



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SINTESIS Y PROPIEDADES DE PELICULAS DELGADAS DE CARBURO DE ESTAÑO DEPOSITADOS 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 :
RICARDO PEREZ ARELLANO

DIRECTOR DE TESIS: DR. JUAN CARLOS ALONSO HERNANDEZ



1998

FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

263654



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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:
"SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DE CÁBIBURO DE ESTANO DEPOSITADOS
POR PLASMA"

realizado por PEREZ ARELLANO RICARDO

con número de cuenta 3150757-7, pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON

Propietario DR. ARMANDO ORTIZ RESOLLO

Propietario DR. IGNACIO LUIS GARZON SOSA

Suplente DR. JOSE ALVARO CHAVEZ CARVAYAR

Suplente DR. SEBASTIAN LOPEZ ROMERO

Juan Carlos Alonso Huitron
Armando Ortiz Resollo
Ignacio Luis Garzon Sosa
Jose Alvaro Chavez Carvayar
Sebastian Lopez Romero

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura.



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Dedicatoria.

A mi padre: **Alfonso Pérez Elías[†]**,
y a mi madre **Angelina Arellano González** por su comprensión y apoyo.. A
ellos es a quienes debo todas las metas alcanzadas.

A mis hermanos **Norma Angélica, María Luisa, Alfonso, Araceli, Guadalupe y Blanca Leticia**, quienes directa o indirectamente me apoyaron para llevar a cabo no solo la conclusión de mi carrera sino también la elaboración de esta tesis.

A mi cuñado el Lic. Jaime Anaya Macotela y mi hermana Araceli por abrirme las puertas de su casa y todas las facilidades de cómputo para la elaboración de este trabajo.

A mis tíos Manuel, Juan, Angela, Luis, José y Graciela; a mi cuñado Ernesto Segura ("mi abogado") y mi prima Lupita y su esposo Carlos quienes estuvieron con migo y me brindaron su apoyo en un momento crítico en mi vida.

A mis compañeros y compañeras de la facultad de Ciencias quienes estuvieron conmigo en los momentos difíciles de mi vida. A todos ellos gracias.

Agradecimientos.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM a través del subcomite de becas el haberme otorgado la beca IUSA-IIM. UNAM-Fundación UNAM. para la elaboración de esta tesis. Así como a los doctores Armando Ortiz Rebollo y Juan Carlos Alonso Huitrón del departamento de Estado Sólido y Criogenia el haberme brindado todas las facilidades para hacer uso de las instalaciones y laboratorios del IIM.

Una vez más quisiera agradecer al doctor Juan Carlos Alonso Huitrón por brindarme parte de su tiempo al haber dirigido este trabajo de tesis y enriquecer al mismo con sus atinadas sugerencias.

Deseo también dar las gracias a:

Dr. Luis Ignacio Garzón Sosa. Instituto de Física. UNAM.

Dr. Armando Ortiz Rebollo. Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM.

Dr. Sebastian López. Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM.

Dr. José Chávez Carbayar. Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM.

Por las sugerencias que me hicieron una vez terminada la revisión de este trabajo.

Finalmente quiero agradecer a las siguientes personas por el apoyo técnico brindado:

I.Q. Leticia Baños López. Por los espectros de rayos X presentados en este trabajo.

M en C. José Guzman Mendoza. Por las medidas de EDS.

Dr. Eduardo Andrade Ibarra. Por los análisis de RBS.

M en C. Aaron Sánchez Juárez. Por los espectros de transmisión óptica.

Muy en especial al Físico Manuel García Hipólito. Por la asistencia técnica recibida.

	Página.
Introducción.	1
Capítulo I. Generalidades sobre la física del estado sólido.	3
1.1 Tipos de enlace.	3
1.2 Los sólidos y su estructura.	4
1.3 Tipos de sólidos según su enlace.	6
1.4 Técnicas para el estudio de estructura y composición.	8
1.5 Propiedades eléctricas y ópticas en los materiales.	12
1.6 Propiedades ópticas de sólidos.	15
1.7 Propiedades electrónicas de los amorfos.	21
1.8 Elipsometría.	22
1.9 Espectroscopía UV-Vis.	24
Capítulo II. Plasmas y el método de preparación PECVD.	26
2.1 Métodos de preparación de películas delgadas.	26
2.2 Plasmas.	26
2.3 Efectos de superficie en el depósito de películas delgadas.	33
2.4 El proceso de formación de películas delgadas.	35
2.5 Preparación de películas delgadas utilizando el método PECVD.	37
2.6 Parámetros de depósito.	39
Capítulo III. Desarrollo experimental.	43
3.1 Partes en las que se divide el equipo experimental.	43
3.2 Substratos y su preparación.	46
3.3 Descripción de la preparación de las películas de SnC.	48
Capítulo IV. Resultados y discusión.	51
4.1 Efecto de la temperatura sobre la calidad de las muestras.	51
4.2 Efecto de la presión en la uniformidad y calidad de las películas.	52
4.3 Caracterización.	52
4.4 Propiedades eléctricas.	68
4.5 Propiedades ópticas.	71
Conclusiones.	76
Apéndice.	77
Bibliografía.	79

INTRODUCCIÓN.

Actualmente, existe a nivel mundial un gran interés en la síntesis de nuevos materiales en película delgada, con propiedades que permitan el desarrollo de nuevas aplicaciones en la industria mecánica, óptica y electrónica. En la industria electrónica los materiales semiconductores constituyen una parte central en el diseño, proceso y producción de dispositivos tales como rectificadores, transistores, celdas fotoeléctricas, magnetómetros, celdas solares, laser, etc, cuyas aplicaciones se presentan en las comunicaciones, la computación, los sistemas de control y el aprovechamiento de la energía.

Por lo tanto resulta interesante poder sintetizar un material nuevo en película delgada cuyas propiedades resulten ser semiconductoras. Así que se espera que al combinar a dos elementos del grupo IV de la tabla periódica tales como el carbón y el estaño, se obtenga un compuesto o aleación de carbón - estaño, el cual resulte ser semiconductor.

La técnica utilizada para lograr la síntesis de dicho material en película delgada es conocida como Depósito de Vapores Químicos Asistido por Plasma, reconocida en la literatura especializada como PECVD por sus siglas en inglés, esto es, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. Dicha técnica, que se describe en el capítulo II, es versátil y sencilla además de que abarca grandes áreas al llevar a cabo el depósito de las películas.

Por otro lado, los procesos de depósito por plasma son ampliamente utilizados en la industria de semiconductores para el depósito y procesamiento de películas delgadas. Estos procesos se han aplicado exitosamente para la preparación de una gran diversidad de materiales compuestos en película delgada tales como silicio amorfo hidrogenado, carburo de silicio, nitruro de silicio etc. En esta técnica, el depósito de una película se genera a partir de materiales fuente adecuados, que son suministrados en fase vapor o gaseosa y son activados químicamente mediante un plasma. Recientemente en el grupo de materiales y dispositivos en película delgada del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM se ha demostrado que es posible depositar por plasma películas delgadas de materiales compuestos relativamente nuevos, tales como el sulfuro de estaño (SnS), el cual se ha obtenido en este laboratorio por medio del método PECVD ^[20].

Debido a lo anterior resulta interesante estudiar la factibilidad de sintetizar películas delgadas de nuevos materiales (hasta ahora no reportados) tales como el carburo de estaño y estudiar algunas de sus propiedades.

Para hacer posible la síntesis del material de interés en película delgada, se utilizaron como materiales fuente mezclas de tetracloruro de estaño (SnCl_4), hidrógeno (H_2), y metano (CH_4). Se instaló en el sistema PECVD un burbujeador que contiene (SnCl_4) el cual permite suministrar este compuesto a la cámara de reacción. Se puso en operación y a punto el sistema, checando que estuviera libre de fugas. Una vez hecho esto, se realizaron depósitos de prueba sobre

substratos de silicio y vidrio, partiendo de condiciones de depósito semejantes a las reportadas para el depósito de otros materiales similares tales como el carburo de silicio y el sulfuro de estaño.

Se realizaron depósitos, variando sistemáticamente algunos de los parámetros más importantes de depósito, tales como flujos relativos de gases, temperatura de sustrato, potencia de plasma y presión de depósito durante el proceso. A partir de los datos obtenidos al llevar a cabo los experimentos al variar las condiciones del depósito, se determinaron los parámetros más adecuados para la obtención de películas de buena calidad, es decir, con buena adherencia al sustrato, uniformes y que presentaran en su composición carbón y estaño.

Finalmente en este trabajo se determinaron las condiciones de plasma adecuadas para sintetizar películas delgadas cuya composición presentara carbón y estaño y fueran estables y con buena uniformidad. Se estudió la composición y estructura de las películas mediante medidas de elipsometría y espectroscopía y se evaluaron algunas de sus características eléctricas y ópticas mediante medidas de conductividad a temperatura constante y en función de la temperatura, además de utilizar espectroscopía UV-vis, para comprobar la conductividad que presenta el material, i.e., si es conductor, aislante o semiconductor.

Generalidades sobre la física del estado sólido

1.1 Tipos de enlace

Como sabemos, la materia en sus distintos estados o fases está constituida por agregados de átomos o moléculas. Con excepción de los gases monoatómicos en condiciones de un gas ideal, las propiedades de todos los materiales dependen fundamentalmente del tipo de interacción existente entre sus partículas constituyentes. Por otro lado sabemos también que un mismo material (por ejemplo el agua) puede presentar cualquiera de las tres fases sólida, líquida o vapor y que esto depende finalmente de como sea la diferencia entre la magnitud de la energía potencial de interacción entre moléculas y su energía cinética. Por lo tanto, el estudio de las fuerzas de enlace entre los átomos para la formación de moléculas o sistemas más complejos es fundamental.

Formación de moléculas.

Una molécula es un grupo eléctricamente neutro de átomos que se mantienen unidos con la fuerza suficiente para comportarse como una partícula individual. Una molécula existe debido a que la energía del sistema es menor que aquella del sistema de átomos separados no interactuantes. Si las interacciones entre un cierto grupo de átomos reducen su energía total, se puede formar una molécula. Si las interacciones incrementan su energía total, los átomos se repelen el uno al otro.

Cuando se aproximan dos átomos entre sí a distancias del orden de sus radios atómicos se pueden presentar cuatro situaciones extremas que consideramos a continuación:

No se forma enlace.

Cuando las estructuras electrónicas de dos átomos se traslapan, constituyen un solo sistema. Según el principio de exclusión, dos electrones en un sistema tal no pueden existir en el mismo estado cuántico. Si algunos de los electrones que interactúan son así forzados a estados de energía superiores de los que ocupaban cuando los átomos estaban separados, el sistema tendría más energía que antes y por lo tanto sería inestable. Para visualizar el efecto, podríamos pensar que los electrones se alejan los unos de los otros para evitar el formar un solo sistema. La fuerza repulsiva entre los núcleos en este caso será dominante.

Se forma un enlace débil. (Fuerzas de van der Waals.)

Todos los átomos y moléculas, presentan atracciones débiles de corto alcance debido a las fuerzas de van der Waals, estas fuerzas fueron propuestas por el físico danés Johannes van der Waals para explicar las variaciones observadas en la ley del gas ideal.

en líquidos y del congelamiento de los líquidos en sólidos en la ausencia de mecanismos de enlace iónico, covalente o metálico. Aquellos aspectos familiares del comportamiento microscópico de la materia, tales como la fricción, la tensión superficial, viscosidad, adhesión, cohesión, etc., se presentan también, debido a esas fuerzas. La atracción de van der Waals entre dos moléculas separadas una distancia r es proporcional a r^{-7} , por lo cual dicha atracción es significativa solamente para moléculas demasiado próximas.

Se forma un enlace covalente.

Aquí uno o mas pares de electrones son compartidos por los átomos. Conforme éstos electrones circulan entre los átomos invierten más tiempo entre los átomos que en cualquier otro lugar, lo cual produce una fuerza atractiva. Un ejemplo es la molécula de hidrógeno H_2 , cuyos electrones pertenecen a ambos protones. La fuerza atractiva que ejercen los electrones sobre los protones es más que suficiente para balancear la repulsión directa entre ellos. Sin embargo, si los protones están demasiado próximos su repulsión será dominante y la molécula no será estable.

Se forma un enlace iónico.

Uno o más electrones de un átomo se pueden transferir a otro y los iones resultantes positivos y negativos se atraen el uno al otro por fuerzas Coulombianas. Un ejemplo típico es el cloruro de sodio $NaCl$, o sal común, donde el enlace existe entre los iones Na^+ y Cl^- y no entre los átomos de Na y Cl .

En el hidrógeno, H_2 , el enlace es puramente covalente y en el cloruro de sodio $NaCl$ el enlace es puramente iónico. Sin embargo en una gran variedad de moléculas existe un tipo intermedio de enlace en el cual los átomos comparten electrones en una cantidad desigual. Un ejemplo de ello es la molécula de ácido clorhídrico, HCl , donde el átomo Cl atrae a los electrones compartidos más fuertemente que el átomo H .

Como sabemos, en la tabla periódica los elementos con propiedades similares forman los grupos, que constituyen las columnas verticales de la tabla periódica. Así, por ejemplo, los elementos del grupo I que tienen una gran actividad química y una valencia $+1$ tienen enlaces tipo iónico con, por ejemplo, los elementos del grupo VII cuya valencia es -1 . También, algunos de los elementos del grupo IV al ser combinados tienen enlaces tipo covalente entre ellos; lo anterior nos permite sospechar el tipo de enlace que se presenta al combinar a dos elementos de grupos diferentes o del mismo grupo.

1.2. Los sólidos y su estructura

Estados de la materia.

Como sabemos, la materia además de presentarse en estado de plasma, se puede presentar en tres fases o estados diferentes: Gas, líquido y sólido; a las dos últimas se le conoce como sistemas condensados. Describimos a continuación estas tres fases de la materia. En el siguiente capítulo se describe el estado de plasma.

Gases :

En un gas molecular la distancia media entre moléculas es grande comparada con su tamaño. Como resultado, las fuerzas intermoleculares son muy pequeñas comparadas con las fuerzas de enlace internas que mantienen unidas a las moléculas. Debido a esto las posiciones relativas de las moléculas no son fijas. Dicho en otras palabras, en los gases las moléculas pueden moverse independientemente una de otra y viajar a través del espacio, chocando entre ellas sin aglutinarse. Esta libertad e independencia de movimiento de las moléculas explica de manera simple algunas de las características peculiares de los gases tales como: ocupar todo el recipiente donde están contenidos y ejercer una presión en las paredes del recipiente.

Líquidos y sólidos :

Los átomos y moléculas en los sistemas condensados se comportan de manera muy diferente. Por ejemplo, aunque las moléculas de un líquido se encuentran en movimiento continuo, la distancia entre moléculas vecinas es tal que se ejercen fuerzas de atracción entre ellas. Las moléculas contiguas son incapaces de liberarse completamente unas de otras y, en consecuencia, existen como un agregado fluido de moléculas. Así, en un líquido las moléculas forman un orden temporal de corto alcance que se rompe continuamente debido a la energía térmica de las moléculas.

Los sólidos se parecen a los líquidos en muchos sentidos. La diferencia fundamental radica en la fuerza con que interactúan sus moléculas. En un sólido las moléculas interactúan tan fuertemente que quedan "ancladas" o sujetas a moverse alrededor de posiciones de equilibrio fijas, dándole al material sus propiedades de dureza, rigidez y elasticidad.

Las moléculas en un sólido pueden formar un arreglo ordenado o desordenado, dependiendo del tipo de material y de como se obtiene la fase sólida. Por ejemplo, cuando la fase sólida se obtiene a partir del enfriamiento de un líquido, comúnmente sucede, que si el líquido se enfría muy rápido, la energía interna se reduce antes de que las moléculas tengan oportunidad de acomodarse. Como resultado se forma un sólido que podemos considerar como una "foto instantánea" del líquido, es decir, un sólido amorfo. Si por el contrario, el líquido se enfría muy lentamente el sistema puede llegar a un estado de mínima energía formando un arreglo ordenado de átomos o moléculas que además produce el máximo número de enlaces. En este caso se obtiene un sólido cristalino. La mayoría de los semiconductores que se utilizan en la industria electrónica y óptica son sólidos cristalinos. Sin embargo, algunos semiconductores tienen estructura amorfa, como es el caso del silicio amorfo hidrogenado. Para entender las propiedades eléctricas y ópticas de los distintos semiconductores necesitamos tener un conocimiento básico de la clasificación de los sólidos según su estructura y la influencia de esta sobre sus propiedades.

Un sólido cristalino es un arreglo periódico tridimensional de átomos o moléculas llamado estructura cristalina. En un monocristal existe un orden a largo alcance, es decir, todos los átomos dentro del cristal mantienen su posiciones fijas en un mismo orden. Por otro lado, un sólido amorfo presenta un orden a corto alcance pero no un orden a largo

orden. A los sólidos amorfos se les llama vidrios o sólidos vidriados. Debido a la pérdida de un orden de largo alcance en los vidrios, los enlaces entre los diferentes átomos o moléculas varían en magnitud. Así que cuando un sólido tal se calienta, los enlaces más débiles se rompen primero, llevándolo a un ablandamiento gradual antes de que se derrita por completo. Debido a esto los materiales amorfos no tienen un punto de fusión bien definido^[15].

La evidencia más convincente respecto al arreglo regular de los átomos en un sólido se encuentra en la difracción de rayos X. El patrón de difracción no solamente confirma si un arreglo es periódico sino que también permite a los cristalógrafos determinar el arreglo.

1.3. Tipos de sólidos según su enlace.

Los sólidos se pueden clasificar según el tipo de enlace predominante. Por lo cual tenemos :1) Sólidos con enlace covalente, 2)sólidos con enlace ionico, 3)sólidos con enlace metálico.

1.3.1. Sólidos covalentes.

Las fuerzas de enlace en los cristales covalentes se deben a la presencia de electrones entre átomos adyacentes. Cada átomo que participa en un enlace covalente contribuye con un electrón al enlace y éstos electrones son compartidos por ambos átomos de tal forma que se comparten 4 electrones en vez de pertenecer solamente a uno de ellos como sucede en el enlace iónico. El diamante es un ejemplo de un cristal cuyos átomos se unen por enlaces covalentes con lo cual resulta la estructura cristalina del diamante.

Los sólidos covalentes, debido a su estructura electrónica rígida, tienen varias características macroscópicas comunes. Son extremadamente duros y difíciles de deformar. Todos son malos conductores del calor y la electricidad por que no hay electrones libres que transporten la energía o carga de un lugar a otro. Además un sólido covalente requiere una cantidad de energía relativamente grande para producir vibraciones en todo el cristal, debido a la rigidez de los enlaces, por lo tanto estas vibraciones tienen una frecuencia alta. Muchos sólidos covalentes son transparentes, el diamante especialmente, debido a que la diferencia entre su primer estado electrónico excitado y el fundamental es mayor que las energías de los fotones en el espectro visible, que yace entre 1.8 y 3.1 eV.

Otra forma cristalina del carbón es el grafito. El grafito consiste de capas de átomos de carbón en arreglos hexagonales en los cuales cada átomo se une a otros tres por medio de enlaces covalentes.

1.3.2. Sólidos iónicos.

El enlace iónico se presenta cuando átomos de baja energía de ionización, y que por lo tanto pierden electrones fácilmente, interaccionan con otros átomos que tienden a adquirir exceso de electrones. Esto, como sabemos, da lugar a un ion positivo y a un ion negativo respectivamente, por lo que en un cristal ionico estos iones se aproximan para

positivos y negativos predominan sobre las fuerzas repulsivas entre iones similares.

La condición para formar un enlace iónico entre dos átomos se presenta cuando uno de ellos tiene una energía de ionización baja, y por lo tanto una tendencia a ser un ion positivo, mientras que el otro tiene una alta afinidad electrónica, y por lo tanto una tendencia a convertirse en un ion negativo. Recordamos que la afinidad electrónica de un elemento es la energía liberada cuando un electrón se incorpora a un átomo del elemento. En general en un cristal iónico cada ion está rodeado por iones de signo opuesto los cuales se empaquetan de manera tal que se obtenga una estabilidad máxima. Los tamaños relativos de los iones involucrados gobiernan por tanto el tipo de estructura que se presenta, dos tipos comunes de estructura encontrados en cristales iónicos son la estructura cúbica centrada en las caras del cristal de NaCl y la estructura cúbica centrada en el cuerpo del cristal de CsCl.

1.3.3 Sólidos metálicos.

Los metales son sólidos de gran importancia práctica y teórica; son elementos que tienen energías de ionización relativamente pequeñas y cuyos átomos sólo tienen unos pocos electrones débilmente ligados en sus capas incompletas más externas (capa de valencia). Estos electrones de valencia débilmente ligados se ponen en libertad fácilmente usando la energía que se libera en el momento de formarse el cristal. De este modo los metales tienen una red regular compuesta de los iones positivos esféricamente simétricos que se forman cuando los electrones de valencia quedan en libertad. Dentro de esta estructura hay lo que se puede decir un "gas" electrónico formado por los electrones liberados y que son los responsables de la unión. Estos electrones se mueven más o menos libremente por la red cristalina y por lo tanto no están localizados.

Los sólidos que forman un enlace metálico tienen una excelente conductividad térmica y eléctrica, de la cual son responsables los electrones libres; la razón es que éstos absorben fácilmente energía de la radiación electromagnética o de las vibraciones de la red, aumentando así sus respectivas energías cinéticas y su movilidad. Por esta misma razón los metales son también opacos, ya que los electrones libres pueden absorber fotones en la región visible y ser excitados hasta uno de los muchos estados cuánticos cercanos disponibles. Los electrones libres son también responsables en gran medida de otras características de los metales tales como su alto coeficiente de reflexión para las ondas electromagnéticas, especialmente en las frecuencias de radiofrecuencia e infrarroja.

Resumiendo, presentamos en una tabla los diferentes tipos de cristales.

TIPO	ENLACE	EJEMPLO	PROPIEDADES.
Ionico	Atracción eléctrica	Cloruro de sodio NaCl.	Duro; puntos de fusión altos; pueden ser solubles en líquidos polares tales como el agua.
Covalente.	Electrones compartidos	Diamante.	Muy duros ; punto alto de fusión; insoluble en casi todos los solventes.
Metálico.	Gas de electrones.	Sodio.	Dúctil; conductividades eléctrica y térmica altas; alta reflectividad.
Molecular.	Fuerzas de van der Waals.	Metano. CH ₄	Puntos de fusión y vaporización bajos; soluble en líquidos covalentes; blando.

1.4 TÉCNICAS PARA EL ESTUDIO DE ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN.

Las propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas etc. de los sólidos dependen tanto de la composición del sólido como de su estructura. Por tal motivo existen en la actualidad muchas técnicas para determinar la composición y estructura de sólidos, en esta sección se describen las técnicas utilizadas para tal efecto en la presente tesis.

Una de las técnicas que permiten determinar tanto estructura como composición en los materiales es la espectroscopia, de la cual se presenta una tabla de los procesos que producen radiación en las diversas partes del espectro :

RADIACIÓN.	PROCESO.	INFORMACIÓN OBTENIDA.
Rayos X.	Transición de electrones internos en un átomo.	Detalles de la estructura cristalina.
Ultravioleta y visible.	Transiciones de Electrones externos o de valencia en el átomo o molécula.	Detalles de la estructura electrónica y de las energías de enlace en moléculas.
Infrarrojo.	Cambios en el estado vibracional-rotacional de la molécula.	Distancias internucleares, constantes de fuerza
Infrarrojo lejano y microondas.	Cambios sólo en el estado rotacional.	Distancias internucleares
Radiofrecuencia.	Cambios en la orientación del espín del núcleo en un campo magnético.	Ambiente magnético del núcleo en rotación a partir del cual se infiere la estructura

1.4.1. Espectroscopia de rayos X.

Podemos estudiar y obtener información acerca de la estructura cristalina de nuestra muestra mediante la difracción de fotones, neutrones y electrones. El patrón de difracción dependerá de la estructura cristalina y de la longitud de onda de los rayos utilizados.

Los rayos X, son radiación electromagnética con longitud de onda comparable o del orden de las distancias interatómicas en los sólidos. Debido a esto la difracción de rayos X es una técnica que permite estudiar de manera directa y efectiva la estructura de materiales sólidos. La conclusión de que los rayos X eran rayos de luz de longitud de onda muy pequeña y el entendimiento de que un cristal consiste en una disposición regular de planos de átomos llevaron a Max Von Laue en 1912 a sugerir que el cristal debería comportarse como una rejilla de difracción para los rayos X si la longitud de onda fuera comparable al espaciamiento en el cristal. Esta idea fue confirmada experimentalmente casi de inmediato por Friederich y Knipping. Al patrón de difracción producido por un cristal en una placa fotográfica al aplicársele rayos X se le denomina patrón de Laue.

A continuación se establece la condición para que los haces reflejados por un conjunto de planos paralelos se refuercen entre sí y produzcan un punto. La figura 1.1 muestra un conjunto de planos en un cristal con una distancia interplanar d .

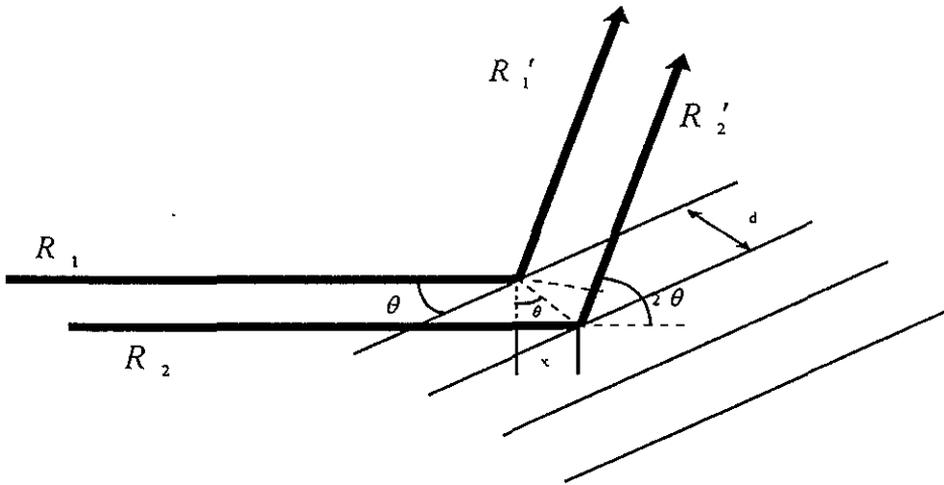


Fig 1.1 Reflexión de rayos X por un conjunto de planos.

El ángulo entre los planos y la dirección del haz es el ángulo de reflexión θ . El rayo R_1 es reflejado especularmente por el primer plano para obtener R'_1 , de manera similar, el

rayo R_2 es reflejado especularmente por el segundo plano para obtener R'_2 . Si queremos que R'_1 y R'_2 interfieran constructivamente, entonces deben tener igual fase, lo cual se cumplirá si la diferencia de camino óptico recorrida por R'_1 R'_2 es igual a un número entero de longitudes de onda del rayo. Como se deduce de la geometría de la figura, la distancia adicional es $2x$ por lo cual $2x=n\lambda$, $n \in \mathbb{N}$, pero $x=d \sin \theta$, por lo cual obtenemos finalmente $2d \sin \theta = n\lambda$, $n=1,2,3,\dots$ Esta es la ley fundamental en cristalografía de rayos X o ley de Bragg. Esto explica el patrón de puntos de Laue característico de la difracción de rayos X, cada punto es producido por cierto conjunto de planos que cumplen la condición. Como los conjuntos de planos similares están colocados dentro del cristal de acuerdo con la simetría de éste, la distribución de los puntos en el patrón de Laue tiene, en cierto grado, la simetría del cristal.

En el difractómetro de rayos X de Bragg (ver figura 1.2), la radiación X de un tubo T baña al cristal C, el cual se monta de manera tal que pueda ser rotado; el ángulo de rotación se mide en la escala del instrumento, así que rotando el cristal es posible enfocar el haz coherente dispersado de cada conjunto de planos a la cámara de detección D. La respuesta de un detector, por ejemplo, una cámara de ionización o un contador Geiger a varios ángulos de rotación se puede registrar para obtener un patrón de picos para varios valores de θ . A partir de esta medición de θ puede calcularse el espaciamiento interplanar utilizando la ecuación de Bragg.

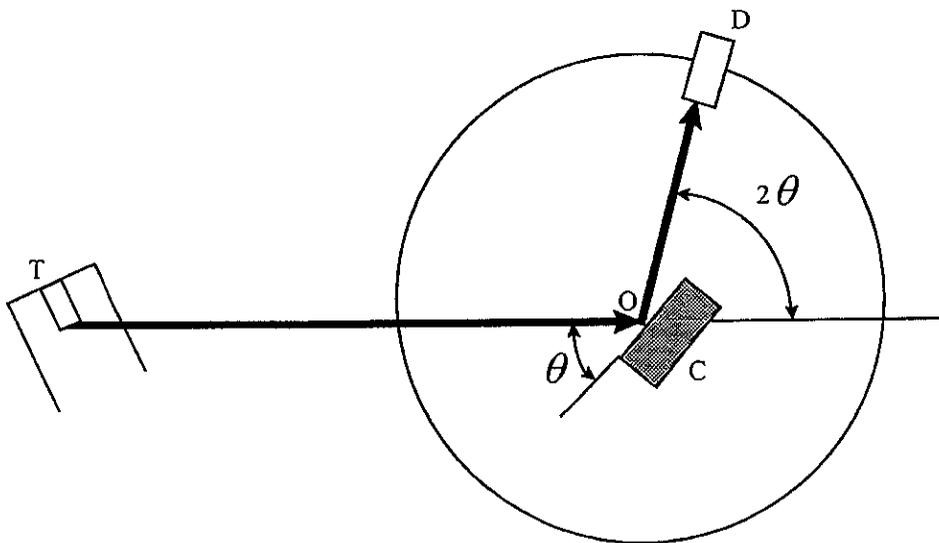


Fig 1.2. Difractómetro de rayos X

Así, al graficar la intensidad reflejada de rayos X contra el ángulo, en este caso 2θ , en un material cristalino, se observan valores con picos bien definidos a ciertos ángulos

de reflexión. Estos valores dependen de la longitud de onda de los rayos X y de las constantes de red del cristal .

Por otro lado, si el material es amorfo, al aplicar difracción de rayos X a dicho material, el resultado de graficar intensidad reflejada contra el ángulo de reflexión ya no dará una serie de picos bien definidos a ciertos valores del ángulo 2θ , sino que obtendremos una gráfica en la cual se aprecia un valor máximo de la intensidad reflejada, pero el ancho de esta gráfica es muy grande comparado con el ancho tan pequeño de los picos de un material cristalino. Esto se debe a que, como se mencionó anteriormente los materiales amorfos no presentan una estructura ordenada a largo alcance, sino que el orden que se tiene es de corto alcance.

La ventaja de utilizar rayos X en lugar de otros haces, como por ejemplo, electrones o neutrones, esta en que un haz de fotones produce menos daño y menos carga eléctrica que un haz de electrones ; la irradiación con rayos X también puede producir fluorescencia de rayos X a partir del espécimen que, cuando se mide con detectores de dispersión de energía de rayos X, éstos se pueden usar para el análisis de materiales también.

1.4.2. Microanálisis de rayos X por sonda electrónica. (Energy dispersive spectroscopy, EDS).

En esta técnica un haz de electrones finamente enfocado incide sobre la muestra, tal como se demuestra esquemáticamente en la figura(1.3). El ancho del haz es del orden de $1\mu\text{m}$; el haz de electrones tiene energía suficiente para excitar el espectro de rayos X de los distintos elementos presentes en la muestra. Analizando el espectro emitido, se identifican los elementos. Esta determinación puede ser también cuantitativa. La técnica es de gran utilidad, pero tiene la desventaja de que la muestra debe estar dentro de la cámara de vacío del cañón de electrones. Se monta a la muestra sobre una platina ajustable de manera que el punto de incidencia sobre esta pueda ser ajustado con precisión (y reproducido si es necesario). Moviendo la muestra y repitiendo el análisis, puede estudiarse cualquier variación en la composición con la posición.

En la sonda microscópica del tipo de barrido, el haz de electrones puede barrer un área de unos $100\mu\text{m}$ por $100\mu\text{m}$. La variación de intensidad en la imagen de la pantalla dependerá de la variación en concentración de un elemento determinado (a) si el detector está fijo en la línea de rayos X característica de un elemento durante el barrido y (b) si la intensidad de la señal de un osciloscopio sincronizado con el barrido del haz electrónico se modula con la señal recibida por el detector. En realidad puede obtenerse una imagen de la distribución de ese elemento en el área que se está barriendo. Repitiendo el experimento mientras el detector está fijo en la línea K_{α} de un segundo elemento, podemos obtener la distribución de éste, y así sucesivamente.

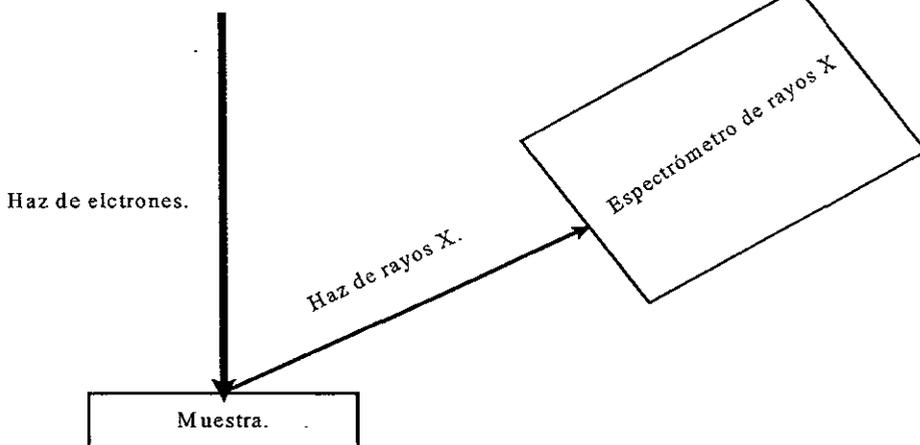


Fig 1.3 Diagrama esquemático para la sonda electrónica.

1.5. Propiedades eléctricas y ópticas en los materiales.

En este apartado se describen las propiedades eléctricas y las propiedades ópticas que poseen los materiales, tales como la conductividad, el índice de refracción, el ancho de la banda prohibida (GAP), etc.

I) Propiedades eléctricas.

Para describir las propiedades eléctricas de los materiales hacemos uso del concepto de bandas de energía, la cual tiene su justificación formal en la teoría cuántica de sólidos. Ver (13).

II) Bandas de energía.

Los electrones de átomos aislados ocupan solamente orbitales específicos o más comúnmente llamados niveles discretos de energía y las distancias de separación entre estos niveles de energía se conocen como brechas de energía prohibida. En efecto, los electrones establecen ondas estacionarias alrededor de un átomo, lo cual define los niveles de energía característicos de los átomos aislados. Sin embargo, cuando se trata de un número grande de átomos, todos ellos agrupados en una red para formar un sólido cristalino, los átomos están tan próximos entre sí, que los electrones de valencia constituyen un sistema único de electrones comunes a todo el cristal. Puesto que los estados de energía de las capas externas de los átomos están todos alterados de alguna manera por sus interacciones mutuas, en lugar de cada nivel de energía de características bien definidas de un átomo individual, todo el cristal posee bandas de energía compuestas de una gran cantidad de niveles muy próximos unos a otros. Al existir en el cristal tantos niveles como átomos, la banda se puede considerar como un desarrollo continuo de

energías permitidas. Por tanto el resultado es que los orbitales de valencia forman bandas y las ondas estacionarias asociadas a los electrones se ven influenciadas por cada átomo vecino. Las bandas de energía en un sólido corresponden a los niveles de energía de un átomo, de modo que un electrón en un sólido puede poseer aquellas energías que caen dentro de éstas bandas. En un sólido las bandas se pueden traslapar, en cuyo caso sus electrones tienen una distribución continua de energías permitidas, en otros sólidos las bandas no se pueden traslapar y los intervalos entre ellas representan energías que no pueden poseer los electrones, estos intervalos reciben el nombre de bandas prohibidas.

El comportamiento eléctrico de un sólido cristalino depende de la estructura de sus bandas de energía y de como estén ocupadas normalmente por los electrones. Dado que los electrones son fermiones con espín $+1/2$ o $-1/2$ y cumplen el principio de exclusión de Pauli, la distribución de energía de los electrones en el cristal obedece una distribución de Fermi-Dirac :

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/kT}} \quad , \quad (1.1)$$

en donde E_f es la energía de Fermi, k la constante de Boltzmann y T la temperatura del cristal en grados Kelvin ($^{\circ}\text{K}$), y solamente dos electrones pueden ocupar el mismo estado de energía (debiendo tener espín magnético opuesto). Esta distribución indica la probabilidad de que un nivel de energía en particular sea ocupado por un electrón. Por lo tanto muy por debajo de E_f la ocupación de los niveles de energía es completa y por arriba de E_f la ocupación de los niveles es despreciable. Los niveles de energía más bajos dentro de las bandas de energía de cualquier cristal son los niveles que se llenan primero. A 0°K , ninguno de los niveles de energía están ocupados por encima de la energía de Fermi E_f ; mientras tanto, todos los niveles de las bandas están llenos por debajo de E_f . Normalmente se utiliza esta energía de Fermi como energía de referencia para comprender la conducción electrónica.

II) Conductores.

Los conductores son materiales que tienen su última banda ocupada por electrones parcialmente llena, a la cual se le llama la banda de conducción. Los niveles superiores ocupados a cero grados Kelvin (0°K) dentro de esta banda definen la energía de Fermi, E_f en el conductor. Los niveles de energía vacíos dentro de una banda son importantes para la conducción, debido a que permiten que un electrón pase a un nivel de energía superior con un pequeño incremento en la temperatura; esto no sería posible si la banda de energía estuviera completamente llena y una brecha de energía prohibida sobrepuesta estuviera presente. La conductividad en un material conductor se debe a la elevada concentración de electrones en la banda de conducción, lo cual puede interpretarse como un gas de electrones que esta presente en esta banda el cual da a los metales la característica bien conocida de ser buenos conductores de la corriente eléctrica.

III) Semiconductores y aislantes.

Los semiconductores y aislantes a $T=0K$ tienen su última banda ocupada por electrones (banda de valencia) completamente llena, mientras que la siguiente banda permitida, llamada banda de conducción está vacía. En estos materiales la mínima separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, llamada brecha prohibida y denotada por E_g , determina si el material es un semiconductor o un aislante.

Un aislante es un material que tiene una brecha de energía prohibida muy grande. La brecha prohibida es tan grande, que en efecto, podemos decir que los electrones están atrapados en la banda de valencia. En un semiconductor, la banda de energía prohibida es tal que a una $T \neq 0$ K, debido a las vibraciones térmicas de la red, un número razonable de electrones de la banda de valencia pueden adquirir energía suficiente para pasar a la banda de conducción y convertirse en portadores de carga móviles. Las vacantes que dejan los electrones en la banda de valencia al pasar estos a la banda de conducción, se conocen como huecos los cuales pueden iniciar un proceso de conducción, debido a que los electrones que se encuentran en estados profundos de la banda de valencia pueden ocupar estos huecos, dejando éstos tras de sí nuevos huecos que servirán para el proceso de conducción.

Cuando la conductividad en un semiconductor es una propiedad inherente del material y no se debe a la presencia de impurezas, el material es un semiconductor intrínseco, por el contrario, cuando la conductividad en un semiconductor se debe a la presencia de impurezas, el material es un semiconductor extrínseco y se dice que ha sido dopado.

IV Conductividad eléctrica en los semiconductores.

En un material semiconductor, a temperatura ambiente, tanto los electrones de conducción (portadores de carga negativos) como los huecos que se forman en la banda de valencia al pasar los electrones a la banda de conducción (portadores de carga positivos) contribuyen a la conductividad. La conductividad que ellos producen dependerá de la movilidad de huecos y electrones, μ_p , μ_n , respectivamente, y de la concentración de electrones (n_n) y huecos (n_p) por unidad de volumen en cada una de las bandas. Por lo tanto la conductividad total en una dirección en el semiconductor estará dada por :

$$\sigma = n_n q \mu_n + n_p q \mu_p, \quad (1.2)$$

donde en este caso el hueco y el electrón tienen igual carga en magnitud, a saber $q = 1.6 \times 10^{-19}$ C. En un semiconductor intrínseco, donde el salto de un electrón a la banda de conducción deja tras de sí un hueco, la relación de electrones a huecos es uno a uno, es decir, que por cada electrón se produce un hueco, por lo tanto $n_n = n_p$, lo cual simplifica la ecuación para la conductividad, sin embargo, cuando el semiconductor es extrínseco, es decir ha sido contaminado, n_n es diferente de n_p .

V. Comportamiento de la conductividad con respecto a la temperatura en los semiconductores.

Como consecuencia de que la concentración de portadores en las bandas de un semiconductor intrínseco crece exponencialmente con la temperatura, se encuentra que su conductividad se incrementa exponencialmente al incrementar la temperatura, es decir, la expresión para la conductividad es :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / kT), \quad (1.3)$$

donde ΔE es la energía de activación y su valor está relacionado con la E_g del semiconductor por la relación $\Delta E = E_g / 2$. Así, la ecuación (1.3) permite determinar E_g ya que una gráfica de $\ln \sigma$ contra $1/kT$ será una línea recta con pendiente $-E_g/2$.

Para el caso de un semiconductor extrínseco, es decir contaminado, se observa el mismo comportamiento exponencial, sin embargo, la constante ΔE tiene dos valores diferentes, dependiendo de la temperatura. Se puede demostrar que para un semiconductor extrínseco a temperaturas altas el valor de ΔE es el mismo que para un semiconductor intrínseco.

Por ejemplo para un semiconductor extrínseco tipo n, a temperaturas bajas debido a que E_F está a la mitad entre los niveles donantes y el extremo inferior de la banda de conducción, podemos escribir la expresión para la conductividad como:

$$\sigma = C \exp\left[-\frac{E_D}{2kT}\right] \quad (1.4),$$

donde E_D es la energía de ionización de los donadores medido desde el borde de la banda de conducción. Debido a esto a temperaturas bajas el $\ln \sigma$ variará linealmente con $1/kT$ y la pendiente será la energía de activación; $-E_D/2$, la cual es mucho más pequeña que la energía de la banda prohibida. Por lo tanto la pendiente de la curva a temperaturas bajas debe de ser mucho más pequeña que a temperaturas altas.

1.6 Propiedades ópticas de sólidos.

La velocidad de la luz en un material se ve reducida en comparación con su valor en el vacío por un factor conocido como índice de refracción n . En ausencia de cualquier proceso de absorción, el índice de refracción está dado por $n = (\epsilon_n \mu_n)^{1/2}$ donde ϵ_n es la constante dieléctrica y μ_n es la permeabilidad, para la frecuencia de la radiación involucrada.

En la presencia de un proceso de absorción, la velocidad se representa por un número complejo y por lo tanto se define un índice de refracción complejo denotado por n^* . Este índice de refracción complejo se relaciona con n como $n^* = n + i\Gamma$, donde Γ es el índice de absorción el cual está definido por el proceso de absorción específico involucrado. La constante de absorción α , la cual describe el decremento de intensidad con la distancia en el proceso de absorción se relaciona con el índice de absorción como $\alpha = 2\omega\Gamma/c = 4\pi\Gamma/\lambda$.

El efecto de la presencia de la absorción es la de incrementar n , $n^2 = \epsilon_n \mu_n + c^2 \alpha^2 / \omega^2$.

Reflexión.

Consideramos la reflexión a incidencia normal que ocurre en la interface entre un material con constante dieléctrica ϵ_1 e índice de absorción Γ_1 y un segundo material con constante dieléctrica ϵ_2 e índice de absorción Γ_2 . Se puede demostrar que el coeficiente de reflexión o reflectancia R , está dado como^{[2], [12]}:

$$R = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2 + (\Gamma_2 - \Gamma_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2 + (\Gamma_2 + \Gamma_1)^2}, \quad (1.5)$$

mientras que el coeficiente de transmisión o transmitancia estará dado por $T=1-R$. Para el caso de incidencia normal y una interface entre el vacío y el material con índice de refracción n e índice de absorción Γ tenemos que:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \Gamma^2}{(n+1)^2 + \Gamma^2}, \text{ y } T=1-R, \quad (1.6)$$

donde T es el coeficiente de transmisión.

A continuación se describe una técnica simple pero útil para medir la energía de la banda prohibida en términos de las propiedades ópticas del semiconductor: Iluminamos el semiconductor con fotones de diferente frecuencia y observamos la habilidad de la muestra para absorber los fotones. La magnitud de la absorción se describe en términos de una constante de absorción $\alpha(\lambda)$, que es función de la longitud de onda de la luz. Si un flujo de fotones $I_0(\lambda)$ está presente en $x=0$ en el medio absorbente entonces:

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)x], \quad (1.7)$$

en donde x es la longitud de penetración del haz dentro del material. Esta ecuación es conocida como la ley de Beer- Lambert.

El arreglo experimental para medir la absorción consiste de lo siguiente; la luz de un dispositivo (conocido como monocromador) en el cual podemos seleccionar una longitud de onda dada de la luz, interacciona con una muestra del material bajo estudio. La cantidad de radiación transmitida a través de la muestra se mide con un medidor de luz, por ejemplo un fotodetector. La cantidad de luz absorbida se encuentra al substrair la intensidad del haz transmitido del haz incidente. El experimento se repite para longitudes de onda diferentes con el fin de encontrar la dependencia de la absorción sobre la energía de los fotones. En el caso de una película delgada las reflexiones en la superficie de entrada y salida del haz de luz complican el tratamiento. Sin embargo es común utilizar de manera aproximada la relación:

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d}, \quad (1.8)$$

donde T es la transmitancia, R la reflectancia, α es el coeficiente de absorción y d es el espesor de la película. Ver (Apéndice).

Los resultados experimentales para cristales aislantes y semiconductores demuestran una absorción muy pequeña para longitudes de onda larga (frecuencia pequeña) y repentinamente un incremento, el cual es conocido como umbral de absorción. La longitud de onda en la cual se presenta este cambio abrupto depende del material bajo consideración.

Los resultados se pueden explicar fácilmente basados en la teoría de bandas para un semiconductor. Si la energía de los fotones incidentes es menor que la energía de la banda prohibida, los electrones no pueden ser excitados de su banda de valencia a la banda de conducción; los fotones no serán absorbidos por los electrones y la radiación pasará a través de la muestra (el material es transparente). Sin embargo, si la energía de los fotones es mayor o igual que la energía de la banda prohibida, los electrones son excitados a lo largo de esta banda como resultado de la absorción de un fotón. A este tipo de absorción se le llama absorción intrínseca y a otra longitud de onda existen otros procesos de absorción.

1.6.1. Procesos de absorción.

Los procesos de absorción en los sólidos, se pueden dividir en seis diferentes, a saber:

(1) *Transiciones electrónicas de la banda de valencia al extremo superior de la banda de conducción, caracterizadas por procesos continuos de alta absorción con variaciones estructurales dependientes de la distribución de la densidad de estados en las bandas involucradas. Este tipo de absorción ocurre para energías del fotón en el ultravioleta (UV) e incluso rayos X.*

(2) *Absorción intrínseca o interbanda: Transiciones electrónicas de la banda de valencia al extremo inferior de la banda de conducción con una energía mínima requerida, igual a la anchura de la banda prohibida. La magnitud y la variación con la energía de la constante de absorción depende de si la transición involucra a un fotón solamente (Transición directa) o si involucra a un fotón y a un fonón (Transición indirecta). En la mayoría de semiconductores esta absorción ocurre en la región del espectro visible .*

(3) *Absorción excitónica, la cual produce un par electrón -hueco, conocido como excitón, el cual requiere de menos energía que aquella para excitar un electrón a través de la banda prohibida. El electrón y el hueco que forman un excitón se pueden disociar térmicamente en portadores libres, o se pueden recombinar con la emisión de luz o fonones. Los excitones se observan como bandas de absorción angostas cerca del borde de la banda principal en el espectro visible de un semiconductor.*

(4) *Absorción extrínseca. Si en el cristal hay imperfecciones, estas crearán niveles de energía que se encuentran en la banda prohibida. Por lo tanto a energías menores que la energía de la banda prohibida es posible excitar electrones a la banda de conducción debido a los niveles creados por las imperfecciones y que están ocupados por electrones, o excitar electrones de la banda de valencia a niveles creados por imperfecciones que no*

están ocupados, cada proceso da lugar a la absorción de fotones. Esta absorción no ocurre cuando la energía del fotón es menor que la energía requerida para llevar a cabo una transición de uno de los niveles creados por la imperfección en el cristal a una de las bandas.

(5) **Absorción intrabanda.** Absorción directa de fotones por portadores libres, causando una transición a estados de energía mayores dentro de una misma banda. Este proceso puede ocurrir sobre un amplio rango de energías del fotón, en la región de infrarrojo (IR), e involucra la absorción de fotones y fonones, debido a que la energía y el vector de onda K cambian en la transición.

(6) **Absorción por la red.** Absorción de fotones en la excitación directa de los modos ópticos de vibración de la red cristalina, conocida como absorción Reststrahlen. Este es el único de los seis fenómenos listados en el que no se involucran transiciones electrónicas. Este proceso da lugar a bandas angostas de absorción en el espectro (IR).

En la figura (1.4) se ilustran los seis procesos mencionados.

1.6.2. Transiciones a lo largo de la banda prohibida.

La transición que se describe en el punto (2) del apartado anterior es la causa fundamental del umbral de absorción del material y por lo tanto del color aparente causado por transmisión de muchos semiconductores y aislantes.

Las transiciones del tipo (2) que se muestran en la figura 1.4 son un tipo particular de transición banda-banda, la cual involucra solamente un fotón, conocida como transición directa. Si se calcula el coeficiente de absorción para transiciones directas permitidas se encuentra por medio de la teoría cuántica (12) que la dependencia con la energía del fotón $h\nu$ esta dada como:

$$\alpha \propto (\hbar\omega_{ph} - E_{Cd})^{1/2}, \quad (1.9)$$

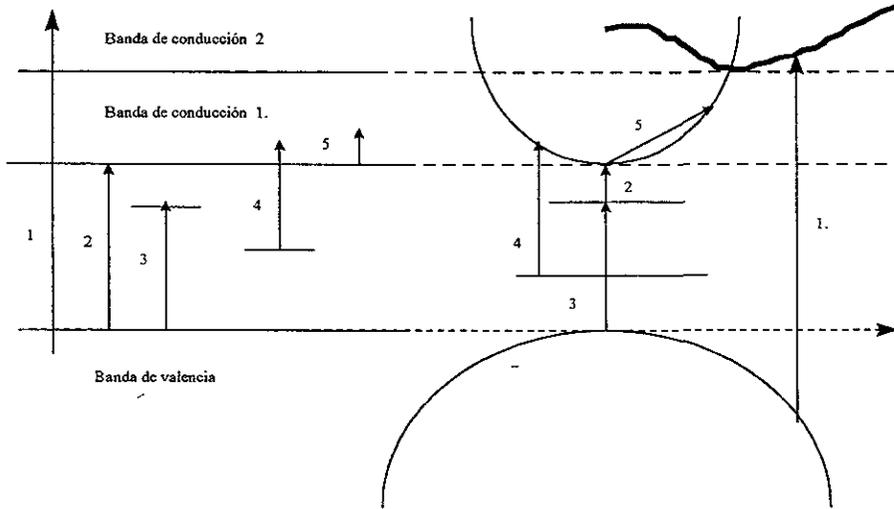
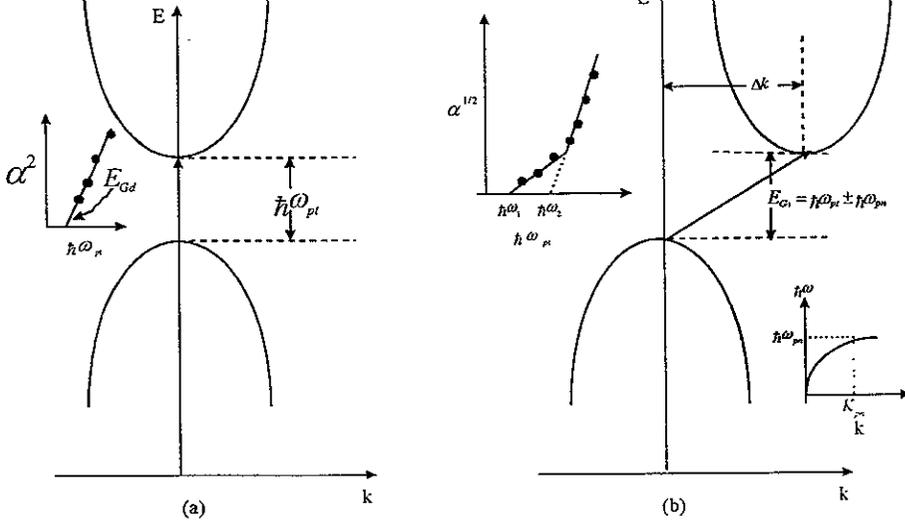


fig. 1.4 Tipos característicos de transiciones ópticas para el modelo de bandas de energía y para la representación de E vs k . (1) Excitación de la banda de valencia a bandas de conducción en niveles superiores, (2) excitación a lo largo de la banda prohibida, (3) formación de un excitón, (4) excitación a partir de imperfecciones, (5) excitación de portadores libres.

donde E_{Gd} es la energía de la banda prohibida directa. Por lo tanto una gráfica de α^2 vs $\hbar\omega_{ph}$ será una línea recta cuya intercepción con el eje de la energía será E_{Gd} , si la transición es directa.

Las transiciones ópticas directas de la banda de valencia a la banda de conducción dominan la absorción óptica cuando el extremo de las bandas de conducción y de valencia ocurren en el mismo punto en el espacio k . Sin embargo, es posible que los dos extremos se presenten en puntos diferentes del espacio k , así que una transición de la parte superior de la banda de valencia al extremo inferior de la banda de conducción requiere de un cambio en la energía y en el vector de onda. A estos se les conoce como transiciones indirectas. Las transiciones directas e indirectas se comparan en la figura 1.5.



Fig(1.5) (a) Transiciones directas banda a banda y (b) transiciones indirectas banda a banda. Las gráficas muestran la variación de la constante de absorción con la energía del fonón esperada para cada tipo de transición, y una curva de dispersión fonónica típica para el material indirecto.

Para una transición indirecta $\Delta E = \hbar\omega_{\text{pht}} \pm \hbar\omega_{\text{phn}}$ y $\Delta k = k_{\text{pht}} \pm k_{\text{phn}} \approx \pm k_{\text{phn}}$, donde en este caso $\hbar\omega_{\text{phn}}$ es la energía del fonón que es absorbido o emitido simultáneamente con la absorción del fotón y k_{phn} es el vector de onda de este fonón. En las expresiones anteriores el signo positivo corresponde a la absorción de un fonón y el signo negativo a la emisión del fonón.

Al calcular la probabilidad de que ocurra una transición indirecta se encuentra que la dependencia del coeficiente de absorción esta dada como:

$$\alpha \propto \left[\frac{(\hbar\omega_{\text{pht}} + \hbar\omega_{\text{phn}} - E_{G_i})^2}{\exp(\hbar\omega_{\text{phn}} / kT) - 1} + (\hbar\omega_{\text{pht}} - \hbar\omega_{\text{phn}} - E_{G_i})^2 [1 - \exp(-\hbar\omega_{\text{phn}} / kT)]^{-1} \right] \quad (1.10)$$

El primer término de esta ecuación corresponde a la absorción óptica junto con la absorción de un fonón, y el segundo término corresponde a la absorción óptica junto con la emisión de un fonón. En vista de la dependencia con la energía una gráfica de $\alpha^{1/2}$ contra $\hbar\omega_{\text{pht}}$ dará dos segmentos rectilíneos con intersecciones en el eje de la energía de

sobre el eje de energía del fotón corresponde a la emisión de un fonón, mientras que el otro con intercepción de $\hbar\omega_1$ corresponde a la absorción de un fonón. La energía de la banda prohibida y la energía del fonón involucrado se pueden obtener a partir de estas intercepciones:

$$E_{\text{gap}} = \frac{1}{2}(\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2) \text{ y } E_{\text{phn}} = \frac{1}{2}(\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1) \quad (1.11).$$

1.7. Propiedades electrónicas de los amorfos.

En los amorfos la presencia del desorden se manifiesta en los estados electrónicos de varias formas. Las fluctuaciones en el orden a corto alcance, tales como las distorsiones en el ángulo de enlace producen "colas" de estados dentro del gap en los extremos de la banda, ver figura (1.6-a). Las "colas" en la banda son más pronunciadas si se presenta desorden químico tal como la presencia de enlaces sueltos o incompletos, como se puede ver en la figura (1.6-b).

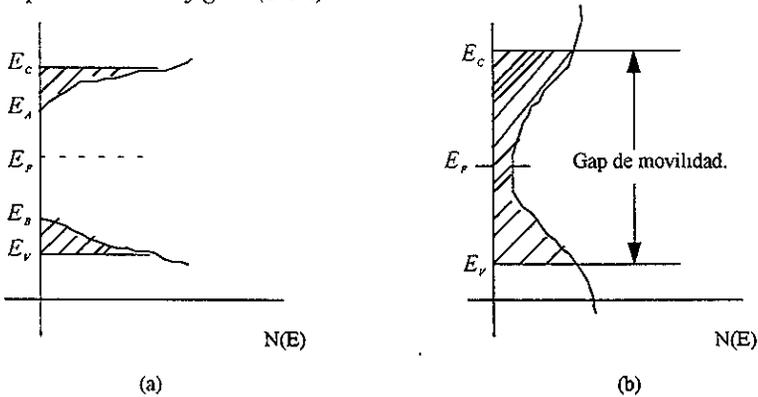


Fig. 1.6 Modelos para la densidad de estados de un semiconductor amorfo.

(a) Un gap real en la densidad de estados con cola en la banda.

(b) El modelo de Cohen-Fritzsche-Ovshinsky para las bandas traslapadas de las colas de la valencia y de conducción.

Otra consecuencia importante del desorden está en que los electrones pueden estar localizados, i.e., espacialmente confinados a la vecindad de un sitio atómico. Este hecho es más probable cuanto mayor es el grado de desorden en los potenciales que experimentan los electrones, y por tanto es más probable en las colas de la banda, ya que estas en general se asocian con los sitios más desordenados. Por lo tanto, en la mayoría de los sistemas tridimensionales el criterio para la localización no se encuentra para los estados a lo largo de toda la banda, sino solamente los estados cercanos a los extremos de la banda son localizados; por tanto las energías críticas (denotadas por E_v y E_c en la figura (1.6)) separan estados localizados de los extendidos.

Se demuestra^[23] que para los semiconductores amorfos la dependencia de la absorción con respecto a la energía del fotón está dada como:

$$\omega\alpha(\omega) \propto \omega^2 \varepsilon_2(\omega) \propto (\hbar\omega - E_0)^2,$$

donde ε_2 es la parte imaginaria de la constante dieléctrica^[23].

Esta forma de la absorción se ha observado experimentalmente para una gran cantidad de semiconductores amorfos, para los cuales una parte considerable de las gráficas de absorción se grafica linealmente como $(\omega\alpha(\omega))^{1/2}$ vs $\hbar\omega$. Si se extrapola la dependencia lineal hasta intersectarse con el eje de la energía, se obtiene un valor E_0 el cual es el valor estimado del gap óptico.

1.10. Elipsometría.

La elipsometría es una técnica óptica no destructiva que nos permite determinar el espesor e índice de refracción de películas delgadas transparentes sobre superficies sólidas, de un material de constantes ópticas conocidas. En el caso más común se utiliza un sustrato de silicio monocristalino.

Esta técnica se basa en las medidas de los cambios en el estado de polarización que experimenta un haz de luz elípticamente polarizado al reflejarse sobre una superficie. Si la superficie reflejante es la de una película delgada no absorbente sobre un sustrato se puede calcular el espesor y las constantes ópticas de la película a partir de estos cambios.

La ecuación siguiente nos permite determinar las constantes ópticas de una superficie, esto es, el índice de refracción y el espesor de una película mediante la técnica de elipsometría:

$$\rho = (\tan \psi) e^{i\Delta}. \quad (1.12).$$

La técnica elipsométrica consiste en medir $\tan \psi$, conocido como cambio en la amplitud relativa y Δ que es el cambio en la fase relativa entre las dos componentes del campo eléctrico de la luz que incide sobre la superficie, ambos cambios se producen debido a la reflexión que experimenta el haz de luz incidente.

Las cantidades ψ y Δ son funciones de las constantes ópticas de la película y del sustrato, del espesor de la película, de la longitud de onda del haz de luz que se utiliza y del ángulo de incidencia.

El elipsómetro es pues, un instrumento electro-óptico de precisión diseñado para medir ψ y Δ . Se describe a continuación su principio de operación :

Un haz de luz monocromática, colimada y no polarizada de un láser (en nuestro caso es un láser de Helio-Neón) se transmite a través de un polarizador, el cual convierte este haz en un haz linealmente polarizado. El compensador es un prisma birrefringente y se utiliza

para convertir a la luz linealmente polarizada en luz elípticamente polarizada. El compensador tiene dos ejes perpendiculares a la dirección de propagación de la luz, uno rápido y uno lento, de tal manera que, para que el compensador convierta la luz polarizada linealmente en luz polarizada elípticamente, el eje del polarizador debe de hacer un ángulo diferente de cero con alguno de los ejes del compensador. La orientación relativa de éstos ejes determina la elipticidad y el ángulo azimutal (orientación del eje mayor de la elipse) de la luz elípticamente polarizada que incide sobre la muestra.

Una vez que la luz ha sido reflejada por la muestra, ésta pasa por un analizador, el cual es un segundo prisma birrefringente y es finalmente detectada por un dispositivo fotodetector el cual produce una señal eléctrica (corriente o voltaje) que es proporcional a la intensidad de la luz que recibe.

El polarizador y el analizador están montados sobre tambores graduados que pueden rotarse de manera independiente, así que, al reflejarse la luz en la muestra se producen cambios en el ángulo azimutal y en la elipticidad, los cuales se miden ajustando de manera alternada el polarizador y el analizador hasta conseguir la extinción del haz reflejado, es decir, una lectura de intensidad mínima que se indica en la pantalla del fotodetector.

El cambio en la diferencia de fase producido por la reflexión de la luz dependerá únicamente del ángulo entre el eje del polarizador y el eje rápido del compensador, esto simplificará de manera considerable la relación entre los ángulos ψ y Δ , en términos de los ángulos del analizador A_1 y A_2 y los ángulos del polarizador P_1 y P_2 , para los cuales ocurre la extinción de la luz reflejada. La dependencia entre estos ángulos radica en las características y orientación específica del compensador.

Por lo general se selecciona un compensador de un cuarto de onda, es decir, un compensador que produce para la longitud de onda de operación un corrimiento de fase de $\delta=90^\circ$ entre las componentes del campo eléctrico paralela al eje rápido y paralela al eje lento del polarizador. El compensador también, por lo común, se orienta de manera tal que su eje rápido tenga un ángulo de 45° con el plano de incidencia.

Bajo estas condiciones se encuentra que las ecuaciones para ψ y Δ son :

$$\psi = A_1,$$

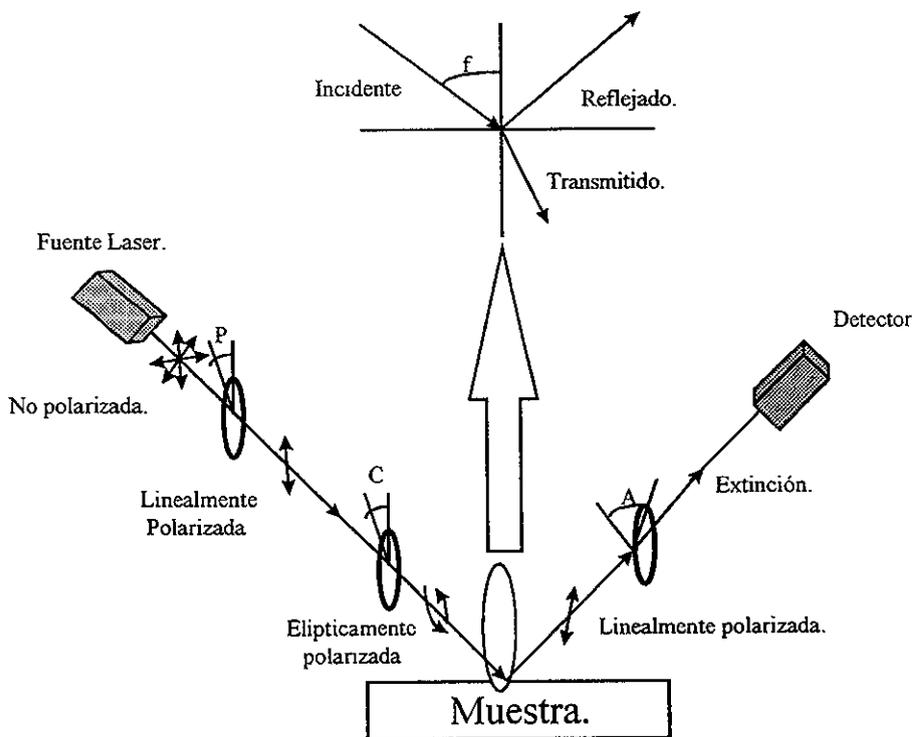
$$\Delta = 90^\circ - 2P_1,$$

y como $A_2 = 180^\circ - A_1$ y $P_2 = 90^\circ + P_1$, las ecuaciones anteriores se pueden escribir como:

$$\psi = \{180^\circ - (A_2 - A_1)\} / 2, \quad (1.13)$$

$$\Delta = 360^\circ - (P_1 + P_2), \quad (1.14)$$

Una vez conocidos los ángulos ψ y Δ , se pueden determinar las constantes ópticas de una superficie o el índice de refracción y espesor de una película según sea el caso. En la siguiente figura se muestra esquemáticamente el proceso de polarización llevado a cabo para la medición del espesor de las películas delgadas en el laboratorio de caracterización del IIM para la elaboración de este trabajo.



Representación esquemática del elipsómetro.

1.11. Espectroscopia UV-Vis.

Las propiedades ópticas de los sólidos y sus estructuras de banda están relacionadas. Los fotones de luz visible tienen energías que están entre 1 y 3eV. Tales cantidades de energía se absorben fácilmente por un electrón libre en un metal, debido a que sus energías permitidas en la banda de energía están solamente parcialmente llenas,

por lo cual los metales son opacos. El lustro característico de un metal se debe a la radiación de luz absorbida por sus electrones libres.

Los electrones en un aislante, por otro lado, necesitan más de 3eV de energía para saltar a lo largo de la banda prohibida a la banda de conducción. Por lo tanto los aislantes no pueden absorber fotones de luz visible y son transparentes. Desde luego, la mayoría de las muestras de materiales aislantes no son transparentes, pero esto es debido a la dispersión de la luz por la irregularidad en su estructura.

Los aislantes y algunos semiconductores son opacos a la luz ultravioleta, cuyas frecuencias altas significan fotones de suficiente energía para permitir a los electrones cruzar a la banda de energía. Debido a que las bandas prohibidas de los semiconductores están cercanas en amplitud a las energías de los fotones de luz visible estos son por lo general opacos a la luz visible pero son transparentes a la luz infrarroja, cuyas frecuencias menores significan menor energía del fotón el cual no se puede absorber.

La luz de longitud de onda entre unos 400nm y 750nm es visible, más allá del extremo rojo del espectro visible se encuentra la región infrarroja. Más allá del extremo violeta del extremo visible se encuentra la región ultravioleta.

Los espectrómetros de uso común miden la absorción de luz en la región visible y ultravioleta, es decir, en el rango 200 a 750 nm. Esta luz es de frecuencia más elevada y de mayor energía que la infrarroja y, cuando se absorbe por una molécula, produce cambios en estados electrónicos que requieren más energía.

En una transición con nivel electrónico más alto, una molécula puede ir desde cualquiera de varios subniveles, correspondientes a diversos estados vibracionales y rotacionales, hacia cualquiera de otros subniveles: El resultado es la observación de bandas anchas de absorción ultravioleta.

Mientras que un espectro infrarrojo muestra muchos picos muy marcados, en uno de ultravioleta típico solo indica pocas bandas anchas. Dicho espectro puede describirse convenientemente en función de la posición del máximo de la banda y de la intensidad de dicha absorción.

La magnitud de la banda prohibida en los materiales semiconductores se puede determinar espectroscópicamente, donde un semiconductor típico tiene una banda prohibida de 1eV. La banda prohibida es un parámetro muy utilizado para la caracterización de las películas delgadas semiconductoras, también conocida como brecha óptica.

Plasmas y el método de preparación PECVD

2.1. Métodos de preparación de películas delgadas.

Los métodos para la preparación de películas delgadas a partir de la fase vapor se pueden dividir esencialmente en dos grupos principales: métodos químicos y métodos físicos.

Entre los métodos químicos los más importantes son: Depósito Químico de Vapores asistido térmicamente (CVD) y Depósito Químico de Vapores asistido por plasma (PECVD); siendo éste último el que nos interesa en este trabajo.

Los métodos físicos más importantes incluyen: Evaporación Catódica (Sputtering) y evaporación al vacío.

A continuación en este capítulo describimos el método de Depósito Químico de Vapores asistido por Plasma, presentando en el apartado 2.2 las propiedades básicas que caracterizan al plasma y en el apartado 2.5 el método PECVD donde se describen los principales tipos de cámaras de reacción donde se lleva a cabo el depósito de las películas; la descripción de los restantes métodos de preparación anotados anteriormente y de varios más se puede consultar en la literatura especializada e.g. (1),(6),(7).

Los métodos CVD y PECVD son ampliamente utilizados en la tecnología de semiconductores para la preparación de películas delgadas amorfas o monocristalinas de alta pureza. A menudo se depositan películas cristalinas sobre un substrato cristalino del mismo material (e.g. Si sobre Si) un proceso conocido como homoepitaxia. Cuando se depositan sobre un material diferente, el proceso es llamado heteroepitaxia. Para llevar a cabo tales depósitos se presentan una gran variedad de reacciones químicas, generadas por la descomposición de los gases utilizados en el proceso.

El proceso PECVD es similar al método CVD, pero con la ventaja de que el PECVD utiliza mucho menos energía calorífica para la síntesis de las películas, por ejemplo, las temperaturas de depósito para películas de nitruro de silicio son de 700 a 900°C por CVD, mientras que solamente 250 a 350°C son suficientes para depositar películas similares utilizando PECVD. Esta menor exigencia de temperatura es posible gracias a la aplicación de energía eléctrica dentro del ambiente de vapores presentes en la cámara de reacción, es decir a la substitución efectiva de la energía térmica por la energía eléctrica para disociar las moléculas de los vapores y crear especies precursoras para el depósito.

2.2. Plasmas.

En este apartado se describen las propiedades fundamentales que caracterizan a un plasma, sin pretender una descripción detallada de la teoría, sino utilizar los elementos básicos necesarios para el desarrollo del presente trabajo.

Un plasma se puede definir como un gas parcialmente ionizado que contiene igual concentración de especies cargadas positiva y negativamente (en su mayoría iones y electrones, respectivamente) y concentraciones diferentes de especies en su estado base y en estados excitados. Este gas parcial o totalmente ionizado se puede generar al someter al

gas a muy altas temperaturas o a fuertes campos eléctricos o magnéticos. Una de las características asociadas con los plasmas la constituye el blindaje de Debye, el cual describimos a continuación.

a) Blindaje de Debye.

Es una característica fundamental del comportamiento de un plasma que consiste en su habilidad para blindarse de potenciales eléctricos que son aplicados a él. Esto significa que si un plasma se somete deliberadamente a un campo eléctrico externo, las densidades de carga espacial se ajustarán de modo que la mayor parte del plasma se blinde del campo. La distancia o longitud de blindaje de Debye h se define por:

$$h = \left(\frac{\epsilon_0 kT}{2N_0 e^2} \right)^{1/2}, \text{ donde } k \text{ es la constante de Boltzman, } T \text{ la temperatura absoluta en grados}$$

Kelvin, e , la carga eléctrica, N_0 el número de cargas por unidad de volumen y ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío. Notamos que si la densidad electrónica, N_0 , se incrementa, h decrece, como se esperaría, ya que cada capa del plasma contendría más electrones.

Podemos entonces resumir: un plasma se caracteriza por la tendencia de éste a permanecer eléctricamente neutro, es decir, su tendencia a equilibrar la carga espacial positiva y negativa en cada elemento de volumen macroscópico. Así, un ligero desequilibrio en las densidades de carga espacial dará origen a fuerzas electrostáticas intensas, que actúan en el sentido de restaurar la neutralidad.

Finalmente mencionamos el concepto de temperatura en el plasma, aunque dicho tratamiento no se utiliza de manera sobresaliente para la obtención de los resultados en este trabajo, considero importante mencionar que se da a entender cuando se habla de un plasma de, por ejemplo, 15000K.

b) El concepto de temperatura en el plasma.

En un plasma en equilibrio térmico a temperatura T , la energía cinética promedio de las especies, para una distribución Maxwelliana, está dada por $E_{av} = \frac{3}{2} kT$. Debido a que T y E_{av} están relacionadas, es costumbre en física de plasmas expresar la temperatura en unidades de energía. Para evitar confusión sobre el número de dimensiones presente (pues recordamos que por cada grado de libertad tenemos una contribución de $(1/2)kT$ a E_{av}), no se utiliza E_{av} , se utiliza en su lugar la energía correspondiente a kT para denotar la temperatura.

Para $kT = 1eV = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$, obtenemos: $T = \frac{1.6 \times 10^{-19} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}} = 11,600\text{K}$.

Por lo tanto el factor de conversión es $1eV = 11,600\text{K}$. Para un plasma de $2eV$ esto significa que $kT = 2eV$ ó $E_{av} = 3eV$ en tres dimensiones.

Como una observación interesante notamos que un plasma puede estar fuera de equilibrio, es decir, tener varias temperaturas al mismo tiempo. Por ejemplo, los iones y los electrones en un plasma generado por la aplicación de un campo eléctrico tienen distribuciones de energía diferentes con diferentes temperaturas T_i y T_e , respectivamente. Esto se debe fundamentalmente a que la masa de los iones es mucho mayor que la de los electrones. Los electrones por ser mas ligeros ganan más energía cinética que los iones,

bajo la acción del campo eléctrico. Por la misma razón los electrones transfieren muy poca energía cinética a los iones. Por lo tanto cada especie puede estar en su propio equilibrio térmico con $T_e \gg T_i$, y el plasma no puede en un tiempo lo suficientemente prolongado igualar ambas temperaturas. Debido a la baja capacidad calorífica de los electrones, a este tipo de plasma fuera de equilibrio, con $T_i \ll T_e$, se le llama Plasma frío. Así, podemos clasificar los plasmas como: i) "plasma térmico" en el cual los electrones, iones y las especies neutras se encuentran en un equilibrio termodinámico local y ii) Plasma fuera de equilibrio o "plasma frío" el cual se caracteriza por el hecho de que los electrones son más energéticos que las especies neutras e iones, lo cual provoca que no exista un equilibrio termodinámico local como en el caso anterior.

c) "Descargas luminosas fuera de equilibrio".

Los plasmas que se utilizan en un proceso PECVD se llaman descargas luminosas y son plasmas fuera de equilibrio, o sea "plasmas fríos". Este tipo de plasma se caracteriza por tener temperaturas electrónicas de 1- 10 eV, mientras que las temperaturas del gas son sólo del orden de unas cuantas centésimas de eV. Otra característica de las descargas luminosas es que éstas presentan emisión de luz de un color típico al generarse, dicho color dependerá de los componentes del gas utilizado, por ejemplo, una descarga luminosa de metano (CH₄), presenta un color azul fuerte, como el color de la flama en una estufa.

d) Generación de una descarga luminosa

Una descarga luminosa se genera al aplicar a un volumen de gas un campo eléctrico de radio frecuencia o un campo magnético alterno de alta intensidad y frecuencia. Los electrones libres (que en este caso pueden estar presentes en la atmósfera debido a la presencia de rayos cósmicos altamente energéticos) ganan energía debido a la aceleración que les causa el campo eléctrico aplicado. Aunque el campo eléctrico también actúa sobre algunos iones existentes, estos permanecen relativamente inmóviles debido a que su masa es mucho mayor comparada con la de los electrones, por lo tanto los electrones acelerados por el campo eléctrico ganan mucho más energía que los iones. Una vez que estos electrones adquieren energías lo suficientemente altas, pierden su energía debido a las colisiones inelásticas que acontecen con las especies neutras llevando a éstas a estados excitados o de ionización. Los electrones generados en el proceso de ionización son acelerados nuevamente por el campo eléctrico presente. Este proceso transitorio, genera rápidamente una avalancha de electrones creando después de cierto tiempo un estado estacionario en la descarga luminosa. Las colisiones inelásticas entre electrones de alta energía y el gas fuente también dan lugar a una gran variedad de especies reactivas tales como radicales libres y radicales neutros, excitados o ionizados. De esta manera la energía de los electrones se utiliza para sustentar el plasma y para crear las especies reactivas y especies cargadas que darán lugar al depósito, sin elevar de manera significativa la temperatura del gas. Esta es una de las ventajas que ofrece el método de depósito de vapores químico asistido por plasma, que permite que las temperaturas de depósito sean mucho menores que aquellas necesarias para llevar a cabo un depósito utilizando la técnica de depósito químico de vapores térmico.

e) Procesos por colisiones en el plasma.

Como mencionamos anteriormente, el ambiente PECVD no se encuentra en equilibrio térmico, por lo cual la termodinámica es de poca ayuda para predecir los productos de una reacción. En una descarga luminosa los procesos que sustentan el plasma y que generan el depósito de la película son mas bien activados por las colisiones en el plasma entre los electrones energéticos y las moléculas del gas. Es por ello importante mencionar con un poco mas de detalle los procesos por colisión de electrones y otros procesos que se activan en el plasma como resultado de estas colisiones.

Las colisiones, en general, se clasifican en dos categorías:

a) **Colisiones elásticas**, que son aquellas para las cuales la energía interna de los componentes en la colisión no cambia y b) **Colisiones inelásticas**, en la cual la energía interna cambia. Por energía interna se da a entender excitaciones electrónicas en átomos o excitaciones electrónicas, vibracionales y/o rotacionales en las moléculas.

Para el caso de las colisiones elásticas, la energía cinética se conserva, por lo tanto cuando un electrón interacciona con un átomo elásticamente, debido a la masa mucho mayor del átomo, el electrón sólo cambia la dirección de su velocidad sin alterar su rapidez, mientras que el átomo permanece prácticamente en reposo. Cuando el electrón se mueve en un campo eléctrico, las colisiones elásticas generalmente tienen el efecto de restringir su velocidad en la dirección del campo, en la misma forma que la velocidad de arrastre de un electrón de conducción en un sólido es restringido por las colisiones con la red.

Todos los otros tipos de colisiones electrónicas son inelásticas. Dentro de las descargas luminosas se presentan una gran variedad de procesos producidos por colisiones inelásticas diferentes entre los electrones y el gas fuente. Ejemplos de éstos, que se cree son importantes para llevar a cabo el depósito de la película, son los siguientes:

i) **Ionización**: $A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$. En este caso el electrón interactúa con una molécula o átomo del gas fuente, remueve un electrón del átomo con el cual tiene la colisión, produciendo un ion positivo y dos electrones. Este proceso es el más importante para sustentar la descarga luminosa.

ii) **Excitación**: $A + e^- \rightarrow A^* + e^-$ Aquí el electrón interactúa con una molécula del gas fuente produciendo un estado excitado el cual denotamos por A^* . El resplandecimiento del plasma, que es una de sus características más evidentes, es debido a la relajación de los átomos y moléculas desde los estados de energía excitados.

iii) **Disociación**: $A_2 + e^- \rightarrow 2A + e^-$ El electrón interactúa con una molécula del gas fuente y rompe el enlace produciendo dos átomos. Las especies producidas por este proceso de disociación son químicamente activas y son las que dan lugar a la formación de la película.

Otros procesos que involucran colisiones de electrones son:

iv) **Captura de un electrón**: $A + e^- \rightarrow A^-$ El electrón interactúa con un átomo del gas fuente y es capturado por éste, produciendo un ion negativo.

v) **Captura disociativa**: $A_2 + e^- \rightarrow A + A^-$ El electrón interactúa con una molécula del gas fuente rompiendo el enlace molecular pero a su vez siendo éste capturado por un átomo del gas fuente disociado, ionizándolo negativamente.

Como consecuencia de los procesos anteriormente mencionados ocurren otros procesos que se pueden considerar inversos a los anteriores y son :

a) **Recombinación.** $A^+ + e^- \rightarrow A$. Este proceso, en el cual un electrón se une con un ion positivo para formar un átomo neutro, es un proceso inverso a la ionización, cuyo efecto final es destruir el estado de plasma. Debido a esto es necesario mantener aplicado un campo eléctrico para sostener la descarga.

b) **Relajación o Foto-emisión :** $A^* \rightarrow A + h\nu$. Una molécula o átomo se encuentra en un estado excitado y después de cierto tiempo pasa a su estado base con la consecuente emisión de un fotón de frecuencia ν . Así como la recombinación es el proceso inverso de la ionización, la relajación lo es a la excitación. La relajación se debe a que los estados excitados son inestables y el electrón regresa muy pronto a su estado base en una o varias transiciones, con vidas promedio que varían desde los nanosegundos a los segundos. Cada transición está acompañada por la emisión de un fotón de energía específica igual a la diferencia de energía ΔE entre los niveles cuánticos involucrados. El resplandor del plasma tendrá un color característico dependiendo de las especies presentes.

a) **Reacciones químicas.** $A + B \rightarrow AB$. En este proceso, las especies químicamente activas A y B, reaccionan químicamente para producir el compuesto AB. Es mediante este proceso, llevado a cabo en la superficie de un sustrato, que se obtiene el producto sólido final que formará la película.

Las colisiones electrónicas en la descarga luminosa se caracterizan, por lo general, por una sección transversal, σ , la cual tiene las dimensiones de área. Si un electrón tiene una colisión con una "esfera rígida" de radio a , entonces $\sigma = \pi a^2$ (ver la figura 2.1).

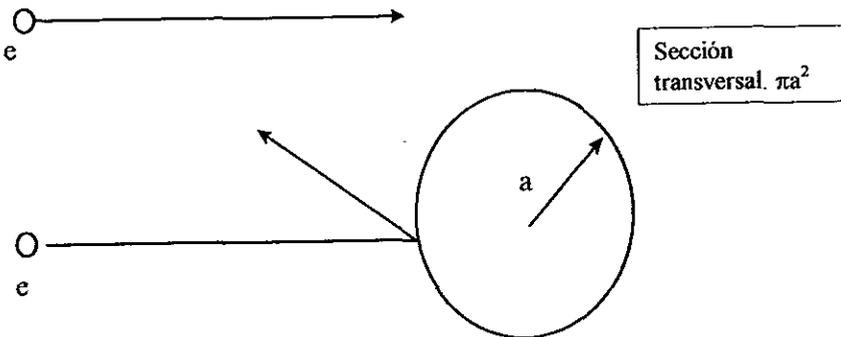


Fig.2.1 La sección transversal de un átomo de "esfera rígida". Los electrones que se aproximan dentro de una distancia r del centro sufrirán una colisión, mientras que aquellos que tengan un parámetro de impacto mayor no colisionarán.

La sección transversal es una medida de la probabilidad de que un proceso dado ocurra. Sin embargo, para algunos procesos complicados no se puede encontrar una representación física como la anterior, aunque σ aún tendría unidades de área. Si

consideramos colisiones electrón-especies neutras, donde N es la densidad de especies neutras, entonces la cantidad,

$$\lambda = N\sigma, \quad (2.1)$$

es la trayectoria libre media de colisión. Esta es la distancia promedio cubierta por un electrón entre colisiones. Otra cantidad importante, la cual se relaciona con la sección transversal es la frecuencia de colisión. Si v es la velocidad del electrón, entonces la frecuencia de colisión ν se define como: $\nu = N\sigma v$, la cual tiene unidades de seg^{-1} , por lo cual el tiempo entre colisiones no es más que ν^{-1} .

La tasa o rapidez a la cual las colisiones inelásticas de electrones con las moléculas del gas crean especies excitadas, iones, radicales libres, etc, se puede estimar utilizando una ecuación que nos permita obtener la tasa de reacción; por ejemplo, para obtener la tasa a la cual A^* (especie A en un estado excitado) se forma, a partir de la ecuación (ii), escribimos:

$$\frac{d}{dt}[A^*] = k_1[A][e^-], \quad (2.2)$$

donde k_1 es la constante de proporcionalidad, conocido como el coeficiente de proporcionalidad de la tasa de reacción, $[A^*]$, $[A]$, $[e^-]$, significan la concentración de la especie reactiva A en un estado excitado, la concentración de la especie reactiva A y la concentración de electrones, respectivamente. Esto significa que la tasa con la cual se está formando la concentración de la especie reactiva A en un estado excitado es directamente proporcional a la concentración de electrones y a la concentración de la especie reactiva A .

Por lo tanto para cada una de las reacciones listadas anteriormente se tendrá su respectivo coeficiente de proporcionalidad de tasa de reacción k_i , $i=1,2,3$. Como se apuntó anteriormente, solamente los electrones que son altamente energéticos tomarán parte en las colisiones inelásticas, por lo que, tomando en consideración este hecho, k_1 en la ecuación (*) estará definido en términos de la velocidad de los electrones y en términos de la sección transversal de colisión inelástica. Como se acaba de mencionar, la sección transversal de una colisión inelástica electrón-reactivo, es proporcional a la probabilidad de que esta colisión inelástica ocurra y es una función de la energía del electrón. Por ejemplo, si la energía del electrón es menor que la energía umbral requerida, la sección transversal de colisión es cero. El coeficiente para la tasa de reacción k_i se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

$$k_i = \int_0^{\infty} \left[\frac{2E}{m_e} \right]^{1/2} \sigma_i(E) f(E) dE, \quad (2.3)$$

donde E es la energía del electrón, m_e es la masa del electrón, σ_i es la sección transversal de colisión de la reacción i y finalmente $f(E)$ es la función de distribución energética del electrón la cual nos da la fracción de electrones libres que poseen una energía dada. La

integración se lleva a cabo sobre todas las energías electrónicas posibles, notando que

$\left[\frac{2E}{m_e} \right]^{1/2}$ es la velocidad electrónica. (velocidad del electrón).

Algunos datos concernientes a las secciones transversales de colisión se pueden encontrar en la literatura, sin embargo la mayoría de las secciones transversales de interés aún se desconocen. Una situación similar ocurre con las funciones de distribución de energía electrónicas $f(E)$. Es típico suponer una distribución de Maxwell para $f(E)$, o sea, una distribución en la cual una fracción grande de electrones tienen energías menores que o iguales a la energía promedio de los electrones, y la fracción de los electrones que tienen energía mayor decaiga exponencialmente con el incremento de la energía. Sin embargo, la función de distribución real de los electrones es más complicada, por lo que se han propuesto funciones de distribución no Maxwellianas. Una de estas es la función de Druyveisteyn, cuya implicación más importante es que la energía promedio de los electrones es directamente proporcional al campo eléctrico (E), aplicado para producir el plasma e inversamente proporcional a la presión (P) del gas, es decir, $E_{av} \propto E/P$.

Sin embargo, la aplicación de esta función es complicada y requiere el ajuste de parámetros para cada caso particular, ya que la composición de los reactivos en el gas influye de manera importante en $f(E)$. Esto es debido a que los electrones con altas energías pierden una fracción significativa de sus energías en las colisiones inelásticas con los reactivos. Por consiguiente es difícil calcular los coeficientes de las tasas de reacción y las tasas de reacción teóricamente.

La importancia de los electrones en el plasma (que en nuestro caso se trata de una descarga luminosa) para generar especies químicamente activas en el volumen del plasma y los campos eléctricos de borde que aceleran a los iones al substrato sugiere una representación esquemática en la cual un reactor se descompone en dos regiones, representadas éstas en la figura 2.2. Aquí podemos ver el volumen del plasma donde se generan las especies químicamente activas (y/o iones), en la cual, existe solamente un pequeño campo eléctrico. Adyacente a ésta se encuentra una región blindada libre de plasma en la cual existe un fuerte campo eléctrico.

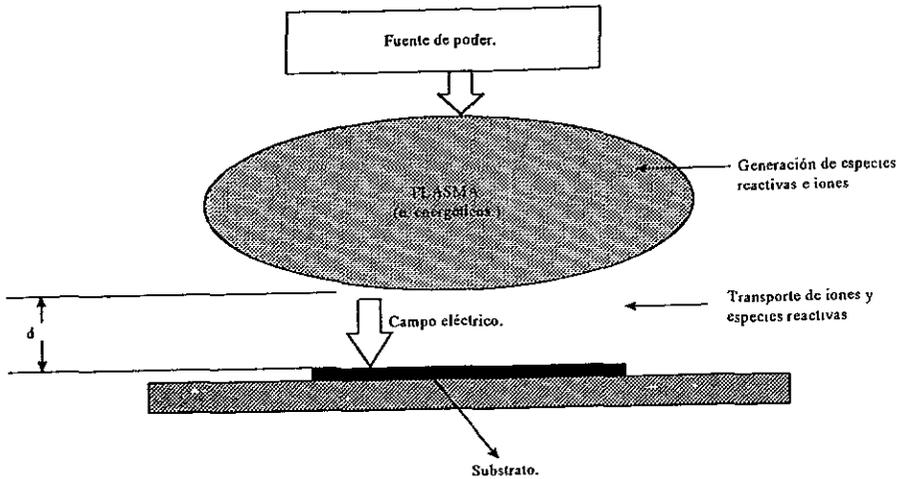


Fig 2.2 Reactor de plasma típico para el depósito de películas delgadas. Una fuente de poder suministra energía para mantener la descarga en el plasma donde las especies reactivas e iones se generan. Las especies son transportadas al sustrato para ser depositadas; en muchas configuraciones existe un campo eléctrico en la vecindad del sustrato el cual acelera a los iones.

El transporte de las especies reactivas neutras desde el volumen del plasma hacia el sustrato se lleva a cabo por un proceso de difusión activado por el gradiente de concentración de estas especies. Las especies reactivas ionizadas son además arrastradas por el campo eléctrico que existe en la región blindada. Debido a que en las descargas luminosas la concentración de especies neutras es mayor que la concentración de especies ionizadas, comúnmente se considera que el depósito se forma a partir de las especies neutras. Por otro lado se considera que las especies iónicas más que contribuir al depósito producen daños a la película en crecimiento debido a que se impactan sobre la superficie del sustrato con una alta energía cinética.

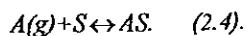
2.3. Efectos de superficie en el depósito de películas delgadas.

El primer fenómeno que se presenta cuando una molécula en fase gaseosa se aproxima a una superficie (en este caso el sustrato) es la adsorción. Después de ello se puede presentar difusión en la superficie, desorción, absorción y permeación en volumen, reacciones químicas, reconstrucción, o una combinación de varias de éstas.

1. Adsorción.

La adsorción es un fenómeno superficial donde la molécula en fase gaseosa se pega a la superficie. Esta se divide en adsorción química y adsorción física. La adsorción física presenta un enlace débil y es esencialmente la primera etapa de la condensación. Usualmente el enlace no involucra la transferencia de electrones de la molécula a la superficie, sino que induce interacciones dipolares. Conforme la molécula se aproxima a la superficie, los electrones de la molécula cambian ligeramente su posición ya sea hacia el lado de la superficie o hacia el lado alejándose de ella; esto resultará en que la molécula tenga una carga ligeramente positiva de un lado y una carga ligeramente negativa del otro lado, o sea, un dipolo. Este dipolo inducirá un dipolo en la superficie, y así el dipolo en la molécula es atraído por el dipolo inducido en la superficie y por lo tanto la molécula se pega a la superficie, sin embargo, este tipo de interacción no es fuerte. La adsorción física se presenta normalmente en o por debajo de la temperatura de evaporación del adsorbato. (El adsorbato es la sustancia adsorbida y el adsorbente es el material sólido con el cual interacciona el adsorbato). Una de las propiedades importantes de la adsorción física es que ésta presenta la formación de multicapas, donde la molécula en fase gaseosa puede interactuar con una superficie que consiste de moléculas condensadas del mismo tipo, así como también interaccionar con una superficie de átomos de un elemento totalmente diferente, esta formación de multicapas es solamente la etapa inicial de la condensación. Otra propiedad de la adsorción física, es que ésta no es selectiva, esto es, que la naturaleza de la superficie no es importante para que se lleve a cabo este fenómeno.

El proceso de adsorción química se puede representar por medio de una ecuación química. Si el adsorbato es un gas, el equilibrio se expresa como:



donde A es el adsorbato gaseoso, S es un lugar desocupado sobre la superficie y AS representa una molécula de A adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie.

En la adsorción química, se lleva a cabo una reacción química entre las moléculas en fase gaseosa y la superficie. La transferencia de electrones, forman, ya sea enlaces covalentes o enlaces iónicos. La magnitud de la interacción es mucho mayor para la adsorción química que para la física, pues en la adsorción física la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se debe sólo a fuerzas de van der Waals. Además este fenómeno se puede presentar a temperaturas superiores a la temperatura de vaporización. Debido a que la adsorción química involucra una reacción química, ésta es bastante selectiva, en el sentido de que se puede adsorber químicamente a una superficie de un material muy fuertemente y no adsorberse químicamente a la superficie de otro material. La capa que se forma en la adsorción química, esta limitada normalmente a una monocapa. Algunas veces una molécula que arriva a la superficie del material se rompe en fragmentos y los fragmentos se adsorben químicamente a la superficie; a esto se le llama adsorción química disociativa. Por supuesto, también puede presentarse una combinación de adsorción física y adsorción química en la superficie de un material.

2. Desorción.

Una vez realizada la adsorción, se pueden presentar varias posibilidades, la más simple de ellas es la desorción. Para el caso de la adsorción física, los átomos que forman multicapas, simplemente se subliman o evaporan de la superficie para regresar a la fase gaseosa, y como las moléculas en la adsorción física normalmente no se disocian, estas se encuentran de la misma forma que cuando fueron adsorbidas.

Cuando la capa se formó por adsorción química, la desorción es un poco más compleja. Cuando la adsorción química es no disociativa, los electrones se acomodan de tal forma que cuando la molécula sufre desorción ésta se carga neutramente conforme es liberada. Para el caso de la adsorción química disociativa, la molécula que sufre desorción puede que no forme la misma especie que aquella que fué adsorbida químicamente. Por ejemplo, moléculas orgánicas pequeñas, hidrógeno, y/o oxígeno, pueden ser adsorbidos disociativamente sobre paladio y entonces sufrir desorción dando como resultado un hidrocarburo más grande y más complejo

3. Difusión superficial.

Las moléculas no necesariamente se quedan inmóviles cuando interaccionan con la superficie. Una superficie esta constituida normalmente de partes planas, bordes, fisuras, defectos etc. Una molécula que choca con una superficie plana se difunde por lo general a los bordes, las fisuras, etc, donde estará enlazada con mayor intensidad.

4. Absorción, permeación y difusión.

Aunque los nombres de adsorción y absorción son similares, el fenómeno es bastante diferente, pues mientras que la adsorción es un fenómeno superficial, la absorción es un fenómeno volumétrico, donde los átomos se disuelven en el sólido. El sólido aún conserva su forma normal en el sentido de que los átomos en el volumen que ocupan aún conservan su posición original que guardaban antes de que se absorbieran las especies. Los átomos absorbidos ocupan las posiciones intersticiales, por lo cual, esto significa, que usualmente las especies absorbidas son átomos pequeños.

El movimiento de los átomos absorbidos en el volumen del material, se conoce como difusión y permeación. La difusión en el material ocurre cuando la especie se introduce por el material a través de los espacios intersticiales de manera vertical, mientras que la permeación es el movimiento de la especie introducida en el material de manera horizontal.

5. Reconstrucción.

En algunos casos, cuando los átomos se mueven de la superficie al volumen del material, es decir, hacia el interior del material, éstos se acomodan en las posiciones de los átomos que constituyen el material o en las vacancias del mismo. A este efecto se le llama reconstrucción.

2.4 El proceso de formación de películas delgadas.

Se ha encontrado, por medio de la experimentación y la observación, que el crecimiento de las películas se puede dividir en ciertas etapas de crecimiento. Estas etapas son las siguientes:

- (1) Nucleación. Esta es la etapa durante la cual se forman pequeños núcleos los cuales están distribuidos estadísticamente sobre la superficie del sustrato.*
 - (2) Crecimiento del núcleo y formación de islas, las cuales a menudo presentan la forma de pequeños cristales.*
 - (3) Coalescencia de las islas y formación de una red conectada la cual contiene canales vacíos.*
- b) Llenado de los canales.*

El proceso de nucleación, el crecimiento y la coalescencia de islas separadas tiene una importancia fundamental en la formación de la estructura de la película.

Durante la etapa del crecimiento de los núcleos y la formación de islas, algunas islas entran en contacto mutuo, motivo por el cual la etapa de coalescencia ha comenzado. Las islas en la etapa de coalescencia se comportan como dos gotas cuando éstas se unen. Por medio de este proceso la mayor energía interfacial que posee el sistema cuando las islas están aisladas, decrece. Las islas más grandes crecen con mayor rapidez y las más pequeñas desaparecen debido a la coalescencia con las islas más grandes. Finalmente se presenta el llenado de los canales vacíos que se forman en la etapa de coalescencia y que desaparecen después de un cierto tiempo de depósito, dependiendo éste del material depositado.

En la mayoría de los procesos por PECVD, el material se forma sobre la superficie de un sustrato, como es el caso del material que sintetizamos en este trabajo, donde los sustratos utilizados fueron: Sustratos de silicio monocristalino y sustratos de vidrio. La nucleación para este caso toma lugar en sitios selectos sobre la superficie del sustrato, así que el crecimiento de la película se presenta debido a átomos que se adicionan a estos sitios de la superficie y también por difusión superficial sobre la superficie vacía. Los átomos se acomodan de alguna manera con los átomos del sustrato para formar un cristal o un cuerpo policristalino con alguna orientación preferencial.

En la figura 2.3 esquematizamos los procesos de crecimiento de películas delgadas mencionados anteriormente.

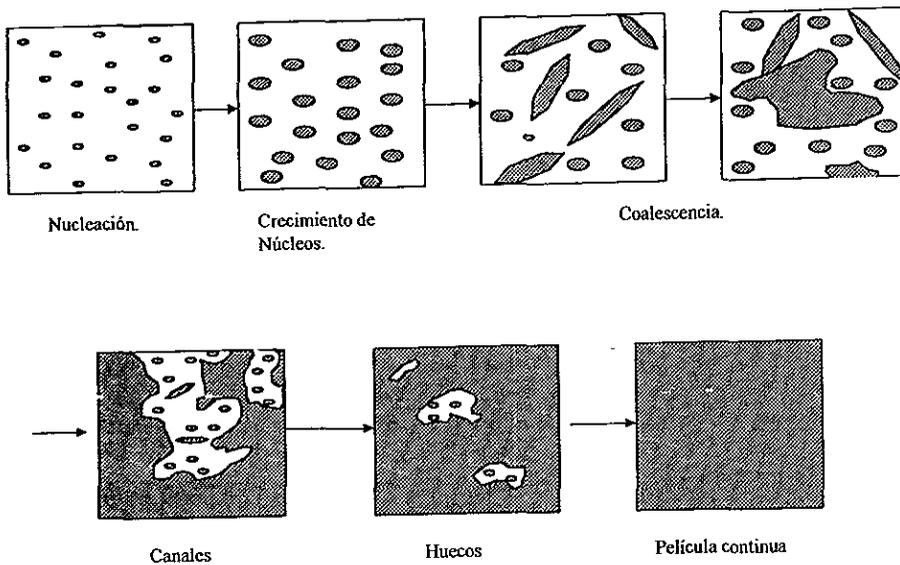


Fig. 2.3. Representación esquemática del crecimiento de una película delgada.

2.5. Preparación de películas delgadas utilizando el método PECVD.

La preparación de películas delgadas utilizando el método de Depósito Químico de Vapor asistido por Plasma se lleva a cabo por medio de alguno de los dos siguientes sistemas que se describen a continuación:

- c) **Acoplamiento capacitivo.** Este tipo de sistema utiliza dos placas metálicas paralelas colocadas horizontalmente, una de las cuales está libre y se puede mover, en la cual se aplica un potencial eléctrico y la otra fija conectada a tierra y en la cual se colocan los sustratos. Los sustratos en esta configuración están inmersos en la región del plasma y están sujetos al bombardeo de iones, electrones y fotones que están presentes en el medio.
- d) **Acoplamiento inductivo:** Este tipo de sistema utiliza una bobina que produce un campo magnético de gran intensidad el cual da lugar al plasma. Dentro de este tipo de sistema se pueden presentar dos variedades, una en la cual el sustrato se localiza fuera de la región en la que tiene lugar la descarga luminosa, conocido como plasma remoto y otra en la cual el sustrato se localiza dentro de la región en la que tiene lugar la descarga luminosa.

En el dibujo adjunto, figura 2.4, se representan esquemáticamente algunas configuraciones de los sistemas mencionados anteriormente.

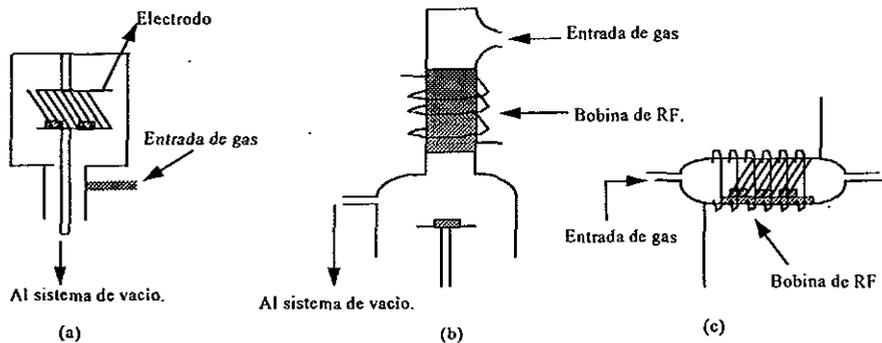
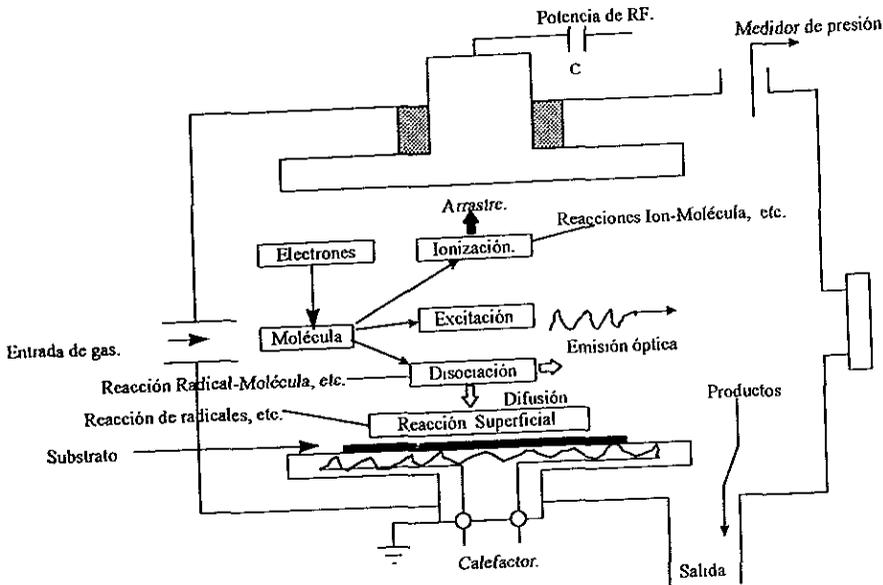


fig 2.4. Configuraciones básicas para los reactores tipo PECVD: (a) acoplamiento capacitivo, (b) acoplamiento inductivo, substratos fuera de la región del plasma, plasma remoto. (c) acoplamiento inductivo, substratos dentro de la región del plasma, plasma directo.

Para la elaboración de las películas delgadas presentadas en este trabajo de tesis se utilizó la técnica de depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD) con el sistema de acoplamiento capacitivo, por lo cual describimos a continuación con mayor detalle dicho sistema.

El primer reactor PECVD de acoplamiento capacitivo importante comercialmente fué introducido por Reinberg en el año de 1974 y es básicamente el tipo de reactor utilizado en el laboratorio de preparación de películas delgadas del Instituto de Investigaciones en Materiales. En este tipo de sistema el plasma se genera entre dos electrodos circulares paralelos horizontalmente; los substratos se colocan en el electrodo inferior, el cual se encuentra conectado a tierra. El electrodo superior se conecta a un generador voltaje alterno (de radio frecuencia generalmente) a través de un sistema acoplador de impedancias el cual nos permite controlar la potencia incidente y la potencia reflejada que entrega el generador de voltaje. En este sistema los gases fuente son introducidos por medio de tanques de gas directamente a la cámara de reacción, pasando éstos por los controladores de flujo de masa para especificar la cantidad de gas en unidades sccm que estamos interesados en introducir dentro de la cámara de reacción.

La cámara de reacción utilizada para la preparación de las películas presentadas en este trabajo se muestra esquemáticamente en la figura 2.5.



Cámara de reacción del sistema PECVD directo

Fig. 2.5. Cámara de reacción de acoplamiento capacitivo con plasma directo.

En este dibujo podemos apreciar en forma integral y resumida los procesos llevados a cabo dentro de la cámara de reacción al introducir los gases utilizados, conocidos como gases fuente, para la preparación de las películas. En nuestro caso consideramos como gases fuente al tetracloruro de estaño, hidrógeno y metano.

Como se muestra en la figura, la disociación de los gases precursores por medio del impacto electrónico dentro de la descarga luminosa (plasma) es el primer paso para activar las reacciones químicas en el proceso PECVD; tal y como se muestra en la figura 2.5, los fragmentos neutros (radicales) producidos en la fase gaseosa, se difunden hacia el sustrato y a las paredes de la cámara, mientras que los iones se mueven hacia los electrodos bajo la influencia del campo eléctrico aplicado. Algunas de las especies neutras son excitadas electrónicamente o vibracionalmente por el impacto de los electrones y emiten luz cuya longitud de onda va desde el ultravioleta al infrarrojo. Los procesos secundarios tales como las reacciones ion-molécula y molécula-especie neutra se llevan a cabo por medio de las colisiones en la fase gaseosa. Finalmente, las reacciones químicas heterogéneas entre los átomos reactivos, moléculas, e iones que se impregnan sobre la superficie son los que llegan a formar un depósito.

2.6. Parámetros de depósito.

Los parámetros de depósito en el proceso PECVD son las variables que intervienen en la preparación de las películas delgadas y que determinan sus propiedades

y son: 1. Potencia incidente, 2. frecuencia de la descarga, 3. tasa de flujo de gases, 4. presiones parciales de los reactivos, 5. Tipo de gases fuente utilizados. 6. presión total dentro de la cámara, 7. temperatura de la muestra 8. espaciamiento de los electrodos, 9. geometría de la cámara de reacción, 10. tiempo de depósito.

Estas variables influyen de manera conjunta en el depósito y determinan las propiedades del material que será depositado en película delgada, así como también la rapidez y eficiencia del depósito. La tasa o rapidez de depósito (definida como $RD = \text{espesor de la película} / \text{tiempo de depósito}$) se considera como un parámetro intermedio o mediador, ya que depende de las variables de depósito, pero a la vez, su valor influye sobre las propiedades físicas de la película.

1. Potencia incidente. Es la potencia que suministramos para producir el plasma por medio del generador de radio frecuencia RF. Su valor influye tanto en la tasa de depósito como en la composición de las películas. Por lo general la tasa de depósito aumenta al aumentar la potencia. Esto es debido a que un aumento en la potencia incrementa el campo eléctrico aplicado al gas, lo cual consecuentemente aumenta la energía promedio de los electrones en el plasma. El aumento en la energía promedio de los electrones se traduce finalmente en un incremento en las tasas de producción de las especies químicamente activas que generan el depósito. Por otro lado, cuando se utilizan mezclas de gases para preparar películas de materiales compuestos, la composición puede depender de la potencia aplicada si se utilizan mezclas de gases fuente con energía umbral de disociación muy diferente. Por ejemplo, en un caso extremo, si la potencia aplicada al plasma es muy baja los electrones tendrán energía suficiente para disociar las moléculas con menor energía umbral de disociación, pero no aquellas que tengan altas energías de disociación. Como consecuencia la contribución de los distintos gases para la formación de la película será en proporciones diferentes.

2. Frecuencia de la descarga. Es la frecuencia elegida para la descarga la cual genera la descarga luminosa (plasma) dentro de la cámara de reacción. La frecuencia del plasma influye en las propiedades finales de la película, pues esta afecta la energía cinética de los iones en el plasma. Por ejemplo a bajas frecuencias tanto los electrones como los iones siguen la señal. En este caso los iones pueden adquirir altas energías y bombardear a la película en crecimiento produciendo algún daño. Por el contrario, a altas frecuencias, los iones por ser muy masivos no pueden seguir la señal del campo por lo que ganan muy poca energía y se reduce el daño a la película. Debido a esto, la frecuencia más utilizada en este tipo de sistema es en la región de radiofrecuencia y es igual a 13.5 MHz. Este valor se elige por ser la frecuencia autorizada por la secretaria de comunicaciones para evitar interferencias con las señales de estaciones de radio o sistemas de radio comunicación.

3. Tasa de flujo de gases. Esta se define como la cantidad de moles del gas por unidad de tiempo.

La tasa de flujo relativa utilizada para cada gas afecta la composición de la película. Si introducimos a la cámara de reacción, por ejemplo, los elementos A y B y suponemos que la tasa de flujo del elemento B es mayor que la del elemento A, es claro, debido a que la tasa de flujo de gases tiene que ver directamente con la cantidad del material que se introduce a la cámara de reacción, que la incorporación del elemento B a

la película será mayor que la del elemento A. Por otro lado al aumentar la tasa de flujo total de los gases, la tasa de depósito también aumenta.

4. Presiones parciales de los reactivos. Como se mencionó anteriormente los gases que se introducen en la cámara de reacción lo hacen con una tasa de flujo definida, esto implica que cada tipo de gas que se introduce posee una presión parcial dentro de la cámara de reacción, la cual cambiará si cambiamos la tasa de flujo. Esta presión, entonces, afecta la composición de la película de un modo similar a como la afectan las tasas de flujo relativas.

5. Tipo de gases fuente utilizados. La estructura y composición final de la película se ve afectada por varios factores que influyen en el crecimiento de la misma. Uno de estos factores, el cual tiene que ver con la composición de la película, es la pureza de los gases utilizados. Idealmente se debería de trabajar con gases cien por ciento puros, pero obviamente esto es imposible ya que todos los gases usados en los procesos CVD son materiales compuestos. La composición y pureza de los gases repercute en la calidad y composición de las películas, ya que introducen elementos extraños no deseados. La pureza de los gases utilizados se garantiza por el distribuidor de los mismos hasta en un 99.99%. Sin embargo, los elementos extraños que forman parte del gas no se pueden evitar.

Los elementos extraños o impurezas se amarran a la superficie con energías de enlace que son variadas. Las energías del orden de 0.1 a 0.5eV corresponden a la adsorción física, mientras que energías del orden de 1 a 10eV corresponden a la adsorción química. La influencia de las impurezas depende también de la energía de las partículas extrañas que se pegan al material.

Las impurezas superficiales influyen no solamente en la energía de enlace entre la sustancia depositada y el sustrato y en el tamaño y condiciones de crecimiento del núcleo crítico; sino que pueden afectar una nucleación secundaria. Además la contaminación puede causar la formación de núcleos sobre la superficie de islas ya existentes (Ver figura 2.3).

Las impurezas de los gases residuales influyen también de manera directa en las propiedades eléctricas tales como la resistividad, las propiedades magnéticas, estabilidad térmica y química, etc. También, las impurezas sobre el sustrato, pueden alterar de manera considerable la adhesión de la película al sustrato.

6. Presión total dentro de la cámara. Esta presión será la suma de las presiones parciales de los gases que se introducen en la cámara de reacción. En principio esperaríamos que al aumentar la presión la tasa de depósito aumente pues un aumento en la presión indica también un aumento en la cantidad de material que se introduce, sin embargo, hay otros efectos, como el que el camino libre medio de las especies reactivas se ve disminuido con el aumento de la presión, lo cual implica que la energía promedio de los electrones disminuye pues como mencionamos anteriormente $E_{av} \propto \frac{1}{P}$ lo cual indica que la tasa de depósito tiende a disminuir. También un aumento en la presión favorece a las reacciones en fase vapor las cuales son las causantes de la formación de polvo el cual no se adhiere a la película en crecimiento, pues estas reacciones se llevan a cabo en el plasma. La presión total no solo depende del flujo total de gases sino también tiene que ver con la rapidez de

bombeo, la cual es característica de la bomba mecánica, difusora o turbomolecular que estemos utilizando, sin embargo, ésta también se puede cambiar haciendo uso de una válvula de garganta, que nos permite elegir una presión de depósito dentro de la cámara de reacción.

7. Temperatura de la muestra. La temperatura de la muestra es la temperatura del sustrato que establecemos mediante un controlador de temperatura. La temperatura de la muestra influye también en las propiedades finales de la película pues a mayor temperatura de la muestra, la difusión superficial en la película sobre el sustrato es mayor por lo cual es posible obtener una película más densa, también hay evaporación con mayor facilidad de materiales volátiles, resultado que no se obtiene cuando la temperatura es baja.

8. Espaciamento de los electrodos. El espaciamento de los electrodos en la cámara de reacción de acoplamiento capacitivo también influye en el resultado final de la composición y textura de las películas obtenidas. Para nuestro caso la separación entre electrodos es una variable fija.

9. Geometría de la cámara de reacción. La geometría de la cámara de reacción también influye en el crecimiento de la película. El crecimiento de la película depende de la geometría de la cámara pues se ha comprobado que dicho crecimiento es diferente según el sitio donde se coloque el sustrato para el crecimiento de la misma. Esto también tiene que ver con la manera en la que se introducen y extraen los gases hacia y desde la cámara de reacción.

10. Tiempo de depósito. El tiempo de depósito es el tiempo durante el cual se sostiene el plasma una vez que se activa aplicando la potencia R.F. Durante este tiempo se deposita material sobre el sustrato dentro de la cámara para formar la película. Así el espesor de la película depende directamente del tiempo de depósito. El cociente del espesor de la película sobre el tiempo de depósito determina la tasa o rapidez de depósito.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 Partes en las que se divide el equipo experimental.

Para llevar a cabo la preparación de las películas delgadas presentadas en este trabajo utilizamos como gases fuente al hidrógeno H_2 (gas), Metano CH_4 (gas), y vapores de tetracloruro de estaño $SnCl_4$ (líquido), con la configuración del equipo tal y como se muestra en la figura 3.1, donde se representa la cámara de reacción, los gases fuente, los medidores de presión (los cuales indican la lectura de presión existente dentro de la cámara de reacción), el generador de radio frecuencia, el acoplador de impedancias y las bombas de vacío mecánica, roots y turbomolecular.

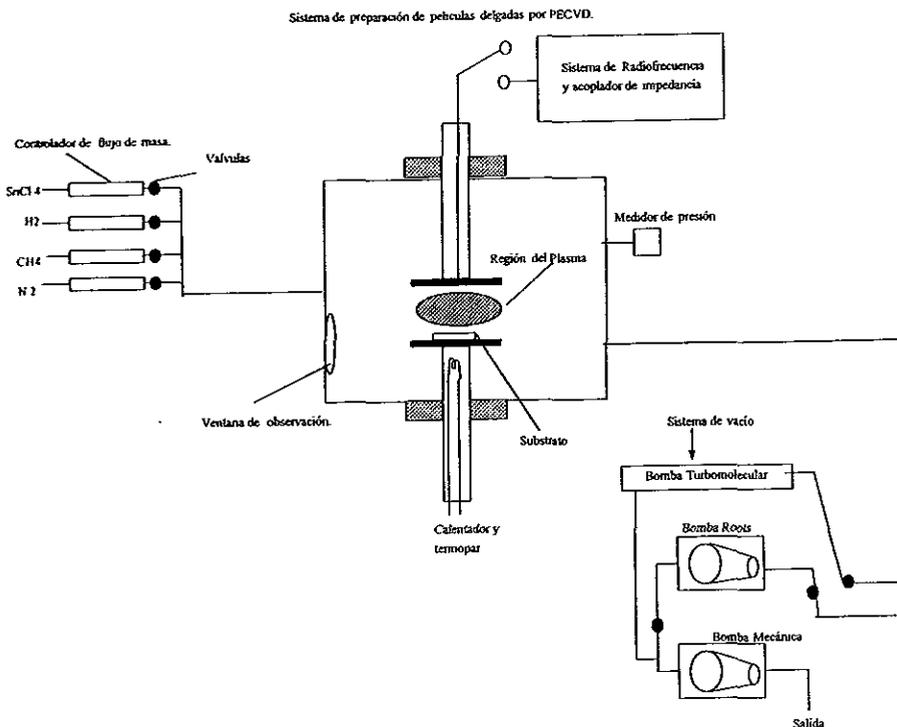


Fig. 3.1. Diagrama esquemático del equipo experimental utilizado para el depósito de películas delgadas de SnC del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM.

I. Cámara de reacción.

La cámara de reacción utilizada para depositar las películas delgadas es del tipo de acoplamiento capacitivo de forma cilíndrica, de placas circulares con un diámetro de 14cm, por lo cual el área de las placas es de 153.9cm^2 , y la separación entre electrodos es de 2.5cm.

II. Sistema de radiofrecuencia.

El sistema de radiofrecuencia consta de un generador de voltaje de radiofrecuencia a 13.56MHz y de un acoplador de impedancias conectado en serie con la cámara que nos permite hacer que el valor de la potencia entregada al sistema para generar el plasma sea máxima. La potencia que se entrega al plasma y la potencia reflejada se miden con un medidor de potencia (Wattmeter) el cual se conecta, también en serie, entre la cámara y el generador. Como sabemos, idealmente para obtener la máxima transferencia en potencia al acoplar dos circuitos, conocidos como el circuito fuente y el circuito de carga, la impedancia de salida del circuito fuente debe de ser igual a la impedancia de entrada del circuito de carga, en nuestro caso el circuito fuente es el generador de radiofrecuencia y el circuito de carga es la cámara de reacción y el plasma que recibe la potencia suministrada por el circuito fuente, por lo tanto, según este principio⁽¹⁾ la potencia reflejada, que es aquella que no consume el circuito de carga y que se traduce según la segunda ley de la termodinámica en pérdidas de energía en forma de calor, debería de ser casi cero para obtener la eficiencia máxima en el acoplamiento entre los dos circuitos (generador de radiofrecuencia y cámara de reacción). Por lo tanto si elegimos por decir algo una potencia de depósito en el generador de radiofrecuencia de 75Watts debemos de ajustar el acoplador de impedancia de tal manera que la potencia reflejada tenga el valor mínimo posible para que de esta manera aseguremos que la potencia en la cámara de reacción sea de aproximadamente 75Watts.

III. Suministro de gas o vapores.

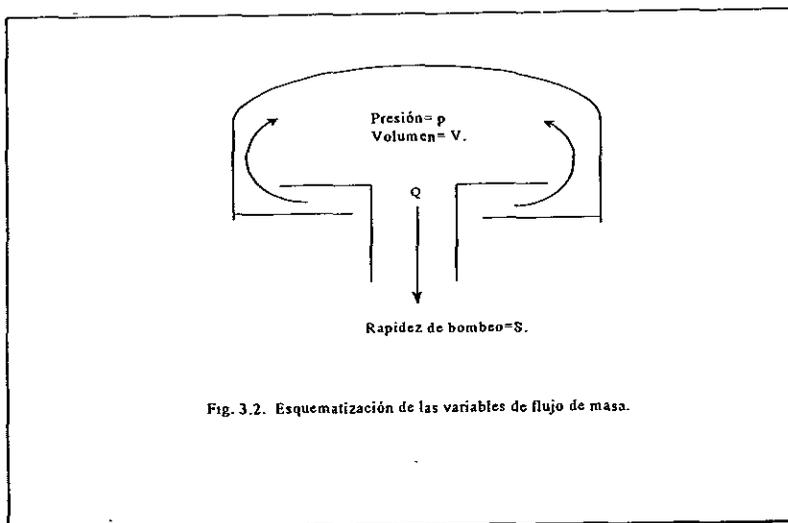
Los materiales que se introducen en la cámara de reacción son gases o vapores de sustancias líquidas. El suministro de los gases (H_2 y CH_4), se lleva a cabo por medio de líneas especiales de vacío (tubos de acero inoxidable) que conectan la salida del regulador de cada tanque con la cámara de reacción los cuales se encuentran contenidos en tanques cuya presión de salida se puede regular. El tetracloruro de estaño (SnCl_4), que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, se suministra mediante un frasco de vidrio con un tubo de salida, que se conecta a las líneas de vacío que van directamente a la cámara de reacción. Estos vapores o gases se hacen llegar a la cámara al abrir las válvulas que nos permiten hacer vacío en las líneas desde la cámara de reacción.

(1) En realidad se trata de un teorema de la teoría de circuitos que establece que para obtener la potencia máxima entre dos circuitos acoplados la impedancia interna del circuito fuente debe de ser igual a menos el conjugado complejo del valor de la impedancia del circuito de carga. La potencia esta dada por el producto de la corriente y el cuadrado de la impedancia, pero $\text{abs}(Z)=\text{abs}(Z^*)$, donde Z^* es el conjugado complejo de la impedancia y abs el valor absoluto de Z , por lo tanto la potencia que entrega la fuente debe ser igual a la potencia que consume la carga para que la eficiencia sea máxima

IV. Sistema de Vacío.

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica, una bomba Roots y una bomba turbomolecular conectadas directamente a la cámara de reacción pero con un sistema de válvulas que permiten evitar que se encuentre abierto al mismo tiempo el bombeo de la bomba turbomolecular y de las bombas mecánica y Roots.

En el sistema de vacío, la rapidez de bombeo, denotada por S , mide el volumen del gas que pasa cada segundo al interior de la cámara de reacción, pero el número de moléculas contenido depende de la presión del volumen del gas. Así que, otro término también utilizado con frecuencia es el gasto, o tasa de flujo, Q , el cual es igual a pS , presión por rapidez de bombeo, y es por lo tanto, proporcional al flujo de moléculas que se introducen. Lo anterior se esquematiza en el siguiente diagrama de la figura 3.2.



La unidad apropiada para el gasto son los Torr litro/segundo (Torr l/s), que se relaciona con las otras unidades utilizadas comúnmente del modo siguiente: 1 torr litro/segundo = 79.05 sccm = 2.13×10^{21} moléculas por minuto.

V. Sistema de control de flujo de masa.

Este sistema, como su nombre lo indica, se encarga de controlar el flujo de masa de los gases o vapores que se introducen en la cámara de reacción. Para lograr esto, en el laboratorio disponemos de un controlador para flujo de masa electrónico de estado sólido digital, en el cual podemos programar la cantidad de masa por unidad de tiempo que estamos interesados en introducir a la cámara; una vez programada esta cantidad con el controlador de flujo de masa, en cada línea de vacío se encuentran conectados en serie los dispositivos electrónicos rectangulares y metálicos en forma de paralelepípedo por medio de los cuales se hace pasar el flujo de gas o vapor y que se encargan de regular el flujo de masa que ha sido programado en el controlador de flujo de masa. Estos dispositivos tienen

una conexión directa al controlador de flujo de masa y a las líneas de vacío por donde pasa el gas o vapores del elemento o sustancia que estamos utilizando para llevar a cabo el depósito de las películas que estamos interesados en sintetizar. En la práctica la unidad utilizada más comúnmente para la tasa de flujo de gas es el centímetro cúbico por minuto estándar (sccm- standard cubic centimeter per minute), lo cual se refiere a la temperatura estándar (0°C) y a la presión estándar (1 atmósfera o 760 torr) y cuyo valor de conversión a moléculas por minuto es:

$$1\text{sccm} = \frac{6.023 \times 10^{23}}{22414} \text{ moléculas por minuto} = 2.69 \times 10^{19} \text{ moléculas por minuto.}$$

VI. Sistema de control de temperatura.

El sistema de control de temperatura consta de un calentador y un controlador de temperatura de estado sólido digital. El calentador se conecta directamente en la parte inferior de la cámara de reacción junto con un termopar que se encarga de sensar la temperatura de la placa donde se coloca el sustrato. Con el controlador de temperatura podemos elegir la temperatura del sustrato y mantenerla constante durante el depósito.

VII. Medidor de presión.

Es un dispositivo electrónico de estado sólido, digital, que se encarga de medir la presión existente dentro de la cámara de reacción cuando se introducen los gases y vapores. Esto se logra mediante sensores de presión conectados a él y a la cámara de reacción, dichos sensores de presión son manómetros de capacitancia y se conocen como Baratrons por la marca comercial de los mismos.

VIII. Controlador de presión de la válvula de garganta.

Se trata de un sistema de control automático de presión que nos permite elegir la presión de depósito existente dentro de la cámara de reacción. Esto se logra mediante una válvula de garganta conectada entre la cámara de reacción y el sistema de bombeo. Esta válvula se abre o cierra automáticamente para ajustar la presión de la cámara en el valor prefijado.

3.2 Substratos y su preparación.

El sustrato sirve como un soporte mecánico para la película y en algunas aplicaciones electrónicas se utiliza como un aislante. La necesidad de estabilidad a largo plazo de los dispositivos en película delgada hace imperativo el que no se presenten reacciones químicas entre el sustrato y la película depositada sobre éste, las cuales podrían cambiar las propiedades de la película. También se requiere una adecuada adherencia de la película al sustrato por lo cual el sustrato debe de cumplir ciertos requerimientos como: dureza mecánica y estabilidad química y térmica, no solamente a temperaturas normales, sino también durante cambios de temperatura grandes, los cuales se presentan al variar la temperatura de depósito.

Para asegurar temperaturas constantes en la superficie del sustrato y un flujo de calor suficiente hacia la película se requiere de una conductividad térmica apropiada. Además para formar las películas con parámetros eléctricos definidos y reproducibles, la superficie del sustrato debe de ser plana y suave, también en todos los casos un sustrato libre de contaminación es importante, esto porque nos interesa tener reproducibilidad en las propiedades de la película y una adherencia apropiada de la película a la superficie del sustrato.

Los sustratos utilizados para la preparación de películas delgadas en este trabajo de tesis fueron vidrio corning 7059 (borosilicatos), que es un material amorfo y silicio monocristalino cortado de obleas de silicio de 3" de diámetro con una orientación (100), resistividad mínima de 200 Ω cm para asegurar una adecuada transmitancia en IR, pulidas a espejo por una cara, en la cual se realiza el depósito. Ambos sustratos son comúnmente utilizados en la preparación de películas delgadas, debido a que cumplen con los requisitos mencionados anteriormente.

Por lo tanto debido a las razones expuestas anteriormente es necesario que tanto los sustratos sobre los cuales se deposita la película, así como la misma cámara de reacción se encuentren libres de contaminación la cual puede afectar las propiedades estequiométricas requeridas de la película.

3.2.1 Limpieza de los sustratos y de la cámara de reacción.

Como se anotó anteriormente, los sustratos utilizados para el depósito de películas delgadas deben de encontrarse libres de contaminación, la cual pudiera presentarse en la atmósfera misma al preparar los sustratos para un depósito, o en el interior de la cámara de reacción. Es por ello necesario llevar a cabo, siempre que se realiza un depósito de películas delgadas, una limpieza tanto de la cámara de reacción como de los sustratos utilizados. Se describe a continuación el procedimiento que se llevó a cabo para realizar la limpieza de los sustratos y de la cámara de reacción. Para la limpieza de los sustratos:

Substrato de vidrio :

- 1. Se lavan con agua y detergente utilizando guantes esterilizados.*
- 2. Se enjuagan 5 veces con agua y después 3 veces con agua deionizada en ultrasonido durante un tiempo de 5 minutos.*
- 3. Se sumergen 10 minutos en un baño de ultrasonido con metanol.*
- 4. Se sumergen 10 minutos en un baño ultrasónico con acetona.*
- 5. Se sumergen una vez más 10 minutos en ultrasonido con metanol.*
- 6. Se colocan en un frasco cerrado los sustratos agregándole a éste metanol.*

7. Se secan antes del depósito, sopleteandolos con nitrógeno seco y prepurificado.

Substrato de silicio:

Los substratos de silicio se limpian por medio de ataque químico utilizando una solución P, durante un tiempo no menor de 10 minutos. La solución P consiste de 15 partes de HF al 49% (i.e 49% diluido en agua), 10 partes de HNO₃ al 70% y 300 partes de H₂O deionizada. Después se enjuagan con agua deionizada y se sopletean con nitrógeno puro y seco.

Limpieza de la cámara de reacción.

Para llevar a cabo la limpieza de la cámara de reacción utilizamos guantes esterilizados para evitar contaminar las paredes de la cámara con grasa u otros elementos presentes en nuestras manos. Desarmamos la cámara de reacción desajustando las mordazas y limpiamos el interior de ésta con gasa y acetona. Las placas que forman el electrodo se pueden lijar para remover los vestigios de depósitos anteriores, después se lavan con agua y jabón y se secan, para que finalmente se limpien con gasa y acetona. Se instala de nuevo la cámara de reacción colocando en su interior a los substratos y se empieza a hacer vacío dentro de la cámara, en el momento en que se alcanza un vacío adecuado se utiliza la bomba turbomolecular para extraer todos los elementos extraños producidos por el degasamiento de la cámara. Alternativamente se puede utilizar nitrógeno, N₂, durante cierto tiempo, para remover y extraer los elementos extraños producidos por degasamiento.

3.3. Descripción de la preparación de las películas de SnC.

Para preparar las películas de SnC, previa limpieza de la cámara y substratos, se procedió como a continuación se anota:

3.3.1 Operación del sistema PECVD.

1. Se checa que todas las válvulas que conectan con la cámara de reacción esten cerradas y se abre la válvula de venteo para quitar la tapa de la cámara de reacción desatornillando las mordazas. Se coloca el substrato dentro de la cámara de reacción y se cierra la cámara y la válvula de venteo.
2. Se enciende la bomba mecánica y se abre la válvula de la bomba mecánica (m) que conecta ésta con la cámara de reacción.
3. Una vez obtenido cierto vacío dentro de la cámara cerramos la válvula (m), se enciende la bomba Roots, y se abre lentamente la válvula (m) para evitar que se mueva el substrato. Tener siempre presente que no se debe abrir al mismo tiempo las válvulas de la bomba Roots (m) y de la bomba turbomolecular (t).
(Nota: Estando cerrada la válvula que conecta la bomba turbomolecular con la cámara de reacción, encendemos ésta con el controlador de la misma abriendo la llave del agua y la

válvula que conecta la bomba mecánica de apoyo con la bomba turbomolecular. La válvula de la bomba turbomolecular se puede abrir una vez que la flecha indicadora se encuentre en el extremo derecho, esto es, en la región verde del indicador).

4. Una vez que se alcanza la presión mínima que ofrece la bomba Roots, cerramos la válvula de ésta bomba (m) y abrimos la válvula de la bomba turbomolecular.

5. Checamos que los controladores de flujo se encuentren conectados a la línea de gas que nos interesa, revisando en el aparato de control del controlador de flujo la calibración para cada tipo de gas, el flujo y el nivel cero, o sea, el nivel de referencia.

6. Se conecta y se enciende el sistema de calentamiento para la cámara de reacción y el termopar. Una vez realizado lo anterior seleccionamos la temperatura de depósito con el controlador de temperatura y activamos el calentador. Esperamos a que la cámara alcance la temperatura programada y se estabilice (aprox 45min-1 hora, dependiendo del valor de la temperatura seleccionada).

7. Una vez obtenida la temperatura programada cerramos la válvula de la bomba turbomolecular y abrimos lentamente la válvula de la bomba Roots (m).

8. Ahora podemos admitir los gases que vamos a utilizar. Para ello seguimos la línea que conecte al tanque de gas que se utiliza con la cámara de reacción, (Checando que las válvulas adyacentes que conectan otras líneas se encuentren cerradas) y conectamos esta línea con el controlador de flujo, eligiendo el flujo con el cual se llevará a cabo el depósito. Comenzando desde la cámara de reacción hasta el tanque de gas con el que trabajamos checamos que las válvulas que conecten otras líneas y por lo tanto otros gases estén cerradas y abrimos sólo aquellas válvulas que permitan el flujo del gas que nos interesa.

9. Seleccionamos la presión de depósito con el controlador de la válvula de garganta (posición auto).

10. Ya seleccionados los gases para el depósito conectamos la línea de radio frecuencia con la cámara de reacción, para aplicar una descarga de radiofrecuencia a los gases y así generar un plasma dentro de la cámara.

11. Una vez aplicada la radiofrecuencia y en el momento en el que se genera el plasma comenzamos a tomar el tiempo de depósito cuya duración podemos elegir arbitrariamente, o según el espesor deseado para la película.

Los 11 pasos anotados anteriormente se deben de seguir para la operación adecuada del sistema de depósito de películas delgadas utilizando el método PECVD.

Una vez tomados en cuenta los puntos anteriores podemos comenzar a elaborar un depósito tomando en cuenta para ello, los parámetros de depósito discutidos en el capítulo dos. Donde como se anoto ya en ese capítulo los parámetros de depósito en el proceso PECVD son las variables que intervienen en la preparación de las películas delgadas,

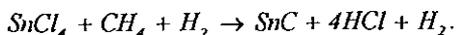
determinan sus propiedades, influyen en el depósito y determinan las propiedades del material que será depositado en película delgada.

Los parámetros de depósito que se variaron fueron, la presión dentro de la cámara de reacción, la potencia del plasma, la temperatura del sustrato y la tasa de flujo de los gases fuente hacia la cámara de reacción. Los intervalos de las condiciones de depósito estudiadas se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1
(Intervalos de las condiciones de depósito estudiadas)

PRESIÓN (miliTorr)	POTENCIA(Watt)	TEMPERATURA (°C)	Tasa de Flujo (sccm)
100-700	20-100	23-400	SnCl ₄ : 2-8
			CH ₄ : 2-15
			H ₂ : 0-40.

Se utilizaron como gases fuente en la síntesis del material vapores de tetracloruro de estaño y gas metano para obtener una aleación de carbón -estaño o estaño-carbón, como se le quiera llamar, donde la cantidad de Sn y la de C en la composición de la película se pudieran variar según las condiciones del depósito. Apartir de los gases precursores mencionados anteriormente, i.e, metano, tetracloruro de estaño e hidrógeno, esperaríamos la siguiente ecuación química:



Por otro lado, las condiciones de depósito se seleccionaron dentro de estos intervalos en base a la experiencia previa obtenida en la síntesis de películas delgadas de sulfuro de estaño preparadas por el grupo de semiconductores en el IIM^[20]. En base a esta experiencia se inició el trabajo de síntesis seleccionando ciertos valores para los parámetros de depósito y se observaron los resultados, esto es así debido a que en la literatura especializada no se ha reportado la síntesis en película delgada de un material tal como el carburo de estaño, lo cual dificulta en cierta medida el intentar obtener un compuesto de carburo de estaño en película delgada pues, entre otros, se desconocen por ejemplo, los diagramas de fase para el material, por lo cual es necesario experimentar en un amplio intervalo de condiciones de depósito y de éstos elegir primero aquellos resultados para los cuales las películas posean buena uniformidad y adherencia al sustrato, y después aquellos en las que los análisis espectroscópicos arrojen la existencia de estaño y carbón en la película.

Las resultados experimentales de las películas así obtenidas se presentan y discuten en el siguiente capítulo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos después de haber llevado a cabo el trabajo experimental en la síntesis de las películas delgadas utilizando los gases fuente Hidrogeno (H_2), Tetracloruro de estaño ($SnCl_4$) y Metano (CH_4). El equipo utilizado en la elaboración de las películas se describió ya en el capítulo anterior y es el de plasma directo con acoplamiento capacitivo.

En la tabla de datos I, se presentan las condiciones de depósito bajo las cuales se obtuvieron películas de buena calidad, i.e., películas uniformes, con buena adherencia al sustrato y para las cuales los análisis espectroscópicos indican la presencia de estaño y carbón. El tiempo de depósito utilizado en la mayoría de las muestras fue de 25-30 minutos, aunque en algunos casos se utilizaron tiempos de hasta 90 minutos para obtener películas suficientemente gruesas para facilitar su caracterización mediante algunas técnicas tales como RBS.

4.1 Efecto de la temperatura sobre la calidad de las muestras.

Notamos en la tabla de datos que para las diferentes condiciones de depósito fijamos la temperatura de sustrato alrededor de $250^\circ C$. Esto se presenta así pues experimentalmente observamos que esta temperatura es la más adecuada en la obtención de películas de buena calidad.

A temperaturas bajas ($20-100^\circ C$) las películas son de apariencia blanco-azul, su adherencia al sustrato es mala y se pueden observar porosidades en su superficie. Por otro lado, estas películas resultan hidrofílicas, es decir, la exponerlas a la humedad del ambiente presentan gran adsorción de agua, lo cual resulta ser consistente con la incorporación de cloro que se observa en las muestras, según los estudios de composición relativa. La mala calidad de estas películas la podemos atribuir en primer lugar a que la difusión superficial de especies precursoras del depósito es baja, lo cual favorece la tendencia a formar islas en lugar de una película continua. En segundo lugar, a bajas temperaturas de sustrato la adsorción superficial de las especies precursoras del depósito es en mayor medida física en vez de química, ya que las reacciones químicas son activadas térmicamente. Finalmente la incorporación de cloro hace que las películas sean hidrofílicas y químicamente inestables, dada la gran afinidad entre el cloro y el hidrógeno de la humedad, lo cual afecta también negativamente su calidad.

En el otro extremo, cuando la temperatura es alta ($270-400^\circ C$), la movilidad superficial aumenta y se espera que haya menos cloro incorporado en la película debido a la reevaporación de cloro. Esto nos debería llevar a obtener películas químicamente estables y con una mejor uniformidad, sin embargo, se observa que la superficie de las películas obtenidas en este intervalo de temperatura se cuarteo formando pequeñas hojuelas. Este fenómeno lo atribuimos a los esfuerzos mecánicos activados térmicamente entre la superficie de la película y el sustrato, debido a que los coeficientes de dilatación térmica de las

dos superficies son diferentes, por lo cual, una de ellas se expandirá más rápidamente que la otra, provocando de esta manera las cuarteaduras en la superficie de la película. Es posible también un efecto de ataque químico sobre la película, puesto que se tiene la presencia de hidrógeno el cual puede formar enlaces con el Cl dando lugar a la producción de HCl en cantidades apreciables.

Por lo tanto, la temperatura óptima para obtener buena calidad en la película bajo las condiciones estudiadas fué, como se mencionó anteriormente, de 250 grados centígrados, pues es en esta temperatura donde encontramos un balance entre los procesos mencionados anteriormente que favorecen o deterioran la calidad de la película.

4.2 Efecto de la presión en la uniformidad y calidad de las películas.

Con la presión de depósito pasa algo similar pues cuando la presión es grande, i.e., de 300mTorr-600mTorr la calidad obtenida es mala ya que se obtienen películas poco uniformes, pues se pueden notar zonas (cercanas a la salida de los gases) en las que hay muy poco depósito de material o el depósito es casi nulo, y zonas (cercanas a la entrada de los gases) para las cuales hay depósito de material en mayor cantidad. Además se obtiene de igual manera películas con una coloración café con blanco y de apariencia polvosa. La no uniformidad en la superficie podemos atribuirlo al hecho de que a medida que se aumenta la presión, el camino libre medio disminuye, lo cual hace que el flujo de las especies reactivas dentro de la cámara sea no uniforme, ya que estas reaccionan rápidamente y se van agotando a lo largo de su trayecto. Por la misma razón, a altas presiones se favorecen las reacciones en fase vapor que dan lugar a la formación de pequeñas partículas (polvo) que se adhieren a la película deteriorando su calidad. Así, se encontró que cuando se aumenta la presión mas allá de los 300mTorr se obtienen películas cuya calidad es mala, por lo que se trabajó en el intervalo de presión entre los 100mTorr a los 250mTorr, donde se obtuvieron películas uniformes, continuas y libres de polvo.

4.3 Caracterización.

Una vez que se ha obtenido la síntesis del material, procedemos a caracterizarlo, obteniendo el espesor de la película, estructura, composición, propiedades ópticas (índice de refracción, coeficiente de absorción, etc) y propiedades eléctricas (conductividad contra temperatura) para determinar si la película es conductora, aislante o semiconductor. Como primera etapa en la caracterización obtuvimos el espesor de la película por medio de las técnicas de perfilometría y elipsometría, esta última nos permite conocer también el índice de refracción de la película.

TABLA DE DATOS EXPERIMENTALES (I).
(Condiciones de depósito)

MUESTRA	FLUJO	FLUJO.	FLUJO.	PRESIÓN	Temperatura del substrato	Potencia.
Nombre:	SnCl ₄	CH ₄	H ₂	(mtorr)	grado C	Watt.
	(sccm).	(sccm).	(sccm)			
SnC(30)	2	10	40	150	200	100
SnC(31)	2	10	40	100	200	100
SnC(32)	2	10	40	100	200	130
SnC(45)	2	10	40	100	250	100
SnC(51)	2	10	40	100	250	100
SnC(52)	2	10	40	100	300	100
SnC(54)	2	10	40	100	250	100
SnC(57)	2	10	40	100	250	100
SnC(A)	2	2	20	300	250	60
SnC(B)	2	2	20	300	250	60
SnC(E)	2	2	20	200	250	60
SnC(D)	2	2	20	300	250	60
SnC(F)	2	2	20	100	250	60
SnC(G)	2	2	20	200	250	60
SnC(H)	2	2	20	300	250	60
SnC(I)	2	2	20	200	250	50
SnC(J)	2	2	20	200	250	40
SnC(K)	2	2	20	200	250	70
SnC(L)	2	2	20	150	250	60
SnC(M)	2	2	20	250	250	60
SnC(N)	2	2	20	250	250	50
SnC(I-91)	2	2	20	200	250	50
SnC(J-60)	2	2	20	200	250	40
SnC(I-28)	2	2	20	200	250	50
SnC(I-29)	2	2	20	200	250	50
SnC(M-2)	2	2	20	250	250	60
SnC(M-5)	2	2	20	250	250	60
SnC(I-6)	2	2	20	200	250	50
SnC(I-12)	2	2	20	200	250	50

4.3.1 Espesor por perfilometría y elipsometría.

Para llevar a cabo la medida del espesor por medio de la perfilometría utilizamos el perfilómetro marca Dektak IIA. Para esto, a los substratos de vidrio y de silicio se les colocó una mascarilla, i.e., un pedazo pequeño de vidrio o silicio sobre el substrato para proteger su superficie y conseguir una discontinuidad apreciable en el espesor de la película conocida ésta como escalón. La aguja del perfilómetro puede medir el cambio de espesor repentino en la superficie de la película, ya que reconoce los cambios en el perfil de una superficie por medio de un fenómeno piezoeléctrico. Una vez que la aguja del perfilómetro ha terminado de barrer la superficie del substrato incluyendo la escalón y la película obtenemos una gráfica tal como se muestra en la figura 4.1. El espesor promedio de la película se obtiene con la opción "espesor promedio" que se encuentra en el menú del perfilómetro.

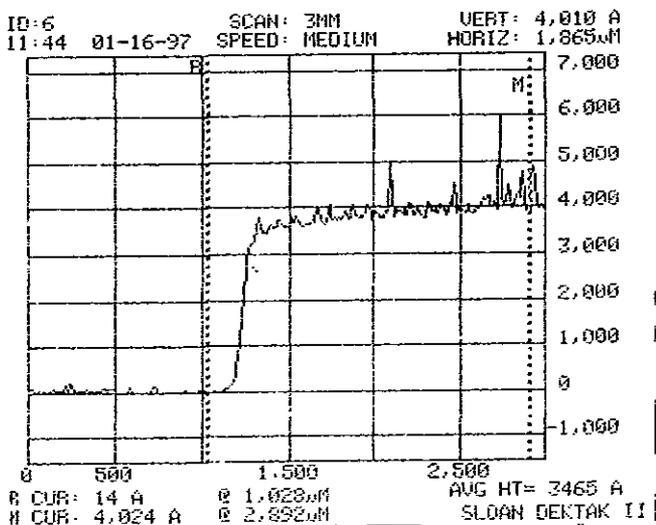


Fig.4.1 Gráfica que muestra el resultado del barrido de la aguja del perfilómetro sobre la superficie de la película.

En esta gráfica podemos apreciar pequeños picos pronunciados, los cuales son debidos a las irregularidades del substrato o en ocasiones se deben también a la presencia no deseada de partículas de polvo o suciedad que pueden llegar a contaminar a la muestra, es por ello importante manejarlas con mucho cuidado y limpieza.

Para obtener el espesor con la técnica de elipsometría utilizamos el elipsómetro marca Gaertner el cual hace uso de un laser de Helio-Neón que incide en la superficie de la película y por los principios ya explicados en el capítulo primero podemos obtener los datos para A_1 , P_1 y A_2 , P_2 los cuales al ser introducidos en el programa "Elips" de la computadora, nos permiten conocer simultáneamente el espesor e índice de refracción de las películas depositadas sobre substratos de silicio.

Los resultados obtenidos para un grupo de películas típicas seleccionadas de la tabla de datos I, las cuales presentan buena adherencia y uniformidad se reportan en la tabla de datos número II. En esta se observa el espesor promedio para películas depositadas durante el mismo tiempo (25min) sobre substratos de vidrio y silicio y su comportamiento con cambios en la presión.

Tabla de datos experimentales (II).
Espesor de la película por perfilometría y elipsometría.

Cambio de la presión con potencia constante.

MUESTRA	Potencia (Watt).	Presión (MTorr)	ESPESOR (Å) (Vidrio y silicio)
SnC(G)	60	200	2198
SnC(H)	60	300	2315
SnC(D)	60	350	2350

Aquí notamos que al aumentar la presión manteniendo la potencia constante, el espesor de la película y por consecuencia la tasa de depósito aumenta ligeramente, obteniendo tasas de depósito de 1.46 a 1.56 Å/seg. El aumento en la tasa de depósito se debe a que aumenta la concentración de especies reactivas dentro de la cámara de reacción como consecuencia del aumento en la presión. Sin embargo, el incremento en la tasa de depósito no es muy grande pues como se mencionó en el capítulo I, al aumentar la presión total la energía cinética de los electrones disminuye lo cual tiende a disminuir la tasa de producción de las especies reactivas.

Los resultados obtenidos al cambiar la potencia con presión constante para películas que presentan buena adherencia y uniformidad se reportan en la tabla de datos número III. En esta se observa la dependencia del espesor como función de la potencia para películas depositadas durante el mismo tiempo sobre substratos de vidrio y de silicio.

*Tabla de datos experimentales (III).
Espesor de la película por perfilometría y elipsometría.*

Cambio de la potencia con presión constante.

MUESTRA Nombre:	Potencia Watt.	Presión. mT.	ESPESOR (Å) (Vidrio y silicio)
SnC(G)	40	200	1293
SnC(H)	50	200	2297
SnC(D)	60	200	2592

Aquí observamos que al incrementar la potencia de 40 a 50 watts el espesor de la película prácticamente se duplica y al pasar de 50 a 60 watts el aumento es menos abrupto. Este aumento en la tasa de depósito es esperado, ya que al aumentar la potencia aumenta la energía cinética promedio de los electrones. Como consecuencia la tasa de rompimiento de moléculas en el ambiente del plasma es mayor y produce más especies reactivas que dan lugar a reacciones químicas que forman el depósito. También podemos notar que con el aumento en la potencia la tasa de depósito varía más rápidamente que con el aumento en la presión. Esto es debido a que el efecto neto de incrementar la potencia es aumentar la energía cinética de los electrones, mientras que un aumento en la presión no solo redundará en un aumento en la concentración de las especies reactivas sino que tiene también como efecto colateral una disminución en la energía cinética de los electrones.

4.3.2 Estructura y composición.

Las películas obtenidas en el laboratorio, bajo las condiciones experimentales anotadas anteriormente, fueron analizadas por medio de rayos X para conocer su estructura. Se estudiaron también con las técnicas de EDS y fluorescencia de rayos X para conocer su composición aunque estas dos últimas técnicas no son cuantitativas a menos que se posea una referencia lo que en nuestro caso fue imposible pues se trataba de la síntesis de un material nuevo para el cual no se poseen referencias.

4.3.2.1. Estructura. (Difracción de rayos X).

Las muestras depositadas sobre los substratos dan un patrón de difracción de rayos X el cual incluye también el patrón asociado al substrato sobre el cual se deposita la película. Para los depósitos realizados al principio de los experimentos, bajo las condiciones prefijadas con base a los depósitos de sulfuro de estaño llevadas a cabo previamente por el grupo de semiconductores del IIM, se demostró la presencia de estaño en la composición de nuestra película, razón por la cual a partir de estos primeros experimentos comenzamos a trabajar dentro de los rangos de depósito establecidos ya en la tabla de datos número 1. En la figura 4.2 se muestra el patrón de difracción de rayos X para la muestra SnC(7) en donde se marcan claramente con líneas verticales los picos asociados a la presencia de estaño en la película obtenida utilizando los materiales fuente mencionados con anterioridad.

Los resultados obtenidos finalmente utilizando difracción de rayos X para varias muestras que cumplen con las condiciones de buena adherencia y uniformidad, demuestran que la estructura del material depositado es amorfa tal como se demuestra en las figuras 4.3 y 4.4 para las muestras SnC-M y SnC-G, donde en esta última se pueden apreciar unos picos asociados a una posible estructura policristalina. Hacemos notar también que en el resultado del espectro por rayos X éste nos muestra de igual manera la estructura amorfa del substrato de vidrio sobre el cual se deposita la película, debido a que el haz de rayos X penetra hasta el substrato y en el resultado del espectro no se está restando la señal debida al substrato.

Podemos decir que la estructura amorfa obtenida en las películas se puede deber al hecho de que generalmente, para preparar películas cristalinas las temperaturas características de depósito son altas, mientras que la temperatura típica en nuestros depósitos es de 250°C. También podemos atribuir la amorficidad al hecho de que la tasa de reacción en el ambiente del plasma es muy grande lo cual provoca que el crecimiento de la película sobre el substrato sea desordenado por lo que resulta que no hay suficiente tiempo para que las partículas que constituyen la aleación puedan acomodarse en una estructura ya sea cristalina o policristalina.

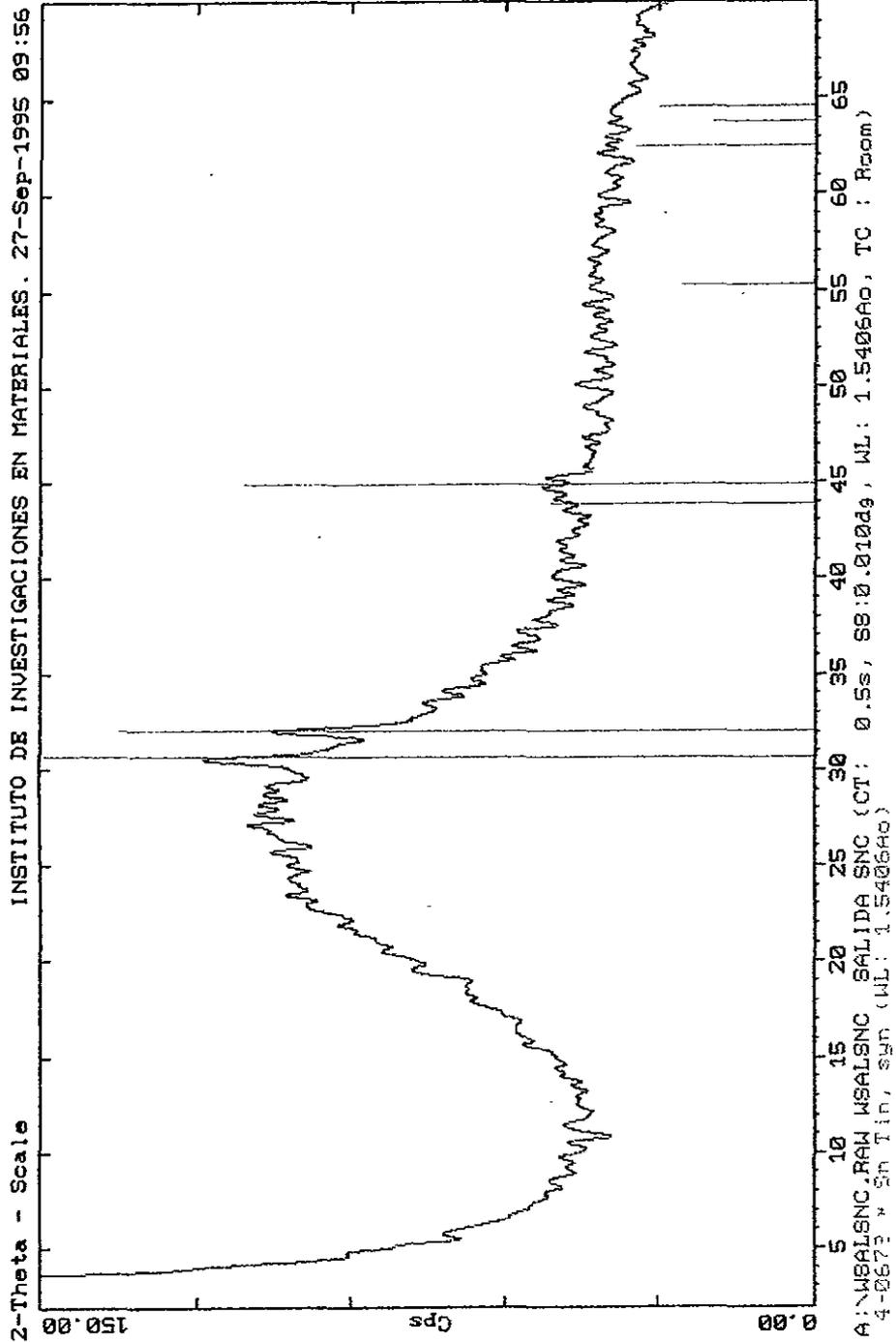


Fig. 4.2 Espectro de rayos X en el que se demuestra una estructura amorfa para la muestra SnC(7).

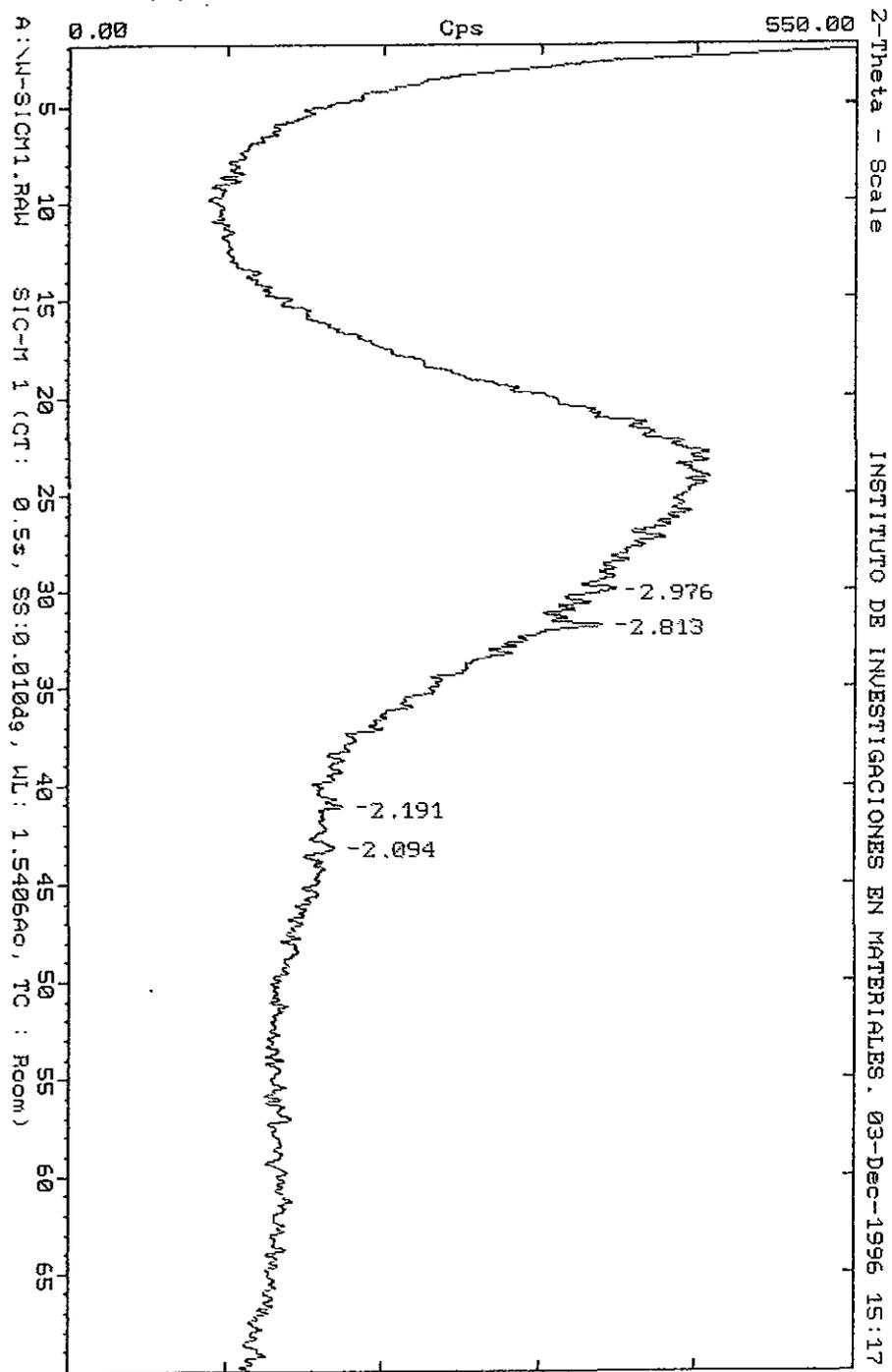


Fig. 4.3 Espectro de rayos X en el que se demuestra una estructura amorfa para la muestra SnC(M).

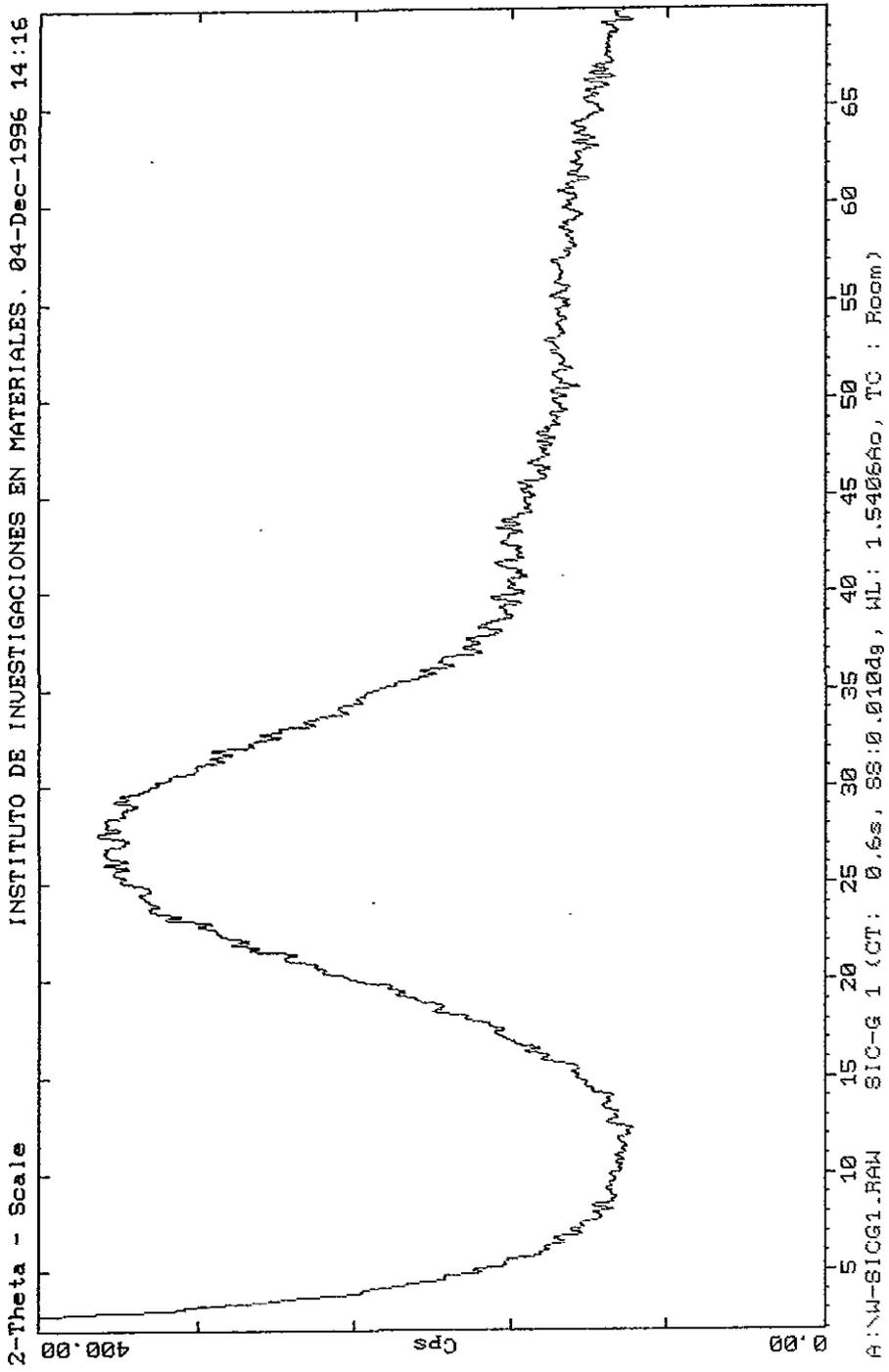


Fig. 4.4 Espectro de rayos X en el que se demuestra una estructura amorfa para la muestra SnC(G).

4.3.2.2 Composición.

a) Fluorescencia de rayos X.

En la espectroscopia de fluorescencia de rayos X, se baña a la muestra en un intenso espectro, continuo y característico, procedente de un tubo de rayos X con un blanco de un metal pesado, como el tungsteno. El tubo funciona al potencial más alto posible, de hasta 100kV, para producir un intervalo de longitudes de onda lo más amplio posible. Si la radiación cae sobre un átomo, los rayos X de longitud de onda igual o inferior al límite de absorción K pueden extraer un electrón K del átomo. Después de extraído el electrón K, en el interior del átomo se produce una cascada. Supongamos primero que se emite una línea K como radiación fluorescente. Esto deja un hueco en un nivel L; cae entonces un electrón del tercer nivel para llenar este segundo hueco, emitiendo otra línea característica; otro electrón cae para llenar este tercer hueco, y así sucesivamente. Los electrones de las capas L y M pueden extraerse de manera similar, pudiendo emitirse las líneas L y M. La radiación emitida se pasa a un analizador capaz de separar la radiación fluorescente en sus longitudes de onda constituyentes. El analizador suele ser un cristal como el LiF, que en nuestro caso es también LiF tal como se muestra en el espectro, el cual sirve como una rejilla de difracción. El detector barre entonces las diversas longitudes de onda y mide la intensidad de cada una, mediante las longitudes de onda pueden identificarse los elementos presentes, y las cantidades de cada elemento se determinan por las intensidades. El método está limitado, como todos los métodos de Fluorescencia, por la baja intensidad de la radiación fluorescente; no obstante es fácil conseguir la detección de unas cuantas partes por millón de un elemento, donde como se anotó anteriormente, para el análisis cuantitativo, es necesaria la comparación con sustancias estandar de composición conocida.

En la figura 4.5 se muestra el espectro obtenido por fluorescencia de rayos X para las muestras SnC-F,G,H,I,J,K,L,M, donde las diferentes alturas de las curvas obtenidas muestran la intensidad de la radiación fluorescente emitida correspondiente al estaño. Similarmente para las figuras 4.5 y 4.6 se muestran las diferentes alturas de las curvas obtenidas que indican la intensidad de la radiación fluorescente correspondientes al carbón y al cloro, demostrando que a diferentes condiciones de depósito la incorporación relativa de estos elementos en la película es diferente. En las tablas siguientes a la figura 4.5,6 y 7 mostramos la intensidad de la radiación fluorescente para los elementos estaño, carbón y cloro al variar la presión de depósito dentro de la cámara de reacción y la potencia del plasma.

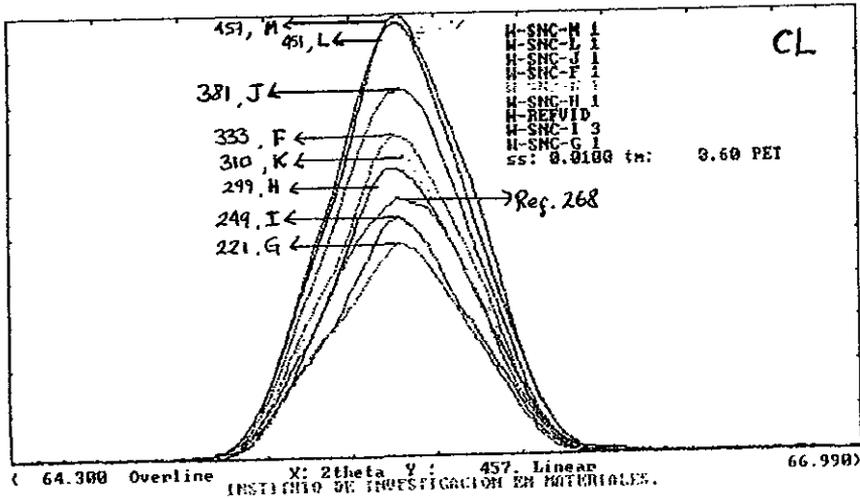
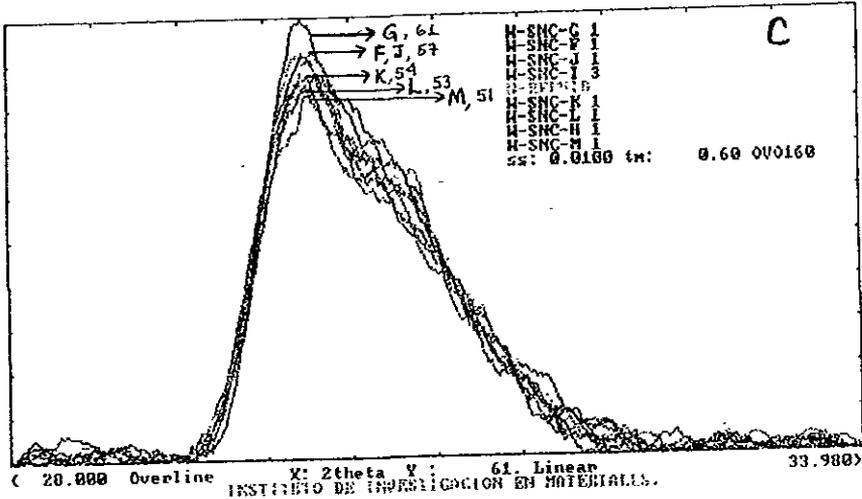
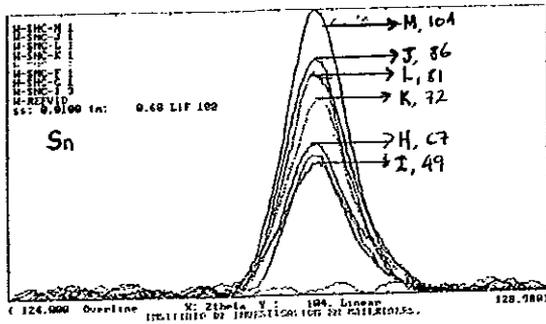


Fig. 4.5, 6 y 7. Espectro de Fluorescencia de rayos X donde se presenta la intensidad de la radiación fluorescente de Sn, C y Cl en las muestras SnC-F, G, H, I, J, K, L, M.

Tabla de datos experimentales (IV, a-c)
 Incorporación relativa de los distintos elementos al variar la potencia del plasma.

Tabla IV-a

Elemento: Estaño. (Intensidad de la referencia $I_{ref}=4$)			
Incorporación de estaño al variar la potencia del plasma.			
W (Watt)	P (mT)	Muestra	Intensidad (radiación Fluorescente)
50	200	I	49
60	200	G	51
70	200	K	72

Tabla IV-b

Elemento: Carbón. (Intensidad de la referencia $I_{ref} = 56$)			
Incorporación de carbón al variar la potencia del plasma.			
W (Watt)	P (mT)	Muestra	Intensidad (radiación Fluorescente)
40	200	J	57
50	200	I	56
60	200	G	61
70	200	K	54

Tabla IV-c

Elemento: Cloro. (Intensidad de la referencia $I_{ref} = 268$)			
Incorporación de cloro al variar la potencia del plasma.			
W (Watt)	P (mT)	Muestra	Intensidad (radiación Fluorescente)
40	200	J	230
50	200	I	250
70	200	K	330

Tabla de datos experimentales (V, a-c)
 Incorporación relativa de los distintos elementos al variar la presión del plasma.

Tabla V-a

Elemento: Estaño. (Intensidad de la referencia $I_{ref}=4$)			
Incorporación de estaño al variar la presión dentro de la cámara de reacción.			
W (Watt)	P (mT)	Muestra	Intensidad (radiación Fluorescente)
60	100	F	56
60	150	L	81
40	250	J	86
60	250	M	104

Tabla V-b

Elemento: Carbón. (Intensidad de la referencia $I_{ref} = 56$)			
Incorporación de carbón al variar la presión dentro de la cámara de reacción.			
W (Watt)	P (mT)	Muestra	Intensidad (radiación Fluorescente)
60	100	F	57
60	150	L	53
60	250	M	51
60	300	H	52

Tabla V-c

Elemento: Cloro. (Intensidad de la referencia $I_{ref} = 268$)			
Incorporación de cloro al variar la presión dentro de la cámara de reacción.			
W (Watt)	P (mT)	Muestra	Intensidad (radiación Fluorescente)
60	100	F	333
60	150	L	451
60	250	M	457

Como podemos notar en el primer conjunto de tablas, la incorporación relativa de estaño y cloro en la película aumenta al aumentar la potencia manteniendo fija la presión, mientras que la incorporación relativa de carbón permanece prácticamente constante. Este comportamiento en la composición parece indicar que es más fácil disociar la molécula de CH_4 que la de SnCl_4 . Si este es el caso, a bajas potencias un alto porcentaje de moléculas de CH_4 serán disociadas produciendo una alta concentración de radicales CH_x ($x=0,1,2,3$) y contribuirán en mayor medida al depósito de la película. Por otro lado, en esta misma situación sólo unos pocos electrones en el plasma tendrán energía suficiente para disociar las moléculas de SnCl_4 . Como consecuencia de esto, la producción de radicales SnCl_x ($x=0,1,2,3$) y su contribución al depósito será muy baja. Así podemos decir que el aumento en la potencia no altera prácticamente la producción de radicales de CH_x pero sí favorece el rompimiento de enlaces de la molécula de SnCl_4 produciendo así un mayor número de átomos de Sn y Cl que se pueden incorporar a la película. En el segundo conjunto de tablas se observa un comportamiento similar en la concentración relativa de elementos al aumentar la presión manteniendo fija la potencia. Es decir, al aumentar la presión la concentración de estaño y cloro en la película aumenta y la de carbón se mantiene constante. El origen de este comportamiento no es muy claro en este caso, sin embargo, ya que al aumentar la presión se aumenta también la cantidad de moléculas dentro de la cámara de reacción, se puede decir que esto afecta a la dinámica de las reacciones químicas, de tal manera que más radicales de estaño y cloro pueden tomar parte en las reacciones e incorporarse en la película.

Esta técnica no es cuantitativa debido a que las intensidades de radiación fluorescente dependen del detector y de la referencia utilizada, y no podemos en este caso decir qué elemento es el que se incorpora más en la película. Por lo tanto, lo que nos muestran los resultados por fluorescencia es que hay incorporación de carbón, estaño y cloro en todas las muestras presentadas en las tablas. También nos indican que es más fácil disociar al metano que al tetracloruro de estaño y que por lo tanto es posible que las películas contengan más carbón que estaño. Para investigar más acerca de la composición de las películas se hicieron análisis por otras técnicas.

(b) EDS. (Energy dispersive spectroscopy.)

Esta es otra de las técnicas espectroscópicas utilizadas para determinar la composición de las películas obtenidas en este trabajo. En esta técnica un haz de electrones incide sobre la muestra y se analiza el espectro de los rayos X emitidos para los distintos elementos presentes en la muestra de tal forma que éstos se puedan identificar.

Un espectro típico para una película de SnC depositada sobre vidrio se muestra en la figura 4.8.

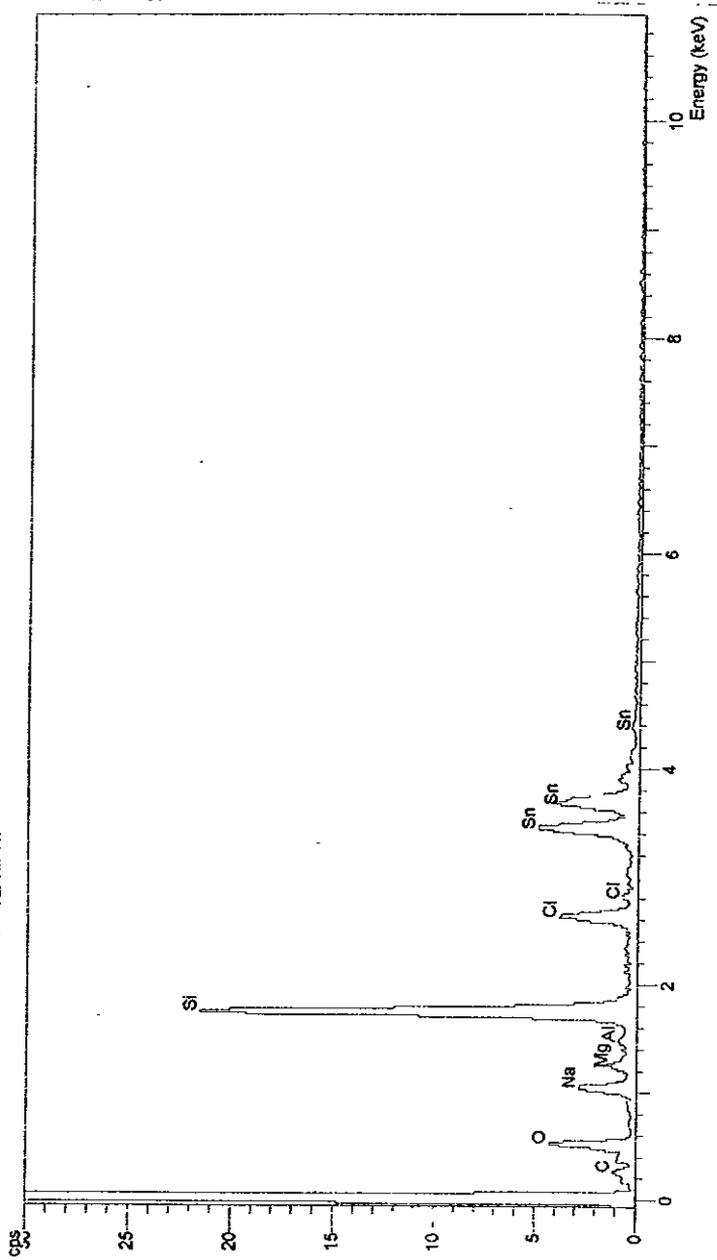


Fig. 4.8 Espectro por EDS (espectroscopia de dispersión de electrones) para una muestra de SnC depositada sobre un sustrato de vidrio.

En la gráfica del espectro por EDS podemos notar una vez más que bajo las condiciones de depósito para la muestra presentada hay incorporación de cloro además de estaño y carbón. También podemos apreciar en la gráfica la presencia de otros elementos como silicio, oxígeno, sodio, magnesio, etc. que están asociados al sustrato y no a la película, ya que el haz de electrones de prueba penetra hasta el sustrato. Esta complicación junto con el hecho de que la técnica no es cuantitativa mientras no se tenga una referencia, impide conocer en qué cantidad absoluta se incorporan los elementos de interés. Sin embargo, la técnica nos da una idea de la composición relativa de la película, es decir, en qué proporción relativa están presentes los elementos carbón, estaño y cloro en la película.

La tabla de datos VI muestra en qué porcentaje relativo se incorporan estos elementos, donde los resultados están normalizados. Una vez más se nota que el porcentaje en la incorporación de carbón es mayor con respecto a la de estaño y se tiene una cantidad apreciable de cloro, lo cual es consistente con la suposición de que el metano tiene una energía de disociación más pequeña que la del tetracloruro de estaño. Como se comentó anteriormente, dada la dificultad para disociar la molécula de SnCl_4 es muy probable que los radicales de estaño que intervienen en la formación de la película lleven consigo los átomos de cloro que se incorporan en ésta.

Tabla de datos VI.

Muestra	Porcentaje del elemento químico incorporado (%)		
	C	Cl	Sn
SnC (31).	72.29	10.65	17.06

(c) RBS. (Espectrometría de retrodispersión de Rutherford).

Se realizaron análisis preliminares de composición de las películas por RBS. Para esto se hicieron muestras especiales con un mayor espesor sobre silicio para aumentar la sensibilidad y precisión en el análisis.

La técnica por RBS consiste en lo siguiente: cuando bombardeamos conjuntos de átomos con partículas cargadas (por ejemplo, partículas α) se presentan colisiones individuales que al provocar dispersiones a ángulos cercanos a 180° se traducen en una técnica analítica: la espectrometría de retrodispersión de Rutherford, RBS.

Esta técnica está basada en la dispersión clásica bajo la acción de un campo central (donde se utilizan generalmente iones 4He), además de que esta técnica es la más cuantitativa en lo que se refiere a la composición a medida que los iones de helio son dispersados por impactos cerrados ($\theta \cong 180^\circ$); tales colisiones son gobernadas por la conocida repulsión coulombiana entre el núcleo del proyectil, con carga positiva, y el átomo blanco. La cinemática de la colisión y la sección diferencial de dispersión son independientes del enlace químico y, por consiguiente, las medidas de retrodispersión son insensibles a la configuración electrónica o al enlace químico dentro del blanco.

Los resultados preliminares obtenidos al utilizar RBS demuestran también incorporación de carbón, estaño y cloro en la composición final de la película. Debido a esto podemos decir que obtenemos una aleación de estaño carbón con incorporación de cloro. Sin embargo, se encontró también una cantidad considerable de oxígeno incorporado en las

películas el cual se puede deber a fugas en el sistema de preparación que posiblemente aparecieron en el momento en que se reprodujeron las muestras, ya que en las muestras preparadas previamente en las mismas condiciones no se detectó oxígeno mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X y EDS.

4.4. Propiedades eléctricas.

En esta sección presentamos los resultados de las propiedades eléctricas de algunas de las películas obtenidas. Debido a que se están combinando a dos elementos del grupo IV de la tabla periódica esperaríamos que las propiedades eléctricas de dicha aleación sean similares a las propiedades eléctricas de los elementos que lo constituyen, donde como sabemos el carbón en forma de diamante es un aislante transparente, y el grafito es un sólido opaco oscuro con un pequeño lustre metálico y una conductividad eléctrica que es mayor en las direcciones paralelas a los planos de los átomos, pero pequeña en la dirección perpendicular a los planos de los átomos. Por otro lado el estaño es un metal y como tal es un conductor de la corriente eléctrica. Debido a esto, esperamos que las propiedades eléctricas de la misma sean intermedias entre las de un conductor y un aislante, es decir, un semiconductor.

4.4.1. Conductividad de la película en función de la temperatura.

Para determinar las propiedades eléctricas de las películas sobre sustratos de vidrio se le colocan a la muestra contactos de aluminio evaporados sobre su superficie en forma de bandas. Después de esto se le colocan alambres conductores los cuales se pegan con pintura de plata y se introduce la muestra dentro de una cámara la cual se cierra herméticamente para hacer vacío hasta una presión de 10^{-2} - 10^{-3} Torr la cual tiene un "dedo frío" que permite variar la temperatura de la muestra. Una vez conectada eléctricamente la muestra (a través de un pasamuros) en serie con una fuente de voltaje y un amperímetro programables y hecho el vacío dentro de la misma, se introduce nitrógeno líquido para enfriar a la muestra, se prende un transformador variable (Variac) hasta 60Volts para calentar la muestra, y se activa el programa de medición de conductividad contra temperatura llamado "Enac-Pico". Después indicamos en el programa el voltaje aplicado y la temperatura mínima y máxima de análisis, siendo la temperatura mínima de -170°C y la máxima de 150°C aproximadamente. Una vez llevado a cabo esto obtenemos los valores para corriente, temperatura, $\ln(I)$ y $1/kT$ en columnas y graficamos $\ln(I)$ vs $1/kT$. Además, con este mismo programa obtenemos la energía de activación entre diferentes puntos según lo pidamos.

La figura 4.9 muestra que la película tiene un comportamiento típico de un material semiconductor, es decir, la corriente que circula a través de ella al aplicar un voltaje constante aumenta al aumentar su temperatura.

SnC543

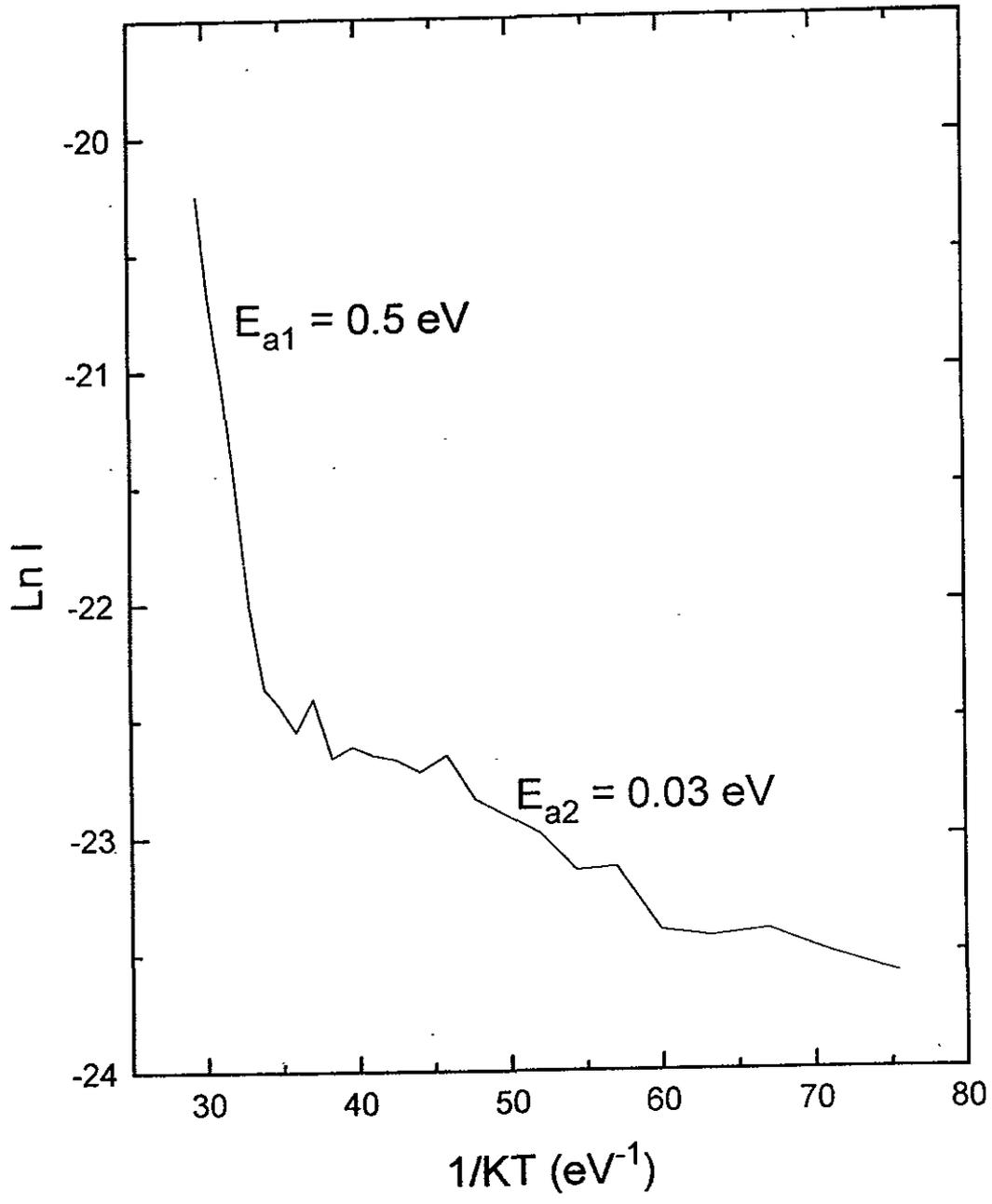


Fig. 4.9. $\ln(I)$ vs $1/kT$ para la muestra SnC 54-3.

La gráfica de la figura 4.9 muestra que la relación entre $\ln(I)$ y $1/kT$ es lineal en dos regiones diferentes con pendiente (energía de activación) $E_{a1} = -0.5eV$, (región intrínseca) cuyo valor se asocia a la matriz del material (substrato de silicio) y otro para la región extrínseca, $E_{a2} = -0.03eV$, el cual se asocia a la presencia de impurezas en la película, ya que en nuestro caso es extrínseca, pues tenemos incorporación de cloro además de carbón y estaño.

Así, nuestra gráfica consta de dos partes, aquella para la región intrínseca y aquella para la región extrínseca; en la región extrínseca, al haber impurezas dentro del material la curva que se obtiene no es totalmente recta debido a que las impurezas dentro del material inducen estados de energía a diferentes niveles ya sea por debajo de la banda de conducción cercanos a ésta, conocidos como niveles donadores, o por encima de la banda de valencia cercanos a ésta, conocidos como niveles aceptores, dando lugar a un semiconductor tipo n en el primero, pues la corriente eléctrica es transportada por las cargas negativas, o a un semiconductor tipo p en el segundo, pues la corriente es transportada por cargas positivas o huecos.

La energía de activación en la región intrínseca, como recordamos del capítulo I ecuación (1.3), está relacionada con la energía del gap (o brecha de energía) para materiales semiconductores intrínsecos y extrínsecos a temperaturas mayores que la ambiente por medio de la siguiente relación $E_{a1} \approx E_g/2$, así, la ecuación (1.3) permite determinar E_g ya que la gráfica de $\ln \sigma$ vs $1/kT$ será una línea recta con pendiente $-E_g/2$. Por lo tanto, para el caso de nuestro resultado, tenemos que la energía del gap o brecha prohibida es :

$E_{g1} = 2|E_{a1}| = 1eV$. La energía de activación $E_{g2} = -0.03eV$, en la región extrínseca indica la diferencia entre la energía de los niveles aceptores y la banda de valencia o entre la energía de los niveles donantes y la banda de conducción, dependiendo esto de si el material es tipo n o tipo p.

Para conocer el tipo de impurezas en el semiconductor, es decir, si es tipo p o tipo n, utilizamos la prueba de punta caliente, la cual es una técnica común que se utiliza para determinar rápidamente el tipo de semiconductor. Para ello consideramos la figura 4.10 :

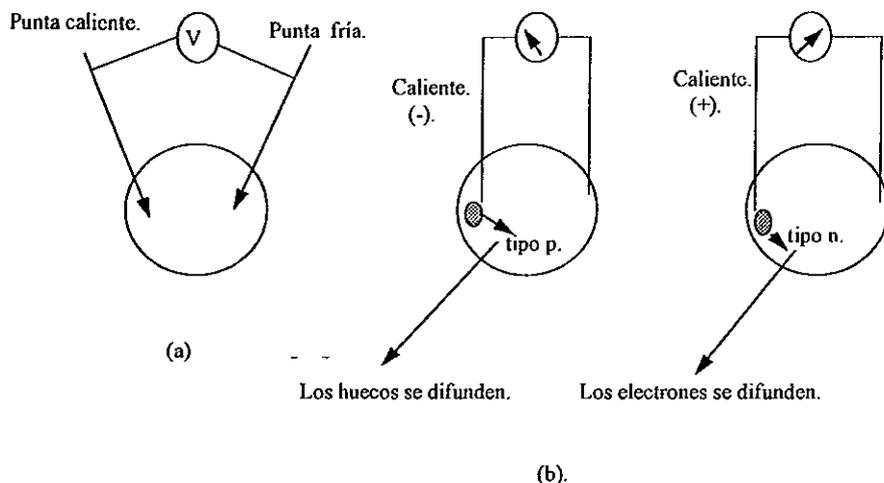


Fig. 4.10. La prueba de punta caliente. (a) Equipo requerido. (b) Explicación de cómo trabaja.

Como se muestra en la figura, lo que necesitamos es una punta caliente, la que en nuestro caso resultó ser la punta de un caudín y una punta fría, la cual es uno de los electrodos de un voltímetro. Una vez que la punta del caudín se ha calentado lo suficiente, colocamos ésta y una de las puntas del voltímetro sobre la muestra semiconductor en uno de los contactos de aluminio y la otra punta del voltímetro en el otro electrodo de aluminio que está a menor temperatura, produciendo esto que la aguja del voltímetro se deflece a la derecha o izquierda (voltaje positivo o negativo) dependiendo del tipo de semiconductor.

Así como se muestra en la figura 4.10 (b) en la vecindad de la punta caliente ésta crea un incremento en el número de portadores de carga. Estos portadores energéticos serán predominantemente huecos en el caso de un material tipo p y electrones para un material tipo n. Debido al mayor número de portadores cercanos a la punta caliente, la difusión actúa de tal forma que los portadores energéticos se difunden sobre toda la muestra semiconductor hacia las regiones con menor temperatura. El efecto neto de esto es un déficit de huecos o una carga negativa neta en la vecindad de la punta caliente para un material tipo p, y un exceso de carga positiva cercana a la punta caliente dentro de un material tipo n. Dependiendo de esto la aguja del voltímetro se deflece en direcciones diferentes para materiales tipo p y tipo n.

En nuestro caso al llevar a cabo esta prueba obtuvimos como resultado un material semiconductor tipo p, es decir, las impurezas son aceptoras y los niveles aceptores estarán cercanos a la banda de valencia dentro de un intervalo de energías de $\Delta E = |E_{g2}| = 0.03eV$, el cual se determinó con anterioridad.

4.5. Propiedades ópticas.

En la figura 4.11, se presenta el resultado de graficar la transmitancia y reflectancia contra la longitud de onda (λ) para una de las muestras depositadas sobre vidrio. En esta se observan dos curvas, la superior, correspondiente a la transmitancia y la inferior que corresponde a la reflectancia. De los valores de reflectancia y transmitancia se puede obtener el valor del coeficiente de absorción, $\alpha(h\nu)$, en función de la energía de los fotones utilizando la relación dada por la ecuación 1.8 del capítulo I. Aquí la energía de los fotones está dada por $h\nu = hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck cuyo valor es de $6.62 \times 10^{-34} = 4.14 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{seg}$ y c la velocidad de la luz en el vacío ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$).

Debido a que nuestro material resultó ser amorfo graficamos $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ utilizando el modelo presentado en la sección 1.7 del capítulo I, para así obtener el valor del gap, la gráfica obtenida se presenta en la figura 4.12.

El valor del gap utilizando este modelo se obtiene al extrapolar la recta obtenida y es de 1.55 eV aproximadamente, mostrando así que el material es un semiconductor con un gap óptico mayor que el del estaño (0.082 eV a $T=0\text{K}$) y menor que el del carbón tipo diamante (5.48 eV a $T=0\text{K}$). Esto es consistente con el comportamiento observado en otros compuestos semiconductores basados en carbón, ya que por ejemplo, el carburo de silicio (SiC) tiene un gap de aproximadamente 3 eV , que es un valor intermedio entre el gap del silicio (1.17 eV) y el gap del carbón con estructura de diamante.

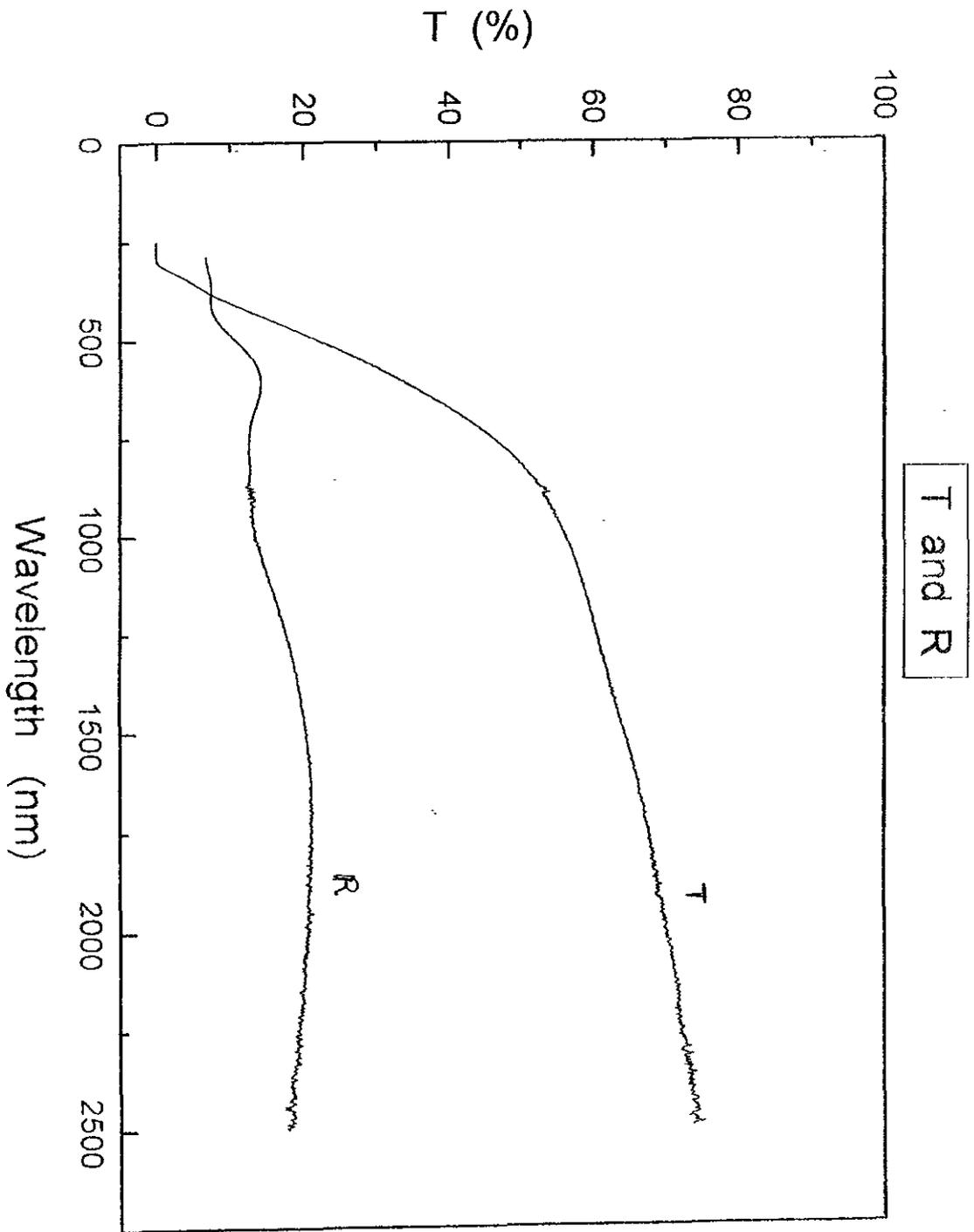


Fig. 4.11. Transmitancia y reflectancia vs longitud de onda para una de las muestras depositadas sobre vidrio.

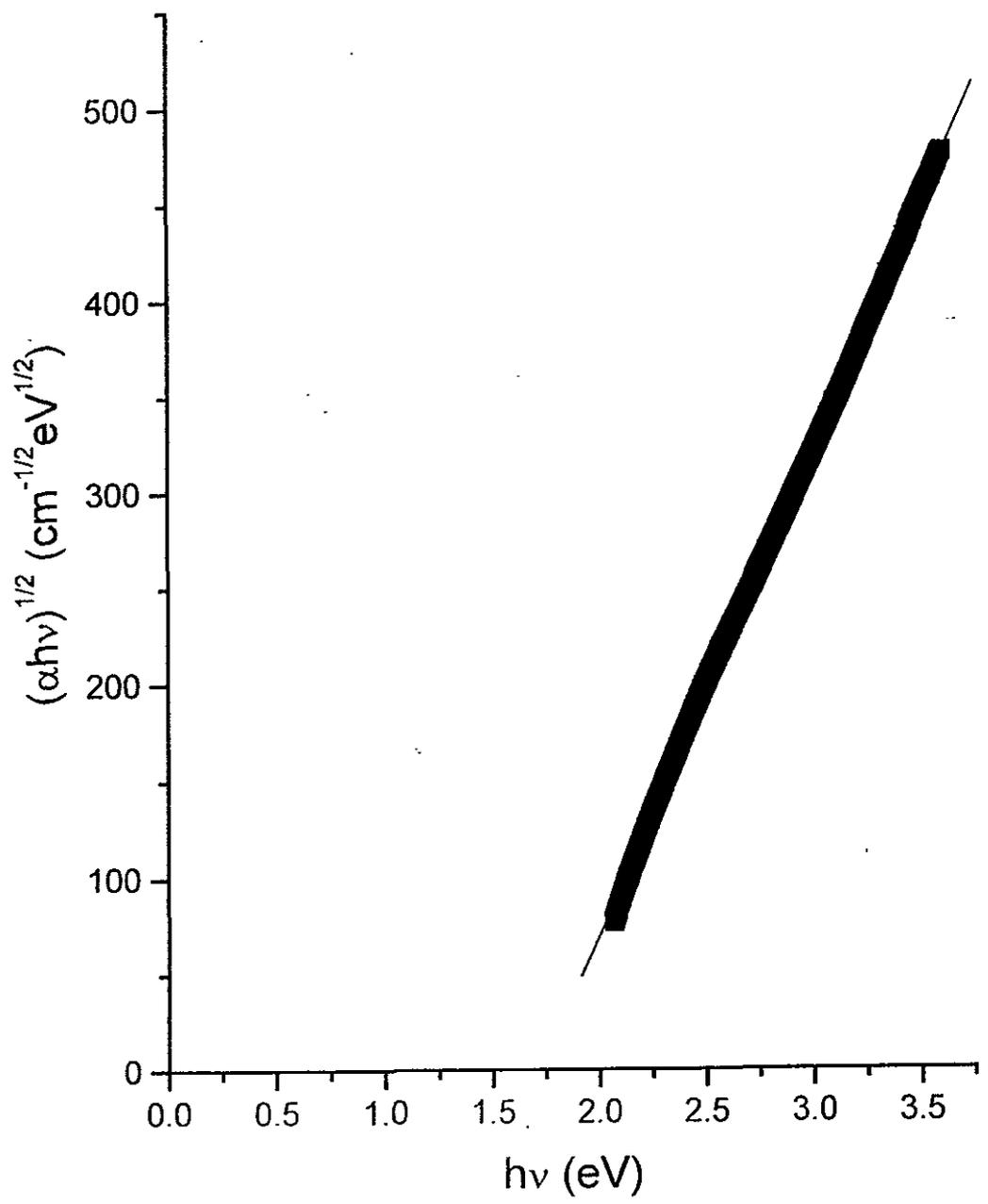


Fig. 4.12. Grafica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ y su extrapolación para obtener el valor aproximado del gap.

4.5.1. Índice de refracción.

El índice de refracción para un grupo de películas depositadas sobre sustratos de silicio seleccionadas de la tabla de datos (I), las cuales presentan buena adherencia y uniformidad, varió entre 1.993 y 2.284 dependiendo de las condiciones de depósito, aunque no se observó una tendencia clara en función de éstas.

Tanto el índice de refracción como el gap obtenido son consistentes con la apariencia visual de las películas, ya que estas tienen una coloración café oscuro vistas en transmisión y en reflexión. Un gap de 1.55eV significa que el material absorberá gran parte de los fotones en el espectro visible.

Conclusiones.

En este trabajo, después de haber experimentado una amplia gama de condiciones experimentales de depósito, se demuestra por primera vez que a partir del estado físico de plasma, utilizando como gases fuente SnCl_4 , CH_4 , y la técnica PECVD, es posible sintetizar películas delgadas de una aleación de carbón-estaño en estado sólido sobre sustratos de vidrio y silicio. Sin embargo, los estudios de composición indican que las películas contienen también cloro y que la incorporación de carbón predomina sobre la de estaño en la composición química del material en película delgada. Por lo tanto esto nos lleva a decir que estamos obteniendo una aleación de estaño-carbón con una concentración importante de impurezas de cloro.

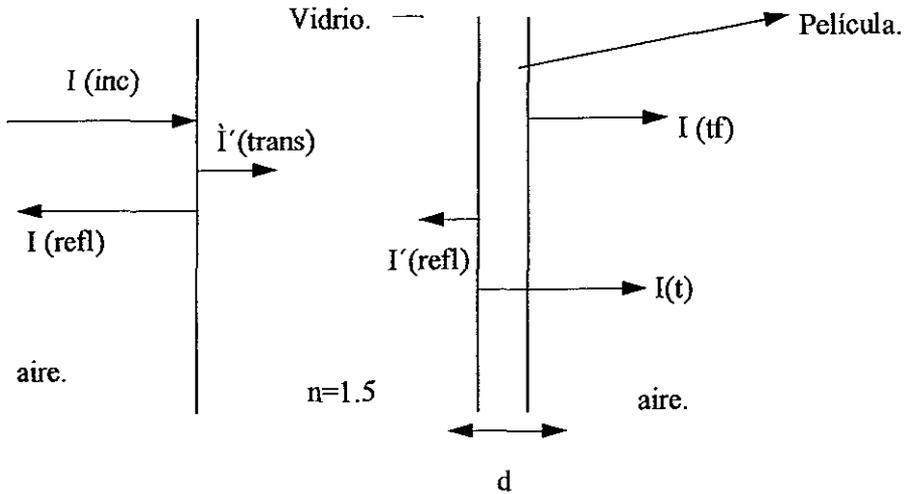
En lo que respecta a su estructura se demostró utilizando técnicas espectroscópicas que esta es de tipo amorfo bajo las condiciones de depósito presentadas para obtener películas uniformes y de buena calidad, i.e., con una adecuada adherencia al sustrato.

Desde el punto de vista eléctrico la película obtenida es, como se esperaba al combinar a dos elementos del grupo IV, un semiconductor, el cual como comprobamos con la prueba de punta caliente es tipo p. Las propiedades eléctricas y ópticas de este material pueden ser adecuadas en aplicaciones de dispositivos electrónicos y fotovoltaicos dada su absorción en el espectro visible. Sin embargo, para averiguar esto es necesario llevar a cabo otro tipo de estudios que se enfoquen en la posible aplicación del material.

Apéndice.

Transmitancia en una película delgada sobre un sustrato de vidrio.

En este apéndice discutimos las características de la transmisión de un haz de luz a incidencia normal, sobre la superficie de una película delgada y se deduce la ecuación que gobierna la intensidad transmitida. Para ello consideramos el siguiente dibujo, el cual muestra el sustrato y el espesor de la película depositada sobre el sustrato.



Cuando un haz de luz incide normalmente sobre la superficie aire-vidrio, se presenta una reflexión del haz en la superficie y parte se transmite dentro del vidrio. Como nuestro sustrato es vidrio, éste no absorbe en el visible, y el haz transmitido sufre también una reflexión en la superficie vidrio-película, al haz transmitido y reflejado dentro del sustrato se le denota con una prima. Para obtener la intensidad transmitida hacemos uso de las ecuaciones de intensidad para incidencia normal de un haz de luz incidente:

$$I_{inc} = I_{refl} + I'_t$$

$$I_{inc} = I_{inc}R + I'_t \text{ donde } R = \frac{I_{refl}}{I_{inc}} \Rightarrow I'_t = I_{inc}(1 - R)$$

En la superficie vidrio-película tenemos:

$I_t = I_{\text{refl}} + I_t$, pero $I_{\text{refl}} = I_t R$, por lo tanto $I_t = I_t R + I_t$, así que despejando obtenemos:

$$I_t = I_t(1-R) = I_{\text{inc}}(1-R)(1-R)$$

así, una vez que este haz atraviesa a la película de espesor d y coeficiente de absorción α , la intensidad final transmitida es $I_{\text{tf}} = I_t e^{-\alpha d}$ por lo que se obtiene

$$I_{\text{tf}} = I_{\text{inc}}(1-R)^2 e^{-\alpha d}$$

Por lo que finalmente obtenemos:

$$T = \frac{I_{\text{tf}}}{I_{\text{inc}}} = (1-R)^2 e^{-\alpha d}$$

BIBLIOGRAFIA.

- [1]. J.Mort; F.Jansén. PLASMA DEPOSITED THIN FILMS. CRC.PRESS.USA.1988.
- [2]. Grant R.Fowles. INTRODUCTION TO MODERN OPTICS. DOVER PUBLICATIONS.USA.1976.
- [3]. Bruce H. Mahan. UNIVERSITY CHEMISTRY. SECOND EDITION. ADDISON WESLEY. USA. 1975.
- [4]. Jacob Millman; A.Grabel. MICROELECTRONICS. SECOND EDITION. MCGRAW-HILL CO.USA.1987.
- [5]. Beiser. A. CONCEPTS OF MODERN PHYSICS. FOURTH EDITION. MCGRAW-HILL. USA. 1987.
- [6]. L. Eckertova. PHYSICS OF THIN FILMS. PLENUM PRESS. NEW YORK. USA. 1977.
- [7]. S.M. Rosznagel. J.J. Cuomo. EDITORS. HANDBOOK OF PLASMA PROCESSING TECHNOLOGY. NOYES PUBLICATIONS. PARK RIDGE. USA. 1990.
- [8]. J.R. Reitz. F.J. Milford. FUNDAMENTOS DE LA TEORIA ELECTROMAGNETICA. TERCERA EDICION. ADDISON -WESLEY. MEXICO. 1979.
- [9]. G.W. Castellan. FISICO QUÍMICA. SEGUNDA EDICIÓN. ADDISON WESLEY. MÉXICO. 1987.
- [10] Harland G. Tompkins. THE FUNDAMENTALS OF VACUUM TECHNOLOGY AMERICAN VACUUM SOCIETY. USA. 1988.
- [11] Brian Chapman. GLOW DISCHARGE PROCESSES. (Sputtering and plasma etching). John Wiley. USA. 1980.
- [12] Richard H.Bube. ELECTRONS IN SOLIDS. Third edition. Academic Press. U.S.A. 1992.
- [13] Kittel, Charles. INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS. Seventh edition. John Wiley. USA 1996.
- [14] Van Vlack L. ELEMENTS OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING. Sixth edition. Addison Wesley. USA. 1989.
- [15] N.García. A.C. Damask. PHYSICS FOR COMPUTER SCIENCE STUDENTS. John Wiley. USA. 1986.

ESTA COPIA NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- [16] A.L. Fahrenbruch, H.Bube. **FUNDAMENTALS OF SOLAR CELLS**.(Fotovoltaic solar energy conversion). Academic Press.USA.1983.
- [17] Francis S.G. **CHEMICAL VAPOR DEPOSITED MATERIALS**. CRC.Press.USA.1991.
- [18] John A.Timm. **QUIMICA GENERAL**. Mc Graw-Hill. México.1985.Primera edición en español
- [19] Dennis W Hess. *J.Vac.Sci.Technol*, Vol.8, No.3, (1677-84).May/Jun 1990.
- [20] A.Ortiz.et.al. *Semicond. Sci. Technol.* **11** (1996) 243-247.
- [21] T. Easwarakhanthan, M. Remy. *Thin Solid Films.* **280** (1996) 183-187.
- [22] Anthony R. West. **BASIC SOLID STATE CHEMISTRY**. John Wiley.Cap 4. 1988.
- [23] S.R. Elliot. **PHYSICS OF AMORPHOUS MATERIALS**. Second edition. Longman Scientific.U.K. 1990.
- [24] Francis. F. Chen. **INTRODUCTION TO PLASMA PHYSICS AND CONTROLLED FUSION**. Vol 1. Second edition. Plenum Press. New York. USA. 1984. Chap 1.
- [25] Eugene Hecht. **OPTICS**. Second edition. Addison Wesley. USA.1987.
- [26] R.A. Colclaser. **MATERIALS AND DEVICES** (For electrical engineers and Physicists) First edition. McGraw-Hill. USA. 1985.
- [27] P.Y. Yu. M. Cardona. **FUNDAMENTALS OF SEMICONDUCTORS**. First edition.Spriger Verlag. USA. 1996.
- [28] R.F.Spanier. **ELLIPSOMETRY** (A century old new technique). Reprinted from industrial Research. September 1975.
- [29] S.V. Nguyen. . *J.Vac.Sci.Technol B*, Vol.4, No.5, Sep/Oct 1986.
- [30] Myron J. Rand. . *J.Vac.Sci.Technol*, 16(2), Mar/Abr 1979.
- [31] **Ellipsometry Instruction Manual**. Gaertner Corporation. 1985.
- [32] Ashcroft. Mermin. **SOLID STATE PHYSICS**. Holt Saunders Inc. 1975.
- [33] R.F. Pierret. **SEMICONDUCTOR FUNDAMENTALS**. Volume I. Second edition (Modular series on solid state devices) Addison Wesley. USA. 1988.

[34] S.M. Sze. PHYSICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES. Second edition. John Wiley. USA. 1981.

[35] John P. Mckelvey. FISICA DEL ESTADO SOLIDO Y SEMICONDUCTORES. Primera edición. De. Limusa. México. 1980.

[36] M. Capitelli. PLASMA TECHNOLOGY. (Fundamentals and applications.) . Plenum Press. USA. 1992.