α^2 respecto de $h\nu$

Para aquellos semiconductores en los que la banda de conducción se forma con base a las funciones d atómicas, las transiciones serán directas pero prohibidas: En las transiciones prohibidas, para todo $k=0$, la probabilidad de transición $P(v)$ es proporcional k^2 , es decir:

$$P(\nu) \approx k^2 = \text{const}(\hbar\nu - E_g) \quad 1.16$$

por lo que, el coeficiente de absorción para las transiciones interbandas directas prohibidas dependerá de $\hbar\nu$ conforme

$$\alpha_d^i = c(\hbar\nu - E_g)^3 \quad 1.17$$

Por otro lado, las transiciones indirectas, que van acompañadas por la absorción o emisión de un fonón, ocurren a través de una serie de estados virtuales intermedios, que tienen pequeños tiempos de vida. En este caso la ley de conservación de la energía se cumple solamente para toda la transición en conjunto, mientras que el momento se conserva para la transición virtual.

La transición indirecta tiene lugar desde un estado inicial $k_1 = 0$ hasta el final $k_2 = k_{\min}$, para tal transición se tienen dos posibilidades: la absorción o emisión de un fonón. El electrón que se encuentra cerca del extremo superior de la banda de valencia con $k_1 = 0$, siendo excitado por la luz pasa a la banda de conducción, ocupando allí un estado con igual vector de onda. A causa de tal transición en la banda de valencia queda un hueco con $k_1 = 0$. Sin embargo, el electrón de conducción con $k_1 = 0$ tiene una energía mayor que la energía del mínimo de la banda de conducción, por eso éste, en un intervalo de tiempo muy pequeño cumple la transición al estado próximo al mínimo de energía $k_2 = k_{\min}$, absorbiendo o emitiendo un fonón con este vector de onda k_{\min} . Además es posible otra transición, absorbiendo un cuanto de luz, el electrón transita verticalmente de un estado que se encuentra en lo profundo de la banda de valencia, a un estado de la banda de conducción con $k_2 = k_{\min}$. En consecuencia, en la banda de valencia queda un hueco en la profundidad, que transita al estado

$k_1 = 0$ cerca del extremo superior de la banda de valencia absorbiendo o emitiendo en este caso un fonón.

Si la energía del fonón la designamos por E_p , la energía mínima del cuanto de luz, necesaria para que el electrón experimente la transición indirecta en el caso de absorción del fonón se determina por la igualdad

$$h\nu = E_g - E_p \quad 1.18$$

y en el caso de emisión del fonón

$$h\nu = E_g + E_p \quad 1.19$$

Por lo tanto, la absorción de un cuanto de luz, que ocurre con la absorción de un fonón es posible cuando

$$h\nu > E_g - E_p \quad 1.20$$

y la emisión del fonón tendrá lugar sólo cuando

$$h\nu > E_g + E_p \quad 1.21$$

El coeficiente de absorción para las transiciones indirectas α está compuesto de dos términos, vinculados con la absorción (α_a) y la emisión (α_e) del fonón

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e \quad 1.22$$

Por consiguiente, el coeficiente de absorción α para las transiciones indirectas entre bandas tiene la forma 1.22.

Para las transiciones indirectas la representación gráfica de $\alpha^{1/2}$ en función de $h\nu$ tiene dos porciones rectilíneas como se muestra en la figura 1.5.

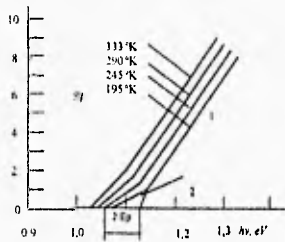


Figura 1.5 Dependencia de $\alpha^{1/2}$ respecto a $h\nu$ para transiciones indirectas

La recta 1 corresponde a la dependencia lineal de $\alpha^{1/2}$, que corta al eje de las abscisas en el punto $h\nu = E_g + E_p$. Mientras la recta 2 corta al eje de las abscisas en el punto $h\nu = E_g - E_p$.

La longitud del segmento entre los puntos de intersección de ambas rectas, con el eje $h\nu$ es igual a $2E_p$. En el centro de este segmento se encuentra el punto $h\nu = E_g$.

I.5 SEMICONDUCTORES

El semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados está completamente llena a temperatura del cero absoluto, que está separada de otra que esta totalmente vacía, por medio de una región de energías prohibidas. Esta estructura de bandas se ilustra esquemáticamente en la figura 1.6. En el cero absoluto, el semiconductor es un aislante perfecto. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir suficiente energía térmica para excitarse a través de la banda prohibida hacia la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía. Los estados vacíos que quedan en la banda inferior o de valencia, son llamados huecos y pueden contribuir también a la conductividad eléctrica.

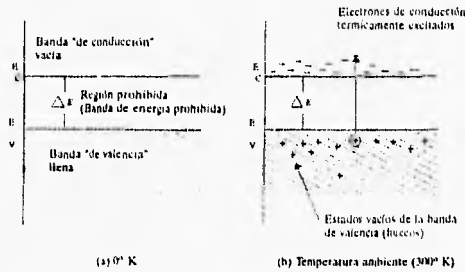


Figura 1.6 Esquema de la estructura de bandas en un semiconductor (a) a 0 °K y (b) a temperatura ambiente (300° K)

El mecanismo físico de conducción por electrones y huecos en semiconductores covalentes, tales como el carbono (diamante), silicio y germanio, que forman cristales con la estructura del diamante, se puede entender con mayor claridad en la figura 1.7. Cuando N átomos aislados se combinan en un cristal, los niveles atómicos $2s$ y $2p$ se amplían a bandas de energía; conforme el espaciamiento interatómico disminuye, estas bandas se hacen cada vez más anchas y terminan por superponerse. Cuando la distancia interatómica se hace cada vez más corta, el continuo de lo que originalmente eran los estados $2s$ y $2p$ se divide una vez más en dos bandas cada una de las cuales cuenta ahora precisamente con $4N$ estados. A la distancia interatómica de equilibrio estas bandas están separadas por una región prohibida, cuya anchura es $\Delta\epsilon$. Los diagramas correspondientes para el silicio y el germanio son similares excepto la anchura $\Delta\epsilon$ de la región prohibida.

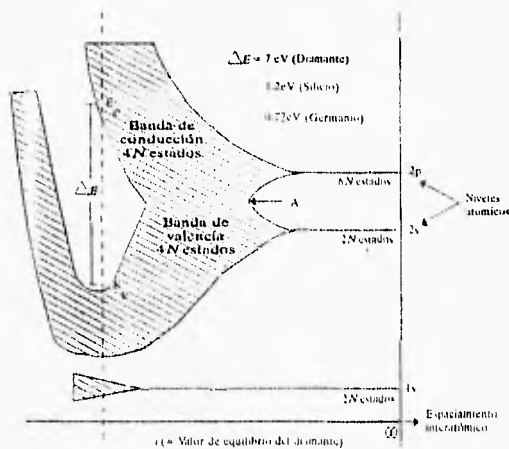


Figura 1.7 Mecanismo de conducción por electrones y huecos para estructuras similares a las del diamante

1.5.1 SEMICONDUCTORES INTRINSECOS Y EXTRINSECOS

Se pueden tener dos tipos de semiconductores que son: los intrínsecos y los extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es aquel en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante la excitación térmica a través de la banda de energías prohibidas. Los huecos y electrones se denominan portadores intrínsecos de carga y la conductividad originada por estos portadores se llama conductividad intrínseca. En un semiconductor intrínseco, las concentraciones de electrones y de huecos siempre deben de ser las mismas.

La parte más baja de la banda de conducción y la parte superior de la de valencia muestran una dependencia esencialmente parabólica de su relación ϵ vs. k . El comportamiento de los electrones y los huecos, en estas regiones, es fundamentalmente el de una partícula libre, con los factores apropiados de masa efectiva[11]. Los electrones y los huecos raramente se ven excitados hacia las regiones de las bandas de conducción y valencia en donde sus propiedades pueden diferir del comportamiento de una partícula libre a temperaturas físicamente posibles.

El paso de un electrón de la banda de valencia del semiconductor a la banda de conducción significa que los enlaces covalentes de los átomos del cristal semiconductor se alteran. Cualquiera de los electrones de valencia de uno de los átomos de la red abandona su lugar. En el lugar que deja este electrón se produce un hueco positivo. Desde el punto de vista de la teoría de las bandas, esto quiere decir que en la banda de valencia del cristal queda un nivel de energía desocupado. El hueco se comporta como una carga positiva de igual magnitud que la carga del electrón. Al sitio desocupado por el electrón se puede

trasladar otro electrón, lo que equivale a una traslación del hueco positivo, que aparece en el nuevo lugar dejado por este último electrón. En un campo eléctrico externo, los electrones de todo el semiconductor se mueven en sentido opuesto al campo eléctrico. Los huecos positivos se trasladan en el sentido del campo, o sea, hacia donde, por la acción del campo eléctrico, debería trasladarse una carga positiva.

Si m_p^* y m_n^* son iguales, la energía de Fermi debe quedar exactamente en el centro de la región prohibida. Esto es correcto debido a que expresado de otra manera, la población de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia, es idéntica.

Si m_p^* y m_n^* no son iguales, la energía de Fermi se ajusta ascendentemente o descendentemente, alejándose del centro exacto de la banda de energías prohibidas [11].

La conductividad eléctrica de los semiconductores químicamente puros se llama conductividad intrínseca. La cual se debe a la generación de pares electrón - hueco y se produce cuando los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. Para ésto se requiere un gasto de energía no menor que la anchura E_g de la banda prohibida .

La magnitud $E_g/2$ se llama energía de activación de la conductividad intrínseca. A medida que aumenta la temperatura del semiconductor, crece el numero de electrones que a consecuencia de la excitación térmica, pasan de la banda de valencia a la banda de conducción y pueden tomar parte en la conducción eléctrica. La conductividad eléctrica de los semiconductores intrínsecos crece al aumentar la temperatura T según la ley

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad 1.23$$

en la que k es la constante Boltzmann. En esto los semiconductores difieren esencialmente de los metales.

La conductividad intrínseca de un semiconductor se debe a dos tipos de portadores de carga: los electrones de la banda de conducción y los huecos de banda de valencia. A cada electrón que pasa a la banda de conducción corresponde un hueco en la banda de valencia: La concentración de electrones n es igual a la de los huecos p y ambas crecen rápidamente, al aumentar la temperatura T , según la ley

$$n = p = \text{conste} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad 1.24$$

en la que $E_g/2$ es la energía de activación de la conductividad intrínseca.

Por otra parte, es posible introducir cantidades muy pequeñas de sustancias, en cristales puros de silicio o de germanio, como impurezas sustitucionales, es decir, como átomos de impureza que ocupan lugares en la red que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor covalente (Si o Ge).

La conductividad de los semiconductores debida a la existencia en éstas impurezas se llama conducción extrínseca. Las impurezas son átomos de elementos extraños.

Las impurezas hacen que varíe el campo eléctrico en el sólido e influyen en el movimiento de los electrones y en sus estados de energía. Los niveles de energía de los electrones de valencia de los átomos de impureza no se encuentran en la

banda de valencia del cristal básico y surgen niveles de energía localizados en la banda prohibida.

Las impurezas pueden ser donadoras de electrones adicionales, por ejemplo, para Si estas impurezas son: el fósforo, el antimonio o el arsénico. Un electrón del átomo de impureza no puede formar parte de los cuatro enlaces covalentes con los átomos vecinos del Si. Los niveles de energía de estos electrones se encuentran por abajo del borde de la banda de conducción del cristal básico (figura 1.8).

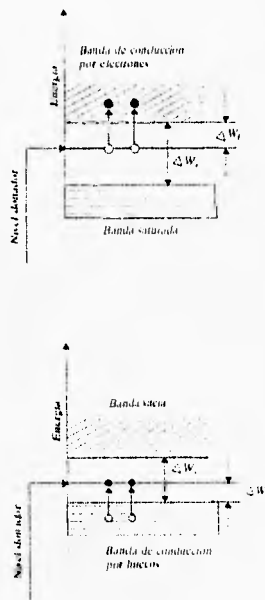


Figura 1.8 Esquema de la estructura de bandas par un semiconductor Intrínseco

A estos niveles, se llaman niveles donadores, y las impurezas reciben el nombre de donadoras. Para hacer que los electrones pasen de los niveles donadores a la banda de conducción se necesita una energía ΔW_e muy pequeña, que se obtiene, por ejemplo, con la excitación térmica. Así, en el silicio, $\Delta W_e = 0.054$ eV si la impureza es arsénico. Si los electrones son excitados desde los niveles donadores a la banda de conducción, en el semiconductor se produce la conductividad por electrones o tipo-n. Estos semiconductores se llaman extrínsecos por exceso o semiconductores tipo-n.

Si en la red del semiconductor Si que es tetravalente se sustituye un átomo por otro trivalente de: boro, aluminio o indio, se tiene que falta un electrón para completar todos los enlaces covalentes. El enlace se puede satisfacer si un electrón pasa desde un enlace vecino, en el cual aparecerá con ésto un hueco positivo. La sucesiva ocupación de los huecos por electrones origina la conductividad del semiconductor. Estas impurezas introducen niveles de energía en la banda prohibida y se les llama niveles aceptores. Los átomos de impureza se conocen en este caso con el nombre de átomos aceptores. Los niveles se localizan por encima del borde superior de la banda de valencia del cristal básico. Ver figura 1.8

Así cuando se introduce boro en cristales de silicio, los niveles aceptores se encuentran $\Delta W_n = 0.08$ eV por encima de la banda de valencia. El paso de los electrones de la banda de valencia a los niveles aceptores hace que aparezcan huecos positivos en dicha banda, con lo cual la banda de valencia se convierte en la banda de conducción por huecos. En el semiconductor se produce la conductividad por huecos o conductividad tipo-p. Estos semiconductores se denominan extrínsecos por defecto o semiconductores tipo-p.

Con la introducción simultánea en los semiconductores de impurezas donadoras y aceptoras, el carácter de la conducción (tipo-n o tipo-p) dependerá de cual de las impurezas crea mayor concentración de portadores libres de carga. La concentración y la energía de los electrones (o de los huecos) en los semiconductores, a diferencia de los metales, dependen fuertemente de la temperatura y aumentan con su incremento.

CAPITULO II

PLASMAS Y SISTEMA DE DEPOSITO

II.1 DEFINICION DE PLASMA.

En el presente trabajo de tesis se hace uso de plasmas (plasmas que tienen la característica de descargas eléctricas luminiscentes) para la preparación de películas delgadas semiconductoras de sulfuro de estaño. Por lo cual, se considera necesario tener una visión general de su generación y sustentación; así como de los procesos que ocurren en él, además de aquellos parámetros que afectan el depósito de las películas. Un plasma consiste esencialmente de un número igual de iones y electrones inmersos en un mar de átomos y/o moléculas neutros, tal que es eléctricamente neutro en su totalidad. Además que el potencial eléctrico debe tener igual valor en cualquier punto dentro del mismo, con el requisito de que el conjunto de partículas muestra un comportamiento colectivo. El plasma se obtiene en un ambiente gaseoso.

Los plasmas constan principalmente de tres partículas, que son: iones, electrones y partículas neutras.

Las densidades de las dos primeras deben ser iguales en promedio. A esto se le conoce como densidad del plasma, esta cantidad es menor que la densidad de partículas neutras aproximadamente en (10^4).

II.2 PLASMAS GENERADOS POR CORRIENTE DIRECTA Y RADIO FRECUENCIA

En la práctica, se requiere de una fuente externa de energía para sostener el plasma. Esta fuente de energía es un campo eléctrico que actúa directamente solo sobre las partículas cargadas. Si se entiende por plasma a una descarga eléctrica luminiscente, ésta puede ser sostenida por la aplicación de un campo eléctrico, directo o alterno, a dos electrodos que están rodeados por un ambiente gaseoso. La generación de la descarga se origina por la ionización de algún átomo o molécula del gas provocada por la incidencia de una partícula (electrones) de alta energía.

Debido a la aplicación del campo eléctrico entre los electrodos se tiene como resultado la sustentación del plasma. Por la acción del campo eléctrico aplicado, los iones y electrones ganan energía cinética, pero dada la diferencia en sus masas, la energía cinética ganada por un electrón es mucho mayor que la energía ganada por un ión.

Se pueden distinguir dos casos:

- i) plasma generado por descarga en corriente directa (dc)
- ii) plasma generado por una descarga en corriente alterna (ac).

Cuando el campo eléctrico aplicado es en dc, en la parte cercana al cátodo se observa una región de luminosidad débil, conocida como zona oscura, que tiene una frontera con una región de luminosidad brillante, llamada descarga negativa, que es la región que cumple con los requisitos de plasma. Por lo que

no se tiene alguna caída del potencial aplicado en esta zona. La caída de potencial se tiene en la zona oscura. La descarga en corriente directa es sostenida por los electrones que son acelerados desde el cátodo y que entran en la zona de la descarga colisionando con los átomos del gas, ionizándolos. El requerimiento para una descarga auto-sostenida, en este caso, es que los electrones primarios produzcan un número suficiente de iones para liberar por impacto más electrones desde el cátodo. En general, el proceso en dc se opera en presiones del gas relativamente altas (15-75 mtorr). Por otro lado, el ánodo que se encuentra a un potencial cero se localiza dentro de la región libre de campo de la descarga negativa. Por la diferencia en movilidad entre los iones y los electrones, la región de descarga negativa tendrá un potencial ligeramente positivo con respecto al ánodo. Este pequeño campo eléctrico es llamado "el escudo de iones " y sirve para mantener el equilibrio de carga al reducir el arrastre de electrones hacia el ánodo.

Cuando un electrón colisiona con un átomo del gas, la colisión puede ser elástica o inelástica. En el ultimo caso se tiene como resultado un ion y otro electrón. Ambos electrones son acelerados por el campo, experimentando más colisiones. Es este mecanismo de multiplicación del número de electrones el que causa la descarga negativa y es responsable de la sustentación de la descarga, requiriéndose también la aplicación de un alto voltaje. Para obtener una descarga en argón a 10 mtorr el alto voltaje aplicado es típicamente del orden de 2 kV.

La descarga se extingue cuando la distancia entre el cátodo y el borde de la zona oscura excede la distancia entre electrodos. Es claro que, en un proceso de descarga en dc los electrodos deben ser metálicos, es decir conductores eléctricos, por lo que los plasmas en dc no son aplicables en sistemas donde uno de los electrodos sea un dieléctrico. En la figura 11.1 se muestra un circuito

equivalente para el caso donde un electrodo es un dieléctrico. En tal situación, tanto la descarga como el dieléctrico pueden considerarse como capacitores, dado que $C = Q/V$, e inicialmente ambos capacitores están descargados con cero volts a través de ellos. Pero como $Q = f(V)$ y, además debe pasar un cierto tiempo para cambiar de niveles de carga; entonces el voltaje a través de un capacitor no puede cambiar instantáneamente, lo que significa que ambas caras del aislante caerán simultáneamente a $-V_G$ cuando se cierra el interruptor. La descarga se inicia y el cátodo polarizado negativamente comienza a ser bombardeado por iones positivos, cargándose positivamente y el potencial V de la superficie expuesta a la descarga se elevará hacia cero. La descarga se extinguirá tan rápido como el voltaje superficial del aislante caiga por debajo del valor de sustentación de la descarga.

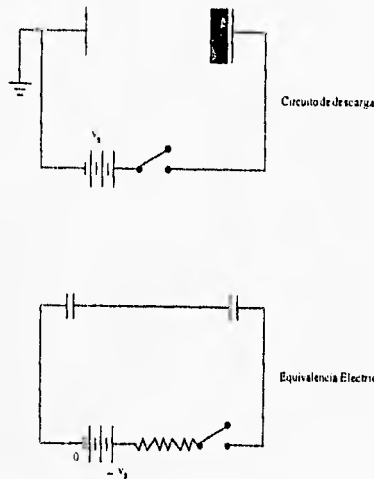


Figura II.1 Circuito equivalente para un electrodo dieléctrico

En el caso de plasma generado por el uso de radio frecuencias, el uso de dieléctricos en un electrodo es permitido.

Supóngase que se aplica un voltaje ac de baja frecuencia entre los electrodos, en este caso se puede visualizar como el cambio de la descarga de un electrodo al otro, es decir, teniendo polarizaciones opuesta alternadamente, con la zona oscura enfrente del electrodo correspondiente, produciéndose así descargas de corta duración. Sin embargo, a frecuencias del orden de 50 kHz., una descarga casi continua se puede producir, aun a bajas presiones, con la presión mínima decreciendo a medida que aumenta la frecuencia. En la descarga dc, la presión mínima queda determinada por la necesidad de ionización suficiente por los electrones acelerados a través de la zona oscura. Dado que a altas frecuencias se tiene una zona oscura y un voltaje a través de ella para acelerar electrones, el decrecimiento en la presión mínima indica que debe existir un mecanismo adicional para la ionización. Si no hay gas, el electrón no gana energía. Sin embargo, si a un tiempo dado t_1 el electrón experimenta una colisión elástica con un átomo del gas, en la que invierte su dirección, el electrón será nuevamente acelerado por el campo y habrá ganado energía en un ciclo. Este mecanismo permite a los electrones, dentro del volumen entre los electrodos, ganar suficiente energía para ionizar el gas y mantener la descarga.

Debido a que en dc los electrones tiene una mayor movilidad que los iones, el número de electrones que pueden llegar a un electrodo en medio ciclo, cuando tiene polarización positiva, es mucho mayor el número de iones que llegan a ese electrodo en el otro medio ciclo. Se tiene como resultado una carga negativa sobre cada electrodo, lo cual no ocurre en un circuito de radio frecuencia. Lo que sucede es que el electrodo adquiere un potencial respecto a la descarga, tal que igual número de cargas positivas y negativas llegan al electrodo en un ciclo completo de r.f.. Esto requiere que el electrodo sea positivo con respecto a la

descarga durante un tiempo corto de cada ciclo como se muestra en la figura 11.2. La onda de r.f. tiene un corrimiento tal que se desarrolla un voltaje dc neto, V_{dc} , sobre el electrodo. La magnitud de V_{dc} es casi igual V_m , la amplitud del voltaje de r.f. (a este voltaje V_{dc} se le conoce como voltaje dc). El electrodo adquiere una autopolarización siendo positivo por una fracción pequeña del ciclo, tal que el bombardeo del electrodo por iones es casi continuo, balanceando la carga incidente sobre el electrodo durante un ciclo.

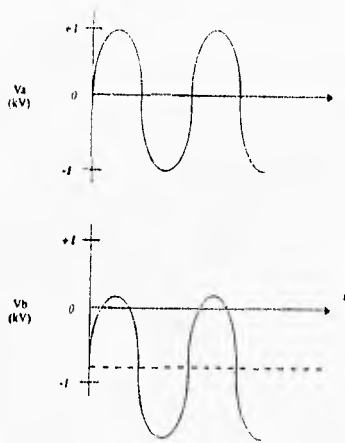


Figura 11.2 Potencial del electrodo con respecto al tiempo

La mayoría de las descargas luminiscentes usadas para el depósito de películas delgadas por plasma, son creadas en un gas sujeto a un campo eléctrico en radio-frecuencia. Generalmente se utiliza una frecuencia de 13.56 MHz en los circuitos de rf, esta frecuencia se debe a que las autoridades internacionales de comunicación lo permiten, ya que a estas frecuencias no interfiere con algún sistema de comunicación.

El campo eléctrico actúa inicialmente sobre los electrones libres del gas. Aunque el campo eléctrico también interactúa con los iones, esas especies inicialmente son inafectadas debido a que son mucho más pesadas. Los electrones acelerados no pierden mucha energía en las colisiones elásticas con las especies del gas debido a que éstas son más pesadas. Además los electrones tampoco pierden energía por las colisiones inelásticas, a menos que sus energías sean mayores que aquellas necesarias para excitar o ionizar a las moléculas del gas, por ejemplo, para el argón se tienen 11.56 eV para la excitación y 15.8 eV para la ionización. Las colisiones inelásticas entre electrones de alta energía y las especies del gas genera especies altamente reactivas.

En el caso de un plasma generado por descarga en r.f., es práctica común usar un circuito de acoplamiento entre el generador de r.f. y la descarga luminiscente. La finalidad de este acoplamiento es incrementar la potencia disipada en la descarga, y también para proteger al generador. Su uso se basa en la condición de máxima transferencia de potencia, que requiere impedancias iguales de salida y entrada entre dos dispositivos dentro de un circuito electrónico. Una descarga r.f. normalmente presenta una impedancia numéricamente grande que es parcialmente capacitiva, la cual se puede ajustar sin comprometer el proceso de descarga. Por lo cual, se simula una carga igual a la impedancia de salida del generador, al combinar la carga de la descarga, con una carga variable del circuito de acoplamiento.

Por otro lado, en todas las descargas luminiscentes, los electrones generados por la ionización parcial de las moléculas del gas, son los responsables de la transferencia de energía eléctrica hacia el gas.

Como se ha enunciado anteriormente, las colisiones que pueden sufrir estos electrones con las moléculas pueden ser elásticas e inelásticas. En el primer caso se intercambia energía cinética solamente. Mientras en el segundo caso no hay tal restricción y las energías internas también cambian. Dentro de las colisiones básicas que ocurren entre las partículas en un plasma, se tienen aquellas que son por impacto de electrones y aquellas colisiones inelásticas entre las partículas pesadas.

Las tasas de estos procesos pueden variar considerablemente dependiendo de las condiciones de depósito tales como: potencia de r.f., presión, tasas de flujo de los gases, etc. Cinco procesos son inevitables en una descarga luminiscente y son: ionización, recombinación, excitación, relajación y disociación.

II.3 SISTEMA DE DEPOSITO DE VAPOR QUIMICO ASISTIDO POR PLASMA PECVD (PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION)

El depósito de vapor químico asistido por plasma, PECVD por sus siglas en inglés, ha llegado a establecerse como una técnica comercial para el depósito de un número importante de materiales. La mayor ventaja del PECVD es la utilización de temperaturas relativamente bajas en comparación con aquellas usadas en CVD (Chemical Vapor Deposition). Las temperaturas de trabajo que se utilizan están, en general, en el intervalo de 200 a 350 °C. El proceso PECVD es también utilizado para el depósito de películas para la microelectrónica [17].

Las especies reactivas que son generadas por el plasma tienen una barrera de energía de reacción física y química menor que las especies originales, y consecuentemente pueden reaccionar a temperaturas relativamente bajas. Siendo utilizadas para formar las películas delgadas.

Anteriormente se definió lo que era el plasma, en el sistema se utiliza la descarga luminiscente para el depósito de películas delgadas, creadas por medio de rf. Este sistema opera a una frecuencia de 13.56 MHz, y a una presión en el intervalo de 0.1 a 2.0 torr; la densidad de electrones en el plasma está dentro del rango de 10^8 a 10^{12} cm^{-3} . El grado de ionización es típicamente menor o igual que 10^{-4} , que es el número de especies neutras dentro de la descarga.

Para un sistema de flujo radial, el plasma es generado entre dos placas paralelas, que son dos electrodos circulares.

II.4 FLUJO DE GASES

En varios procesos con plasma, en particular en el depósito, la concentración del gas de entrada se reduce, por lo que es necesario mantener un flujo de gas para que sustituya el consumo o renueve el propio gas en proceso.

Existen dos maneras de describir la cantidad de gas que está fluyendo, por ejemplo, a través del puerto de un sistema de bombeo de vacío. La velocidad de bombeo S mide el volumen de gas que pasa por segundo, pero el número de moléculas contenidas, naturalmente depende de la presión que tiene el gas.

Un término frecuentemente usado es tasa de flujo Q que es igual a pS, es decir presión por velocidad de bombeo, y este es proporcional al número de moléculas (flujo) que pasan a través de un puerto.

Las unidades adecuadas para la tasa de flujo, son torr litro/segundo (tl/s). Sin embargo, otra unidad comunmente utilizada es centímetros cúbicos estandar por minuto (sccm por sus siglas en inglés), estandar se refiere a que está a una temperatura de 0 °C y una presión de 1 atmósfera o 760 torr.

Es frecuente que se necesite medir la tasa de flujo de un gas en un sistema de plasma, debido a que no se tengan controladores de flujo másico o bien que estén calibrados para un gas en particular. Esto se puede solucionar utilizando la siguiente expresión:

$$F = \frac{\Delta P \cdot 60 \cdot V_c}{\Delta t \cdot 760} \quad \text{II.1}$$

donde ΔP es el incremento de la presión de la cámara, se mide en torr. V_c es el volumen de la cámara de reacción, se mide en cm^3 . Δt es el tiempo transcurrido durante el aumento en la presión, y se mide en segundos.

II.5 MECANISMO DE DEPOSITO

El mecanismo de depósito radica en el hecho de que una especie proveniente del plasma arrije a la superficie del sustrato y no regrese a la fase gaseosa. Es decir cuando se adsorbe una especie en la superficie, se deposita y pasa a ser parte de la película en crecimiento. Las especies que llegan a la

superficie pueden ser iones, radicales libres, moléculas excitadas o especies neutras. Estos pueden reaccionar con las moléculas o los átomos de la superficie del sustrato, que por estar expuesta a la descarga luminiscente puede estar en alguna forma en estado activado. Las especies adsorbidas también reaccionan una con la otra en el proceso de formación de la película.

Así, en el proceso de depósito de películas mediante plasma, se deben distinguir tres procesos:

- a) Formación de iones, radicales libres y especies excitadas en la fase gaseosa.
- b) Interacción de las especies adsorbidas con las moléculas y átomos superficiales del sustrato.
- c) Formación de la película sobre la superficie del sustrato.

II.6 SISTEMA DE DEPOSITO

La preparación de las películas de SnS, se realizó en un sistema de depósito por plasma. Existen dos tipos de sistemas de depósito: plasma directo y plasma remoto, para este trabajo se utilizó un sistema de plasma directo. Para el depósito de SnS, el sustrato se coloca dentro de la región del plasma, en este caso los gases alimentados a la cámara de reacción son: H_2S , $SnCl_4$ y H_2 . Ambos gases H_2S y $SnCl_4$ son descompuestos químicamente por el plasma, lo que da lugar a la formación de la película.

El sistema de plasma utilizado en el presente trabajo, es un sistema que fue construido en el laboratorio del Instituto de Investigaciones en Materiales. En este sistema existe un patrón de flujo radial del exterior hacia el centro de los electrodos.

Un diagrama del sistema empleado es como se muestra en la figura II.3. La característica más importante de sistemas con patrón de flujo radial se puede analizar con la figura II.4 siguiente, en la que se muestran las gráficas cualitativas de la variación de la densidad de flujo de gases reactantes y la concentración de las especies reactivas en el gas como función del radio de los electrodos. Los gases reactantes entran a la zona de plasma desde la circunferencia de los electrodos. La concentración de las especies reactivas decrece desde la circunferencia hacia el centro, ya que en su tránsito por la zona de plasma éstas reaccionan formando la película. La densidad de flujo de gases se incrementa hacia el centro de los electrodos, debido a que el área lateral del cilindro que define la zona de plasma se reduce. Como resultado de este hecho se tiene la existencia de una zona dentro del plasma en la que el depósito es uniforme y las películas presentan, en general, iguales características. El calentamiento de los sustratos se realizó de manera indirecta, mediante una resistencia eléctrica que calienta al electrodo de acero inoxidable. La temperatura del sustrato es controlada mediante un controlador de temperatura. Para controlar las tasas de flujo de los gases se utilizaron controladores electrónicos de flujo másico. Se utilizó hidrógeno para remover radicales relacionados con el cloro generado por la descomposición del SnCl_4 . La presión de la cámara se controló por una válvula de garganta acoplada a un medidor de presión.

SISTEMA DE DEPOSITO

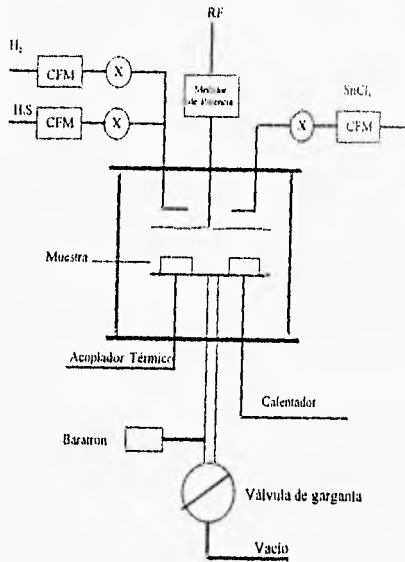


Figura II.3 Diagrama del sistema de depósito

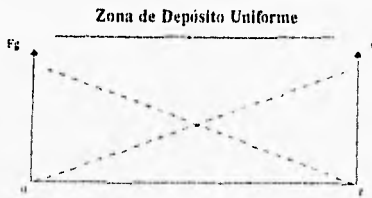


Figura II.4 Gráficas cualitativas de la variación de la densidad de flujo de gases reactantes y la concentración de las especies reactivas en el gas en función del radio de los electrodos

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 CONDICIONES DE DEPOSITO

En éste capítulo se presenta el desarrollo experimental para el depósito de las películas delgadas semiconductoras de sulfuro de estaño.

Como se mencionó con anterioridad los gases fuente fueron H_2S y $SnCl_4$, las tasas de flujo para ambos gases fueron de 2.0 sccm. Se utilizó H_2 , como gas diluyente con una tasa de flujo de 15 sccm, para eliminar los radicales relacionados con cloro, generados por la descomposición del $SnCl_4$. Esos flujos fueron controlados por medio de controladores electrónicos de flujo másico. La presión de depósito fue de 150 mtorr en todos los casos, esta presión se mantuvo constante por medio de una válvula de garganta, la que se ajustaba automáticamente mediante el acoplamiento con un medidor de presión.

Para el depósito de las películas se utilizaron dos tipos de sustratos que fueron: vidrio corning 7059 y silicio tipo-n. Los sustratos, fueron preparados de la siguiente manera: para ambos tipos de sustratos, vidrio corning 7059 y silicio tipo-n con orientación (100) y con una resistividad eléctrica de 200 ohm-cm. , se cortaron con dimensiones 2.5×1.5 cm². Los vidrios corning 7059 se limpiaron ultrasónicamente, con TCE (tricloroetileno), acetona y alcohol-metílico. En el caso del silicio tipo-n, se eliminó la capa de óxido nativo que se forma

sobre la superficie, mediante un ataque químico en solución p (ácido nítrico, 10 ml al 70 %, ácido fluorhídrico 15 ml al 49 % y agua desionizada 300 ml), durante 5 minutos. El tiempo de depósito se mantuvo constante.

En el depósito de las películas, están involucrados varios parámetros, a saber, temperatura del sustrato, tasas de flujo de gases reactivos, densidad de potencia del plasma, etc.

La temperatura del sustrato se varió entre 100 y 300 °C, en pasos de 50 °C. Por su parte, la densidad de potencia del plasma en rf se varió entre 0.023 y 0.080 watt/cm². La distancia entre electrodos fue de 3.0 cm.

La estructura cristalina de las películas depositadas, fue analizada por difracción de rayos X, usando un difractor marca Siemens D-500 con una longitud de onda de 1.5406 Å.

Los análisis de concentración relativa se realizaron por la técnica de fluorescencia de rayos X, con un espectrómetro SRS 303 marca Siemens.

Los espectros de transmitancia óptica se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis 260 de doble haz con la longitud de onda desde 200 hasta 900 nm.

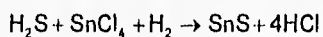
De las mediciones de elipsometría, realizadas con un elipsómetro Manual L117, se obtuvo el espesor de las películas depositadas sobre el silicio, así como, el índice de refracción de las mismas. En esta medición, se utilizaron las películas depositadas sobre el silicio cristalino tipo-n, la longitud de onda utilizada en el elipsómetro fue de 630 nm.

Todas las caracterizaciones antes mencionadas fueron realizadas a temperatura ambiente.

Para el análisis de las propiedades eléctricas, a las muestras depositadas sobre el vidrio corning 7059, se les colocaron 4 contactos eléctricos de aluminio. Dichos contactos fueron depositados por medio de evaporación térmica.

Se analizó, también la variación de la conductividad eléctrica como función de la temperatura, en el intervalo de temperatura desde 120 hasta 450 °K, usando nitrógeno líquido. El análisis del tipo de conductividad eléctrica, tipo-p o tipo-n, se realizó por medio de la "prueba de punta caliente".

La reacción química probable para las condiciones de preparación y los materiales fuente usados es la siguiente:



III.2 RESULTADOS

III.2.1 TEMPERATURA DEL SUBSTRATO VARIABLE.

En la tabla III.1 se presenta, como se etiquetaron las películas depositadas cuando se varió la temperatura del sustrato con todos los demás parámetros constantes, para un valor constante de la densidad de potencia del plasma de 0.023 Wcm^{-2} .

TABLA III.1
MUESTRAS A DIFERENTE TEMPERATURA DEL SUBSTRATO Y DENSIDAD DE
POTENCIA DEL PLASMA DE 0.023 Wcm^{-2}

MUESTRA	T_s (°C)
SnS11	100
SnS12	150
SnS13	200
SnS14	250
SnS15	300

En la figura III.1, se muestran los espectros de rayos X, para las muestras preparadas a diferentes temperaturas del sustrato. El espectro (a) corresponde a una temperatura de sustrato de 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C y (e) 300 °C.

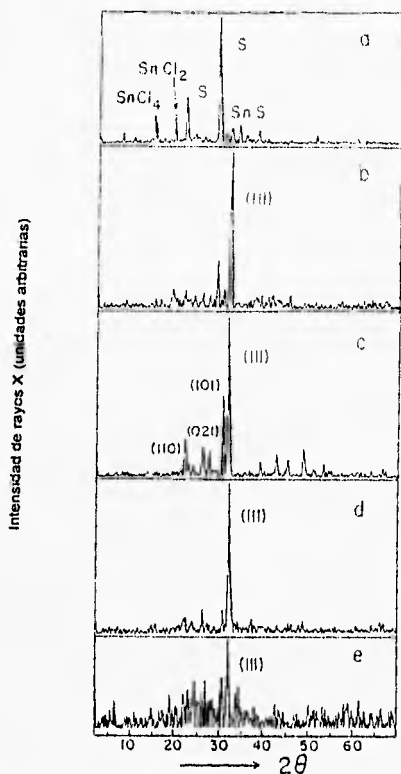


Figura III.1 Espectro de difracción de rayos X para las películas de SnS de las muestras preparadas a una densidad de potencia del plasma de 0.023 W cm^{-2} , con temperaturas de sustrato de (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C y (e) 300 °C

De la figura se puede observar que para la temperatura del sustrato $T_s = 100\text{ }^\circ\text{C}$, la película depositada está formada por una mezcla de fases que corresponden a lo siguiente: azufre, SnCl_2 , SnCl_4 y SnS . Los picos relativos de estos compuestos y elementos, que se encuentran en la película, están localizados a ángulos 2θ que corresponden a: 29° para el azufre, 19.2° para SnCl_2 , 14.3° para SnCl_4 y 31.5° para SnS .

En el espectro que corresponde a la muestra preparada a una temperatura del sustrato de $150\text{ }^\circ\text{C}$, se observa un pico relativo bien definido que se asocia con la fase SnS , este pico se encuentra localizado a $2\theta = 31.5^\circ$. Sin embargo, en el mismo espectro se observan dos picos que se asocian con la incorporación de azufre y SnCl_2 , dichos picos se encuentran localizados a $2\theta = 29^\circ$ para azufre y 19.2° para SnCl_2 .

Para la muestra, preparada a una temperatura igual a $200\text{ }^\circ\text{C}$, el espectro de rayos X (c), muestra varios picos que son asociados solamente con la fase SnS .

Por su parte, el espectro de rayos X de la muestra con $T_s = 250\text{ }^\circ\text{C}$ (d) podría indicar un crecimiento preferencial, mostrando así, sólo un pico, propio a la familia de planos [111] de la fase SnS . Lo mismo ocurre para la muestra con temperatura de sustrato de $300\text{ }^\circ\text{C}$ (e).

En la figura III.2 se muestra la variación del espesor calculado a partir de las medidas de elipsometría de las películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato, con todos los demás parámetros constantes. Se puede observar en esta figura que el espesor de la película aumenta conforme se incrementa la temperatura del sustrato.

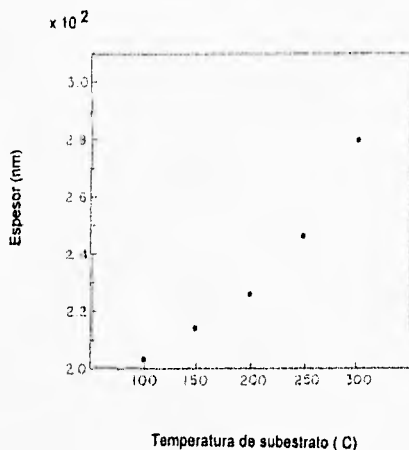


Figura III.2 Espesor de las películas de SnS como función de la temperatura de sustrato depositadas por PECVD

El índice de refracción, obtenido mediante las medidas de elipsometría; para las muestras, con diferente temperatura del sustrato tiene un valor que va desde 1.854 hasta 2.501. Tomando en consideración los valores obtenidos para el índice de refracción, se puede calcular el valor aproximado de la reflectancia para cada muestra, para una $\lambda = 630 \text{ nm}$. Esto se hace mediante la siguiente relación:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{III.1}$$

Donde n es el índice de refracción, R es la reflectancia y k es el coeficiente de extinción.

Los valores obtenidos, para las diferentes muestras se presentan en la tabla III.2.

TABLA III.2
INDICE DE REFRACCION Y REFLECTANCIA A $\lambda = 630$ nm DE LAS PELICULAS
DEPOSITADAS PARA DIFERENTES TEMPERATURAS DEL SUBSTRATO Y
DENSIDAD DE POTENCIA DEL PLASMA DE 0.023 W cm^{-2}

MUESTRA	INDICE DE REFRACCION	REFLECTANCIA %
SnS11	2.404	17.01
SnS12	1.854	8.95
SnS13	2.016	11.34
SnS14	2.165	13.54
SnS15	1.762	7.61

Los resultados para la composición química relativa se presentan en la tabla III.3. Se observa que para la muestra SnS11, se tienen altas concentraciones de cloro y de estaño, pero una concentración relativamente baja para el azufre. En la muestra SnS12 ocurre algo semejante que en la muestra SnS11. Sin embargo, para las muestras SnS13, SnS14 y SnS15, desaparece la señal de cloro incorporado, aumentando la concentración de azufre, aunque con poca variación para el estaño. Por lo que, en estas últimas muestras, se tiene una composición química que prácticamente corresponde a la fase SnS.

TABLA III.3

COMPOSICION QUIMICA RELATIVA DE LAS MUESTRA DEPOSITADAS A
 DIFERENTES TEMPERATURAS DE SUBSTRATO Y DENSIDAD DE POTENCIA
 DEL PLASMA DE 0.023 W cm^{-2}

MUESTRA	Sn (at.%)	S (at.%)	Cl (at.%)
SnS11	46	7	47
SnS12	54	15	31
SnS13	57	43	--
SnS14	57	43	--
SnS15	53	47	--

III.2.2 DENSIDAD DE POTENCIA DEL PLASMA VARIABLE

Uno de los parámetros que nos interesó variar, fue la densidad de potencia del plasma, esto se hizo para observar la posible existencia de un régimen de baja potencia para el SnCl_4 . Un régimen similar fue establecido para una mezcla de silano y metano [18], en la que ocurre primero la descomposición del silano para densidades de potencia del plasma relativamente pequeñas. Pero al incrementarse la densidad de potencia, se obtiene un valor después del cual también empieza a descomponerse el metano, este valor define el régimen de baja potencia, en ese caso, para el metano.

En la tabla III.4 se presenta la forma en que se etiquetaron las películas depositadas, para las cuáles, se varió la densidad de potencia del plasma, manteniendo constantes los demás parámetros, para una temperatura del sustrato de 200 °C.

TABLA III.4
MUESTRAS PARA DIFERENTES DENSIDADES DE POTENCIA DEL PLASMA Y
TEMPERATURA DEL SUBSTRATO DE 200 °C

MUESTRA	W (watt/cm ²)
SnS13	0.023
SnS23	0.040
SnS33	0.056
SnS43	0.080

En la figura III.3 se muestran los espectros de rayos X, para las muestras preparadas, con una temperatura del sustrato constante y con diferentes densidades de potencia del plasma. En esta figura los espectros están acomodados de acuerdo con los valores de la densidad de potencia del plasma. Las figuras corresponden a: figura III.3 (a) 0.023 W cm^{-2} , (b) 0.040 W cm^{-2} , (c) 0.056 W cm^{-2} y (d) 0.080 W cm^{-2} .

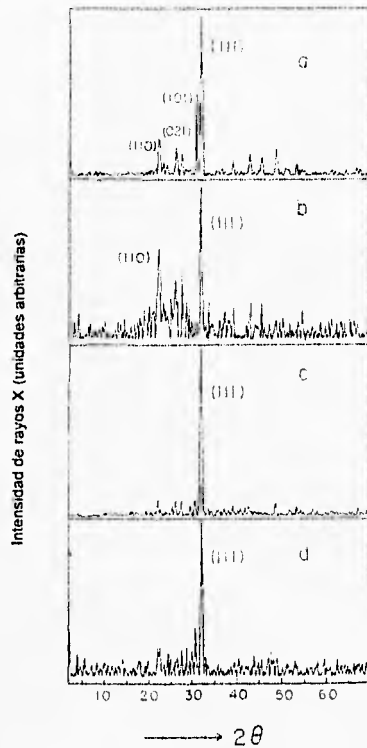


Figura III.3 Espectro de difracción de rayos X para las películas de SnS depositadas a una temperatura de sustrato de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y diferente densidad de potencia del plasma (a) 0.023 W cm^{-2} , (b) 0.040 W cm^{-2} , (c) 0.056 W cm^{-2} , (d) 0.080 W cm^{-2}

En los espectros de la figura III.3, aparece un pico bien definido asociado con la fase SnS, correspondiente a la familia de planos [111].

En este caso, con la variación de la densidad de potencia del plasma, se observó que el espesor de la película aumenta conforme la densidad de potencia del plasma se incrementa. Los valores obtenidos para el espesor de las películas depositadas, de la medición de elipsometría con una longitud de onda de 630 nm, se presentan en la tabla III.5.

TABLA III.5
ESPOSOR DE LAS PELICULAS DEPOSITADAS A DIFERENTE DENSIDAD DE
POTENCIA DEL PLASMA Y TEMPERATURA DEL SUBSTRATO DE 200 °C

MUESTRA	t_f (nm)
SnS13	226
SnS23	298
SnS33	320
SnS43	392

El índice de refracción, para las muestras con diferentes valores de la densidad de potencia del plasma, varió desde 2.016 hasta 2.581. Nuevamente, con éstos valores del índice de refracción, se puede calcular el valor aproximado de la reflectancia para cada muestra a una $\lambda = 630$ nm. Estos valores fueron calculados de acuerdo a la ecuación III.1 y se presentan en la tabla III.6.

TABLA III.6
INDICE DE REFRACCION Y REFLECTANCIA DE LAS PELICULAS DEPOSITADAS
CON DIFERENTE DENSIDAD DE POTENCIA DEL PLASMA Y TEMPERATURA DEL
SUBSTRATO DE 200 °C

MUESTRA	INDICE DE REFRACCION	REFLECTANCIA %
SnS13	2.016	11.34
SnS23	2.581	19.49
SnS33	2.447	17.62
SnS43	2.190	13.91

La composición química relativa, para las muestras con diferente densidad de potencia del plasma se presentan en la tabla III.7.

En los análisis de la composición química relativa, en todas las muestras se presentan concentraciones altas de estaño incorporado a las películas, además, de que no presenta la incorporación de otros elementos o compuestos, como S, SnCl_x, etc., a diferencia del caso de temperaturas de sustrato bajas.

TABLA III.7

COMPOSICION QUIMICA RELATIVA DE LAS MUESTRAS PARA DIFERENTE DENSIDAD DE POTENCIA DEL PLASMA Y TEMPERATURA DEL SUBSTRATO DE 200 °C

MUESTRA	Sn(at.%)	S(at.%)
SnS13	57	43
SnS23	58	42
SnS33	57	43
SnS43	60	40

III.2.3 CARACTERIZACION ELECTRICA

Se midieron las características corriente-voltaje. Apartir de esta gráfica se muestra, cuando los contactos de aluminio con las películas depositadas tienen un comportamiento ohmico.

Por otra parte, para la variación de la corriente eléctrica a través de la película como función de la temperatura, se utilizaron las mismas muestras que para la caracterización anterior. De la pendiente de las gráficas de $\ln I$ vs. $1/kT$ se pueden obtener los valores de la energía de activación, para cada muestra, los cuales se presentan en la tabla III.8. Además, considerando la forma de la curva se determina que el material depositado corresponde a un semiconductor.

TABLA III.8
ENERGÍA DE ACTIVACION PARA DIFERENTE DENSIDAD DE POTENCIA DEL
PLASMA Y TEMPERATURA DEL SUBESTRATO DE 200 °C

MUESTRA	E_a (eV)
SnS13	.30
SnS14	.30
SnS23	.30
SnS33	.38
SnS43	.30

Las gráficas de $\ln I$ vs. $1/kT$ se muestran en las figuras III.4, III.5 y III.6.

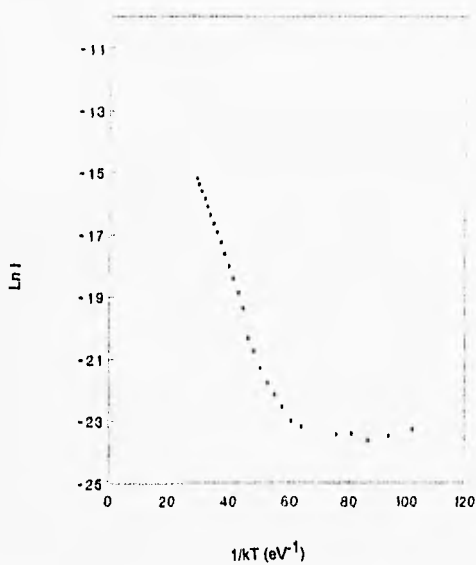


Figura III.4 Corriente eléctrica como función de la temperatura para la muestra SnS23

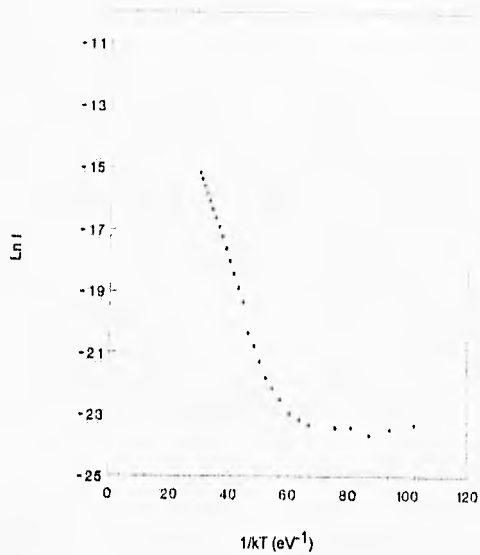


Figura III.5 Corriente eléctrica como función de la temperatura para la muestra SnS33

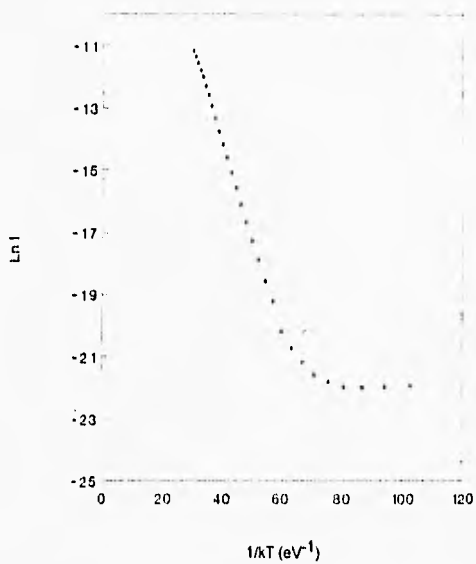


Figura III.6 Corriente eléctrica como función de la temperatura para la muestra SnS43

III.2.4 CARACTERIZACION OPTICA

Para la caracterización óptica de las películas, se utilizaron las muestras SnS13, SnS14, SnS23, SnS33 y SnS43. Considerando, que los valores de la reflectancia, no son demasiado altos, con los espectros de transmisión óptica de dichas muestras, se obtuvo el valor del coeficiente de absorción (α), a partir de la relación siguiente:

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} \quad \text{III.2}$$

Donde T es el valor de la transmitancia y d el valor del espesor de la película.

Con los valores del coeficiente de absorción se graficó la variación de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ como una función de la energía del fotón. Los valores obtenidos para cada muestra se presentan en la tabla III.9 y la gráfica que se presenta corresponde a la muestra SnS13, figura III.7. Considerando la extrapolación de los dos segmentos rectos de cada gráfica, podemos calcular el ancho de la banda de energías prohibidas para cada muestra.

TABLA III.9

ANCHO DE LA BANDA DE ENERGÍAS PROHIBIDAS PARA DIFERENTE DENSIDAD DE POTENCIA DEL PLASMA Y TEMPERATURA DEL SUBSTRATO DE 200 °C

MUESTRA	E_g (eV)
SnS13	1.16
SnS14	1.09
SnS23	1.11
SnS33	1.08
SnS43	1.05

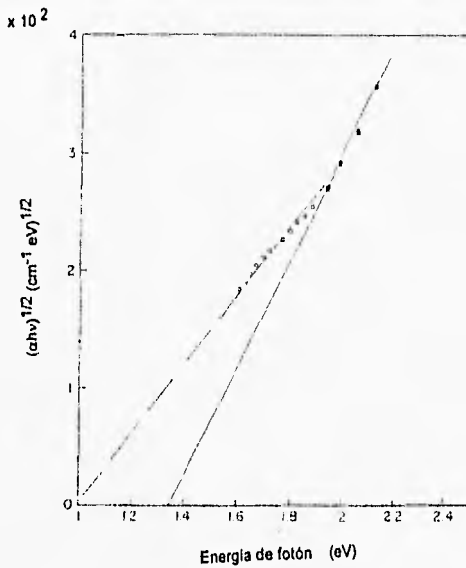


Figura III.7 Variación de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ como una función de la energía del fotón de la muestra SnS13

III.3. DISCUSION

III.3.1 TEMPERATURA DE SUBESTRATO VARIABLE

Considerando que los gases fuente fueron SnCl_4 y H_2S , para la discusión de los resultados obtenidos se debe tener en consideración que, la energía de enlace para el caso Sn-Cl, que es de 4.29 eV, es mayor que la energía involucrada en el enlace H-S, que es de 3.57 eV y la energía de enlace para H-Cl es de 4.97 eV, así los resultados mostrados en la figura III.1, pueden ser explicados de acuerdo a lo siguiente:

Los productos de la descomposición primaria, son radicales asociados con H_2S , probablemente azufre molecular (S_2), sin la descomposición de las moléculas de SnCl_4 . La generación de radicales relacionados con SnCl_4 se debe, a la reacción química en la fase gaseosa de esas moléculas con los radicales generados por la descomposición de H_2S .

Dada la baja temperatura del sustrato usada, los radicales relacionados con el H_2S , generados por el plasma, son adsorbidos en la superficie del sustrato. Este azufre adsorbido tiene un tiempo de residencia en la superficie, suficientemente largo para incorporarse en la película. La baja temperatura de sustrato permite que, los radicales relacionados con SnCl_4 , también se incorporen en la película en crecimiento; ya que esta temperatura de sustrato no proporciona una energía adicional a éstos radicales, para que regresen a la fase gaseosa. La existencia de un pico relacionado con la fase SnS se explica considerando una reacción química entre los radicales relacionados con azufre y estaño, que se adsorben en la superficie del sustrato. Figura III.1(a)

Conforme la temperatura del sustrato se incrementa, los radicales asociados con H_2S y $SnCl_4$ adsorbidos en la superficie del sustrato, tienen la energía necesaria para desadsorberse y regresar a la fase gaseosa. Por otra parte, los radicales relacionados con azufre y con $SnCl_4$ tienen una alta tasa de desorción, por lo que, en los espectros de rayos X de las películas depositadas no se encuentran presentes los radicales antes mencionados, ya que, son regresados al plasma, donde pueden ser excitados, generando especies químicamente activas dando lugar al depósito de SnS principalmente, como se observa en el espectro de la muestra depositada a $T_s = 150$ °C (Figura III.1b). Para temperaturas del sustrato mayores que 200 °C (Figuras III.1c, III.1d y III.1e) los picos relacionados a radicales de azufre y $SnCl_x$ desaparecen en los espectros de rayos X. En dichos espectros de rayos X se presentan solamente picos relacionados con fase SnS . Por lo cual, los radicales asociados con S y $SnCl_4$, reaccionan sobre la superficie caliente del sustrato, generando la película sólida de SnS .

Por otra parte, para la temperatura del sustrato a $T_s = 250$ °C, las especies adsorbidas tienen una movilidad superficial adecuada, tal que resulta en un crecimiento preferencial del SnS , lo cual es indicado por la existencia de un pico, asociado con las reflexiones en los planos [111].

Los resultados observados en los espectros de la figura III.1, se confirman, con los resultados de la composición química relativa, tabla III.3. En los resultados para las muestras $SnS11$ y $SnS12$, las que se depositaron a una temperatura de sustrato igual a 100 y 150 °C, respectivamente; se observa una alta incorporación de cloro. Lo que se explica al considerar que los átomos de cloro están enlazados con los átomos de estaño formando radicales de $SnCl_x$, los cuales se incorporan en las películas depositadas a esas temperaturas. Para

las muestras con temperatura de sustrato mayor que 150 °C, que son las muestras SnS13, SnS14 y SnS15, no se detecta la incorporación de cloro y azufre elemental, debido tanto a la desorción de esos radicales, como a la reacción química entre ellos, generando el sólido SnS observándose, un aumento de la proporción de azufre incorporado en las películas formando la fase SnS. La composición química relativa en estas muestras corresponde a la fase SnS.

De la gráfica III.2, en la que se graficó el espesor de la película en función de la temperatura de sustrato, se observa una clara tendencia de incremento en el espesor conforme aumenta la temperatura del sustrato, ésta es una tendencia comúnmente observada en películas preparadas por la técnica de PECVD [7]. Esta clara tendencia de incremento del espesor de las películas con el incremento en T_s , puede explicarse considerando que al ir aumentando la temperatura del sustrato se da suficiente energía a las especies adsorbidas, tal que ocurre una rápida combinación de elementos, resultando en una tasa de depósito mayor.

Por su parte, los índices de refracción para las muestras con diferente temperatura de sustrato, se mantuvieron dentro de el intervalo 1.854 a 2.404. Aunque, sin presentar una clara tendencia con la variación de la temperatura del sustrato. Con los índices de refracción, medidos a una longitud de onda de 630 nm, se calculó el valor de la reflectancia para cada muestra, los valores obtenidos no son mayores del 18 %, siendo el valor más alto el de la muestra SnS11 con un valor de 17.01 % y el más bajo para la muestra SnS15 con un valor de 7.61 %. Para calcular la reflectancia de las películas depositadas, se consideró que el coeficiente de extinción es suficientemente pequeño.

De acuerdo con los valores obtenidos de reflectancia, que no son demasiado grandes, se puede calcular α y hacer las gráficas de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$. Estas gráficas se emplearon para la caracterización óptica de las películas depositadas.

III.3.2 DENSIDAD DE POTENCIA DEL PLASMA VARIABLE.

El comportamiento que presentan los espectros de rayos X de la figura III.3 se pueden explicar si se asume que para esta mezcla de gases existe un régimen de baja potencia de plasma, similar al que fue reportado para las mezclas de $(\text{SiH}_4, \text{CH}_4)$ [18] y $(\text{SiH}_4, \text{SiF}_4)$ [19]. En esos casos el régimen de baja potencia de plasma se establece al considerar la diferencia en las energías de enlace entre átomos formando las moléculas de los gases reactantes, de tal manera que el silano es primeramente descompuesto por el plasma y el metano (o SiF_4) es descompuesto solamente por reacciones químicas de moléculas de esos gases con las especies reactivas, relacionadas con SiH_4 , generadas por el plasma.

De los resultados de los espectros de rayos X, mostrados en la figura III.3, todos los espectros muestran picos asociados con fase SnS. Sin embargo, el espectro de la muestra preparada SnS23 con $W = 0.040 \text{ watt/cm}^2$, muestra un pico localizado a $2\theta = 22.4$, el cual se asocia a la incorporación de azufre. La existencia de este pico se debe a que para esa densidad de potencia del plasma, la descomposición del H_2S se incrementa, generando así radicales de azufre que son adsorbidos sobre la superficie del sustrato a una tasa suficientemente

alta, tal que, domina sobre el proceso de desorción a esa temperatura del sustrato, quedando de esta manera incorporado en la película.

Para una mayor densidad de potencia del plasma, se tiene como resultado, también, la descomposición primaria de las moléculas de SnCl_4 , como sugieren los resultados de la tasa de depósito y la composición química relativa.

Lo anterior se explica de acuerdo a que existen especies químicamente activas relacionadas con SnCl_x , dando lugar a un gran número de reacciones químicas, formando el compuesto sulfuro de estaño, por lo que la película depositada se encuentra formada solo por la fase de sulfuro de estaño (SnS).

En la tabla III.3, los resultados obtenidos para la concentración química relativa indican que conforme se aumenta la densidad de potencia del plasma, se observa un incremento en la concentración de estaño incorporado. Esto parece demostrar que existe un régimen de baja potencia del plasma para esta mezcla de gases. Este hecho da pie para realizar más trabajo acerca de esta hipótesis y saber si en realidad existe un régimen de baja potencia, para la mezcla de los gases H_2S y SnCl_4 . En ese caso se necesitarían hacer variaciones de la densidad de potencia del plasma, hacia valores mayores y menores, para así definir en qué valor se encuentra el límite superior del régimen de baja potencia.

Los valores del espesor de las películas depositadas presentados en la tabla III.5, indican una clara tendencia de incremento del espesor conforme la densidad de potencia del plasma aumenta. Este hecho se explica considerando que al incrementar los valores de la densidad de potencia del plasma, la descomposición de los gases reactantes es más eficiente, porque los enlaces de los gases reactantes se pueden romper en mayor número, produciendo una alta densidad de radicales químicamente activos relacionados con H_2S y SnCl_4 , resultando en una película de espesor mayor.

El índice de refracción de las películas depositadas con diferentes densidades de potencia del plasma, tampoco mostró una clara tendencia de incremento o decremento de este parámetro, los valores obtenidos por medio de la medición de elipsometría están en el intervalo de 2.016 a 2.581.

Sin embargo, esos valores son mayores que aquéllos medidos en depósitos por rocío pirolítico [6], pero, menores que aquéllos obtenidos para monocristales [14]. Esas diferencias se pueden asociar con la densidad de los materiales producidos, los monocristales con la mayor densidad y las películas depositadas por rocío pirolítico con la menor densidad, esto como un resultado del proceso de crecimiento, el cual es por el rocío de gotas sobre la superficie del sustrato, tal que, las películas depositadas muestran una microestructura abierta. En el presente caso, las películas son obtenidas por un proceso de crecimiento atómico (molecular). Aunque, sin llegar a obtener la estructura compacta de una muestra monocristalina.

De los índices de refracción, se obtuvo el porcentaje de la reflectancia para cada muestra, de una manera teórica, dichos valores no fueron mayores al 20 %, siendo la más baja para la muestra SnS13 con un valor de 11.34 % y la más alta para la muestra SnS23 con un valor de 19.49 %. Este cálculo nos servirá para la discusión de la caracterización óptica.

III.3.3 CARACTERIZACION ELECTRICA.

De las mediciones de las características I vs. V , se hizo la gráfica de $\log I$ vs. $\log V$, el valor de la pendiente de la recta obtenida, fue de 1, esto demuestra, que tenemos un comportamiento óhmico de los contactos de aluminio con la película depositada. Este comportamiento fue similar en todas las muestras.

Las gráficas de las figuras III.4, III.5 y III.6, muestran características muy similares, en estas muestras la temperatura del sustrato durante el depósito, también fue mayor o igual que 200 °C. Con lo anterior, se observa un comportamiento en la conductividad eléctrica de las películas depositadas, tal que, la conductividad eléctrica aumenta cuando se incrementa la temperatura durante la medición, lo que representa un comportamiento característico de los materiales semiconductores.

De la pendiente del segmento recto de las gráficas se calcula el valor de la energía de activación para todas las películas depositadas, dicho valor estuvo en el intervalo desde 0.30 a 0.31 eV, el cual se asocia, con niveles aceptores profundos, debido al exceso de átomos de estaño [4], como ha sido reportado, lo que se observa de las medidas de composición química relativa que indican la existencia de un exceso de átomos de estaño sobre la incorporación de azufre. Esta pequeña dispersión, en el valor de la energía de activación, se asocia con las variaciones de la composición química relativa y de la cristalinidad que presentan las películas.

Con la medición de prueba de punta caliente, las películas depositadas mostraron una conductividad eléctrica de tipo-p, para todos los casos. Se observa, que al

generar un gradiente de temperatura entre dos electrodos, se obtiene un voltaje positivo, es decir, el punto caliente es positivo respecto del punto frío, esto indica una conductividad tipo-p.

III.3.4 CARACTERIZACION OPTICA

El SnS es un material que ha sido clasificado como un semiconductor con transiciones indirectas [20,21]. Si esto es aceptado, las transiciones indirectas ocurren debido a la absorción de fotones con longitud de onda adecuada. Entonces, si consideramos que la reflectancia es lo suficientemente baja, de las medidas de transmitancia, se calcularon los valores del coeficiente de absorción, además, a partir del valor de α , se pueden hacer las curvas de $(\alpha hv)^{1/2}$ vs hv . Las películas depositadas a temperaturas del sustrato mayor o igual a 200 °C, están formadas por la fase SnS, por tanto, sólo dichas películas, se utilizaron para esta caracterización.

Las gráficas $(\alpha hv)^{1/2}$ vs hv , muestran una forma típica para un semiconductor con transiciones indirectas, dichas gráficas presentan dos segmentos de recta a diferencia de las transiciones directas que solo presentan uno [4]. En la figura III.7, la extrapolación de los segmentos de líneas rectas intersectan el eje de energía del fotón a 0.98 y 1.34 eV. Por lo que el fonón involucrado en la transición indirecta, tiene una energía estimada de $E_{ph} = 0.18$ eV. Mientras que la energía del ancho de la banda de energías prohibidas $E_g = 1.16$ eV. Para obtener, este valor se calcula el punto medio entre los dos valores obtenidos por la extrapolación de las rectas. El valor calculado para E_g está

dentro del rango de los valores reportados para el SnS, un valor similar fue obtenido para las demás muestras estudiadas.

Dada la caracterización estructural, la cual indica que la película depositada está formada por la fase SnS, la diferencia encontrada de los valores de E_g y E_{ph} , con aquéllos reportados en la literatura, se asocia con la naturaleza policristalina de las películas depositadas y la anisotropía de las propiedades ópticas, como ha sido reportado aún para muestras monocristalinas [14].

Dado el valor de E_g , este material absorbe en todo el espectro del visible por lo que este material es fotoconductor y además la energía de activación que es pequeña por lo que puede ser aplicado en sistemas fotovoltaicos como celdas solares.

CONCLUSIONES

Los resultados de las caracterizaciones llevadas a cabo permiten establecer que, el sulfuro de estaño en película delgada, se deposita por la técnica PECVD.

Se observó que hay una dependencia de la composición química del material con la temperatura del sustrato, ya que en las muestras depositadas a temperatura de sustrato mayor o igual que 200 °C, sólo se obtuvo la fase correspondiente a SnS.

Para temperaturas de sustrato menores que 200 °C, se observó la incorporación de azufre, SnCl₂ y SnCl₄.

Por otro lado, con los valores utilizados de densidad de potencia del plasma, no se observa algún efecto importante en las propiedades de las películas depositadas, lo que indica que se necesitarían hacer más variaciones para poder observar si efectivamente no tiene algún efecto sobre el material depositado.

El espesor de la película se incrementa conforme se incrementaron (a) la temperatura del sustrato y (b) la densidad de potencia del plasma.

Los índices de refracción no mostraron una clara tendencia conforme se variaron los parámetros de temperatura de sustrato o densidad de potencia del plasma, aunque los valores obtenidos son mayores que aquéllos observados en películas depositadas por rocío pirólitico [6], pero menores que aquéllos obtenidos para monocristales [14].

Los resultados de la caracterización óptica de las películas depositadas, mostraron una forma típica para un material semiconductor con transiciones indirectas. Los valores obtenidos para el ancho de la banda de energías prohibidas, así como la energía del fonón, son semejantes a los valores reportados en la literatura.

La variación de la corriente eléctrica, a través de la muestra, como función de la temperatura, mostró un comportamiento característico asociado a materiales semiconductores. Los valores de la energía de activación están en el intervalo de 0.30 a 0.31 eV. Esta energía se asocia con niveles aceptores profundos, debidos al exceso de átomos de estaño, como se reporta en la literatura. La conductividad del semiconductor obtenido fue tipo-p.

Se observó, que los valores utilizados para la densidad de potencia del plasma, no permiten establecer algún régimen de baja potencia del plasma para la mezcla de gases H_2S y $SnCl_4$, por lo que se necesita realizar un trabajo más profundo sobre este punto en particular; así como, intentar impurificar el material durante el proceso de depósito, con algún elemento del grupo I (Cu o Ag, por ejemplo), para incrementar en varios ordenes de magnitud su conductividad eléctrica. Sin embargo, esto depende de la existencia de algún gas que contenga alguno de estos elementos, éste gas podría ser un gas de tipo organo-metálico. Por otra parte se puede tratar de cambiar la composición química aumentando la tasa de flujo de los gases fuente, produciendo SnS_2 que es un semiconductor tipo-n. Este material cuenta con un ancho de energías prohibidas de 2.35 eV, que al hacer la heterounión con SnS puede ser aplicable en celdas solares[22].

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Lofersky J. J. 1956, J. Appl. Phys. 27 77
- 2.- M. Parenteau and C. Carlone Physical Review B. Volume 41, number 8, 1990, 5227
- 3.- Chattopadhyay T, Pannertier J. and von Schnering H.G. 1986. J. Phys. Chem. Solids. 44 879
- 4.- Engelken R. D., McCloud H.E., Lee C, Slayton M. and Ghoreishi H. 1987 J. Electrochem. Soc. 134 2696
- 5.- M.T.S. Nair and P.K. Nair Semicond. Sci. Technol. 6(1991) 132-134 U.K.
- 6.- S. López and A. Ortiz Semicond. Sci. Technol. 9(1994) 2130-2133, U.K.
- 7.- Ortiz A, López S and Martínez E. 1989 Solar Energy Mater 18 143
- 8.- Mendez J.M., Muhl S., Pickin W. F., Ortiz A., Licea J. and Monroy R. 1995, J. Non-Cryst. Solids 180 230.
- 9.- Alonso J C, Ortiz A and Falcony C, 1992 Vacuum 43, 843
- 10.- Adams A. C. 1983, Solid State Technol. 26 135.
- 11.- McKelvey J. P. Física del estado Sólido y Semiconductores Editorial Limusa 1970 México
- 12.- Hoffman W. 1935 Z. Kristallogr. 93 161
- 13.- A. M. Elkorashy Physical State Solid 159, 903(1990)
- 14.- A. M. Elkorashy Semicond. Sci Technol, 4 (1989) 382-387

- 15.- Sibilia J. P. A guide to materials Characterization and Chemical Analysis VCH Publisher, Inc, New York
- 16.- K.V. Shal'mova Física de los Semiconductores Editorial Mir, Moscú 1975
- 17.- L. Vossen & W. Kern Thin Film Process Academic Press. 1978
- 18.- I. Solomon, M. P. Schmidt and H. Tran-Quoc. Physical Review B Volume 38, number 14, 1988-1, 9895
- 19.- Alonso J. C., Ortiz A, Falcony C. and García M. 1995 J. Vac. Sci. Technol. A 13 244.
- 20.- Lukes F, Humlicek J. and Schmidt E. 1983 Solid State Commun 45 445
- 21.- Lukes F., Schmidt E., and Humlicek J., Dub P. and Kosek F. 1986 Phys. Chem. Solids. 44 879
- 22 Lokhande C D, A chemical method for tin disulphide thin films deposition 1990, J Phys 23 (1703)
- 23.-M. Yavorki, A. A. Detlaf Prontuario de Física Editorial Mir, Moscú 1983
- 24.- R. Runyan Semiconductors Measurements and Instrumentation McGraw-Hill Book Company 1975
- 25.- Beiser Arthur Conceptos de Física Moderna McGraw-Hill, México, 1988
- 26.- Ortiz Rebollo Armando "Estudio y caracterización de películas delgadas de CdS" Tesis de Maestría en Ciencias, UNAM, 1977
- 27.- Ortiz Rebollo Armando Tesis Doctoral en Ciencias, "Preparación a bajas temperaturas de SiO₂ mediante procesos de plasmas, usando como materiales fuente SiCl₄ y O₂ " CICESE
- 28.- Chapman B. "Glow Discharge Processes" Wiley & Sons. 1980

29.- Rafael Reif & Werner Kern Thin Film Process Academic Press, Inc. 1991

30.- David K. Ferry Semiconductors Macmillan Publishing Company 1991

31.- John D. McGervey Introducción a la Física Moderna. Editorial Trillas, 1991