

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ELABORACION DE PELICULAS DELGADAS
DE Sn_xS_y USANDO EL PROCESO DE DEPOSITO
POR VAPOR QUIMICO ASISTIDO POR PLASMA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A :

AARON SANCHEZ JUAREZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO



MEXICO, D.F.

ENERO DE 2001



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.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

EL PRESENTE TRABAJO ESTA DEDICADO A TODAS
AQUELLAS PERSONAS A QUIENES AMO Y QUE CON SU
CARIÑO, ME HAN IMPULSADO A ALCANZAR ESTA META TAN
APRECIADA PARA MI.

DEDICO CON MUCHO AMOR ESTE ESFUERZO
ESPECIALMENTE:

A MI MADRE.

**DOÑA FELIPA JUÁREZ REYES VDA.
DE SÁNCHEZ**

PARA MI ADORADA MUJER, QUE CON SU AMOR Y
PACIENCIA HA SIDO PARTE DE ESTE TRABAJO

MARÍA AZUCENA PÉREZ PAREDES

PARA MIS HIJOS

AARÓN EDUARDO, MISHAEL, VANESSA,
PEDRO ANDRÉS Y JAZMÍN.

El presente trabajo de investigación es fruto del esfuerzo e impulso de muchas personas e instituciones a las que deseo hacer patente mi más sincero agradecimiento. Dentro de este grupo quiero enfatizar mi agradecimiento a las siguientes personas:

Director de Tesis: **Dr. Armando Ortíz Rebollo**: Mi profundo agradecimiento al Dr. Ortíz Rebollo quien con sus atenciones dedicó gran parte de su tiempo en el proceso de dirección de tesis, supervisión e impulsor del presente trabajo. También es importante agradecerle su gran apoyo moral y las facilidades prestadas en equipos de laboratorio que fueron usados para la realización del presente trabajo.

Comité tutorial: **Dr. Padmanabhan P. Karunakaran Nair** y **Dr. Ciro Falcony Guajardo**: Mi agradecimiento al Dr. P. K. Nair y al Dr. Falcony, por sus atinadas sugerencias y críticas para el desarrollo exitoso de mi proyecto de investigación.

Miembros del Jurado: **Dr. Eduardo Andrade Ibarra**, **Dr. Mariano López de Haro**, **Dr. Carlos Amador Bedolla**, **Dr. P. K. Nair**, **Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón**, **Dra. Julia Tagüeña Parga** y **Dr. Roberto Salcedo Pintos**: Por su minuciosa, crítica y enriquecedora revisión al presente trabajo mi más sincero agradecimiento.

Instituciones: **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)** y sus dependencias **Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM)**, **Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM)**, **Instituto de Física (IFUNAM)** y **Facultad de Química (FQ-UNAM)**; y al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**: Mi profundo y sincero agradecimiento a mi "ALMA MATER" la **UNAM** que a través de sus instituciones apoyaron el desarrollo del presente trabajo con equipo y financiamiento económico. Se agradece al **CIE-UNAM** y al **IIM-UNAM** las facilidades prestadas para utilizar sus instalaciones e infraestructura en la realización experimental del presente trabajo; también, deseo agradecer a la **Fac. de Química UNAM** el apoyo económico proporcionado al proyecto en su etapa inicial, bajo el programa **PADEP-Proyecto No. 005338**. Al **CONACyT** se le agradece el apoyo económico vertido, a través del Proyecto No. 3723-PA, para la obtención de infraestructura y construir un nuevo sistema de PECVD el cual se encuentra en operación en el CIE-UNAM.

Al **Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, del IIM-UNAM**, deseo agradecerle sus sugerencias y atinadas opiniones en el desarrollo del trabajo.

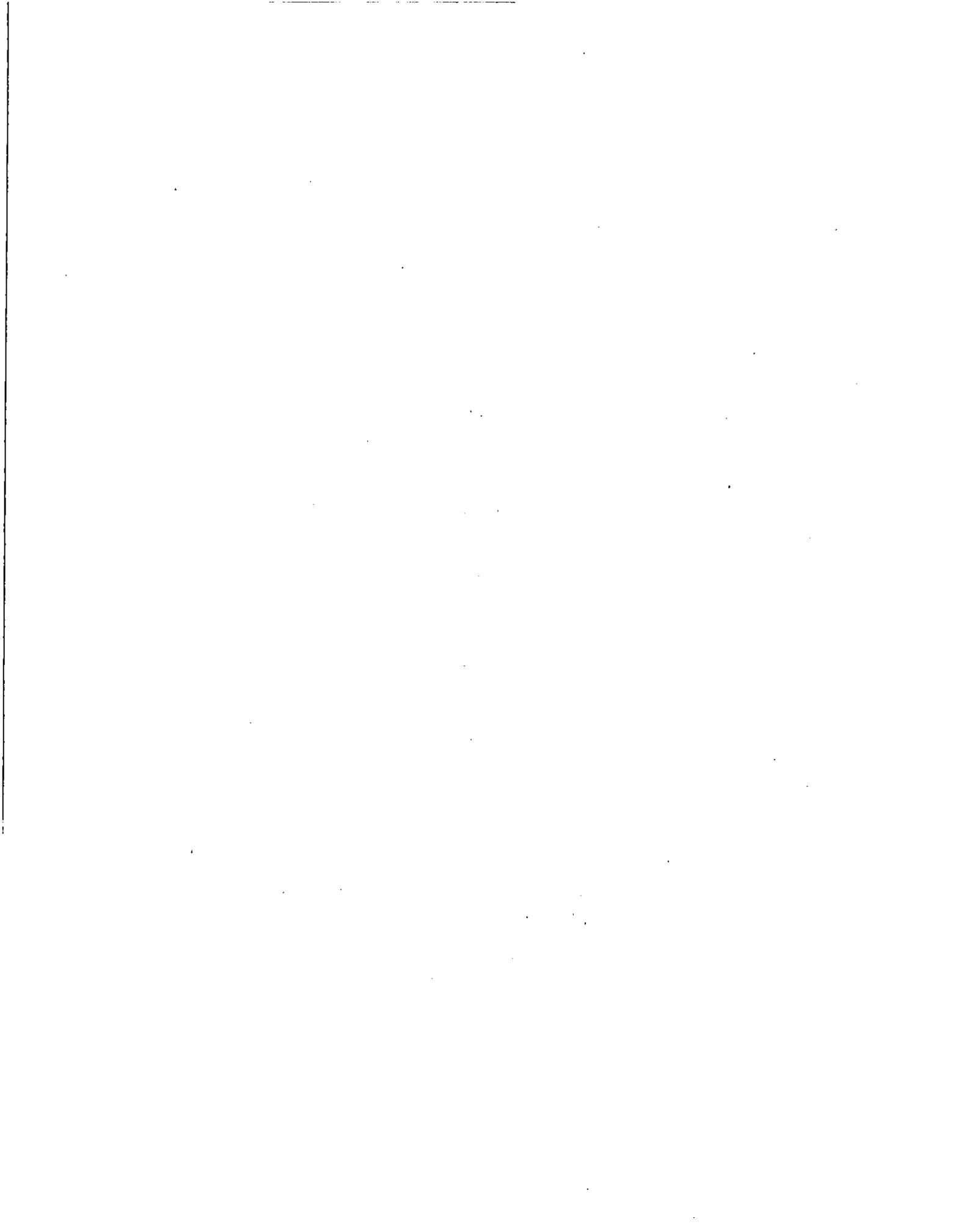
Deseo agradecer al **Dr. Eduardo Andrade Ibarra** y al personal que colabora con él, **Fís. Juan Carlos Pineda S.** y al **Fís. Eustacio Pérez Z.**, el apoyo prestado en los análisis de iones retrodispersados, RBS, realizados con el acelerador Van de Graaff del IFUNAM

Mi más sincero y profundo agradecimiento a la **Dra. M. T. S. Nair** y al **Dr. P. K. Nair**, del CIE-UNAM, por su ayuda incondicional, enriquecedoras discusiones e invaluable enseñanzas durante el desarrollo del trabajo.

A mis compañeros del CIE-UNAM: **José Campos Alvarez, Oscar Gómez Daza, Carmen Huerta** y a todos los demás, se les agradece su ayuda y colaboración durante el desarrollo del presente trabajo. A la **Lic. Ana Ma. Ramírez** se le agradece sinceramente su apoyo prestado en la revisión bibliográfica. A la **Ing. Quim. Leticia Baños López**, del IIM-UNAM se le agradece sinceramente el apoyo prestado en la obtención de los espectros de Rayos-X así como su discusiones y sugerencias en la interpretación de los mismos. Al **M. en C. José Guzmán Mendoza** del IIM-UNAM por su apoyo proporcionado en las mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) y en espectroscopía de electrones dispersados (EDS). Al **Ing. José de Jesús Camacho Sabalza**, Secretario Técnico IIM-UNAM; y a los **trabajadores del Taller Mecánico** tanto del IIM-UNAM como del CIE-UNAM, se les agradece sinceramente todo el apoyo en la maquinación de piezas y componentes del Sistema de PECVD.

Deseo agradecer al **Dr. Manuel Martínez Fernández**, director del CIE-UNAM, las facilidades otorgadas así como su apoyo en la realización del presente trabajo.

Este trabajo de investigación esta enmarcado dentro del proyecto "Materiales Absorbedores para Aplicaciones Fotovoltaicas" perteneciente a los Proyectos de Investigación que se desarrollan en la Coordinación de Recubrimientos Ópticos y Optoelectrónicos, Departamento de Materiales Solares del CIE-UNAM, patrocinados por la Universidad Nacional Autónoma de México y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).



RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ÓPTICAS DE SÓLIDOS: SEMICONDUCTORES CRISTALINOS	
I-1 Introducción	8
I-2 Fundamentos físicos en semiconductores	8
I-2.1 Conceptos básicos	8
I-2.2 El concepto de bandas de energía	10
I-2.3 Semiconductores intrínsecos	14
I-2.4 Semiconductores extrínsecos	16
I-3 Propiedades eléctricas	21
I-3.1 Conducción eléctrica en semiconductores	21
I-3.2 Energías de activación de impurezas	24
I-3.3 Movilidad de portadores	25
I-3.4 Movilidad en policristales	25
I-3.5 Efecto del espesor de las películas delgadas en la conductividad eléctrica	29
I-4 Propiedades ópticas	29
I-4.1 Constantes ópticas de un material	30
I-4.2 Reflexión óptica	31
I-4.3 El proceso de absorción	33
I-4.4 Transmisión óptica en el visible	36
I-5 Conclusiones	39
CAPÍTULO II: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS DEL SISTEMA Sn-S	
II-1 Introducción	40
II-2 Características físicas de los compuestos SnS, SnS ₂ y Sn ₂ S ₃	40
II-2.1 Diagrama	40
II-2.2 Propiedades físicas del sulfuro de estaño, SnS	42
II-2.3 Propiedades físicas del disulfuro de estaño, SnS ₂	43
II-2.4 Propiedades físicas del Sn ₂ S ₃	45
II-3 Procesos de Elaboración	46
II-3.1 Técnica de Czochralski y de Bridgman	46
II-3.1(a) Elaboración del SnS y Sn ₂ S ₃	47
II-3.2 Técnica de depósito por transporte de vapores químicos	48
II-3.2(a) Elaboración del SnS ₂	48
II-3.3 Técnica de baño químico	49
II-3.2(a) Elaboración de películas de SnS	51
II-3.4 Técnica de electrodeposición	51
II-3.4(a) Elaboración de películas delgadas de SnS	53
II-3.5 Técnica de rocío pirolítico	53
II-3.5(a) Elaboración de películas delgadas de Sn _X S _Y	54
II-3.6 Técnica de PECVD	54

II-3.6(a) Elaboración del SnS	55
II-4 Propiedades eléctricas	55
II-4.1 Propiedades eléctricas del SnS	55
II-4.2 Propiedades eléctricas del SnS ₂	56
II-4.3 Propiedades eléctricas del Sn ₂ S ₃	57
II-5 Propiedades ópticas	58
II-5.1 Propiedades ópticas del SnS	58
II-5.2 Propiedades ópticas del SnS ₂	59
II-5.3 Propiedades ópticas del Sn ₂ S ₃	62
II-6 Conclusiones	63
CAPÍTULO III: ASPECTOS FUNDAMENTALES DE PLASMAS	
III-1 Introducción	64
III-2 El concepto de plasmas	64
III-3 Parámetros de un plasma	66
III-4 Distribución energética de los electrones	70
III-5 Tipos de plasmas	73
III-6 Longitud de Debye y blindajes eléctricos	74
III-7 Generación de plasmas fríos	77
III-7.1 Descarga gaseosa producida con corriente directa, DG-CD	77
III-7.2 Descarga gaseosa producida por radio frecuencia, DG-RF	80
III-8 Configuraciones geométricas de reactores para DG-RF	87
III-8.1 Descargas gaseosas sin electrodos	87
III-8.2 Descargas gaseosas con electrodos	88
III-8.2(a) Reactores tipo diodo	89
III-8.2(b) Reactores tipo triodo	90
III-8.3 Reactores de plasma remoto	91
III-9 Sistemas DG-RF y parámetros de proceso	92
III-9.1 Subsistema de manejo y control de gases	92
III-9.2 Cámara de reacción	93
III-9.3 Sistema de bombeo	94
III-9.4 Parámetros de proceso	94
III-10 Conclusiones	95
CAPÍTULO IV: ASPECTOS QUÍMICOS DEL PROCESO PECVD	
IV-1 Introducción	96
IV-2 Colisiones elásticas e inelásticas y procesos derivados de éstas	96
IV-2.1 La transferencia de energía en una colisión	97
IV-2.2 Parámetros físicos en una colisión	98
IV-3 Procesos principales derivados por colisiones	100
IV-3.1 Ionización	100
IV-3.2 Excitación	102
IV-3.3 Disociación	103
IV-3.4 Relajación	104
IV-3.5 Recombinación	105
IV-3.5(a) Recombinación ión-electrón	105
IV-3.5(b) Recombinación ión-ión	106
IV-4 Procesos entre especies pesadas	106
IV-4.1 Procesos ión-molécula	107

IV-4.2	Procesos radical-molécula	107
IV-4.3	Procesos que involucran a superficies	108
IV-5	Aspectos termodinámicos en un plasma frío	111
IV-6	La cadena de la reacción química	116
IV-7	Formación de un sólido en película delgada mediante PECVD	118
IV-8	Conclusiones	122
CAPÍTULO V: <i>DESARROLLO EXPERIMENTAL</i>		
V-1	Introducción	123
V-2	Reacciones químicas	123
V-3	La cámara de reacción y el sistema PECVD	126
	V-3.1 La cámara de reacción	126
	V-3.2 El sistema de gases	127
	V-3.3 El generador de RF	128
	V-3.4 El sistema de vacío	128
V-4	Parámetros del proceso	129
V-5	El sustrato	131
V-6	Equipo usado en la caracterización	131
V-7	Establecimiento del plasma	132
	V-7.1 Atmósfera de SnCl ₄	133
	V-7.2 Atmósfera de H ₂ S	134
	V-7.3 Atmósfera de H ₂	134
V-8	Procesos químicos primarios	136
	V-8.1 Plasma de SnCl ₄	137
	V-8.2 Plasma de SnCl ₄ /H ₂	139
	V-8.3 Plasma de H ₂ S	141
V-9	Variables, Uniformidad y reproducibilidad	143
	V-9.1 Procedimiento de elaboración	143
	V-9.2 Parámetros de experimentación	144
	V-9.3 Identificación de compuestos y análisis de composición	145
	V-9.4 Medidas tomadas para garantizar la reproducibilidad	149
	V-9.4(a) Paralelismo entre electrodos	149
	V-9.4(b) Fugas en la cámara de reacción	149
	V-9.4(c) Control de flujo para los materiales precursores	149
	V-9.4(d) Criterio para establecer el valor de <i>g</i>	150
V-10	Conclusiones	153
CAPÍTULO VI: <i>CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES</i>		
VI-1	Introducción	154
VI-2	Elaboración de los compuestos Sn _x S _y en película delgada	154
	VI-2.1 El efecto de la razón de concentración molar de los precursores, <i>g</i> .	154
	VI-2.1(a) La tasa de depósito	155
	VI-2.1(b) Identificación de compuestos y estructura cristalina	156
	VI-2.1(c) Morfología superficial y composición	164
	VI-2.1(d) Proceso de formación para el SnS ₂ y Sn ₂ S ₃	167
	VI-2.2 El efecto de la temperatura de sustrato, <i>T_s</i>	174
	VI-2.2(a) La tasa de depósito	176

VI-2.2(b) Estructura cristalina y composición	177
VI-2.2(c) Proceso de formación de compuestos SnS ₂ y SnS	181
VI-2.3 El efecto de la presión de proceso, p	182
VI-2.4 El efecto de la potencia de la RF, W_p	185
VI-2.4(a) Efecto de la potencia en el rango de $W_p \leq 20W$	187
VI-2.4(b) Efecto de la potencia en el rango de $W_p > 20W$	188
VI-2.5 Efecto combinado de W_p y T_s : Fase SnS con crecimiento preferencial	189
VI-3 Caracterización eléctrica	193
VI-3.1 Clasificación eléctrica de las películas de Sn _x S _y	194
VI-3.2 Conductividad eléctrica de los compuestos Sn _x S _y	195
VI-3.2(a) Efecto de la razón de concentración de precursores, g	196
VI-3.2(b) Efecto de la temperatura de sustrato, T_s	199
VI-3.2(c) Efecto de la presión de proceso, p , y la potencia de la RF, W_p , sobre la conductividad	201
VI-3.3 Energía de activación eléctrica	203
VI-4 Caracterización óptica	208
VI-4.1 Efecto de g sobre E_{OP}	210
VI-4.2 Efecto de T_s sobre E_{OP}	212
VI-4.3 Efecto de p sobre E_{OP}	213
VI-4.4 Efecto de W_p sobre E_{OP}	213
VI-4.5 Efecto de g sobre E_{OP} bajo condiciones de preparación para el SnS	214
VI-5 Posible aplicación tecnológica: Efecto rectificador en la unión SnS ₂ /SnS	216
VI-6 Conclusiones	220
CONCLUSIONES GENERALES	222
TRABAJO FUTURO	226
DIVULGACIÓN Y PUBLICACIONES	227
APÉNDICE: Sobre tiro de la publicación	228
REFERENCIAS	238

RESUMEN

Los semiconductores basados en el sistema Sn-S, entre estos, el sulfuro de estaño (SnS), disulfuro de estaño (SnS₂) y el Sn₂S₃, representados por la terminología Sn_xS_y, son materiales que debido a sus propiedades físicas muestran un gran potencial de aplicación en dispositivos ópticos y electrónicos. Existen varios procesos para producir los compuestos Sn_xS_y, dentro de los cuales el depósito por vapor químico asistido por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), emerge como un proceso alternativo para elaborar dichos compuestos, dado que presenta cierta versatilidad para la elaboración de películas delgadas generando, en un intervalo amplio de temperaturas, una variedad muy grande de compuestos cristalinos ó amorfos, aislantes o semiconductores.

Las características ópticas y eléctricas de los compuestos Sn_xS_y junto con la versatilidad del proceso PECVD han motivado la realización del presente trabajo de investigación: "ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Sn_xS_y USANDO EL PROCESO DE DEPÓSITO POR VAPOR QUÍMICO ASISTIDO POR PLASMA".

Los compuestos Sn_xS_y han sido elaborados por la descomposición inducida de una mezcla de gases SnCl₄ y H₂S, diluidos en H₂, a través de un plasma en un sistema capacitivo con un patrón de flujo radial. En este trabajo se presenta un estudio sistemático sobre el efecto de los parámetros de depósito en la elaboración de dichos compuestos, así como las caracterizaciones óptica, eléctrica y estructural del material producido. Se analiza la correlación entre la razón de la concentración molar de los gases precursores, g , dada por $g = \frac{[\text{SnCl}_4]}{([\text{SnCl}_4] + [\text{H}_2\text{S}])}$, y los parámetros de depósito, con las reacciones químicas que generan la formación de la película.

El desarrollo del trabajo se realizó analizando primero las condiciones mínimas de potencia y presión bajo las cuales se tiene una descarga luminiscente, y posteriormente, una descomposición primaria de uno de los dos precursores. Se determinó una región de baja presión para la cual uno de los precursores, el H₂S, es disociado por el plasma, mientras que el otro, el SnCl₄, no se ve afectado por la acción del mismo. Debido a esto fue posible separar las reacciones químicas que explican la formación de los compuestos SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, de la complejidad química del plasma. En este régimen, el parámetro g es el que determina la composición química y estructura cristalina del material producido, resultando en todos los casos materiales policristalinos.

Como resultado de este trabajo se han identificado las reacciones químicas y los posibles mecanismos que dan origen a la formación de películas delgadas de Sn_xS_y . Además se han encontrado y optimizado los parámetros de depósito para elaborarlas con diferentes propiedades físicas. Así, se establecieron las siguientes condiciones generales de preparación:

-El compuesto SnS_2 fue elaborado usando una $g < 0.2$, con una temperatura de sustrato de 150°C , una presión de proceso de 50 mTorr y una potencia de la RF de 5 W. El material producido tiene una estructura cristalina hexagonal, con crecimiento preferencial a lo largo del eje-c, una conductividad eléctrica tipo-n con valor máximo del orden de $10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ debido a la inclusión de Cl. Las transiciones ópticas son indirectas con una brecha de energía del orden de 2.3 eV.

-El compuesto Sn_2S_3 fue elaborado bajo las mismas condiciones que la anterior pero con $g=0.49$. El material producido tiene una estructura cristalina ortorrómbica sin crecimiento preferencial. Presenta una conductividad tipo-p del orden de $10^{-5} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ y una brecha de energías del orden de 1.2 eV.

-El compuesto SnS fue elaborado usando una g en el intervalo de 0.4 a 0.6, con una temperatura de sustrato de 200° , una presión de proceso de 35 mTorr y una potencia de la RF de 50 W. La estructura cristalina es ortorrómbica presentando un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [111]. Además, las películas tienen una conductividad eléctrica tipo-p con un valor máximo del orden de $10^{-4} (\Omega.\text{cm})^{-1}$. Las transiciones ópticas son indirectas mostrando una brecha de energías del orden de 1.1 eV.

Como complemento de ésta investigación, este trabajo abrió la oportunidad de usar estos materiales para fabricar una heterounión de la forma n- SnS_2 /p-SnS preparada completamente mediante PECVD. El comportamiento eléctrico medido a través de la estructura, en la oscuridad, es del tipo rectificador, condición necesaria para que en un dispositivo se pueda generar el efecto fotovoltaico. Este resultado ha abierto la oportunidad de estudiar el efecto fotovoltaico en dicha estructura ya que ofrece amplias perspectivas de usar al dispositivo analizado como una celda solar.

ABSTRACT

Binary compounds based on Sn and S, like SnS, SnS₂, and Sn₂S₃, represented by Sn_xS_y, are semiconductor materials with a high potential for use in optoelectronic devices due to their optical and electrical properties. These semiconductors have been prepared by different processes. Among these plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), offers itself as an attractive process.

The present work deals with the deposition of Sn_xS_y thin films by PECVD and presents a systematic study on the deposition and structural properties of Sn_xS_y thin film materials. Here, growth and structural properties are analyzed as a function of the deposition parameters. An optimization of the parameters to grow SnS₂, Sn₂S₃, and SnS thin film materials is also presented.

Sn_xS_y thin films were prepared by the decomposition of H₂S and SnCl₄ gas mixture using H₂ as diluent, in a capacitively coupled 13.56 MHz radio frequency (RF) glow discharge chamber with a radial symmetric flow pattern. The parameters in the PECVD process that were taken into consideration were: the relative concentration of the precursor materials, g , defined as $g = [\text{SnCl}_4] / ([\text{SnCl}_4] + [\text{H}_2\text{S}])$; the deposition pressure, p ; the substrate temperature, T_s ; and the RF power, W_p . It was found that there exists a "low pressure" regime for which the plasma decomposes H₂S and not SnCl₄. The chemical reactions used to explain the film formation were separated from the complicated chemistry of plasma owing to the difference in the decomposition thresholds between both precursors. In this regime g determines the relative chemical composition, the crystallinity, and the preferential growth of the deposited Sn_xS_y thin films. These films are of polycrystalline nature for all the g values considered here. Thus, the general conditions for the preparation of the films were established as follows:

For $g < 0.2$, $T_s = 150^\circ\text{C}$, $W_p = 5$ W, and $p = 50$ mTorr, the deposited material is tin disulfide (SnS₂). This compound presents a hexagonal structure showing a preferential growth along the [001] direction. It has an indirect optical band gap of 2.3 eV, and an n-type electrical conductivity with a maximum value of the order of 10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

For $g = 0.49$ and the same other parameters as used for the SnS₂, the deposited material is Sn₂S₃ compound. It has a p-type electrical conductivity with a value of the order of 10^{-5} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

For $0.4 < g < 0.6$, $T_s = 200^\circ\text{C}$, $W_p = 50\text{ W}$ and $p = 32\text{ mTorr}$, the deposited material is tin sulfide (SnS). This compound presents an orthorhombic structure showing a preferential growth along the [111] direction. It has an indirect optical band gap of 1.1 eV , and a p-type electrical conductivity with a maximum value of the order of $10^{-4}\ (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$.

Due to the fact that SnS_2 and SnS thin films prepared under these conditions had shown an n-type and p-type electrical conductivity, respectively, this work opens up the opportunity to use this material for building an n-SnS₂/p-SnS heterojunction prepared completely by PECVD. The electrical behavior measured under the dark in such a junction is of the rectification type. This is a necessary condition to obtain the photovoltaic effect. Thus, the rectification behavior in this junction opens up the opportunity to study the photovoltaic effect since there are wide perspectives for using this device as a solar cells.

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas, el desarrollo de materiales en película delgada ha experimentado un fuerte impulso, tanto en investigación como en desarrollo tecnológico, debido a su demanda para diversas aplicaciones en la industria de la microelectrónica. Estas comprenden desde simples recubrimientos protectores contra efectos ambientales hasta la formación de dispositivos optoelectrónicos. Dependiendo de sus propiedades ópticas ellos pueden usarse como: reflectores de calor, sensores ópticos, filtros ópticos y filtros solares. Con respecto a las propiedades eléctricas, pueden usarse como: materiales aislantes, semiconductores y conductores.

Existen varios procesos para elaborar materiales en película delgada. Por ejemplo: Evaporación Térmica al Vacío, Pulverización (Sputtering) usando corriente directa (CD) ó radio frecuencia (RF), Evaporación por Bombardeo Electrónico, Depósito por Vapor Químico (CVD), Electrodepósito, Depósito por Baño Químico, Serigrafía y Sinterizado, Rocío Piroclítico, SILAR, por mencionar algunos [1]. De estos, los que presentan un alto potencial de aplicación industrial son los que se basan en reacciones químicas o electroquímicas. Uno de ellos, CVD, en sus diferentes modalidades, es uno de los procesos más importantes para el crecimiento de películas delgadas, constituyendo actualmente un fuerte soporte de las tecnologías modernas de elaboración de compuestos semiconductores en la electrónica de estado sólido. Las razones fundamentales de la importancia que tiene el proceso CVD radican en su versatilidad para elaborar, en un intervalo amplio de temperaturas, una variedad muy grande de compuestos que pueden ser cristalinos ó amorfos; aislantes o semiconductores. Lo más importante de dicho proceso es que se puede controlar, con muy buena precisión, la composición estequiométrica del material producido, lo que no se puede garantizar mediante otros procesos para producir películas delgadas [2]. Sin embargo, existen reacciones químicas que requieren mucha energía para producirse y que sólo se pueden generar a temperaturas muy altas. Las Descargas Gaseosas ó plasmas a baja presión, excitadas con CD ó RF, pueden proveer la energía requerida para asistir una serie de reacciones químicas que se realizan a temperaturas inferiores que las requeridas en un proceso CVD térmico [1-3].

La aplicación más importante de las Descargas Gaseosas, que es la que aquí interesa, es la elaboración de películas delgadas mediante la descomposición de gases. A dicho proceso se le conoce con el nombre de Depósito por Vapor Químico asistido por Plasma (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD, por sus siglas en inglés). En este proceso, la naturaleza fuera

de equilibrio de un plasma (alta temperatura de los electrones y baja temperatura del gas), permite disociar a un gas con el subsecuente crecimiento de una película a temperaturas más bajas que las que se requieren en un proceso pirolítico de CVD. Esta es una de las razones fundamentales que ha mantenido el interés de su investigación, ya que se han podido elaborar a temperaturas relativamente bajas y sobre sustratos sensitivos, una gran variedad de materiales. Además, los materiales depositados mediante PECVD muestran propiedades físicas, químicas y estructurales, diferentes a las de materiales semejantes elaborados mediante otros procesos; por ejemplo, la densidad de hoyos en materiales elaborados por PECVD es mucho menor que la que se encuentra en películas preparadas con técnicas de evaporación y pulverización catódica [2,3].

El interés en el uso de Descargas Gaseosas para inducir reacciones químicas se ha extendido a nuevos procesos y nuevos materiales. Un buen ejemplo es en el grabado de materiales en la industria de la microelectrónica en donde, mediante procesos de plasma (plasma etching), se logran elaborar redes interdigitadas del tamaño de micras. La oxidación mediante plasma, técnica muy conocida, ha tenido un fuerte impulso en la producción de óxidos aislantes, de buena calidad, para su aplicación en dispositivos tipo MOSFET (metal-oxide-semiconductor field effect transistor) basados en Si y GaAs. Las Descargas Gaseosas por medio de oxígeno ó hidrógeno se usan para limpiar, descarburar y pasivar superficies metálicas en sistemas de ultra alto vacío, como por ejemplo las cámaras Auger. También se aplican comercialmente para limpiar contactos eléctricos en circuitos impresos [2].

El proceso PECVD ha mostrado ser una alternativa atractiva para elaborar materiales en película delgada con propiedades físicas adecuadas para aplicaciones optoelectrónicas. Sin embargo, para aplicarlo es necesario tener presente algunos aspectos importantes. Hay que conocer el tipo de reacción química que se lleva a cabo en el reactor así como los productos de esa reacción; también se requiere entender los efectos de los parámetros de depósito involucrados en la reacción, tales como: temperatura, presión de trabajo, mezcla de gases y sus tasas de flujo, y la potencia del plasma. Además, se debe de establecer la naturaleza de la reacción química, la que puede ser deducida si se conoce la composición del sólido depositado así como los gases de proceso en el sistema. La composición del sólido puede ser analizada después del proceso; pero la composición del gas o gases del proceso, debe ser determinada *in situ* en la cámara de reacción a las presiones y temperaturas de trabajo. En general, los parámetros antes mencionados son los que definen la termodinámica y cinética de la reacción.

Estudiar la termodinámica en un sistema de PECVD tiene por objeto predecir la factibilidad de que se lleve a cabo el proceso de depósito bajo ciertas condiciones específicas. Para realizar estas predicciones es necesario usar la energía libre de formación, energía de Gibbs, de todos los constituyentes: vapores y sólidos del sistema. Por otra parte, la cinética de los gases reactantes en el proceso PECVD da lugar a una serie de eventos que se pueden resumir como sigue: difusión de los reactantes a la superficie; adsorción de reactantes en la superficie; reacciones químicas en la superficie; desorción de productos desde la superficie; difusión de productos saliendo desde la superficie. Estos eventos tienen como consecuencia que los materiales producidos tengan propiedades físicas que dependen de los parámetros de depósito o del tipo de sustrato que se use [2,3].

Independientemente de la problemática de la reacción química en el proceso PECVD como ya se mencionó, este ha sido usado extensivamente para la elaboración de películas delgadas de silicio amorfo (a-Si) y sus aleaciones, entre las cuales tenemos las aleaciones con Pd, Au y Al; aleaciones tetraedrales como a-Si:C:H; aleaciones con germanio, aleaciones con estaño; aleaciones con nitrógeno y otras [4]. El a-Si ha sido usado para dispositivos optoelectrónicos que van desde diodos, transistores, sensores y recogedores de imágenes, hasta la elaboración de celdas solares, en donde la tecnología a llevado a fabricar sistemas PECVD para la producción de módulos fotovoltaicos con capacidades diarias del orden de 10 kW/día. La confiabilidad y reproducibilidad en el proceso ha permitido que PECVD sea considerado como un proceso estándar para comparar las propiedades optoelectrónicas de a-Si elaborado mediante otros procesos.

Por otro lado, los compuestos binarios formados por elementos IV-VI de la Tabla Periódica forman una clase muy interesante de semiconductores. Entre ellos, los calcogenuros de metales, con fórmula general MX y MX₂, donde M representa a un metal y X a un calcogenuro (S, Se, Te), son compuestos que desde el punto de vista cristalino están estructurados mediante capas. Presentan propiedades físicas únicas que los hacen materiales promisorios para aplicaciones de conversión de energía solar. Pertenecientes a este grupo, el sulfuro de estaño, SnS, y el disulfuro de estaño, SnS₂, son materiales que debido a sus propiedades físicas muestran un potencial de aplicación alto en dispositivos optoelectrónicos. Ellos pueden ser elaborados por diferentes técnicas que influyen directamente sobre las propiedades optoelectrónicas y estructurales del material producido. Por ejemplo, en el caso del SnS, como monocristal, presenta

una estructura ortorrómbica que a lo largo del eje c está compuesta por una doble capa de átomos de Sn y S enlazados fuertemente, mostrando enlaces entre las capas del tipo Van der Waals [4]. Este material tiene una brecha de energía óptica con valor cercano a 1.3 eV [5, 6] que se acopla perfectamente al espectro de la radiación solar. Con propiedades eléctricas adecuadas y con conductividad tipo-p, el material puede ser usado como un material absorbedor para formar un dispositivo fotovoltaico tipo heterounión, que podría tener eficiencias de conversión del orden del 25% de acuerdo a los diagramas de Prince-Loferski [7]. Por otra parte, el SnS₂ es un material con una brecha óptica de 2.21 eV y conductividad eléctrica tipo-n [8], que podría usarse como un material tipo “ventana” en una celda solar. Estos materiales han sido elaborado por diferentes técnicas, por ejemplo: Técnica de Bridgman (chemical melt growth) [8-10], electroless [11], CVD [11]; y recientemente, baño químico[12] y rocío pirolítico[13].

Además de las técnicas antes mencionadas, se ha comprobado que el material SnS se puede elaborar, en película delgada policristalina, mediante el proceso PECVD como lo muestra el trabajo realizado por Ortíz y colaboradores [14]. Ellos determinaron que si se combinan los gases SnCl₄ y H₂S en proporción molar 1:1 y se proporciona la energía necesaria para estimular una reacción química, entonces el producto de la reacción es el compuesto SnS. En este caso, la energía necesaria requerida para producir la reacción que genera el crecimiento del compuesto SnS en película delgada es provista por los electrones energéticos del plasma en el proceso. Aunque en dicho trabajo solo se analiza el efecto de la temperatura de sustrato, este ha permitido que se fundamente la hipótesis principal del presente trabajo que es el obtener, a través de una reacción química asistida por plasma entre los gases precursores SnCl₄ y H₂S, compuestos sólidos Sn_XS_Y, en donde los valores de X y Y deben depender, entre otros parámetros de depósito, de la razón molar de los gases reactantes. Como consecuencia de la corroboración de la hipótesis, PECVD sería una alternativa para la elaboración de los compuestos SnS y SnS₂, lo que permitiría obtener materiales adecuados para formar un dispositivo fotovoltaico, de la misma manera en que se elaboran las celdas solares de a-Si:H, y aplicarse en el aprovechamiento de la energía solar.

Así, tomando en consideración los antecedentes especificados anteriormente y el hecho de que es posible controlar los parámetros de crecimiento en un proceso de PECVD, sobre todo la concentración de los gases precursores, se ha planteado un estudio sistemático de la dinámica de crecimiento del material Sn_XS_Y en película delgada, y de la química de la reacción de los gases en el proceso de plasma que dan lugar a los precursores del depósito. Para entender y controlar todos

los parámetros inherentes a esta reacción y elaborar un material con propiedades físicas adecuadas para una aplicación optoelectrónica, se propuso la realización del presente trabajo de tesis doctoral con el siguiente objetivo general:

“La elaboración de películas delgadas de Sn_xS_y mediante la descomposición de una mezcla de gases de H_2S y SnCl_4 en un sistema capacitivo usando un plasma producido por radio frecuencia a 13.56 MHz, y el estudio sistemático de las propiedades físicas del material producido”.

Para lograr el objetivo planteado fue necesario establecer una serie de objetivos particulares así como una línea de acción a seguir estableciendo metas definidas. Los objetivos particulares planteados son:

- Establecer las reacciones químicas que ocurren en el plasma que dan lugar a los precursores del depósito.
- Identificar la fase producida en función de los parámetros de depósito.
- Correlacionar las propiedades estructurales de las películas elaboradas con posibles reacciones químicas que ocurren en el plasma.
- Caracterizar desde el punto de vista estructural, óptico y eléctrico al material producido.
- Evaluar las características físicas del material producido en función de una posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Las metas establecidas son las siguientes:

- Caracterizar el sistema de PECVD con un patrón de flujo radial.
- Elaborar compuestos sólidos basados en la descomposición de los gases precursores, identificarlos y establecer las correlaciones que existen entre su composición química y su estructura cristalina, con las condiciones de preparación.
- Justificar dichas correlaciones con base en la termodinámica de la reacción.
- Optimizar los parámetros de depósito que dan origen a la formación de los compuestos Sn_xS_y en película delgada.
- Caracterizar las películas producidas desde el punto de vista óptico y eléctrico.
- Establecer una aplicación potencial de los materiales producidos.

Esta tesis se ha estructurado de la siguiente manera:

En el Capítulo I se exponen los aspectos teóricos relacionados con las propiedades físicas de los materiales sólidos cristalinos dado que uno de los objetivos es estudiar las características ópticas, eléctricas y estructurales de las películas delgadas producidas. Se presentan tópicos tales como semiconductores, bandas de energía y portadores de carga, conductividad y movilidad eléctrica, transmisión, reflexión óptica y el coeficiente de absorción, absorción directa e indirecta.

En el Capítulo II se presenta una revisión bibliográfica de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los compuestos SnS, SnS₂ y Sn₂S₃. Se presenta además una breve descripción de las diferentes técnicas y procesos de elaboración usados para sintetizar estos compuestos. Se expone también la manera en que los parámetros de elaboración afectan las propiedades físicas de los compuestos elaborados.

En el Capítulo III se exponen los aspectos fundamentales de los plasmas tales como distribución energética de los electrones, clasificación de especies, el concepto de plasmas fríos y la manera en que pueden generarse estos. Se presentan también la geometría de los reactores en los cuales se generan plasmas fríos, así como los parámetros de proceso que están involucrados en una descarga gaseosa del tipo que ha sido usada en el presente trabajo.

En el Capítulo IV se exponen los fenómenos primarios que dan origen y sustentan una descarga gaseosa. Se clasifican los procesos derivados de las colisiones entre electrones y especies pesadas del plasma. Se exponen los procesos entre especies pesadas y reacciones heterogéneas que propician la formación de sólidos en las superficies del reactor. También se presenta de una manera simple la cadena de la reacción química en un proceso PECVD y se explica con base en el modelo de difusión de especies neutras hacia la superficie, el crecimiento de los sólidos en película delgada.

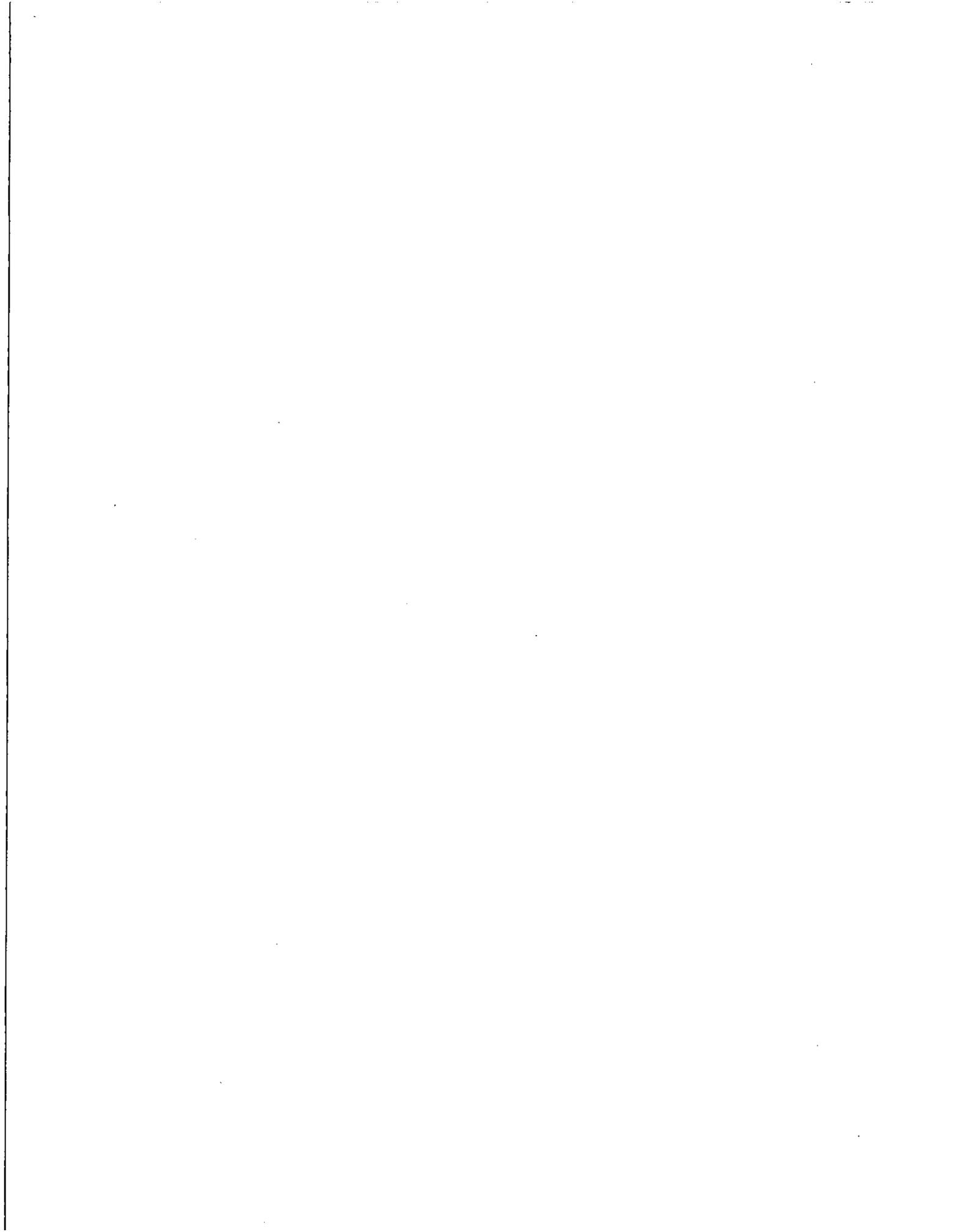
En el Capítulo V se consideran determinadas reacciones químicas que podrían generar a los compuestos Sn_xS_y a partir de los precursores SnCl₄ y H₂S. Se hace una descripción de la cámara de reacción usada así como los parámetros de depósito, eligiéndose aquellos que posiblemente determinen la formación de los compuestos. Se estudia el establecimiento del plasma en la cámara de reacción usando los gases de proceso y se definen las zonas ó regímenes de baja y alta presión para ellos. Se analizan y se discuten los compuestos sólidos depositados y se presentan además las reacciones químicas involucradas debidas al plasma, que permiten la identificación de posibles especies que originan la formación de los sólidos. Se identifican materiales depositados en película delgada cuando se varía la concentración de precursores. Se analiza el efecto de la

concentración de precursores sobre el material producido y se presenta un posible mecanismo de reacción química que da origen a un compuesto determinado.

En el Capítulo VI se presentan los modelos de las reacciones químicas que dan origen a la formación de los compuestos Sn_xS_y en película delgada en función de los parámetros de depósito. Se analizan y se discuten los resultados obtenidos de la caracterización óptica y eléctrica de ellas en función de los parámetros de depósito, estableciendo la posible relación entre estos y las propiedades físicas. Se establece también una posible aplicación de estos materiales.

Por último, se plantean las conclusiones principales derivadas de la labor de investigación y se proponen futuras líneas de investigación para enriquecer el presente trabajo.

La manera en que se planteó y desarrolló el trabajo experimental permitió seleccionar una zona de baja presión para la cual, las reacciones químicas que se usaron para explicar la formación de los compuestos SnS_2 , Sn_2S_3 y SnS , fueron separadas de las reacciones químicas complicadas del plasma dada la diferencia en el umbral de disociación entre los gases precursores. Los resultados de este trabajo están plasmados en un artículo de investigación publicado en el mes de Octubre del 2000 en la revista *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 147 No. 10 pag. 3708.



CAPÍTULO I:***PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ÓPTICAS DE
SÓLIDOS: SEMICONDUCTORES CRISTALINOS*****I-1 Introducción.**

Es conocido que el comportamiento optoelectrónico de los sólidos depende de su constitución química, estado cristalino, espesor y de las impurezas agregadas. Los compuestos basados en Sn y S, tales como SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, son sólidos a temperatura ambiente. Sus propiedades físicas dependen del proceso de elaboración los que a su vez, influyen en la composición y estado cristalino. Para entender los procesos físicos que se presentan en estos materiales cuando son elaborados en película delgada, que es uno de los objetivos de este trabajo, es necesario analizar el comportamiento eléctrico y óptico en sólidos cristalinos.

En este capítulo se presentan los aspectos teóricos que permiten establecer las propiedades optoelectrónicas de los sólidos cristalinos, en especial, de los semiconductores.

I-2 Fundamentos físicos en semiconductores.***I-2.1 Conceptos básicos.***

Los elementos y compuestos en la naturaleza pueden existir en cuatro estados físicos fundamentales: sólido, líquido, gaseoso y plasma; siendo susceptibles de clasificarse o agruparse dependiendo de sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas.

El término sólido se aplica en forma general a sustancias elásticas rígidas. Los materiales que se pueden considerar como sólidos se clasifican en dos categorías: cristalinos y amorfos. Los sólidos cristalinos o cristales son aquellos para los cuales los átomos o moléculas que lo forman, están enlazados presentando una regularidad geométrica en el espacio; es decir, presentan periodicidad traslacional, colocados a una distancia constante llamada la distancia interatómica. Los sólidos amorfos son aquellos en los que no se presenta tal periodicidad. Un sólido cristalino puede estar formado por un sólo cristal, recibiendo el nombre de monocristal; mientras que un policristal es un sólido formado por un conjunto de pequeñas unidades de cristal, cada una con diferente orientación en el espacio separadas entre sí por "fronteras de grano". Las fronteras de grano se

pueden considerar como regiones definidas de ruptura y redes de dislocaciones muy grandes. Los sólidos en película delgada generalmente son materiales policristalinos ó amorfos.

Los fenómenos de transporte eléctrico en los materiales son debidos a la existencia de portadores de carga eléctrica "libres", electrones, los que son susceptibles de producir una corriente eléctrica debido a la aplicación de un campo eléctrico externo. A la capacidad que tienen los materiales de conducir la electricidad se le llama conductividad, σ . Dependiendo de sus propiedades eléctricas, los materiales en la naturaleza se clasifican en metales, semiconductores, aislantes y superconductores. Una forma simple de establecer esta identificación es considerar lo siguiente: son metales aquellos que conducen la electricidad; mientras que son aislantes aquellos que no pueden conducir la electricidad. En el caso de semiconductores, σ es pequeña cuando se les compara con los metales, y grande cuando se les compara con los aislantes; mientras que, en el caso de los superconductores, estos presentan una valor muy grande de σ a bajas temperaturas. La manera más común de hacer la clasificación es a través del concepto de la resistividad eléctrica, ρ . La resistividad eléctrica es la propiedad inherente que tienen todas las substancias a oponerse al flujo de una corriente electrónica y se define como el recíproco de la conductividad eléctrica; es decir, $\rho = 1/\sigma$. Se ha determinado que σ es una propiedad eléctrica que depende de la temperatura y la forma de esta dependencia permite diferenciar a los semiconductores de los metales.

Para los semiconductores se encuentra que la conductividad depende exponencialmente con la temperatura [15] a través de la ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/T), \quad (I.1)$$

donde σ_0 es el valor de la conductividad a 273 K, E_a es una constante positiva y T la temperatura absoluta. De esta ecuación se observa que conforme T se aproxima al cero absoluto, σ tiende a cero y en consecuencia, los semiconductores se comportan como aislantes a bajas temperaturas. Conforme T aumenta, la energía térmica suministrada al semiconductor genera portadores de carga libre que participan en la conductividad del material obteniéndose un incremento en ésta. Así, la conductividad esta activada térmicamente y la constante E_a , esta relacionada con la energía necesaria para producir tal comportamiento, por lo que recibe el nombre de energía de activación.

En el caso de los metales se ha encontrado que ρ es directamente proporcional a la temperatura absoluta T [15]; es decir,

$$\rho = \rho_0(1 + \beta T), \quad (1.2)$$

donde ρ_0 es la resistividad del metal a 273 K y β es el coeficiente de temperatura de la resistividad. Si consideramos el concepto de conductividad, se puede concluir que en el caso de metales, σ aumenta conforme T disminuye. En estos materiales, independientemente de la temperatura, no se requiere suministrar energía suplementaria para la generación de portadores de carga libres (electrones).

Dado que el comportamiento eléctrico se debe a fenómenos de transporte dentro del material en cuestión, la magnitud de la conductividad depende del número de portadores de carga “libres”, estado cristalino, y de las imperfecciones cristalinas. En el caso de semiconductores, las características intrínsecas del material así como la concentración de impurezas adicionadas y el estado cristalino del sólido también son factores determinantes en la magnitud de la conductividad eléctrica, existiendo condiciones para las cuales un semiconductor puede comportarse como un conductor. De aquí que el comportamiento eléctrico de una sustancia no sea una herramienta absoluta para su correcta clasificación.

1-2.2 El concepto de bandas de energía.

La teoría electrónica de los sólidos está basada fundamentalmente en la teoría de bandas y en el concepto de portador de carga libre. El movimiento del portador de carga en un cristal es diferente al movimiento de una partícula libre en el espacio; y sus propiedades dinámicas se determinan por medio de la relación de la energía, E , con respecto al momento lineal, \mathbf{p} , dentro del cristal. Mientras que la relación entre E y \mathbf{p} es simple para el caso de una partícula de masa m , que se mueve en el espacio libre con una velocidad pequeña comparada con la de la luz, $E=(1/2)p^2/m$ [15,16], para electrones moviéndose en un cristal, esta relación es complicada y la interacción con la red cristalina es determinante en su comportamiento dinámico. Los electrones forman conjuntos de partículas similares, por lo que sus propiedades como tal, deben estar sujetas a cierta estadística, obedeciendo a la de Fermi-Dirac, y en concordancia con el principio de exclusión de Pauli, no puede haber mas de dos electrones ocupando el mismo estado energético.

Las partículas que satisfacen este requerimiento son llamados *fermiones*. Por otra parte, el efecto de la temperatura sobre el sólido hace vibrar a los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio y en consecuencia, se generan partículas que no obedecen la estadística de Fermi-Dirac. Estas obedecen la estadística de Bose-Einstein por lo que son llamadas *bosones* en forma general. En el caso de los sólidos, los modos de vibración producen bosones que reciben el nombre de *fonones*.

En la teoría de sólidos desarrollada por Bloch and Peierls [16], la interacción de un electrón con un potencial periódico de una red cristalina se describe mediante el uso de funciones de onda plana moduladas por un potencial periódico basadas en la simetría del cristal. El comportamiento del electrón en el cristal está determinado por su energía, E , y su momento lineal, p . Usando el aspecto dual partícula-onda, el electrón tiene asociado un vector de onda $k=p/\hbar$; por lo que $E=E(k)$. A la gráfica de la energía del electrón en el cristal con respecto al vector de onda k se le conoce con el nombre de *diagrama de bandas de energías*. Así que la energía del electrón se puede agrupar en bandas separadas por zonas de energías prohibidas. Los términos “estructura de banda” y “teoría de bandas” reflejan la naturaleza peculiar del espectro de energía de los electrones en el sólido.

La teoría de bandas de un sólido es un modelo para estudiar las propiedades electrónicas de estructuras cristalinas. Las siguientes suposiciones forman la base de la Teoría de Bandas:

1. El sólido es considerado como un cristal ideal.
2. Los núcleos atómicos son considerados inmóviles; es decir, las posiciones de equilibrio de los sitios de una red cristalina están fijas. Esta es la aproximación *adiabática* o de Born-Oppenheimer. Las vibraciones pequeñas de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio se consideran posteriormente como perturbaciones en el espectro de energía de los electrones.
3. El problema de muchos electrones se reduce al problema de un electrón en su interacción con un potencial promedio periódico generado por los demás átomos o iones.

En el modelo de Bloch-Peierls, el cristal es tratado considerando que sus electrones no están enlazados a algún átomo individual y pueden moverse “libremente” en el cristal. De aquí la palabra “libre”. Un electrón puede aparecer, con igual probabilidad, en cualquier punto equivalente del cristal. Así, si se considera que el estado energético del electrón en el cristal difiere muy poco del estado energético en el átomo aislado (aproximación del electrón

firmemente ligado), entonces la energía del electrón en el cristal está determinada por dos componentes: una que es la energía del electrón en su correspondiente nivel de un átomo aislado; y la otra, que es una función periódica de k (una descripción detallada se hace en [16,17,18,19]), cuyas componentes toman una serie de valores discretos, generándose una serie de niveles energéticos muy juntos los que agrupados forman una banda de energías permitidas.

De aquí que, si al analizar el movimiento de electrones en el espacio k , mediante la aproximación de electrones firmemente ligados y mediante la aproximación del electrón libre, se obtienen resultados equivalentes en $k=0$, entonces la representación más simple de bandas de energías en un cristal consiste en una banda de conducción tipo parabólica con su mínimo en $k=0$, una banda de valencia tipo parabólica con su máximo en $k=0$, ambas bandas con superficies isoenergéticas esféricas. La distancia energética entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se le llama la brecha de energía, la que suele representarse por E_g . Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden para el mismo valor de k , se dice que el sólido es de banda directa. Cuando éstos no coinciden, se dice que es de banda indirecta. En la Fig.I-1 se muestran representaciones en el espacio E vs k de un sólido de banda directa y un diagrama de bandas de energía simplificado llamado diagrama de bandas planas.

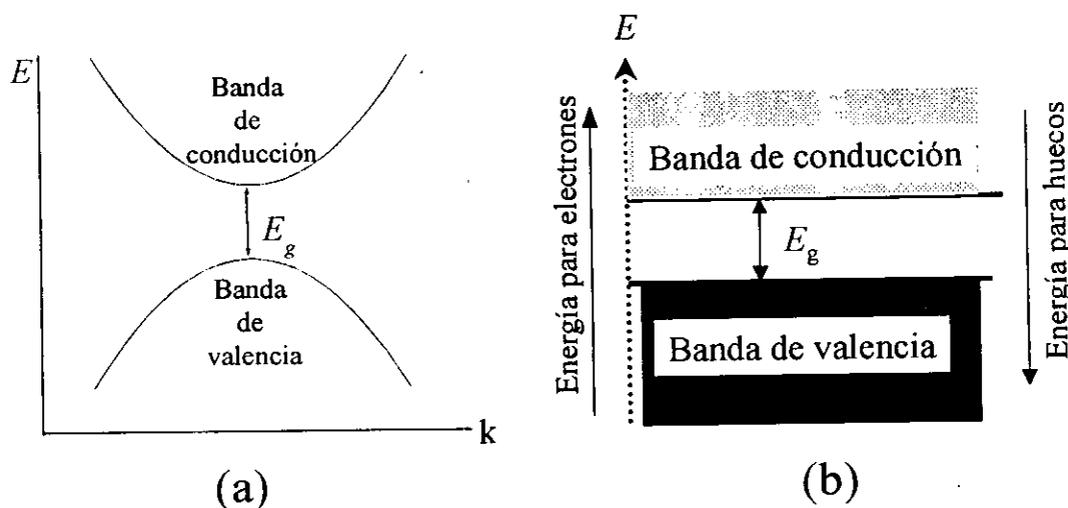


Fig.I-1 Representación simple de la estructura de bandas en un sólido. En (a) bandas parabólicas, y en (b) bandas planas.

En un sólido la banda de valencia es la última banda de energía en la que todos los estados electrónicos están ocupados por los electrones de valencia a $T=0$ K; mientras que la banda de conducción, la cual está separada de la anterior por E_g , está completamente vacía. Ya que en equilibrio termodinámico los electrones siempre ocupan los niveles de energía disponibles más bajos, todas las bandas de energía y niveles abajo de la banda de valencia están completamente llenos a una temperatura de 0 K. A temperaturas más altas del cero absoluto, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica para excitarse, pasar la brecha de energía y ocupar un estado energético en la banda de conducción en la que se mueven como partículas casi "libres". Estos electrones al abandonar la banda de valencia, dejan enlaces incompletos que se comportan como cargas positivas llamadas *huecos*. Estos huecos en la banda de valencia y los electrones en la banda de conducción contribuyen a la magnitud de la conductividad eléctrica del sólido. De lo anterior se tienen dos tipos de modelos de banda plana que son usadas para explicar la conducción eléctrica. Estas se muestran en la Fig. I-2. La estructura tipo I muestra la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía a 0 K. Sólidos de este tipo no muestran conducción eléctrica a 0 K, ya que todos los electrones están en una banda completamente llena. Los *aislantes* y *semiconductores* tienen ésta estructura de bandas. Cuando la temperatura aumenta, cada electrón adquiere energía térmica y en algunas ocasiones, ésta excede su valor promedio por una cantidad suficiente para que el electrón sea transferido de la banda de valencia a la banda de conducción. Por consecuencia, por cada electrón que pase a la banda de conducción, en su lugar aparecerá un hueco. Bajo estas condiciones la banda de conducción contendrá, una cantidad pequeña de electrones "libres" (no enlazados a ningún átomo) que pueden producir una corriente eléctrica si se aplica un campo eléctrico externo; de aquí que a esta banda se le llame banda de conducción.

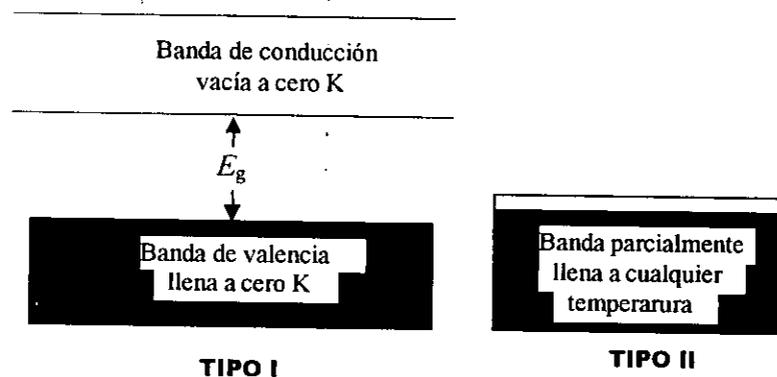


Fig. I-2 Diagrama de bandas que se usan para explicar la conducción eléctrica en sólidos.

En la estructura tipo II, la banda de valencia está parcialmente llena a cualquier temperatura. Esto puede deberse a que: hay una simple banda de valencia y el sólido tiene un número de estados cuánticos mayor que el número de electrones de valencia, formándose una banda con estados vacíos; o bien, a que hay muchos electrones de valencia para llenar una banda y sus estados se traslapan con la siguiente banda, por lo que se forma una banda compuesta parcialmente llena. Así que las bandas de valencia y de conducción forman una sola banda. De esta forma, la banda contiene un número grande de electrones de valencia y un número igual de niveles vacíos, de aquí que los electrones de valencia pueden adquirir energía dentro de la banda y transitar a niveles de energía más altos debido a la excitación. No habiendo un campo eléctrico externo, se mueven aleatoriamente y su velocidad media es cero. Con un campo eléctrico aplicado adquieren una velocidad suplementaria en la dirección contraria a éste y se originará una corriente eléctrica. Materiales que tienen este tipo de banda son los *conductores; es decir, los metales*.

Generalmente, para que una corriente eléctrica se produzca debido a la aplicación de un campo eléctrico externo, deberán de existir en el sólido niveles de energía desocupados junto a aquellos ocupados por los electrones en su estado de equilibrio. En el caso de una banda llena no existen tales niveles y, por lo tanto, no se puede generar una corriente. En el caso de una banda vacía, no hay electrones disponibles que experimenten una aceleración debida al campo eléctrico, por lo cuál, no aparece alguna corriente eléctrica. Como conclusión tenemos que cualquier conductividad eléctrica que presente un sólido cristalino se debe al movimiento de electrones dentro de las bandas de energía que están parcialmente llenas. Esto explica la diferencia entre los aislantes, los conductores metálicos y los semiconductores.

Es claro que la mayoría de los cristales tienen estructuras de banda más complejas, las cuáles, son objeto de estudios teóricos a través de métodos computacionales. En el caso de semiconductores un estudio detallado de la estructura de bandas se puede encontrar en la referencia [19], mientras que en la referencia [20], se puede encontrar algunos diagramas de bandas para semiconductores formados por los elementos III y IV

1-2.3 Semiconductores intrínsecos.

Considérese un semiconductor puro, cuyos átomos tienen todos sus enlaces de valencia saturados a una temperatura T . Supóngase que por acción de una perturbación externa (incremento de temperatura, luz, etc.), se rompe un enlace de valencia y aparece un electrón en la banda de

conducción y un hueco en el enlace no saturado, ocupando un estado de energía en la banda de valencia. Este se puede llenar por un electrón del enlace saturado contiguo, y así sucesivamente, con lo que se tendría un intercambio de posición de los electrones dentro de la banda de valencia. En consecuencia, parece como si el hueco se moviera a través de la red cristalina. El material es eléctricamente neutro ya que por cada electrón producido debido al enlace roto, aparece un hueco. Un semiconductor en el que el número de huecos que se generan debido a la ruptura de los enlaces de valencia, es igual al número de electrones "libres", generados por tal proceso recibe el nombre de *intrínseco*. Ya que la ausencia de un electrón en un enlace induce una carga positiva, el hueco también es considerado como un portador de carga. Bajo la aproximación de la masa efectiva, la densidad de portadores de carga "libres", electrones (n_0) y huecos (p_0) que se generan en las respectivas bandas en un semiconductor puro ó intrínseco debido a la excitación térmica esta dada por las Ecs. I.3 y I.4 [21,22]:

$$n_0 = 2M_C(2\pi m^*_e kT/h^2)^{3/2} \exp[-(E_C-E_{F_i})/kT] = N_C \exp[-(E_C-E_{F_i})/kT], \quad (I.3)$$

$$p_0 = 2(2\pi m^*_h kT/h^2)^{3/2} \exp[-(E_{F_i}-E_V)/kT] = N_V \exp[-(E_{F_i}-E_V)/kT], \quad (I.4)$$

donde E_C , E_V y E_{F_i} son las energías correspondientes al fondo de la banda de conducción, cima de la banda de valencia, y a la energía de Fermi, respectivamente; m^*_e , m^*_h , representan las masas efectiva del electrón libre y del hueco, respectivamente. M_C es el número de mínimos equivalentes en la banda de conducción. N_C y N_V son las densidades de estados en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. La diferencia entre el nivel energético del fondo de la banda de conducción y la cima de la banda de valencia define una zona de energías prohibidas llamada la brecha prohibida de energías y que se ha representado por E_g ; es decir, $E_g = E_C - E_V$. En un semiconductor intrínseco, las densidades de electrones y huecos son iguales. Así que, si $n_0 = p_0$, la energía de Fermi esta dada por la expresión:

$$E_{F_i} = 1/2(E_C + E_V) - 3/4 M_C kT \ln(m^*_e / m^*_h). \quad (I.5)$$

Cuando la masa efectiva del hueco no difiere mucho de la masa efectiva del electrón, el nivel de Fermi se localiza cerca del centro de la banda de energías prohibidas. Si se multiplican las Ecs. I.3 y I.4, se obtiene que el producto de la concentración de portadores solo depende de la temperatura y de la diferencia entre las bandas de conducción y valencia; es decir,

$$n_o p_o = 4(m^*_e m^*_h)^{3/2} (2\pi kT/h^2)^3 \exp(-E_g/kT). \quad (I.6)$$

Si n_i es la *concentración intrínseca* de portadores, huecos o electrones, se tendrá que $n_i = n_o = p_o$ y

$$n_i = B(kT)^{3/2} \exp(-E_a/2kT), \quad (I.7)$$

en donde B es una constante definida por las masas efectivas del hueco y del electrón. De lo anterior se tiene que, si los portadores de carga son generados por energía térmica, la probabilidad de tal proceso es proporcional a $\exp(-E_a/kT)$. La magnitud E_a se llama *energía de activación*. De la Ec. I.7 se tiene que en un semiconductor intrínseco, la energía de activación, E_a esta dada como la mitad del valor de E_g .

I-2.4 Semiconductores extrínsecos.

Para analizar cuáles son las consecuencias de introducir un átomo como impureza en un semiconductor puro, considérese a un cristal formado por átomos del grupo IV de la Tabla periódica, por ejemplo el silicio (Si). Este es un semiconductor que a 300 K tiene una densidad de portadores libres del orden de 1.5×10^{10} por cm^3 (en un metal hay más de 10^{22} electrones libres por cm^3). Ya que la densidad atómica es aproximadamente 10^{22} átomos/ cm^3 , entonces hay 1 portador por cada 10^{12} átomos de silicio. Si se substituye un átomo de silicio por un átomo de algún elemento de la tabla periódica del grupo V, por ejemplo el fósforo, entonces, como éste tiene 5 electrones de valencia, 4 de ellos son utilizados para formar enlaces covalentes con sus 4 átomos vecinos de silicio, y el electrón sobrante queda débilmente enlazado al átomo de fósforo. Con una energía de 0.045 eV (para $T=300$ K; $kT=0.0258$ eV) se rompe tal enlace y se genera un electrón adicional para la conducción eléctrica, quedando entonces el átomo de fósforo ionizado positivamente. Si se compara la energía que se requiere para romper el enlace del quinto electrón de valencia del fósforo con la que se requiere para romper un enlace Si-Si (del orden de 1.1 eV), podemos observar que electrones "libres"; provistos por impurezas agregadas del grupo V, son producidos a temperaturas menores que la que se requiere para romper los enlaces de silicio. Por lo cual, si agregamos 10^{16} átomos de fósforo en cada cm^3 (que es una pequeña cantidad comparada con la densidad de átomos de silicio: uno por millón) y cada átomo de éstos cede un electrón a 300 K, entonces todos los átomos de fósforo estarán ionizados y se tendrán, 10^{16} electrones "libres" en la banda de conducción

y la concentración de portadores se incrementará por un factor de 10^6 . Esto implica que la conductividad del material se incrementa por el mismo factor. Debido a que en el semiconductor hay más electrones "libres" que huecos, se dice que los electrones son los portadores de carga *mayoritarios*. A dicho semiconductor se clasifica como semiconductor *tipo-n*, al átomo que cede electrones a la red cristalina se le conoce como *donador* y al semiconductor se le llama *extrínseco*.

Si N_d es la concentración de átomos donadores, E_d es la energía de los niveles donadores y n_d es el número de electrones por unidad de volumen que ocupan los niveles donadores; es decir, es la concentración de donadores no ionizados, se puede probar que [21,22]

$$n_d = N_d (1 + 1/2 \exp(E_d - E_f) / kT)^{-1}, \quad (I.8)$$

y el nivel de Fermi para este semiconductor estará dado por

$$E_f = E_c - kT \ln (N_c / n_d), \quad (I.9)$$

donde N_c es la densidad de estados en la banda de conducción definida en la Ec II.3. Bajo estas condiciones el nivel de Fermi se sitúa cerca de la banda de conducción.

Considérese ahora que al cristal de silicio puro se le introduce un átomo de boro (elemento del grupo III) substituyendo a un átomo de Si. Al tener tres electrones de valencia, uno de los enlaces con los cuatro átomos vecinos de silicio no está completo. Experimentalmente se ha encontrado que se requiere una energía de 0.045 eV para mover a un electrón de un enlace vecino a la posición del enlace vacío B-Si, creándose un hueco en el enlace Si-Si. Cuando este fenómeno se lleva a cabo, el átomo de boro queda ionizado. En este caso la presencia de impurezas produce huecos en el semiconductor. Ya que habrá más huecos que electrones "libres", los portadores de carga mayoritarios serán huecos. Al semiconductor cuya conductividad está dominada por huecos se clasifica como semiconductor tipo-p y a la impureza introducida se le llama *aceptora*, ya que aceptan electrones de valencia de los enlaces Si-Si creando un aumento en la concentración de huecos. De la misma manera que para el semiconductor tipo-n, se tiene que, si N_a es la concentración de átomos aceptores, E_a es la energía de los niveles aceptores y p_a es el número de huecos por unidad de volumen que ocupan los niveles aceptores; es decir, es la concentración de aceptores no ionizados, se puede probar que [21,22]

$$p_a = N_a (1 + 1/2 \exp(E_f - E_a) / kT)^{-1}, \quad (I.10)$$

y el nivel de Fermi para este semiconductor estará dado por

$$E_f = E_v - kT \ln (N_v / p_a), \quad (I.11)$$

donde N_v es la densidad de estados en la banda de valencia definida en la Ec II.4. En este caso, el nivel de Fermi se sitúa cerca de la banda de valencia.

En forma general, si los portadores de carga obedecen la estadística de Maxwell-Boltzmann, es decir, el nivel de Fermi está varias unidades kT debajo de E_d para átomos donadores (o arriba de E_a para átomos aceptores), entonces la Ec. I.8 (y la Ec. I.10) se pueden aproximar a

$$n_d = 2N_d \exp -(E_d - E_f) / kT. \quad (I.12)$$

De esta manea, al agregar impurezas al sólido se está en posición de incrementar la concentración de portadores de carga. La razón n_r de la densidad de electrones asociados con los donadores no ionizados, n_d , al número total de electrones libres, intrínsecos mas electrones provenientes de las impurezas ionizadas, $n_i + n_d$, esta dada por:

$$n_r = n_d / (n_i + n_d) = [1 + (N_c / 2N_d) \exp -(E_c - E_d) / kT]^{-1}. \quad (I.13)$$

La diferencia de energías $E_c - E_d$ se conoce con el nombre de energía de ionización de la impureza. Ya que esta energía es del orden (o menor) de kT , la exponencial en la Ec. I.12 es del orden de la unidad. En este caso, si $N_d \ll N_c$, entonces la razón n_r es muy pequeña. Ya que para un semiconductor intrínseco N_c es del orden de 10^{19} cm^{-3} a temperatura ambiente ($T=300 \text{ K}$; $kT=0.0258 \text{ eV}$), esta condición queda satisfecha para $N_d \ll 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Es claro que en este caso todas las impurezas están ionizadas. A bajas temperaturas, el criterio para ionización completa está dado por

$$N_d \ll (1/2) N_c \exp(E_d - E_c) / kT.$$

En un semiconductor con impurezas y en equilibrio, debe haber un hueco generado térmicamente o un ión donador cargado positivamente por cada electrón libre, y un electrón generado térmicamente o un ion aceptor cargado negativamente por cada hueco libre; es decir, el cristal debe ser eléctricamente neutro. Esta condición de neutralidad eléctrica se puede expresar igualando a cero la suma algebraica de todas las cargas positivas y negativas, de donde, si la concentración de donadores ionizados es $N_d - n_d$ y la de los aceptores ionizados es $N_a - p_a$, entonces

$$p - n + N_d - n_d - N_a + p_a = 0 \quad (1.14)$$

Si se supone que todas las impurezas están ionizadas para cualquier temperatura (excepto las más bajas) y para cualquier concentración de impurezas, la aproximación de Boltzmann es válida tanto para la banda de conducción y los niveles donadores (E_f está a varias unidades kT por debajo del nivel donador), como para la banda de valencia y los niveles aceptores, se tendrá que p_a y n_d tienden a cero; por lo que se tiene:

$$p - n + N_d - N_a = 0. \quad (1.15)$$

A partir de esta igualdad se puede obtener el nivel de Fermi de un semiconductor con impurezas aceptoras y donadoras. Este nivel está dado por la relación

$$E_f = E_{fi} + kT \sinh^{-1} [(N_d - N_a) / 2 n_i], \quad (1.16)$$

donde E_{fi} representa al nivel de Fermi para el semiconductor intrínseco. La expresión anterior nos proporciona el nivel de Fermi de un semiconductor con impurezas dentro del rango en que se satisface la aproximación de Boltzmann. Ya que $\sinh^{-1} x > 0$ para $x > 0$, y $\sinh^{-1} x < 0$ para $x < 0$, entonces $E_f > E_{fi}$ para semiconductores tipo-n, y para el caso de los semiconductores tipo-p se tiene $E_f < E_{fi}$.

De la Ec. 1.15 se observa que si las impurezas están compensadas, el semiconductor es intrínseco. Si la densidad neta de impurezas es mucho mayor que n_i , el número de portadores excitados térmicamente será pequeño comparado con el total; en este caso, el argumento de la función hiperbólica inversa es muy grande. Ya que para x muy grandes $\sinh^{-1} x \approx \pm \ln |2x|$, entonces

$$E_f = E_{fi} \pm kT \ln | N_d - N_a | / n_i, \quad (I.17)$$

en donde el signo positivo se usa para el material tipo-n ($N_d > N_a$) y el signo negativo para el material tipo-p ($N_d < N_a$). Bajo estas condiciones se dice que el material es un semiconductor extrínseco.

De la Ec. de neutralidad de carga (Ec. I.14) se tiene que la densidad de electrones libres en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia están dadas por

$$n = 1/2(N_d - N_a) + [1/4(N_d - N_a)^2 + n_i^2]^{1/2}. \quad (I.18)$$

$$p = -1/2(N_d - N_a) + [1/4(N_d - N_a)^2 + n_i^2]^{1/2}. \quad (I.19)$$

Ya que la introducción de impurezas modifica la concentración de los portadores libres en el sólido, desde el punto de vista de la estructura de bandas se tiene lo siguiente. Antes de introducir la impureza, el potencial cristalino del material puro se muestra uniforme y periódico. La presencia de un átomo extraño en la red cristalina destruye la regularidad del potencial en el cristal, creando una nueva función potencial en la vecindad de la impureza, por lo que se tiene una solución diferente a la ecuación de Schrödinger, generando nuevos espectros de energías para el electrón de la impureza en el cristal. Si la densidad de átomos de impureza agregada no es grande comparada con la densidad atómica del cristal, la presencia de estas impurezas introduce niveles de energía discretos dentro de la brecha de energías prohibidas, teniéndose que la densidad de estados en dicho nivel debe ser igual a la densidad de impurezas adicionadas. Para el caso de impurezas donadoras estos estados de energía se localizan cercanos por debajo del fondo de la banda de conducción. Para el caso de impurezas aceptoras, los estados de energía introducidos yacen cercanos arriba del tope de la banda de valencia [21,22]. Conforme aumenta la concentración de impurezas, estos niveles discretos se transforman en bandas de energía. Si la concentración de impurezas es comparable con la concentración atómica del cristal, entonces es de esperarse que el material formado tenga un comportamiento eléctrico distinto al antes descrito. Para el caso de un material tipo-p, conforme aumenta la concentración de átomos aceptores, la interacción entre los átomos aceptores se hace más apreciable, por eso, los niveles de energía debidos a las impurezas forman bandas delgadas dentro de la brecha prohibida. Conforme la densidad de impurezas crece, estas bandas aumentan su ancho hasta tocar la banda de valencia, moviendo entonces el límite superior de la banda de valencia original. Esto trae como

consecuencia que la diferencia $E_f - E_v$ tienda a cero cuando N_a tiende al valor de la concentración atómica, y como consecuencia E_g se reduce. Lo mismo sucede para el caso de un semiconductor tipo-n cuando la concentración de impurezas donadoras es comparable con la concentración atómica del cristal. Bajo estas condiciones la concentración electrónica es independiente de la temperatura y está dada por la relación [21,22]

$$n = (8\pi/3) (2 m_e^* / h^2) (E_f - E_c). \quad (I.20)$$

Bajo estas condiciones el semiconductor es llamado degenerado y su comportamiento eléctrico es comparable al de un metal. En este tipo de semiconductores la energía de Fermi se sitúa dentro de la banda de conducción, para el semiconductor tipo-n, a una distancia del orden de (o mayor que) $5kT$ medida desde el fondo.

1-3 Propiedades eléctricas.

Las propiedades de conducción eléctrica de los semiconductores depende del tipo de material, de sus características estructurales (monocristal, policristal o amorfo) y de la concentración de portadores de carga. En las secciones siguientes se analizarán las características de transporte eléctrico usando modelos físicos aplicados a monocristales para inducir posteriormente el comportamiento en policristales.

1-3.1 Conducción eléctrica en semiconductores.

Debido a la energía térmica, los portadores de carga se mueven por el cristal, pero su movimiento se ve fuertemente afectado por la presencia de diversos tipos de defectos cristalinos los que, por medio de colisiones, modifican su dirección. Dicho movimiento es aleatorio por lo que la velocidad media de cada portador de carga es cero y no hay transporte de carga. En el momento en que se coloca un campo eléctrico externo, \mathbf{E} , los electrones libres siguen teniendo colisiones, pero después de cada choque su movimiento es influenciado por \mathbf{E} , y como resultante, habrá una dirección privilegiada para los portadores de carga "libres" y tendrán un movimiento, por la acción de \mathbf{E} , en dirección contraria a éste en el caso de electrones. Dicho movimiento recibe el nombre de *deriva* y la velocidad que adquieren, por la acción de \mathbf{E} , recibe el nombre de *velocidad de deriva*, v . En este caso, la velocidad media de los electrones "libres" no es cero, por lo que en el semiconductor existirá una densidad de corriente eléctrica, \mathbf{J} , en el mismo sentido del campo

eléctrico aplicado (por convención, la dirección positiva de \mathbf{J} es en sentido contrario al movimiento de los electrones). En el caso de sólidos cristalinos se obtiene que v es proporcional a \mathbf{E} . A la constante de proporcionalidad se le llama *movilidad del portador* y se le representa por μ . Por lo cual, si v es la velocidad promedio de deriva del portador de carga y \mathbf{E} es el campo eléctrico aplicado, entonces [22]

$$\mathbf{v} = \mu \mathbf{E}. \quad (I.21)$$

El número de portadores de carga así como su movilidad, afectarán la magnitud de la corriente eléctrica cuando \mathbf{E} es aplicado. Si hay n portadores de carga en una unidad de volumen y si q es la carga eléctrica de cada portador, entonces la densidad de corriente eléctrica \mathbf{J} que atraviesa una sección transversal de área A , está dada por el producto de la densidad de carga (nq) que fluye en la unidad de volumen en un tiempo dado por la velocidad de deriva (v) de los portadores, de donde, si se considera la Ec. I.21, se tendrá

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (I.22)$$

en donde σ es la conductividad eléctrica del material y está dada por la relación

$$\sigma = q n \mu. \quad (I.23)$$

Así mismo, los electrones de los enlaces saturados que transitan al enlace vacío por acción del campo, se desplazarán en dirección contraria a \mathbf{E} . De esta manera, el hueco, se desplazará en dirección de \mathbf{E} , lo que equivale al desplazamiento de una carga positiva dentro del semiconductor. Al mecanismo de conducción determinado por el movimiento de los electrones acoplados por los enlaces de valencia se le llama *conducción por huecos*. Ya que se tiene dos tipos de portadores de carga moviéndose dentro del semiconductor, la densidad de corriente eléctrica, \mathbf{J} , en el semiconductor intrínseco se determina por dos componentes: la corriente electrónica y la corriente de huecos. Si σ_n es la conductividad de los electrones, n , que se mueven en dirección contraria al campo dada por: $\sigma_n = q n \mu_n$, y σ_p es la conductividad de los huecos, p , que se mueven en la misma dirección del campo dada por $\sigma_p = q p \mu_p$, entonces

$$\mathbf{J} = q (p \mu_p + n \mu_n) \mathbf{E}, \quad (I.24)$$

siendo μ_p y μ_n las movilidades del hueco y electrón, respectivamente. De esta manera la conductividad del material será

$$\sigma = q (p \mu_p + n \mu_n). \quad (I.25)$$

Para el caso de un material intrínseco, donde $n=p=n_i$, tenemos que la conductividad estará dada por

$$\sigma_i = q n_i (\mu_p + \mu_n) = q n_i \mu_p (b+1), \quad (I.26)$$

donde b es la razón entre la movilidad del electrón y la del hueco, es decir, $b=\mu_n/\mu_p$. Si consideramos la Ec. I.7 tendremos que

$$\sigma_i = q \mu_p (b+1) B(kT)^{3/2} \exp(-E_g/2kT), \quad (I.27)$$

Para un semiconductor extrínseco en el cual se tiene una concentración neta de huecos y electrones dadas por las Ecs. I.16 y I.17, se tiene que [21]

$$\sigma = q \mu_p \left\{ 1/2(b-1)(N_d - N_a) + (b+1) [1/4(N_d - N_a)^2 + n_i]^{1/2} \right\}. \quad (I.28)$$

De la Ec. I.27 se puede observar que, en el caso de un semiconductor intrínseco, la magnitud de la conductividad depende de la temperatura. Desde el punto de vista experimental, medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura nos permiten obtener, mediante una gráfica de $\ln \sigma$ vs $1/T$, un valor aproximado para E_g .

Por otra parte, de la Ec. I.28 se tiene que la conductividad depende de la concentración de impurezas ionizadas. Para el caso de un semiconductor tipo-n, $N_d > N_a$. En el intervalo de temperaturas bajas, $n_i \ll N_d - N_a$ y $\sigma \approx (N_d - N_a) q b \mu_p = (N_d - N_a) q \mu_n$; que resulta ser independiente de la temperatura, excepto por la dependencia de μ_n con T . La mayoría de los portadores de carga que contribuyen a la conductividad están proporcionados por los átomos donadores ionizados. A medida que la temperatura aumenta, la concentración n_i aumenta hasta que se llega al caso en que $n_i \gg N_d - N_a$. En este límite, $\sigma \approx q \mu_p n_i (b+1)$ que no es otra cosa que la conductividad intrínseca. El material se comporta ahora como un semiconductor intrínseco. La transición de tipo-n a

intrínseco se lleva a cabo para una temperatura en la cual $n_i = N_d - N_a$. El mismo comportamiento cualitativo puede ser proporcionado para un semiconductor tipo-p. Esta es la justificación física que define el comportamiento de la conductividad eléctrica en los semiconductores cuando estos se definen por medio de la Ec. I.1.

1-3.2 Energías de activación de impurezas.

Con las expresiones algebraicas dadas anteriormente se pueden determinar energías de ionización para impurezas adicionadas en semiconductores. La manera simple es analizar el comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura. En la Fig.I-3 se muestra cualitativamente la dependencia de la conductividad con la temperatura para un semiconductor que tiene un número moderado de impurezas.

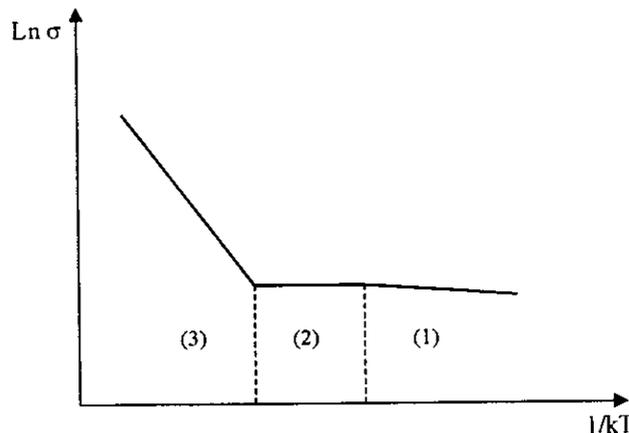


Fig. I-3 Dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura en un semiconductor.

Debido a que la energía involucrada para ionizar a una impureza es pequeña, la ionización toma lugar a temperaturas bajas, y usualmente las impurezas se ionizan completamente cerca de 200 K. La región 1 de la figura corresponde a la ionización débil de la impureza, la pendiente de la gráfica de $\text{Ln } \sigma$ vs $1/T$ está relacionada con la energía de ionización de ésta o energía de activación, la que ha sido definida en la Ec. I.13. En la región 2 tiene lugar la ionización de todas las impurezas donadoras, por lo que recibe el nombre de región de saturación. No hay un aumento en σ (el proceso de conducción se debe a electrones cedidos por la impureza); además, la temperatura no es lo suficientemente grande como para que se generen térmicamente pares de portadores, por lo que σ es casi constante y no depende de T . A medida que aumenta T , la

generación térmica de portadores intrínsecos empieza a aumentar a partir de una T_i , por lo que la conductividad mostrada en la región 3 es debida a esos portadores y esta regida a través de la Ec.

1.27. La pendiente de la curva $\ln \sigma$ vs $1/T$ proporciona el valor de E_g .

1-3.3 Movilidad de portadores.

En forma general, la movilidad de los electrones está relacionada con el tiempo de recorrido libre antes de que el portador experimente una dispersión. La distancia que recorre un electrón antes de la dispersión (choque) se llama recorrido libre y el valor medio de todos los segmentos recorridos se llama *longitud media de recorrido libre*. El valor medio del tiempo entre dos choques se llama *tiempo de recorrido libre medio*, el cual suele simbolizarse por τ . En el caso de materiales monocristalinos tendremos que la movilidad de un electrón de carga q y masa efectiva m^*_e está relacionada con τ mediante la relación [15]

$$\mu = q\tau / m^*_e \quad (1.29)$$

La movilidad de los portadores se ve afectada por los mecanismos de dispersión, que son dominantes en ciertos rangos de temperatura. Estas dispersiones pueden ser debidas a colisiones con: (i) átomos de impurezas ionizados, (ii) vibraciones térmicas de la red o fonones, (iii) átomos de impurezas no ionizados, (iv) defectos puntuales, (v) dislocaciones, (vi) fronteras de grano, planos deslizados y superficie del cristal y (vii) portadores de carga. Para el caso de vibraciones térmicas, las cuales dependen de T , éstas afectan el tiempo de recorrido libre medio y por consecuencia la movilidad del portador. En éste caso la movilidad es proporcional a $T^{-3/2}$ [21]. Si se considera la presencia de impurezas en la red cristalina, tanto su concentración como su estado de ionización modifican el tiempo de recorrido libre medio del portador, y en consecuencia, su movilidad. Se ha determinado que bajo esas condiciones, la movilidad es proporcional a $T^{3/2}$ [21].

1-3.4 Movilidad en policristales.

En el caso de sólidos policristalinos, se sabe que estos están formados por un gran número de pequeños cristales orientados al azar. Entre cada pareja de cristales vecinos existe una superficie denominada frontera de grano que es un defecto bidimensional. Los cristalitos que forman el sólido por lo general muestran propiedades físicas que pueden explicarse con la teoría desarrollada para:

monocristales, pero, al constituir al sólido, lo hacen formando fronteras de grano de una manera desordenada y creando defectos estructurales en densidades muy grandes. Esto trae como consecuencia que el comportamiento eléctrico de materiales en película delgada policristalina no pueda predecirse directamente por las propiedades conocidas y entendidas del correspondiente monocristal. Las características eléctricas de estas películas policristalinas dependen fuertemente de las superficies de enlace entre los cristalitos que la forman, especialmente en las superficies internas y en las fronteras de grano; por esto es necesario distinguir entre la movilidad microscópica y densidad de portadores dentro de cada grano, contra de la movilidad efectiva macroscópica y densidad promedio de los portadores para la película como un total.

Las fronteras de grano intervienen de una manera importante en las propiedades electrónicas del material. Contienen generalmente una cantidad importante de estados de interfaz, que pueden actuar como trampas de portadores de carga libres, difundidos hacia el interior de los granos. La densidad de trampas N_t es importante ya que determina la cantidad máxima de electrones que pueden ser atrapados. De la misma manera, el nivel de energía, E_t , introducido debido a la presencia de trampas determina la energía de activación que hay que proporcionarle al electrón atrapado para que sea liberado. Las cargas atrapadas en la interfaz dan origen a una curvatura de las bandas de energía hacia el interior del grano y al nacimiento de una barrera de potencial. La altura de la barrera de potencial, ϕ_B , depende de la densidad de trampas N_t , de la densidad de impurezas N en el grano y del tamaño de grano, l . Debido a que el número de portadores atrapados aumenta con el número de impurezas que hay en el grano, entonces la altura de la barrera crecerá linealmente con respecto a N hasta alcanzar un máximo en el que todas las trampas están ocupadas; siendo su comportamiento regido por la relación $\phi_B = (q^2 l^2 / 8\epsilon) N$ [23,24] donde ϵ es la constante dieléctrica del material. Para niveles de impurificación superiores, la altura de la barrera debe decrecer desde ese punto hacia la zona de deflexión, siendo $\phi_B = (q^2 N_t^2 / 8\epsilon)(1/N)$ [23,24]. Este comportamiento está esquematizado en la Fig.I-4. Así, si N_t es suficientemente grande o si el nivel de impurificación hacia el interior del cristal es débil, la zona de deflexión en la vecindad de las fronteras de grano, se extiende hacia el interior de los granos, resultando en un material que puede tener una alta resistividad y una energía de activación térmica muy grande.

En consecuencia, en un semiconductor policristalino la movilidad de los portadores es térmicamente activada y está regida por la Ec. I.32 [25-27]

$$\mu = \mu^* \exp(-\phi_B / kT). \quad (1.30)$$

La cantidad μ^* depende de la concentración de portadores libres y de la temperatura. El mecanismo que controla la transferencia de portadores a través de ϕ_B depende del nivel de impurificación (n ó p) y/o de la temperatura del semiconductor. Para semiconductores con alto nivel de impurificación o a baja temperatura el mecanismo que controla la transferencia es la emisión por efecto de campo, mientras que, para semiconductores con baja impurificación o a altas temperaturas, es la emisión termoiónica [23].

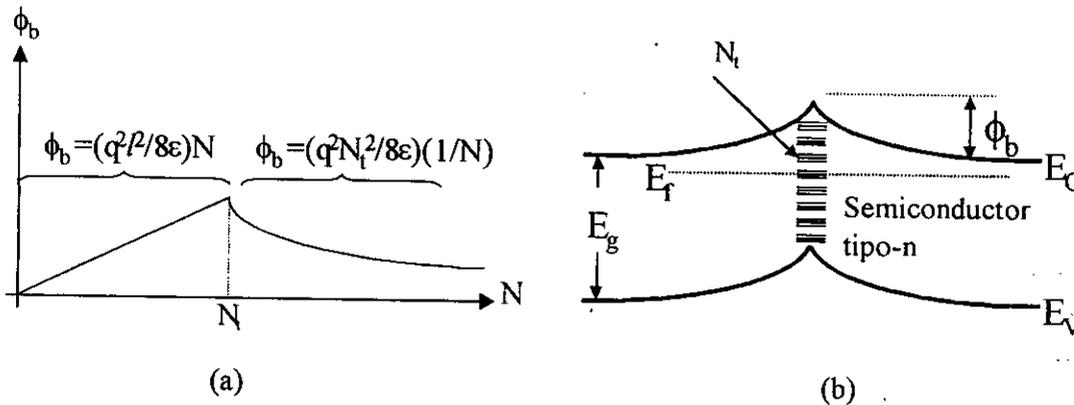


Fig. I-4 Dependencia de la altura de la barrera en función del nivel de impurificación.

Quando el mecanismo de transferencia de portadores a través de la barrera es la emisión termoiónica se tiene que [24]

$$\mu^* = \mu_0 T^{-1/2}, \quad (1.31)$$

donde la cantidad μ_0 esta dada por la relación

$$\mu_0 = q d / (8 p m^* k)^{1/2}, \quad (1.32)$$

siendo d el camino libre medio del portador, m^* la masa efectiva de éste y k la constante de Boltzmann. Substituyendo la expresión anterior en la Ec. 1.30 se tiene

$$\mu = \mu_0 T^{-1/2} \exp(-\phi_B / kT). \quad (I.33)$$

La ecuación anterior proporciona la movilidad de los portadores de carga que se mueven en un policristal cuando se tiene al material a alta temperatura o con bajo nivel de impurezas.

En lo que se refiere a los semiconductores muy impurificados, el modelo que se usa para explicar los procesos de emisión por efecto túnel a través de la barrera, es el siguiente [25]

$$\mu = \mu_0 (1 + f) f_t T^{-1/2} \exp(-E_A / kT), \quad (I.34)$$

donde f y f_t , que dependen débilmente de la temperatura, son funciones de los diferentes coeficientes de reflexión, transmisión y dispersión en las fronteras de grano y E_A representa la energía de activación que generalmente es una función de la temperatura y de la concentración de portadores; sin embargo, para temperaturas alrededor de la ambiente, se puede considerar como constante. Si la concentración de portadores es comparable con la concentración atómica (mayor de 10^{20} cm^{-3}), es decir, para un semiconductor policristalino degenerado, E_A tiende a cero y la movilidad se aproxima a una expresión de la forma

$$\mu = \mu_0 (1 + f) f_t T^{-1/2}. \quad (I.35)$$

Esta ecuación indica que, en el caso de un semiconductor policristalino degenerado, la movilidad de los portadores de carga no depende de las fronteras de grano.

Así, las barreras de potencial asociadas con las fronteras de grano dominan la movilidad de los portadores en una película y por consecuencia, deben afectar la resistividad del material. En este caso, la conductividad no depende linealmente de la densidad de portadores; pero en el caso de semiconductores muy impurificados, la influencia de la densidad de portadores sobre σ es dominante sobre el efecto de la altura de la barrera. Para el caso de granos fibrosos cuyo crecimiento sea perpendicular a la superficie de la película, el transporte de portadores puede ser separado en dos componentes: una planar y la otra transversal. La resistividad planar es fuertemente afectada por las fronteras de grano, mientras que la transversal, se ve poco afectada [26].

1-3.5 Efecto del espesor de las películas delgadas en la conductividad eléctrica.

La movilidad de los portadores de carga en una película delgada policristalina se ve disminuida por la dispersión que experimentarán en la superficie, si es que el espesor de la película semiconductor, o el tamaño de los cristalitas, es comparable con el recorrido libre medio l del portador. Para encontrar una relación que permita observar este efecto con más claridad, supóngase que los bordes de las bandas de energía son planos hasta la superficie de la película y que la densidad de portadores, n , es uniforme en toda la película delgada e igual al valor que adquiere en el "bulto", n_v . Si τ_v es el tiempo que usa un portador de carga en recorrer la distancia l (el tiempo antes de experimentar una dispersión llamado tiempo de relajación), entonces el efecto de una dispersión superficial de los portadores puede ser incorporado en la forma de un tiempo promedio de colisión τ_s . La dispersión en el "volumen" se caracteriza por el tiempo de relajación τ_v (usualmente del orden de 10^{-12} s.). Si las dispersiones en el "volumen" y en la superficie son aditivos, entonces el tiempo de relajación total, τ_T , está dado aproximadamente por [27]:

$$1/\tau_T = 1/\tau_s + 1/\tau_v,$$

donde τ_T puede ser estimado como

$$\tau_T = d/v_z = (d/l)\tau_v,$$

siendo d la distancia media de un portador desde la superficie (espesor de la muestra), v_z es la velocidad promedio. De esta manera, la movilidad en la película, μ_F , está dada en términos de la movilidad en el "volumen", μ_v , mediante la relación

$$\mu_F = \mu_v / (1 + l/d) \approx \mu_v (1 - l/d) \quad (I.36)$$

Por lo tanto, la movilidad promedio decrece conforme el espesor de la película decrece y se aproxima a su valor de volumen cuando $l/d \ll 1$.

I-4 Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de un material sólido dependen de su interacción con una onda electromagnética. Dichas propiedades incluyen un rango muy amplio de fenómenos involucrando la interacción de luz con sólidos y/o la emisión de luz bajo ciertas condiciones. Cuando se aplica la teoría de dispersión en sólidos es importante establecer la diferencia entre la contribución

debida a los electrones libres y a los electrones ligados. En el caso de sólidos semiconductores cuando éstos presentan una fuerte absorción en longitudes de onda corta, la contribución de los electrones ligados es la más importante; mientras que, para longitudes de onda grandes, la contribución debida a los electrones libres es la importante. En esta sección se considerarán modelos típicos que permiten describir los fenómenos ópticos básicos de transmisión, reflexión y absorción de luz en sólidos y su aplicación en películas delgadas.

1-4.1 Constantes ópticas de un material.

La velocidad de la luz en un material se reduce, en comparación con su valor en el vacío, por el *índice de refracción*, n , del material. En ausencia de cualquier proceso de absorción, n , está dado por

$$n = (\epsilon_r \mu_r)^{1/2}, \quad (I.37)$$

en donde ϵ_r , μ_r son la parte real de la *constante dieléctrica* y la *permeabilidad magnética* del material, respectivamente, para la frecuencia de la radiación involucrada. Si existen procesos de absorción, entonces se define un índice de refracción complejo dado por la relación

$$n^* = n - i \kappa, \quad (I.38)$$

donde κ es el *coeficiente de extinción* que está definido por los procesos de absorción involucrados.

El *coeficiente de absorción*, α , del material, que describe la manera en que la intensidad luminosa dentro de éste disminuye con la distancia, debido a la absorción, está relacionada con el coeficiente de extinción mediante la expresión

$$\alpha = 2 \omega \kappa / c = 4\pi \kappa / \lambda, \quad (I.39)$$

en donde c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda de la radiación incidente. De las ecuaciones anteriores se puede observar que el efecto general de un proceso de absorción fuerte se refleja en un aumento considerable en el coeficiente de absorción, y se puede probar que,

$$n^2 = \epsilon_r \mu_r + \alpha^2 \lambda^2 / 16\pi^2. \quad (I.40)$$

Cuando μ_r del material es igual a la del vacío, ó permanece casi constante en el intervalo de las longitudes de onda consideradas [28], el comportamiento óptico del material puede ser descrito a partir de la variación de la constante dieléctrica relativa ϵ_r en función de la longitud de onda de la radiación incidente, lo cual está expresado por

$$\epsilon_r = (n^*)^2 = n^2 - \kappa^2 - 2in \quad \kappa = f(\lambda). \quad (I.41)$$

En un rango pequeño de frecuencias, la parte imaginaria es proporcional a la energía luminosa absorbida, formando la *curva de absorción*. Los otros términos de la Ec. I.43 ($n^2 - \kappa^2$) forman lo que se conoce como *curva de dispersión*.

La teoría de la dispersión de ondas electromagnéticas aplicada a un material que contiene n electrones por unidad de volumen, permite mostrar que la constante dieléctrica compleja tiene la forma [28]

$$\epsilon_r = 1 + (ne^2/\epsilon_0 m^* e) (\omega_0 - \omega^2 + i \omega/\tau)^{-1}, \quad (I.42)$$

donde ω es la frecuencia de la radiación electromagnética, ω_0 la frecuencia propia de los electrones en el medio dado, $m^* e$ la masa efectiva de los electrones, ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío y τ el tiempo de relajación de los electrones ($\tau = m^* e \mu / e$, siendo μ la movilidad eléctrica de los electrones). La identificación de las partes real e imaginaria de ϵ_r permite llegar a

$$n^2 - \kappa^2 = \epsilon_L - (e^2 n / \epsilon_0 m^* e) (\omega^2 + 1/\tau^2)^{-1}; \quad 2n \kappa = (e^2 n / \epsilon_0 m^* e) [\omega \tau (\omega^2 + 1/\tau^2)]^{-1}, \quad (I.43)$$

en donde ϵ_L es la constante dieléctrica del material para frecuencias muy bajas.

I-4.2 Reflexión óptica.

La reflexión óptica es una propiedad de los materiales que está íntimamente relacionada con el índice de refracción y el coeficiente de extinción. Esta propiedad puede ser evaluada directamente usando la teoría ondulatoria clásica al representar una radiación luminosa mediante una onda electromagnética plana. Usando esto, se analizará la reflexión que ocurre en la interfaz de un material con constante dieléctrica ϵ_1 y coeficiente de extinción κ_1 , y un segundo material con constantes ópticas ϵ_2 y κ_2 , ambos de longitud infinita; y además, ambos con $\mu_r = 1$. En la Fig. I-5 se

muestra la situación de una onda plana, de la forma $f_j(x,t) = \exp(\gamma_0 n_j^* / cx) \exp(-i \omega t)$, que viaja en el material 1 y que incide, de manera normal, en la interfaz con el material 2. En el material 1 se tienen las ondas electromagnéticas incidente y reflejada con amplitudes A y A' ; y en el material 2, las ondas electromagnéticas transmitidas con amplitud A'' . Las condiciones de continuidad exigen que las componentes tangenciales de las ondas electromagnéticas se conserven a través de la interfaz. Por conservación de E_Y y H_Z en $x=0$, se tiene que

$$A - A' = A'' \quad \text{y} \quad A n_1^* + A' n_1^* = A'' n_2^*.$$

Ya que el *coeficiente de reflexión*, R , se define como la razón entre la intensidad de la onda reflejada y la incidente, es decir, $R = f_R / f_i$, entonces se tiene que R se puede expresar como

$$R = A'^2 / A^2 = (n_2^* - n_1^*)^2 / (n_2^* + n_1^*)^2. \quad (I.44)$$

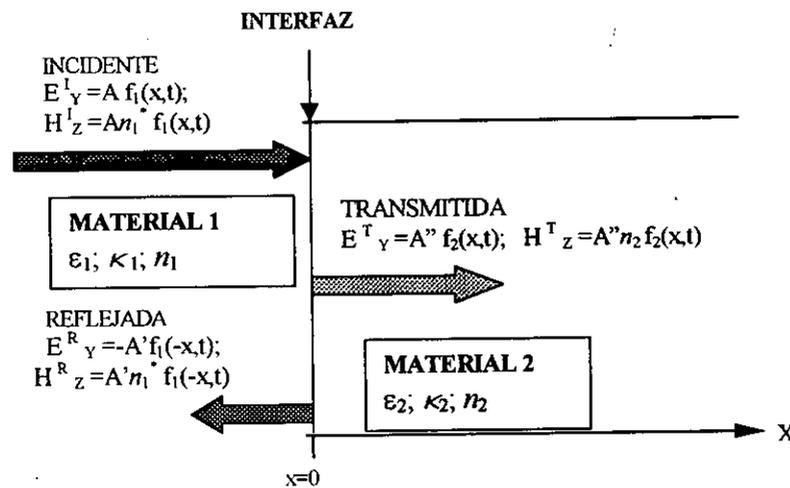


Fig.I-5 Diagrama para la reflexión de un onda electromagnética en una interfaz entre dos materiales con diferentes constantes ópticas.

Para una interfaz entre el vacío, con $n_1 = 1$ y un material, con $n_2 = n$, sin considerar algún proceso de absorción, se tiene, de la Ec. I.46 que

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2. \quad (I.45)$$

Para una interfaz entre el vacío y un material con índice de refracción n y coeficiente de extinción κ , se tiene, de la Ec. I.46 que

$$R = [(n - 1)^2 + \kappa^2] / [(n + 1)^2 + \kappa^2]. \quad (I.46)$$

Para un material que posee una alta absorción con un coeficiente de extinción grande, la reflexión R tiende al 100%; esto nos lleva a la conclusión de que un material con una alta reflectancia siempre tiene un coeficiente de extinción grande, y por ende, la luz no puede penetrar a él; y por conservación de energía, se requiere que ésta sea reflejada.

1-4.3 Procesos de absorción.

Consideramos ahora a la luz visible como un conjunto de partículas, llamadas *fotones*, con una energía bien definida dada por la relación $E = hv = hc/\lambda$. Un haz de luz incidiendo en un semiconductor será absorbido completamente por éste si la energía asociada a cada fotón es capaz de producir un par de portadores de carga, electrón-hueco, transfiriendo al electrón de la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco libre en su lugar. Tal efecto se le conoce con el nombre de transición óptica. El proceso de absorción sólo se realiza si la energía del fotón cumple la relación $hv \geq E_{OP}$, siendo E_{OP} la brecha de energías prohibidas, es decir $E_{OP} = E_g$ para las transiciones ópticas. Al describir el proceso de absorción en sólidos es posible clasificar cinco fenómenos importantes inherentes a él. Estos son:

- (1) Un proceso continuo de alta absorción que permite la transición electrónica desde la banda de valencia hacia niveles altos en la banda de conducción, la que depende de la distribución de la densidad de estados en ambas bandas. Si en la transición solamente esta involucrado la participación de fotones, la transición se llama *directa*, por lo que a este proceso se le conoce como *absorción intrínseca directa*. El coeficiente de absorción α adquiere valores muy altos en intervalos de hv pequeños.
- (2) Transición electrónica de la banda de valencia a la parte baja de la banda de conducción con un requerimiento de energía para el fotón igual a E_g . Si en la transición electrónica participa un fotón y un *fonón*, cuya energía está asociada con algún modo de vibración térmica de la red, la transición se llama *indirecta* y al proceso *absorción intrínseca indirecta*. La participación de un fonón en las transiciones indirectas es necesaria para que el momento total se conserve. La magnitud y variación del coeficiente de absorción con respecto a hv depende de si las transiciones son directas o indirectas. Su magnitud decrece bruscamente conforme la energía del fotón disminuye con valores por debajo del valor de E_{OP} .
- (3) Excitación óptica produciendo un par electrón-hueco "ligado", conocido con el nombre de *excitón*, el cual requiere menos energía que aquella necesaria para producir un par electrón-

hueco libre y que puede ser dada por un proceso térmico. A dicho proceso se le conoce como *absorción excitónica*.

- (4) Las imperfecciones en un cristal crean niveles de energía que se localizan dentro de la banda de energías prohibidas, por lo que, con energías menores que el valor de E_{OP} es posible excitar electrones a la banda de conducción desde estos niveles ocupados por electrones, o bien, excitar electrones desde la banda de valencia a niveles desocupados de este tipo. Al proceso se le llama *absorción extrínseca*.
- (5) Absorción directa de fotones por portadores libres que causan transiciones de energía dentro de la misma banda a niveles de energía más altos. Este proceso puede ocurrir en un intervalo amplio de energías fotónicas.

En la Fig.I-6 se muestra una representación de cada uno de estos fenómenos. Las transiciones indicadas con el número (2) son las que definen *el borde de absorción fundamental* del material, y por consecuencia, el color aparente por transmisión de muchos semiconductores y aislantes.

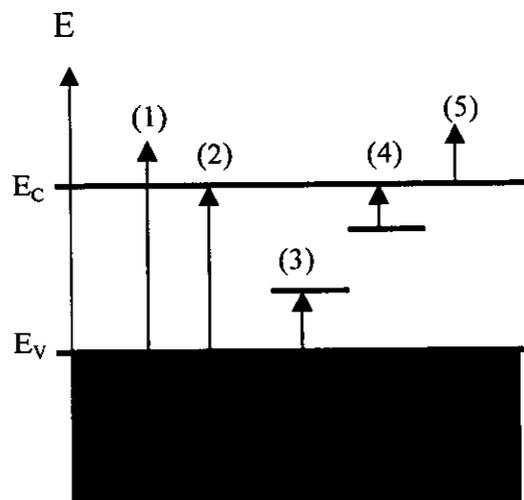


Fig.I-6 Representaciones esquemática de transiciones ópticas debido a la absorción de luz en un semiconductor: (1) Excitación desde la banda de valencia hacia niveles altos en la banda de conducción. (2) Excitación desde el tope de la banda de valencia hacia el fondo de la banda de conducción. (3) y (4) Excitación desde las imperfecciones. (5) Excitación de portadores libres.

La alta reflectividad de los metales es debida a la absorción por los portadores libres y a que no existe banda de energías prohibidas. Ya que en los semiconductores E_{op} puede variar desde el ultravioleta (menor de 6 eV) hasta el infrarrojo, el color del material por transmisión puede cambiar

desde un color amarillo, naranja, rojo o negro, dependiendo de si todo el espectro del visible o una parte de él, correspondiente a las longitudes de onda grandes, es transmitido por el material. Como ejemplo, un material con un E_{OP} en el amarillo (del orden de 2 eV) puede verse como naranja-rojo por transmisión; y por reflexión, de color azul, ya que tendrá una alta absorción en la zona del violeta, la cuál es fuertemente reflejada.

Una transición directa desde la banda de valencia hacia el fondo de la banda de conducción, debido a un proceso de absorción, sólo se lleva a cabo cuando los valores extremos de la banda de conducción (mínimo) y de valencia (máximo) ocurren para el mismo valor del vector de onda k . En este caso, si se usa la teoría cuántica para calcular la probabilidad de una transición directa en un semiconductor con un coeficiente de absorción α y una brecha de energías E_{OP} , debido a la absorción de un fotón con energía $h\nu$, se encuentra que [27]:

$$\alpha = C (h\nu - E_{OP})^{1/2}, \quad (I.47)$$

donde C es una constante. De esta manera una gráfica de α^2 vs $h\nu$ será una línea recta cuya intersección con el eje de energía de fotón proporciona el valor de E_{OP} (ver Fig. I-7a). Las transiciones directas son procesos de primer orden y corresponden a valores muy grandes para α .

Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren para diferentes valores de k , las transiciones banda a banda debido a la absorción se llaman indirectas, en tales transiciones se requiere de cambios en energía y en el vector de onda. Este es un proceso de segundo orden en el cual se involucra la absorción de un fotón y, simultáneamente, la absorción o emisión de un fonón. La variación de α en función de la energía del fotón, está dado por [26]:

$$\alpha = \frac{C(h\nu - E_{OP} - E_P)^2}{1 - \exp\left(\frac{-E_P}{kT}\right)} + \frac{C(h\nu - E_{OP} + E_P)^2}{\exp\left(\frac{-E_P}{kT}\right) - 1} \quad (I.48)$$

siendo E_P la energía del fonón involucrado y C una constante. En esta expresión el primer término representa la contribución con la emisión del fonón y debe tomarse como cero para $h\nu < E_{OP} + E_P$; mientras que el segundo término, es la contribución con la absorción de un fonón y debe de ser cero para $h\nu < E_{OP} - E_P$. La gráfica de $\alpha^{1/2}$ vs $h\nu$ muestra dos segmentos de línea recta, que extrapolados al

eje horizontal lo interceptarán en los valores $h\nu_1$ y en $h\nu_2$ (ver Fig. I-7b). El primer valor corresponde a la absorción de un fonón, mientras que el otro, corresponde a la emisión de un fonón.

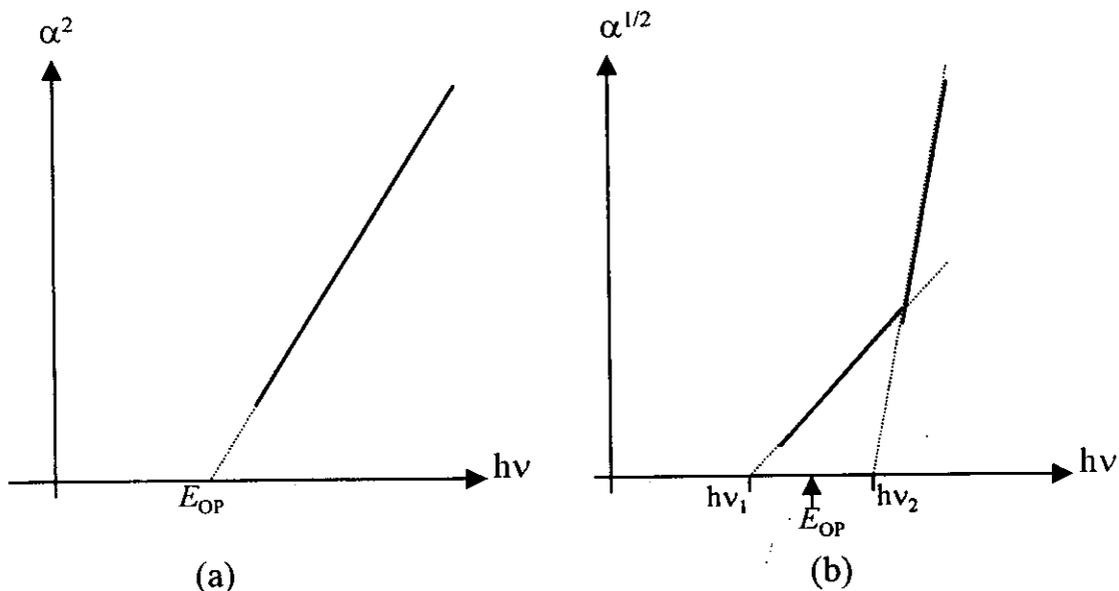


Fig. I-7 Comportamiento de α' en función de la energía del fotón $h\nu$ para las transiciones ópticas interbandas. En (a) se muestra el comportamiento lineal de α^2 vs $h\nu$ típico de las transiciones directas; y en (b) el comportamiento $\alpha^{1/2}$ vs $h\nu$ mostrando los dos segmentos lineales y sus intersecciones con el eje horizontal típico de las transiciones indirectas.

El valor de E_{OP} estará dado por la relación

$$E_{OP} = \frac{1}{2} (h\nu_1 + h\nu_2), \quad (I.49)$$

es decir, el punto medio de los dos puntos de intersección con el eje de energía.

I-4.4 Transmisión óptica en el visible.

De una manera general, una onda electromagnética interactúa con un sólido por intercambio de energía. La atenuación que sufre una onda luminosa de intensidad I después de avanzar una distancia x dentro de un material está dada por

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x)$$

donde $\alpha = 4\pi \kappa / \lambda$ es el coeficiente de absorción.

Consideremos que el material tiene un espesor d . Si I_0 es la intensidad luminosa incidiendo sobre una de las caras del material e $I(d)$ es la intensidad luminosa saliendo por la otra cara del material, entonces suponiendo que no hay reflexión en la cara frontal, la razón

$$I(d)/I_0 = \mathcal{T} = \exp(-\alpha d) \quad (1.50)$$

proporciona el porcentaje de la luz transmitida a través del material. \mathcal{T} recibe el nombre de *coeficiente de transmisión, transmitancia óptica del material*, o simplemente *transmisión*.

Si I_R es la intensidad luminosa del rayo reflejado en la superficie del material, entonces el coeficiente de reflexión R o reflectancia óptica del material o reflexión, estará dado por

$$I_R/I_0 = R. \quad (1.51)$$

Si consideramos el caso más general de incidencia de una onda luminosa sobre un cuerpo sólido se puede establecer una relación entre R y T . La ley de Lambert-Bouguer establece que [29]

$$I(x) = I_0 (1-R) \exp(-\alpha x)$$

y, para un material con espesor d , se tendrá

$$\mathcal{T} = (1-R) \exp(-\alpha d). \quad (1.52)$$

Ya que $\alpha = \alpha(\lambda)$, es evidente que $\mathcal{T} = \mathcal{T}(\lambda)$ y $R = R(\lambda)$. A la variación de \mathcal{T} y R con respecto a λ se les conoce con los nombres de *espectros de transmisión y de reflexión*, respectivamente.

Analicemos ahora el caso que es de interés: una película delgada de índice de refracción n_F y de un espesor d , que yace sobre un substrato isotrópico, grueso y con un índice de refracción n_S . En este tipo de estructuras se tienen dos interfaces: la primera es la formada por el medio ambiente con índice de refracción n_0 y la película delgada con índice de refracción n_F , y la segunda, la formada por la película delgada y el substrato con índice de refracción n_S . Para el caso de reflexiones múltiples en las dos interfaces y con $n_0=1$ para el índice de refracción del medio ambiente se tiene que: si se considera una onda plana luminosa de longitud de onda λ que incide sobre la película a un ángulo ϕ , la luz reflejada experimenta un cambio de fase δ dado por

$$\delta = d (2\pi / \lambda) n_F \cos \phi,$$

por lo cual, la transmitancia y reflectancia, \mathcal{T} y R están dadas respectivamente por las relaciones [27]

$$R = \frac{(1 + n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) - 4n_S \cdot n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2) \cos 2\delta}{(1 + n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) + 4n_S \cdot n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2) \cos 2\delta} \quad (I.53)$$

$$\mathcal{T} = \frac{8n_F^2 n_S^2}{(1 + n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) + 4n_S \cdot n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2) \cos 2\delta} \quad (I.54)$$

Tomando en consideración que los índices de refracción son complejos y si se supone que el substrato es transparente o bien, tiene un coeficiente de extinción muy pequeño comparado con su índice de refracción, entonces, para el caso en que se tenga la condición $k^2 \ll n_F^2$ (absorción débil), las ecuaciones anteriores se pueden simplificar y reducir a [30]

$$\mathcal{T} = [(1-R)^2] / [\exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)], \quad (I.55)$$

y

$$R = (n_F - 1)^2 / (n_F + 1)^2. \quad (I.56)$$

De esta manera, conociendo la transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda para una película delgada montada sobre un substrato transparente, se tiene que α en función de λ , está determinado por la relación

$$\alpha = \left(\frac{1}{d} \right) \ln \left\{ \frac{(1 - R)^2}{2 \mathcal{T}} + \left\{ \left[\frac{(1 - R)^2}{2 \mathcal{T}} \right]^2 + R^2 \right\}^{1/2} \right\} \quad (I.57)$$

Fuera de la región de absorción ($h\nu > E_{OP}$), los máximos y mínimos de la Ec. I.56 deben ocurrir para $4\pi nd/\lambda = m\pi$, donde m es el número de orden. Usando los valores de \mathcal{T}_{\max} y \mathcal{T}_{\min} y considerándolas funciones continuas de λ , la dependencia de n_F con λ está dada por [31]:

$$n_F = [N + (N^2 - n_S^2)^{1/2}]^{1/2},$$

donde

$$N = (1 + n_S)/2 + 2 n_S (\mathcal{T}_{\max} - \mathcal{T}_{\min}) / \mathcal{T}_{\max} \mathcal{T}_{\min}. \quad (I.58)$$

Si $n_F = n_F(\lambda) = n$ es conocido, el espesor del material estará dado por:

$$d = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1]}, \quad (I.59)$$

siendo M el numero de oscilaciones entre dos extremos (M=1 para dos máximos ó mínimos consecutivos).

I-5 Conclusiones.

Con los conceptos vertidos se está en posición de comprender los mecanismos de conducción eléctrica y comportamiento óptico en los compuestos semiconductores basados en Sn y S. El proceso usado para elaborarlos propició la formación de películas delgadas policristalinas. El análisis de la conductividad eléctrica permitirá establecer el tipo de semiconductor elaborado así como los procesos o mecanismos de conducción. Por otra parte, el análisis óptico por medio de medidas de reflectancia y transmitancia óptica permitirá establecer el tipo de transición óptica que se lleva a cabo en las películas elaboradas así como la determinación de sus constantes ópticas. Con las características ópticas y eléctricas del material producido se estará en posición de establecer líneas futuras de investigación así como sus futuras aplicaciones.

CAPÍTULO II:

***CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE
LOS COMPUESTOS DEL SISTEMA Sn-S*****II-1 Introducción.**

Los compuestos binarios formados por los elementos estaño y azufre tales como SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, son materiales sólidos complejos con propiedades fisicoquímicas únicas que los hacen atractivos para su investigación y aplicación tecnológica. Los elementos constituyentes, Sn y S, son abundantes en la naturaleza y económicos. Desde un punto de vista estructural, estos materiales se pueden elaborar en forma de monocristal de espesor grueso (cientos de micras); policristal delgado (decenas de micras) o en película delgada (<1µm). Considerando sus características optoelectrónicas estos materiales presentan un potencial de aplicación alto en los siguientes dispositivos: estructuras fotovoltaicas como material absorbedor (SnS), material tipo ventana (SnS₂); en holografía como un recogedor de imágenes (SnS); en calentadores de tubo evacuado como material absorbedor (SnS); en detectores y emisores de radiación infrarroja (Sn₂S₃); por mencionar algunos. Lo anterior ha motivado que se hayan establecido líneas de investigación que han permitido su síntesis y elaboración mediante procesos simples y económicos aunados a los existentes [12-14]. Por esta razón es importante puntualizar los procesos de elaboración que han sido usados para la obtención de esos compuestos así como las características físicas de ellos.

En este capítulo se presenta un resumen de las características físicas de los compuestos SnS, SnS₂ y Sn₂S₃ y de los procesos de elaboración empleados para la obtención de los mismos.

II.2 Características físicas de los compuestos SnS, SnS₂ y Sn₂S₃.***II-2.1 Diagrama de fases.***

Con el objeto de establecer técnicas o procesos de crecimiento de materiales cristalinos basados en Sn y S bajo condiciones controladas es necesario conocer los diagramas de presión, temperatura y composición (p, T y X, respectivamente) del sistema Sn-S. Para el caso de crecimiento de monocristales es importante conocer a qué valores se pueden establecer las líneas

de equilibrio de las tres fases (vapor, líquido y sólido). La Fig.II-1 muestra los diagramas de fase T vs X, para el sistema Sn-S [32].

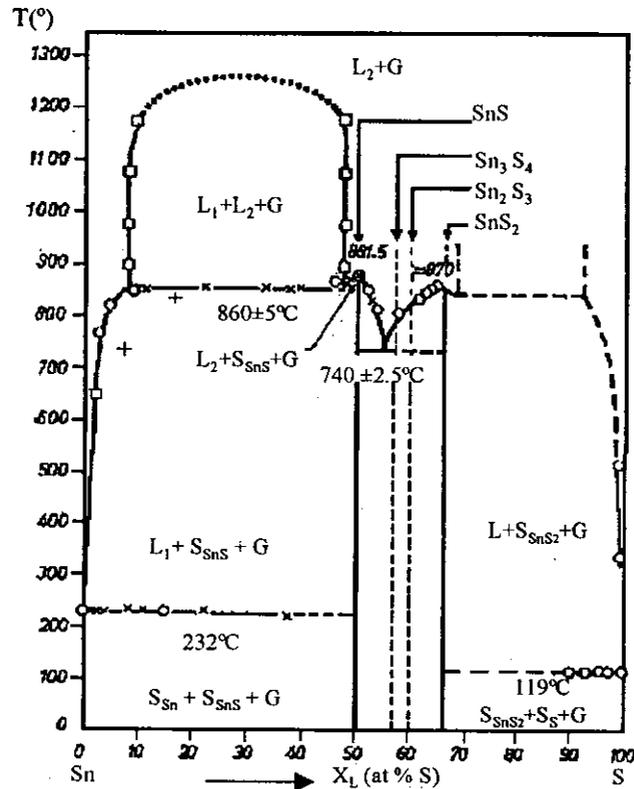


Fig. II-1 Diagrama de fases para el sistema Sn-S. Se muestra la proyección T-X en donde se especifica la existencia de las tres fases: sólido (S), líquido (L) y gaseosa (G). La composición de la fase de vapor se ha omitido [32].

La proyección T vs X que se presenta en la Fig.II-1, obtenida de los diagramas de fase propuesta por W. Albers y K. Schol [32], muestra que en el lado del estaño, hay una amplia región (desde el 10% hasta 48% de concentración atómica de S) para la cual existen dos capas líquidas. En dicha región, la temperatura de reacción monotéctica es de $860\pm 5^\circ\text{C}$, y se pueden encontrar SnS en estado sólido, una fase líquida teniendo una composición cercana a SnS, una segunda fase líquida rica en Sn y la fase en vapor; todas ellas en equilibrio [8]. Por otra parte, del lado del azufre, se observa la formación del compuesto SnS₂ y dos capas líquidas comprendidas desde el 68% hasta el 95% de concentración atómica de S; teniéndose en esta región: SnS₂ en fase sólida, una fase líquida de SnS₂, azufre sólido y fases gaseosas de S y SnS₂, todas ellas en equilibrio. Se asume que el sistema Sn-S debe incluir los compuestos Sn₂S₃ y Sn₃S₄ los cuales se

pueden formar por reacciones peritéticas. De esta manera, los siguientes compuestos han sido encontrados en el sistema Sn-S:

- a) El sulfuro de estaño, SnS, que funde congruentemente a 881.5°C,
- b) El disulfuro de estaño, SnS₂, que funde a 870°C.
- c) A una concentración atómica del 55% de S, los compuestos SnS y SnS₂ forman un compuesto eutéctico cuyo punto de fusión es de 740°C.
- d) El Sn₂S₃ se forma a través de una reacción peritética a 745°C a una concentración atómica de S del 60%.

II-2.2 Propiedades físicas del Sulfuro de Estaño, SnS.

El sulfuro de estaño, SnS, es un compuesto clasificado como semiconductor tipo polar en donde el Sn actúa como el catión y S como el anión. Su peso molecular es de 150.75; su densidad es de 5.22 g/cm³ y su punto de fusión es de 882°C [33].

Desde el punto de vista cristalográfico, un monocristal de sulfuro de estaño es un compuesto que, según W. Hoffmann [34], cristaliza en una estructura ortorrómbica perteneciendo al grupo espacial Pnma (D_{2h}^{16}) con parámetros de red $a=4.329$ Å, $b=11.192$ Å, y $c=3.984$ Å [35]. Su estructura puede ser descrita, a lo largo del eje c, en términos de dobles capas paralelas al plano (001) en donde cada átomo de Sn está rodeado de 6 átomos de S formando un octaedro (parecido a la estructura del NaCl) deformado con tres enlaces Sn-S cuyas distancias son: 2.622 Å, y dos iguales a 2.662 Å. De aquí que su estructura sea considerada como rómbica pseudotetragonal formada por capas dobles de átomos de azufre y estaño, ligados fuertemente, en donde cada átomo de Sn tiene como primeros vecinos a tres átomos de S. Estos enlaces forman ángulos cercanos a los 90°, por lo que el tipo de enlace, aparte de ser iónico, es covalente del tipo p³ [36]. Por otra parte, las capas son mantenidas mediante ligaduras débiles del tipo van der Waals; las que, en el caso de monocristales, facilitan el corte de ese material a lo largo del plano {001}. La Fig. II-2 muestra una representación esquemática de dicha estructura.

Desde el punto de vista óptico, los análisis de la dependencia del coeficiente de absorción con respecto a la energía del fotón han mostrado que la absorción óptica en el rango de energías cercano a 1 eV es debida a transiciones indirectas [4]. La brecha de energía, E_{OP} , es del orden de 1.25 eV [4], lo que lo hace un buen candidato para su aplicación en una estructura fotovoltaica. Debido al valor de E_{OP} , el material presenta un color gris-negro bajo reflexión; mientras que bajo

transmisión, presenta un color rojo rubí. El índice de refracción en la región del infrarrojo tiene un valor de 3.6 con una constante dieléctrica de 19.5 [37].

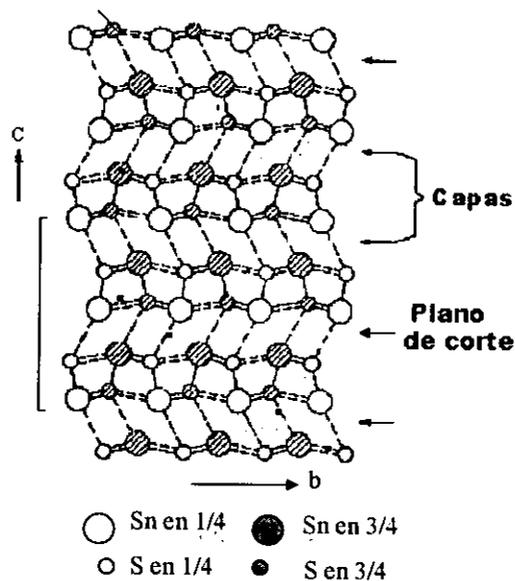


Fig.II-2 Estructura cristalina para el SnS según W. Hoffmann [34].

Los resultados de análisis de composición realizados en monocristales indican que la razón atómica de Sn:S es afectada por el método de preparación [37, 38], por lo que sus características eléctricas, que serán discutidas posteriormente, dependen de dicha relación.

II-2.3 Propiedades físicas del Disulfuro de Estaño, SnS_2 .

El SnS_2 es un compuesto cuyo peso molecular es de 182.81; su densidad es de 4.5 gr/cm^3 y su punto de fusión es de 870°C [33]. Como cristal, este material se forma con una estructura de capas, consistiendo en una de átomos de estaño en el plano basal coordinados octaedralmente entre dos de átomos de azufre, de esta manera las capas se caracterizan por tener enlaces fuertes del tipo S-Sn-S [39], mientras que el enlace entre ellas es débil y puede ser considerado del tipo de van der Waals (ver Fig.II-3). Como consecuencia, el material puede ser fácilmente cortado a lo largo de estos enlaces. El cristal pertenece a la familia cristalina del CdI_2 , dentro del grupo espacial $P(-3)1$ (D_{3d}^3). Debido a las interacciones débiles entre las capas existen muchos politipos del material. La estructura básica representada por la secuencia: $A\gamma B, A\gamma B, A\gamma B, \dots$, en donde γ representa al átomo metálico y, las letras A y B, al átomo de azufre, se identifica como

2H. Hay una capa y una unidad molecular por celda unitaria. El compuesto 2H-SnS₂ tiene una celda unitaria hexagonal cuyos parámetros de red son $a=3.649 \text{ \AA}$ y $c=5.899 \text{ \AA}$ [40]. El otro politipo, representado por 4H [41, 42] tiene una celda unitaria hexagonal con los siguientes parámetros de red: $a=3.645 \text{ \AA}$ y $c=11.802 \text{ \AA}$ [43]. Este politipo tiene dos capas y dos unidades moleculares por celda unitaria. Si se comparan los parámetros de red de ambos politipos se observa que el parámetro a es casi igual en ambos, mientras que el parámetro c en el 4H es el doble que el del 2H.

Los monocristales de SnS₂ presentan transiciones ópticas indirectas con una brecha de energías del orden de 2.21 eV [44, 45]. Debido a este valor, el material presenta un color amarillo bajo reflexión. Este material presenta un índice de refracción de 2.85 para una longitud de onda de 690 nm [46]. Análisis de composición indican que la razón atómica Sn:S depende del método de preparación lo que afecta las características eléctricas del compuesto [47, 48], las que son discutidas posteriormente.

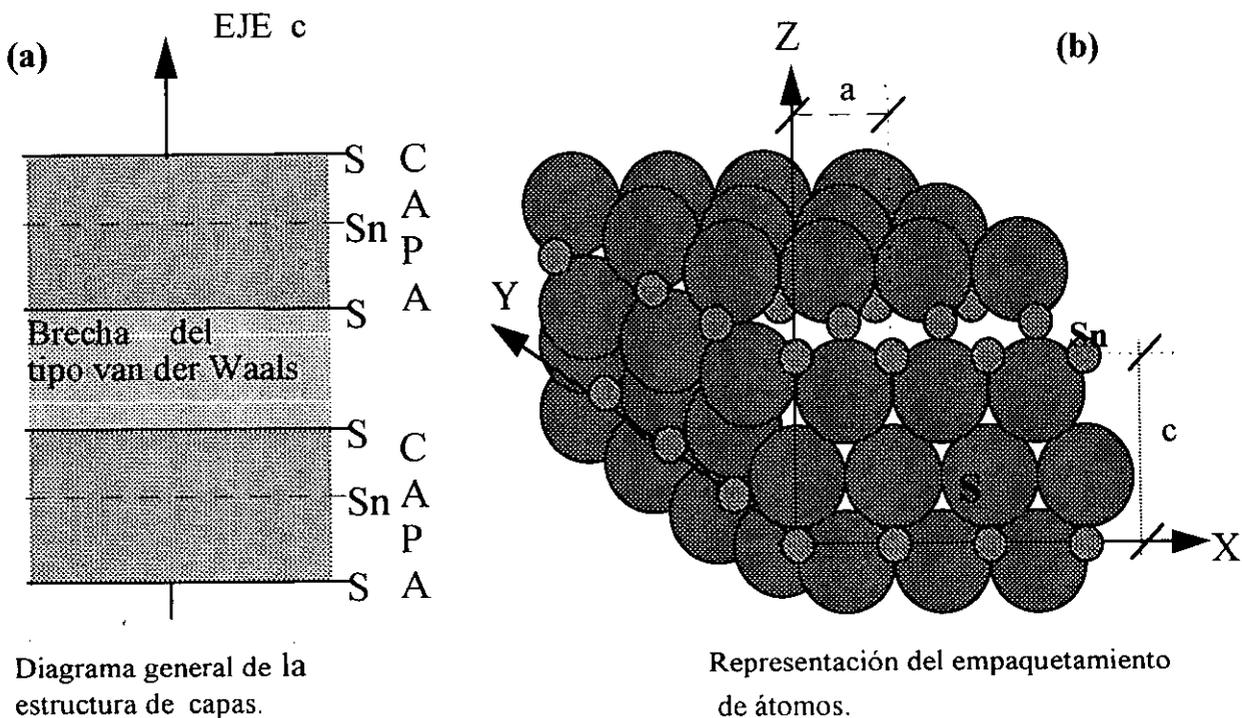


Fig.II-3 Representación esquemática de la estructura cristalina del SnS₂ [20]. En (a) se muestra una forma general de la estructura de capas; en (b) el empaquetamiento atómico.

II-2.4 Propiedades físicas del Sn_2S_3 .

Este material es un compuesto de valencia mixta. La estructura cristalina del $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$ fue asignada primeramente por Mootz [49,50], que la describe como un octaedro deformado de lados compartidos de $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_6$ los cuales forman dobles cadenas paralelas al eje-c, con los átomos de Sn^{II} ligados lateralmente. Los átomos Sn^{II} y Sn^{IV} están coordinados a tres átomos S sobre los lados de las cadenas. La Fig.II-4 muestra un diagrama esquemático de la estructura propuesta por Mootz y Puhl [50]. El compuesto pertenece al grupo espacial Pnma con un punto de simetría m y al sistema cristalográfico ortorrómbico y sus parámetros de red son: $a=8.84 \text{ \AA}$, $b=14.12 \text{ \AA}$, y $c=3.73 \text{ \AA}$ [51]. Aunque el material ha sido clasificado como un compuesto de valencia mixta del tipo I [52], éste es un semiconductor con una brecha de energías de 0.95 eV teniendo una conductividad eléctrica del orden de $10^{-5} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ con energías de activación de 0.85 eV [53], lo cual puede deberse a "salto de electrones" entre Sn^{II} y Sn^{IV} .

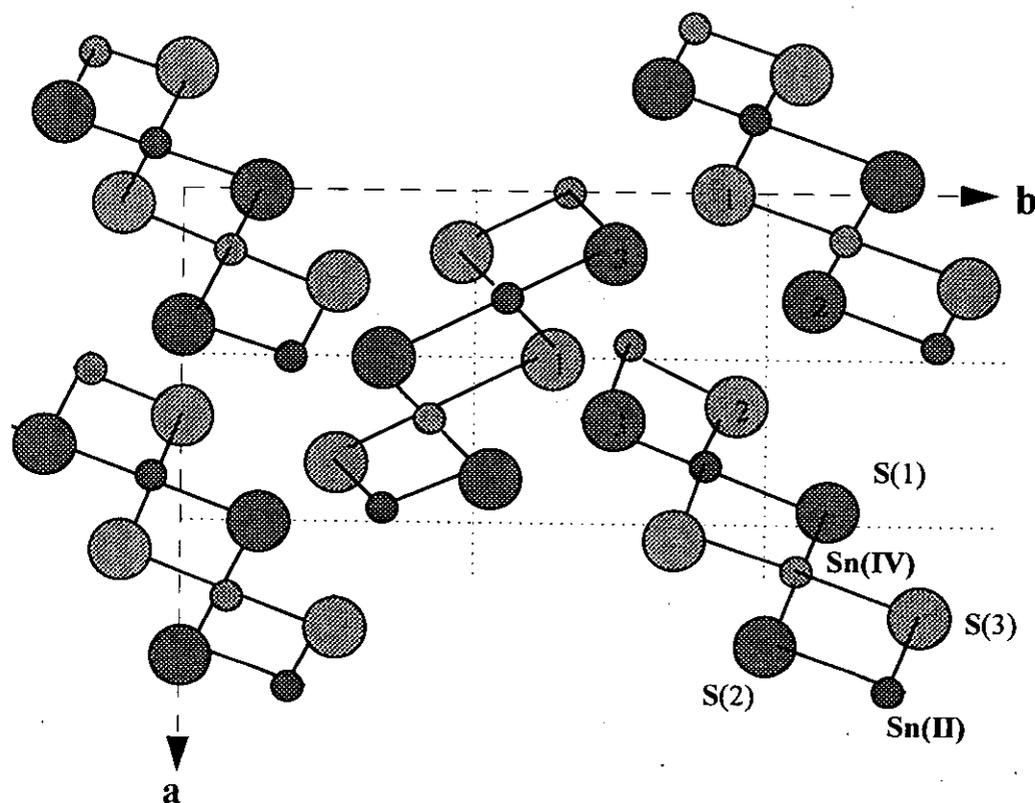


Fig. II-4 Modelo de la estructura del Sn_2S_3 según Mootz [50].

II-3 Procesos de Elaboración.

Los compuestos SnS , SnS_2 y Sn_2S_3 pueden ser elaborados mediante procesos fisicoquímicos. Estos a su vez han permitido la generación de un número grande de técnicas para crecimiento de materiales, las que aplicadas al sistema S-Sn, han permitido la elaboración de los semiconductores antes mencionados en estructuras cristalinas (monocristales y policristales) y amorfas [8-14]. Los compuestos pueden ser elaborados en lingotes o en película delgada. Las técnicas más usadas son: técnica de Czochralski [54] y Bridgman [8-10], electroless [11], CVD mediante transporte de gas [11,44]; baño químico [12], rocío pirolítico [13] y PECVD [14]. A continuación se proporciona información relevante a dichas técnicas.

II-3.1 Técnica de Czochralski y de Bridgman.

La técnica de Czochralski esta basada en el proceso de crecimiento por fundición (chemical melt growth), el cual es uno de los más usado para la obtención de lingotes de materiales monocristalinos. En términos generales la técnica involucra como material precursor al material que se desea crecer. Este se funde en un crisol vertical a altas temperaturas (mayor de 900°C). Una semilla cristalina del material a crecer, con cierta dirección cristalográfica, se coloca en la parte superior del crisol en ligero contacto con la superficie del material fundido, permitiendo que por cohesión, parte de éste se adhiera a la superficie de aquella. La semilla es rotada con velocidades comprendidas entre 2 a 50 rpm y, mientras rota, es extraída gradualmente de la superficie fundida permitiendo que el material adherido se solidifique. A medida que la semilla es extraída, material adicional se solidifica sobre esta superficie obteniéndose, como resultado de la rotación y extracción, la formación de un lingote de forma cilíndrica. Con este método se obtienen velocidades de crecimiento del orden de 30 milímetros por minuto [54]. Esta técnica es usada para el crecimiento de silicio monocristalino. El desarrollo tecnológico en este proceso ha permitido construir sistemas de crecimiento para lingotes de hasta 20 cm de diámetro.

La técnica de Bridgman mantiene el crisol de fundición a dos temperaturas con gradientes mayores de 50°C a diferencia del método Czochralski. Realmente se usa un horno tubular de dos zonas dentro del cual se coloca el crisol con el material(s) precursor(es). La parte superior del horno se mantiene a más de 50°C arriba del punto de fundición del precursor(s), y la parte de abajo del horno se mantiene a mas de 50°C debajo de dicho punto. Este horno usa como crisol una ampolla cilíndrica de cuarzo cuyo extremo inferior es cónico. El material precursor es colocado dentro de la ampolla y se le hace un tratamiento térmico, a 60°C durante 2 a 4 hrs para

producir un proceso de degasamiento. Durante este proceso el tubo es evacuado para su posterior sellado. Esta ampolla es colocada en la parte superior del horno durante 12 hrs, permitiendo la fundición del material, para después, introducirlo dentro del horno a una razón desde de 2mm/hr hasta 2 cm/hr. La razón de introducción más usada es de 1 cm/hr. Ya que la ampolla ha llegado a la parte final del horno, el proceso de fundición se termina y se deja enfriar el sistema hasta llegar a la temperatura ambiente durante 24 hrs. Una razón de enfriamiento rápido produce muchas dislocaciones en el monocristal [55].

Cuando esta técnica es usada para el crecimiento de materiales con S, tales como PbS, GeS, SnS, el proceso produce semiconductores no estequiométricos debido a los compuestos sin reaccionar de azufre [55]. Estos compuestos tienen una presión de vapor grande cuando se mantienen en altas temperaturas, implicando con esto riesgos de explosión, los que están presentes siempre que se calientan a los precursores arriba de su punto de fusión..

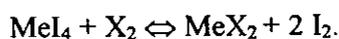
II-3.1-a Elaboración del SnS y del Sn₂S₃.

La técnica de Bridgman es la más usada para crecer monocristales de SnS y la mayoría de los trabajos de investigación sobre las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del material SnS están realizadas sobre estos materiales. Como materiales precursores se usan Sn y S de alta pureza (5N), usando cantidades iguales de cada uno de ellos, introduciéndolas en un tubo de cuarzo. La temperatura de fundición usada es de 900°C [4, 8], teniéndose presiones de vapor para el S del orden de 100 atmósferas. Por esta razón, para evitar explosiones, la ampolla no se llena completamente con el material precursor y parte del tubo se mantiene a una temperatura de 400°C durante 12 hrs. Se enfría y el producto obtenido se extrae del tubo y se pulveriza. El polvo es colocado en un bote de silicio e introducido de nuevo en un tubo de cuarzo. Este se coloca en un horno de dos zonas con atmósfera controlada por medio de un sistema de vacío. El tubo de cuarzo se coloca en la primera zona y se calienta a 420°C durante 60 hrs. Posteriormente, éste es transportado a la zona de fundición, la cual está a 900°C, a una velocidad de 5 mm/hr. Posteriormente se deja enfriar durante 60 hrs a una temperatura de 400°C. Y por último se permite que la temperatura llegue al ambiente durante 24 hrs. Como resultado, después de más de 150 hrs de proceso, se obtiene un monocristal de SnS el cual tiene la forma del bote. Para producir materiales estequiométricos y/o para controlar la estequiometría del compuesto se debe regular la presión de vapor durante la fase líquida. Esto se hace introduciendo H₂S, ó extrayendo de la ampolla los compuestos de S, tales como SO₂, SO₃ que son producidos durante el proceso.

Por otra parte, U. V. Alpen y colaboradores [53] usaron una técnica modificada a la de Bridgman para producir monocristales del compuesto Sn_2S_3 . Colocaron dentro de la ampolla cantidades iguales de cristales SnS y SnS_2 y sellaron la ampolla al vacío. Posteriormente mediante un tratamiento térmico a una temperatura de 500°C y con tiempos de crecimiento mayores a 36 hrs, se logra el crecimiento de cristales del compuesto $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$.

II-3.2 Técnica de Depósito por Transporte de Vapores Químicos (CVT).

Se ha encontrado en años recientes que este método es adecuado para elaborar materiales cristalinos a partir de la fase de vapor [11, 44]. El proceso consiste en evaporar o sublimar a un compuesto sólido a cierta temperatura T_1 y transportarlo, con la ayuda de un gas que puede reaccionar con los vapores, a otro sitio mantenido a una temperatura T_2 . Para favorecer la condensación de la mezcla de vapores, T_2 debe ser menor que T_1 . Los valores de T_1 y T_2 dependen del cristal a elaborar y un buen control de estas temperaturas garantiza una buena formación cristalina. El crecimiento de cristales mediante el transporte de vapores tiene la ventaja de que es posible obtener monocristales de materiales con altos puntos de fundición o de sublimación que no podrían formarse por las técnicas descritas en II-3.1 debido a la descomposición del material fundido. Se ha encontrado que usando I_2 como gas de transporte, la reacción química responsable del crecimiento cristalino para compuestos binarios es de la forma siguiente:



Con este proceso se puede elaborar un buen número de materiales binarios de la forma MeX_2 siendo $\text{Me} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$, y $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$.

II-3.2-a Elaboración del SnS_2 .

La técnica de CVT es la más usada para producir monocristales de SnS_2 . El proceso consiste en lo siguiente [42,44-47,55]: en una ampolla de aproximadamente 10 cm de largo con 1.6 cm de diámetro se coloca cierta cantidad de Sn de alta pureza y S recristalizado en una razón atómica Sn:S que puede ser hasta de 1:2. Dentro de ésta se coloca 5 mg/cm^3 de I_2 , o Cl_2 y se sella al vacío. Esta es colocada posteriormente en un horno tubular de dos zonas las que se ajustan desde 750°C a 800°C para evaporar al material. La otra zona es mantenida a una temperatura menor comprendida entre 600°C a 700°C . El material evaporado en la primera zona es transportado, por

los vapores del gas auxiliar I_2 o Cl_2 dado el gradiente de temperatura, a la segunda zona en donde se condensa. El tiempo de crecimiento del monocristal puede tomar desde 40 hasta 150 horas [56]. A esta técnica se le conoce con el nombre de transporte de vapores químicos mediante gas.

II-3.3 Técnica de Baño químico, TBQ.

Este proceso permite el crecimiento de materiales semiconductores en película delgada mediante una reacción ión por ión. Éste ha sido aplicado ampliamente para la elaboración de calcogenuros metálicos tales como PbS , CuS , CdS , SnS , Bi_2S_3 [57-59 y referencias de 59]. Se ha encontrado que generalmente el material producido presenta estructuras que pueden ser policristalinas ó amorfas. El crecimiento de películas delgadas de dichos compuestos sobre substratos de vidrio se realiza cuando estos son sumergidos en una solución que contiene los iones metálicos y los iones de azufre. Esta técnica es básicamente una modificación de procesos de precipitación química. Su fundamento esta basado en el hecho de que, bajo condiciones de equilibrio y para el caso de una solución saturada de un compuesto ligeramente soluble, el producto de la concentración molar de sus iones, llamado producto iónico (PI), tiende a un valor constante llamado producto de solubilidad (PS). De esta manera, si se tienen ciertas sales A, B, diluidas en un electrolito, y se generan los iones A^{+Y} , B^{-X} con concentraciones X, Y respectivamente, se puede producir la siguiente reacción [58,59]:



El producto iónico esta dado por

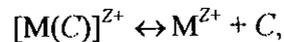
$$PI = [A]^{+Y} [B]^{-X},$$

mientras que el de solubilidad es

$$PS = [A^{+Y}]^X [B^{-X}]^Y.$$

De esta manera, bajo condiciones de equilibrio, a una temperatura dada se tiene que $PI=PS$. Si se cumple que $PI>PS$, entonces ocurre la precipitación del compuesto $A_x B_y$. Si $PI<PS$, entonces la fase sólida se disolverá hasta que se alcance el equilibrio, es decir hasta que $PI=PS$. Por lo cual, de acuerdo con el principio de solubilidad existe una relación numérica definida entre las concentraciones de los iones en una solución saturada de un electrolito que está en contacto con su fase sólida. No existe el equilibrio si esta relación no se satisface. Consecuentemente, o el compuesto disuelto precipitará o el sólido se disolverá, hasta que las concentraciones iónicas satisfagan la ecuación para la constante del producto de solubilidad.

Un problema fundamental que se presenta en este proceso es la precipitación espontánea. Si se quiere formar una película delgada hay que evitar este fenómeno. Esto se logra usando agentes acomplejantes que controlen el número de cationes a producir en la reacción. Si C representa al agente acomplejante, M representa a un átomo que generará el catión y Z la valencia de éste, entonces



donde M^{Z+} representa al catión y $[M(C)]^{Z+}$ representa un complejo soluble. A temperatura constante, el número de iones metálicos libres en el baño está regido por la relación

$$[M^{Z+}][C] / [MC]^{Z+} = K_1$$

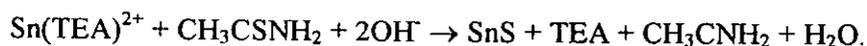
donde K_1 es conocida como la constante de inestabilidad del ion complejo [57]. La concentración de los iones metálicos es controlada por la concentración y la temperatura del agente acomplejante. Por otra parte, debido a que en el baño pueden ocurrir gradientes de concentración localizados en donde $PI > PS$, entonces puede ocurrir una precipitación espontánea localizada. Para evitar esto, es necesario controlar la concentración del ion calcógeno durante la cinética de la reacción.

Los procesos de crecimiento en solución muestran las siguientes características [57,58]:

1. Bajo condiciones dadas, las películas deben alcanzar un espesor terminal determinado por la disponibilidad del número de iones calcógeno y metálico, es decir, el espesor de la película dejará de crecer hasta que $PI \leq PS$.
2. La razón de crecimiento depende de la naturaleza química de las soluciones, del agente acomplejante, de la concentración y de la temperatura del baño y del sustrato.
3. Si en el baño no se tienen procesos de arrastre y/o no existe precipitación de otros compuestos, la estequiometría de la película elaborada no depende de las condiciones del depósito, lo cual no se presenta en otras técnicas de depósito, por ejemplo evaporación. Sin embargo, la estructura cristalográfica y la microestructura de las películas dependen de los procesos de depósito.
4. Si el producto iónico de cualquier impureza insoluble no excede el producto de solubilidad bajo las condiciones de depósito, no se espera que tales impurezas sean incorporadas a las películas.

II-3.3-a Elaboración de películas de SnS.

Las películas delgadas de sulfuro de estaño han sido obtenidas mediante este proceso usando como sal precursora al $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pramatik y colaboradores [60] diluyeron esta sal en 30 ml de ácido acético glacial a una temperatura de 373 K, adicionando 20 ml de agua hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente aforaron con agua hasta obtener 100 ml de solución teniendo aproximadamente 0.1 M de iones de Sn (Sn^{2+}). En un vaso de precipitado de 100 ml se colocó: 8 ml de una solución 14 M de amonía (NH_3), 15 ml de una solución 7.4 M de trietanolamina (TEA), 5 ml de una solución 0.1 M de tioacetamina (TA), y 5 ml de la solución 0.1M de Sn^{2+} , se aforó con agua destilada a 50 ml. Usando como substratos vidrios tipo portaobjeto introducidos dentro del baño, y después de 24 hrs, a una temperatura de 300 K, se obtienen películas delgadas de SnS con un espesor de 0.1 μm . La estructura sólida del material así obtenido es amorfa. Engelken y colaboradores [11] elaboraron películas delgadas de Sn_xS_y usando como materiales precursores al $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y azufre elemental. La técnica consistió en disolver el azufre en ácido propiónico a una concentración 1 M, favoreciendo la disolución al calentar la mezcla a 70°C. Posteriormente agregaron la sal de estaño (0.1 hasta 1 M), agua y agentes acomplejantes tales como gluconato de potasio ó ácido tartárico. Calentando esta nueva mezcla a temperaturas entre 90°C y 100°C para activar la reacción, encontraron que la estequiometría de la película generada depende del volumen de agua agregado. Por otra parte, diluyendo la sal de estaño en acetona y usando menor concentración molar de amonía, M. T. S. Nair and P.K. Nair [61] encontraron que el material producido presenta una estructura policristalina y que la razón de crecimiento, antes de llegar al espesor terminal, es mas rápida que la obtenida por Pramatik [60]. En todos los casos, se ha observado que el material SnS presenta una conductividad tipo-p. La reacción química fundamental que permite la formación del SnS es la siguiente [60]:



De esta manera, un simple cambio en el diluyente para la sal de estaño produce cambios notables en la cristalinidad del material y en la razón de crecimiento.

II-3.4 Técnica de Electrodeposición.

El electrodeposición [2] es el proceso mediante el cual se obtiene el crecimiento de un sólido sobre un electrodo que conduce una corriente eléctrica a un medio acuoso que lo contiene. El medio acuoso por donde circula la corriente eléctrica se llama electrolito y es el responsable de las

reacciones químicas que generan el crecimiento del sólido. El electrolito debe ser un medio conductor de la electricidad, proporcionando además el camino de conducción de materia a depositar. Se llaman electrodos a los conductores que introducen la corriente eléctrica en el electrolito. Al conjunto electrolito y electrodos se le llama celda electroquímica. Generalmente los electrodos son metales que introducen electrones al electrolito. Ya que el electrolito no es un metal, la conducción de electricidad en éste se lleva a cabo a través de transporte iónico, produciéndose cambios químicos en él y generándose reacciones químicas de oxidación y reducción (reacciones tipo Redox) en los electrodos. Al electrodo en el cual se realiza la oxidación se le llama cátodo, mientras que en el que se realiza la reducción se le llama ánodo. En una celda electroquímica el cátodo es el electrodo negativo y el ánodo es el electrodo positivo. En el electrolito existen iones positivos y negativos. Cuando una celda electroquímica es sometida a un potencial externo, la conducción iónica en el electrolito se lleva a cabo por el movimiento de los iones, siendo los positivos atraídos por el cátodo y los negativos atraídos por el ánodo.

Los electrolitos conductores son soluciones iónicas, usualmente ácidas, básicas, ó salinas; en las cuales los iones se mueven libremente bajo la acción de un campo eléctrico externo. Por lo general en un electrolito los iones están hidratados o formando complejos con un agente ligante. Éste proporciona una carga negativa neta al ión. Bajo la influencia de un campo eléctrico externo, cada especie iónica se mueve hacia los electrodos con cierta velocidad característica. A la velocidad por unidad de campo eléctrico se le llama movilidad. La conductividad eléctrica total en un electrolito es proporcional a la suma de la movilidad de las especies iónicas.

La cantidad de materia depositada en un electrodo está regida por las Leyes de Faraday para la electrólisis. Estas establecen que:

- 1) La razón a la que se realizan las reacciones químicas es proporcional a la corriente que circula por el electrolito.
- 2) La cantidad de sustancias liberadas por una corriente eléctrica dada es proporcional a su peso químico equivalente. El peso químico equivalente de un elemento o compuesto se define como el peso atómico o molecular dividido entre el cambio en la valencia o el número de electrones involucrados en la reacción.

Los parámetros involucrados en el proceso de electrodeposición son: concentración molar de las especies, pH y temperatura de la solución, y el voltaje y corriente necesaria para establecer

el depósito. Uno de los más importantes es la concentración molar ya que ella proporciona la concentración de especies susceptibles de reducirse y que dan lugar al crecimiento de la película.

II-3.4-a Elaboración de películas delgadas de SnS.

El primer trabajo reportado es el de M. I. S. Pereira y colaboradores [62] quienes depositaron al material sobre una amalgama rectangular de Sn(Hg) usando una celda electroquímica convencional de tres electrodos. El electrolito usado fue una solución acuosa (pH de 9) de Na_2S al 0.1 M mezclado con NaHCO_3 al 1 M. El rango del potencial aplicado a la celda lo mantuvieron entre -1.4 y -0.8 V, con respecto al electrodo de referencia, para tener únicamente a la especie Sn(II). De esta manera, se obtienen policristales de SnS cuyas características cristalográficas dependen de la voltametría. Por otra parte, K. Mishra y colaboradores [63] depositaron sobre vidrio recubierto con ITO, películas policristalinas de SnS usando una solución saturada con S, formada con etileno, SnCl_2 al 0.05 M y ácido tartárico al 0.1 M. Al variar el potencial aplicado con respecto al electrodo de referencia ellos determinaron que, todas las películas elaboradas en el rango de -0.7 a -0.11 V son policristalinas, sin crecimiento preferencial, y de muy buena calidad: lisas, de alta reflectividad y sin "pinholes". La concentración atómica del material elaborado depende del potencial aplicado. Las obtenidas en el rango de -0.7 a -0.5 volts son ricas en Sn, mientras que las otras son estequiométricas. La brecha de energía calculada está en el rango de 1.35 a 1.45 eV, ligeramente mayor que para un monocristal. Se han realizado trabajos similares [64,65] al reportado en la Ref. [63]. Ambos coinciden en que el potencial de trabajo respecto al electrodo de referencia es el parámetro más importante para la elaboración de películas delgadas policristalinas de SnS. Las características estructurales así como la concentración atómica de los constituyentes dependen de ese parámetro.

Por otra parte, no se ha encontrado referencia alguna de la elaboración de SnS_2 mediante esta técnica. Aunque el ciclo de voltametría obtenido en todos los trabajos anteriores indica la existencia de un pico a potenciales positivos asociado al SnS_2 , el material no se ha podido depositar debido a su disolución rápida en el electrolito [66].

II-3.5 Técnica de Rocío pirolítico.

En forma general, el proceso de rocío pirolítico se lleva a cabo cuando una solución química, usualmente acuosa conteniendo sales solubles de los átomos del compuesto deseado, es finamente "atomizada" y rociada, mediante una cabeza atomizadora o pulverizadora, sobre un

substrato caliente. Cada gota del rocío golpea el substrato caliente efectuándose una reacción química pirolítica generando un cristal o cúmulo cristalino del producto [67 y referencias. en ella]. El substrato proporciona la energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica de la solución, la subsecuente recombinación de las especies constituyentes, y una sinterización y recristalización de los cúmulos cristalinos. Bajo condiciones adecuadas se tiene una película delgada uniforme y los productos de desecho y los solventes usados para formar la solución acuosa escapan en forma de vapor y no se incorporan a la película. Con la palabra "atomizada" se debe entender que la solución acuosa es transformada en gotas finas usando un dispositivo de rocío y un gas portador, el cuál puede o no jugar un papel activo en la reacción pirolítica. Los solventes líquidos usados para formar la solución sirven para llevar a los agentes reactivos y distribuirlos uniformemente sobre el área del substrato durante el proceso, y en algunos casos, toman parte en la reacción pirolítica.

II-3.5-a Elaboración de películas delgadas de Sn_xS_y .

Desde un punto de vista de las reacciones pirolíticas, las películas delgadas de Sn_xS_y pueden ser obtenidas usando como material precursor para el estaño a compuestos tales como el cloruro de estaño hidratado o al tetracloruro de estaño. Como fuente de azufre se puede usar la tiourea o la dimetil tiourea. De acuerdo al trabajo realizado por S. López y A. Ortíz [13, 68], la temperatura del substrato es el parámetro que define el tipo de compuesto que se forma a través de la reacción pirolítica. Usando aire como gas portador determinaron que: el compuesto Sn_2S_3 se forma para temperaturas entre 320°C y 360°C; el SnS se forma para una temperatura de 390°C; y para temperaturas mayores de 420°C, se forma el SnO_2 .

II-3.6 Técnica de PECVD.

El depósito por vapor químico asistido por plasma (PECVD) es un proceso que permite elaborar películas delgadas de materiales semiconductores y aislantes, cuya estructura puede ser policristalina o amorfa [1-3]. Este proceso se basa fundamentalmente en reacciones químicas asistidas por un plasma; es decir, las películas delgadas se forman por medio de reacciones químicas que no podrían realizarse a la temperatura de trabajo si no se tiene la asistencia de un plasma. La función del plasma es producir especies químicamente activas a partir de colisiones inelásticas entre moléculas de gases precursores y electrones energéticos generados por una descarga luminiscente excitada mediante radiofrecuencia (RF). Los parámetros de depósito en un

sistema de PECVD mediante RF son: temperatura de substrato, potencia de la RF, presión de trabajo, flujo másico de los gases precursores y su concentración. Dados los gases precursores, es conocido que cambios en las condiciones paramétricas pueden producir materiales con diferentes propiedades físicas. De aquí que sea importante el optimar los parámetros en este proceso.

II-3.6-a Elaboración del SnS.

Este material se puede producir mediante la descomposición de una mezcla de vapores de SnCl_4 y H_2S en un sistema capacitivo de RF. A la fecha sólo se tiene una referencia sobre la elaboración de este compuesto usando PECVD. A. Ortiz y colaboradores [14] elaboraron películas delgadas policristalinas de SnS usando una mezcla de SnCl_4 y H_2S , a una razón 1:1 en volumen, como gases precursores, y diluidos en H_2 . La cámara de trabajo fue un sistema capacitivo con simetría de flujo radial. Manteniendo una presión de trabajo de 150 mTorr y variando la temperatura entre 100°C y 300°C y la densidad de potencia de la RF desde 23 a 80 mW/cm^2 , ellos determinaron que el material producido es SnS. Sin embargo, análisis de composición realizados en dichas películas indican una composición estequiométrica sólo en aquellas que fueron elaboradas con temperaturas mayores o iguales a 200°C . Lo anterior plantea el hecho de que es posible encontrar combinaciones entre parámetros de depósito que permitan obtener los otros compuestos basados en Sn y S. Los resultados obtenidos en [14] son los que han dado la pauta para plantear el trabajo de investigación presente que es discutido posteriormente en el Capítulo V.

II-4 Propiedades eléctricas.

Las características eléctricas de cualquier material pueden determinarse al analizar el comportamiento de la corriente que puede fluir por él cuando a éste se le aplica un potencial eléctrico externo variable. Si al mismo tiempo en que se aplica un voltaje externo también se aplica un campo magnético, el tipo de portador de carga mayoritario, la concentración de éstos así como su movilidad, se determinan por el efecto Hall. Las características eléctricas que se mencionan a continuación, para los materiales en estudio, han sido determinadas bajo dicha técnica.

II-4.1 Propiedades eléctricas del SnS

Se ha encontrado que los monocristales de SnS elaborados mediante la técnica de Bridgman, sin impurificar, presentan conductividad tipo-p debido a vacancias de Sn [4]. La movilidad de huecos

a temperatura ambiente es del orden de $65\text{-}90\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ con una concentración de portadores del orden de $10^{17}\text{-}10^{18}\text{ cm}^{-3}$ [4,8]. La resistividad eléctrica del material esta comprendida entre 8×10^{-2} y $2\times 10^{-1}\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})$. Mediante dicho proceso es posible impurificar al material con Ag y Sb. El primero actúa como centro donador, teniéndose concentraciones de huecos, a temperatura ambiente, del orden de $1\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$. Por otra parte, el efecto del Sb reduce la concentración de huecos con valores menores de 10^{14} cm^{-3} [37]. Dada la anisotropía del monocristal, la movilidad de huecos a lo largo del eje-c es 5 veces menor que en el plano perpendicular a éste. En el trabajo de W. Albers y colaboradores [8] se determinó que la movilidad en dicho plano es del orden de $90\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ teniendo un comportamiento con la temperatura, en el rango de 175K a 350K, proporcional a $T^{-3/2}$ que es típico para procesos de dispersión debidos a la red cristalina. A partir de este comportamiento se determinó una energía de activación de 0.2 eV para el monocristal de menor resistividad.

P. Pramanik y colaboradores [60] encontraron que las películas delgadas de SnS preparadas por depósito químico a temperatura ambiente son sólidos amorfos con conductividad tipo-n del orden de $10^{-8}\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, presentando energías de activación del orden de 0.74 eV. Por otra parte, R. D. Engelken y colaboradores [11] usando temperaturas de depósito de 90°C encontraron que las películas delgadas de SnS producidas por baño químico son policristalinas, mostrando una deficiencia de Sn. Las películas muestran una conductividad tipo-p del orden de $10^{-8}\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$. La energía de activación, en el rango de 300K a 420K, fue del orden de 0.5 eV, situando a los niveles aceptores cerca del centro de la banda de energías prohibidas. Valores similares en el tipo de conductividad y magnitud de ésta son reportados en [61].

Mediante el proceso de PECVD, A. Ortíz y colaboradores [14] elaboraron películas delgadas policristalinas de SnS. Las características eléctricas de dichas películas muestran que su conductividad es del tipo-p con una magnitud del orden de $5\times 10^{-6}\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$. La energía de activación asociada es del orden de 0.3 eV.

II-4.2 Propiedades eléctricas del SnS₂

El primer trabajo que se tiene referencia que habla sobre propiedades eléctricas en el material SnS₂ fue el realizado por G. Domingo y colaboradores [45]. Ellos elaboraron monocristales de este material mediante fundición estequiométrica de los compuestos Sn y S a una temperatura de 950°C . El material presenta conductividad tipo-n debido a deficiencias de S con una magnitud

promedio del orden de $10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [45]. Usando el mismo proceso, G. Said [69] determinó una energía de activación de 0.4 eV. Valores similares a los anteriores son reportados por J. George [56] para monocristales preparados por la técnica de transporte de vapores sin el uso de un gas. Sin embargo, la mayoría de los estudios realizados sobre las propiedades eléctricas del SnS_2 , de los que se tiene conocimiento, han sido sobre monocristales preparados mediante la técnica de transporte de vapores químicos usando yodo como agente de transporte. Así por ejemplo, B. Fotouhi [70] creció monocristales de SnS_2 impurificados con fósforo, llegando a obtener una concentración de portadores de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, una conductividad tipo-n del orden de $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, y una densidad de estados superficiales del orden de 10^{13} cm^{-2} cerca de la banda de conducción ($E_c - E_{des} = 0.6 \text{ eV}$). K. Kourtakis y colaboradores [47] realizan un estudio de los efectos de la temperatura de proceso y el uso de halógenos como agente de transporte. Determinaron que el tipo de portadores de carga en el material depende de las condiciones de crecimiento. Usando yodo como agente de transporte y a temperaturas de 700-750°C, el material es tipo-n con una conductividad de $0.2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ debido a deficiencias de S. A temperaturas de 600-650°C, el material tiende hacia su estequiometría con una conductividad menor de $10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ mostrando un comportamiento tipo-p. Usando Cl_2 como agente de transporte y a una temperatura de 600-650°C, el material producido muestra una conductividad tipo-n del orden de $0.5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ con una energía de activación de 0.06 eV. La conductividad tan alta que se obtiene en estos monocristales, a dicha temperatura de crecimiento, es debido a que el Cl está actuando, en el SnS_2 , como centro donador. Usando SnCl_4 como gas de transporte, T. Shibata y colaboradores [48] lograron producir monocristales de SnS_2 con una conductividad tipo-n del orden de $0.1 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, una movilidad de $18 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ y una densidad de portadores de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

También se han obtenido películas delgadas de SnS_2 policristalinas y amorfas mediante la técnica de evaporación térmica al vacío [71,72]. Se reporta un material no estequiométrico con conductividad tipo-n del orden de $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ y una energía de activación de 0.47 eV.

II-4.3 Propiedades eléctricas del Sn_2S_3 .

Los monocristales de este compuesto presentan una conductividad tipo-n del orden de $10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ con una energía de activación de 0.85 eV [53]. El comportamiento eléctrico de este compuesto de valencia mixta puede ser debido a salto de electrones entre el Sn^{II} y el Sn^{IV} [73].

Las películas delgadas policristalinas de este compuesto preparadas por rocío pirolítico [68] también muestran una conductividad tipo-n con una energía de activación del orden de 1.0 eV.

II-5 Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de cualquier material se pueden conocer al estudiar el comportamiento de la transmitancia y/o la reflectancia en función de la longitud de onda. Generalmente se usa un espectrofotómetro de doble haz. Las características ópticas de los compuestos SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, que a continuación se describen, obtenidas de diferentes investigadores, han sido evaluadas mediante técnicas de espectroscopía óptica.

II-5.1 Propiedades ópticas del SnS.

Para el caso de monocristales, W. Albers y colaboradores [4,8], determinaron que el material presenta transiciones ópticas indirectas con un $E_{OP}=1.07$ eV para placas de 37 μm espesor. La energía de los fonones involucrados en dicha transición es del orden de ± 0.04 eV. Usando la reflectancia del material en el cercano infrarrojo, C. Haas [37] determinó un índice de refracción de 3.6 y una constante dieléctrica de 19.5 en el rango de longitudes de onda desde 2 a 20 μm . Mediante medidas de fotoconductividad transitoria, J. M. Chamberlain y M. Merdan [74] determinaron transiciones directas prohibidas (df) e indirectas en la brecha de energía con valores de 1.43 y 1.13 eV, respectivamente. Los autores explican la existencia de las transiciones directas considerando al p-SnS como un cristal formado con dobles vacancias de Sn las que generan niveles aceptores dobles.

Las técnicas de elaboración del SnS en película delgada generan sólidos amorfos y policristalinos. P. Pramanik y colaboradores [60] encontraron transiciones ópticas indirectas con un $E_{OP}=1.51$ eV debido a la fase amorfa del material. Por otra parte, las películas delgadas policristalinas formadas por electrodeposición [63] también muestran transiciones ópticas indirectas en el visible, obteniéndose un $E_{OP}=1.35$ eV. Un valor similar es estimado y reportado en [61] para películas delgadas policristalinas preparadas por baño químico a temperatura ambiente. Sin embargo, valores de E_{OP} similares a los reportados para monocristales son obtenidos en películas delgadas policristalinas elaborados mediante baño químico [11] y PECVD teniendo asistencia fonónica con una energía para el fonón de ± 0.18 eV [14].

II-5.2 Propiedades ópticas del SnS₂.

A partir de medidas de absorbancia y reflectancia en el rango de UV-VIS-NIR en monocristales de 20 μm de espesor, D. L. Greenaway and R. Nitsche [44] determinaron que las transiciones ópticas interbandas son del tipo indirecto con un $E_{OP}=2.21$ eV. Por otra parte, G. Domingo y colaboradores [45], midieron las propiedades ópticas en monocristales de 100 μm de espesor usando técnicas de caracterización óptica equivalentes a las anteriores, identificaron transiciones directas prohibidas en la zona de alta absorción, es decir, $\alpha > 10^3$ cm^{-1} (ver Fig.II-5) con un valor para $E_{OP}^{df}=2.88$ eV. Para valores de $\alpha < 10^3$ cm^{-1} , determinaron transiciones interbandas del tipo indirecta prohibidas (if) con un $E_{OP}^{if}=2.07$ eV; mientras que, medidas de fotoconductividad espectral muestran un máximo para una energía del fotón incidente de 2.3 eV.

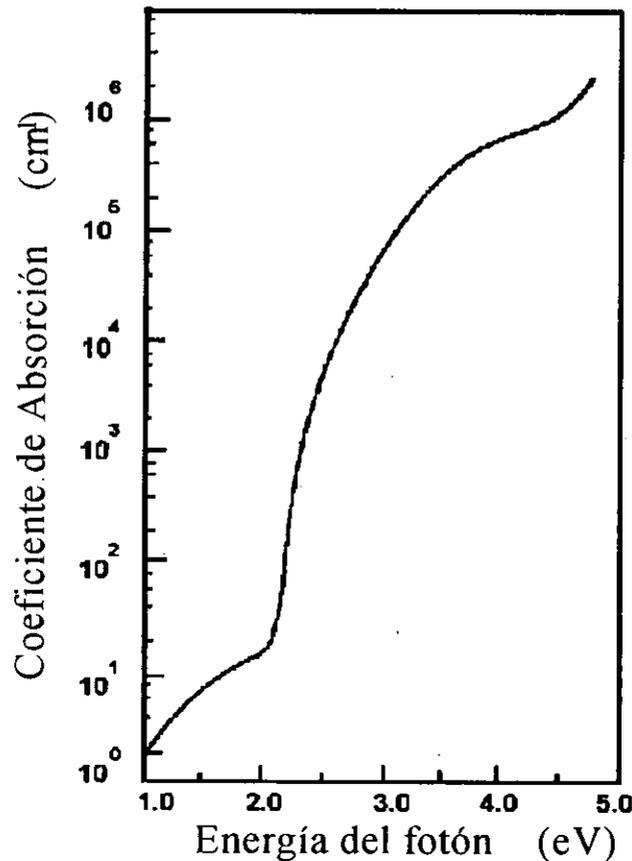


Fig.II-5 Dependencia del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón para monocristales de n-SnS₂ según referencia [45].

Usando el método de pseudopotenciales, M. Y. Au-Yang y M. L. Cohen [75] calcularon la estructura electrónica del material. Ya que el SnS_2 cristaliza en la estructura del CdI_2 , la celda unitaria es hexagonal con una molécula en cada celda primitiva. El método consiste en asociar un potencial a cada uno de los iones que constituyen al sólido. Determinaron la existencia de transiciones interbanda directas prohibidas además de las correspondientes a la brecha de energía fundamental. En la Fig.II-6 se muestra la estructura de bandas. Las transiciones directas prohibidas (df) están asociadas al eje de simetría identificado con la letra M llevándose a cabo entre la 6ª y la 8ª banda, mientras que las indirectas fundamentales se realizan entre el máximo en la dirección Γ y el mínimo en la dirección L entre las bandas antes mencionadas. Los valores teóricos calculados son: $E_{OP}^{df} = 2.48 \text{ eV}$ y $E_{OP} = 2.11 \text{ eV}$.

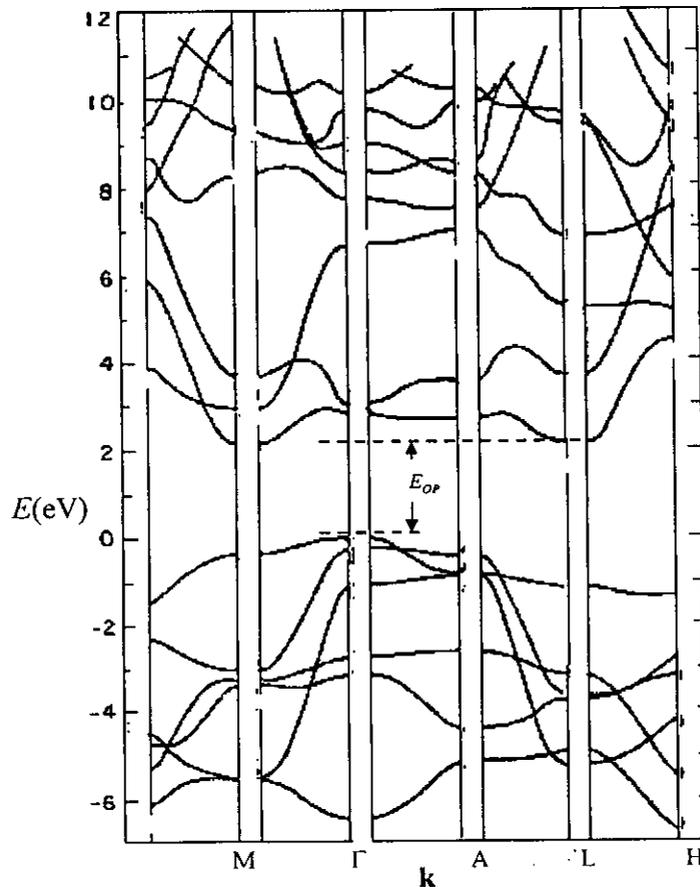


Fig.II-6 Diagrama de bandas de energías calculadas mediante el método de pseudopotenciales aplicado a una celda unitaria hexagonal [75].

Estudios de absorción óptica en monocristales de 2H-SnS₂ y 4H-SnS₂, de 50 μm y 200 μm de espesor, respectivamente, realizados por M. J. Powell [41] revelan también los dos tipos de transiciones interbandas especificados anteriormente. Los valores obtenidos son: $E_{OP}=2.29$ eV y $E_{OP}^{df}=2.44$ eV para la fase 2H-SnS₂; mientras que para la fase 4H-SnS₂ obtuvo $E_{OP}=2.15$ eV y $E_{OP}^{df}=2.34$ eV, coincidiendo este último valor al reportado en la referencia [45] para el valor máximo de la fotoconductividad.

Adicionalmente, usando espectroscopía de fotoelectrones inducidos por radiación UV y rayos X en monocristales de 100 μm de espesor, R. H. Williams y colaboradores [76] determinaron el umbral de energía necesario para producir una fotoemisión y extraer electrones de la banda de valencia. Este umbral tiene una energía asociada de 6.3 eV. Al considerar un $E_{OP}=2.1$ eV, ellos determinaron la afinidad electrónica del material obteniendo una energía de 4.2 eV.

En el caso de películas delgadas policristalinas se tienen los siguientes resultados. J. George and K. S. Joseph [71] realizaron estudios de absorción óptica en materiales producidos por evaporación reactiva con un espesor de 0.1 μm. Determinaron que las transiciones interbandas son del tipo indirecto con un valor para $E_{OP}=2.12$ eV para energías del fotón entre 2.25 y 2.45 eV. También encontraron que existe otro intervalo de energías para el fotón, entre 2.45 y 2.65 eV, en donde se presentan también transiciones indirectas prohibidas con un $E_{OP}^{if}=2.31$ eV. Por otra parte, R. D. Engelken [11] y colaboradores determinaron que, en películas delgadas preparadas por baño químico, el coeficiente de absorción en función de $h\nu$ en el intervalo del visible permite asignar dos líneas rectas a la gráfica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ que generan dos valores de E_{OP} similares a los reportados en la Ref. [71].

Un trabajo posterior de alta resolución en medidas de absorción, realizado en monocristales [77], revela que existe un "hombro" en el comportamiento de la absorción respecto la energía del fotón que proporciona tres valores para E_{OP} . Este "hombro" es explicado debido a la presencia de niveles donadores que yacen a 0.17 eV debajo de la banda de conducción y que son generados por vacancias de azufre doblemente ionizadas. Además determinaron que existen tres bandas de valencia que son originadas por las interacciones espín-órbita y el campo cristalino. Esto trae como consecuencia los siguientes valores para E_{OP} : 2.07, 2.228 y 2.3 eV. El primer valor corresponde a la transición de la primera banda de valencia a la banda de conducción; el segundo corresponde a la 2ª banda de valencia; y el tercero, a la 3ª banda de

valencia. Ya que el mejor ajuste de datos lo obtuvieron al graficar $(\alpha hv)^{1/3}$ vs. hv , el material resulto ser de transiciones indirectas prohibidas (E_{OP}^{if}).

Trabajos posteriores revelan también que el SnS_2 presenta transiciones ópticas indirectas que pueden ser interpretadas como permitidas o prohibidas. Así, para monocristales de 2H-SnS_2 con espesores de $50 \mu\text{m}$, T. Shibata y colaboradores [42] reportan transiciones ópticas indirectas permitidas con un $E_{OP}=2.17 \text{ eV}$ y calculan energías fonónicas del orden de 0.06 eV mediante fotoluminiscencia a bajas temperaturas. Por otra parte, C. Julien y colaboradores [78] reporta transiciones ópticas indirectas prohibidas con un $E_{OP}^{if}=2.06 \text{ eV}$ en monocristales preparados por la técnica de Bridgman. El trabajo de S. K. Arora y colaboradores [79] sobre absorción óptica en monocristales producidos por transporte por vapor físico con espesores de $50 \mu\text{m}$ permite especular respecto del tipo de transición óptica interbandas. Obtienen un intervalo para la energía del fotón en donde se tienen transiciones indirectas permitidas con un valor para $E_{OP}=2.06\pm 0.04 \text{ eV}$, y otro intervalo para hv donde hay transiciones directas permitidas con $E_{OP}^{dp}=2.32 \text{ eV}$ y transiciones directas prohibidas con $E_{OP}^{df}=2.17 \text{ eV}$. S. Mandalidis y colaboradores [80] usaron monocristales de $10 \mu\text{m}$ de espesor para analizar la absorción óptica. Determinaron transiciones directas prohibidas e indirectas permitidas con valores de $E_{OP}^{df}=2.203 \text{ eV}$ y $E_{OP}=2.1 \text{ eV}$.

II-5.3 Propiedades ópticas del Sn_2S_3 .

U. V. Alpen y colaboradores [53] estudiaron el comportamiento óptico en monocristales con espesores de $100 \mu\text{m}$, determinando que las transiciones ópticas interbanda son directas prohibidas con un $E_{OP}^{df}=0.95 \text{ eV}$. En películas delgadas policristalinas de $\text{Sn}_{2\pm x}\text{S}_3$ preparadas por baño químico [11] se han determinado transiciones ópticas indirectas permitidas generando valores para E_{OP} entre 1.6 y 1.9 eV los cuales resultan mayores que los reportados en la Ref. [53]. La discrepancia ha sido asignada a la composición del compuesto, teniéndose un material rico en azufre que puede tender al compuesto SnS_2 [11]. Por otra parte, el análisis del comportamiento óptico de películas delgadas policristalinas preparadas por rocío pirolítico realizado por S. López y A. Ortiz [68] permite deducir una absorción óptica interbandas del tipo directa prohibida con un $E_{OP}^{df}=1.16 \text{ eV}$. La diferencia entre este valor y el reportado en Ref. [53] ha sido explicada en términos de la microestructura del material elaborado presentando una absorción no homogénea la que produce un corrimiento en el borde de absorción hacia energías mayores del fotón [68].

II-6 Conclusiones.

A partir de lo expuesto en este capítulo se puede decir que los compuestos basados en Sn y S presentan características ópticas, eléctricas y estructurales que los hacen candidatos atractivos para ser usados en la industria de la microelectrónica. También se ha presentado una serie de procesos mediante los cuales es posible elaborar los compuestos antes citados. Para producir monocristales se requiere de altas temperaturas y tiempos de elaboración del orden de días para obtener cilindros o placas de dimensiones pequeñas (unos cuantos centímetros cuadrados). Los procesos para producir policristales como son depósito químico, rocío pirolítico, electrodeposición y PECVD, generan películas delgadas en tiempos relativamente cortos respecto de los anteriores. Aunque el depósito químico requiere de horas para obtener películas de espesores de $0.5 \mu\text{m}$, es un proceso simple y económico comparado con aquellos para crecer monocristales. Rocío pirolítico, electrodeposición y PECVD permiten crecer películas delgadas con espesores de $0.5 \mu\text{m}$ en tiempos cortos, lo que los haría fuertes candidatos para una aplicación industrial. Por otra parte, todos los procesos generan materiales con propiedades optoelectrónicas que dependen de los parámetros de crecimiento. Alta conductividad y movilidad eléctricas son obtenidas en monocristales y sin embargo, las propiedades ópticas son equivalentes. Así que si se desea elaborar compuestos basados en Sn y S con características físicas para cierta aplicación específica, es importante el elegir el proceso de depósito que pueda producir al material deseado.

En este contexto se eligió al proceso de PECVD para producir los compuestos Sn_xS_y . Este proceso presenta la versatilidad de que se puede escalar a áreas grandes y que podría, en principio, generar los tres compuestos conocidos en el sistema Sn-S. Por otra parte, ya que es un proceso en el que la elaboración del material se realiza al vacío, la contaminación del material elaborado por impurezas de la atmósfera puede ser eliminada.

CAPÍTULO III:***ASPECTOS FUNDAMENTALES DE PLASMAS*****III-1 Introducción.**

Conocido como el cuarto estado de la materia, el plasma ha representado un foco de atención por parte de los investigadores tanto por sus características físicas como por su amplio campo de aplicación. Son ejemplos de plasmas naturales las descargas atmosféricas y las auroras boreales. Las estrellas son entidades masivas que están en estado de plasma. De hecho la mayor parte del universo se encuentra en ese estado. Dentro de los plasmas artificiales creados por el hombre estamos familiarizados con el que es producido en los tubos fluorescentes para iluminación, las flamas y el arco de soldadura. En el laboratorio y bajo condiciones controladas, ciertos plasmas son producidos mediante descargas eléctricas aplicadas a un gas contenido en un recipiente cerrado a baja presión.

En este capítulo se expondrán los conceptos fundamentales físicos de los plasmas, en especial, aquellos que presentan las siguientes características: plasmas débilmente ionizados activados mediante una descarga eléctrica en los que la ionización de las especies neutras sustentan al plasma y los electrones no están en equilibrio térmico con los iones. Estos tipos de plasma son los que están relacionados con los procesos químicos asistidos por plasmas.

III-2 El concepto de Plasma.

Un plasma es una colección de partículas libres cargadas moviéndose aleatoriamente en todas direcciones que en promedio, presenta características eléctricas de neutralidad; es decir, la densidad de especies positivas es igual a la densidad de especies negativas. Es conocido que una sustancia sólida en equilibrio termodinámico puede pasar al estado líquido aumentando la temperatura, manteniendo la presión constante. Si se sigue incrementando la temperatura, el líquido puede pasar al estado gaseoso. En este estado, si se sigue incrementando la temperatura, puede obtenerse la descomposición molecular y generar un gas de átomos que se mueven libremente en todas direcciones colisionando uno con otro. Si se sigue incrementando la temperatura, entonces los átomos se descomponen en un gas de partículas cargadas, iones positivos y electrones, y la sustancia entra al estado de plasma (plasma caliente), manifestándose

por una luminiscencia. Este es el cuarto estado de la materia. Las temperaturas requeridas para formar plasmas de sustancias en equilibrio térmico están comprendidas desde 4,000 K para elementos con energías de ionización bajas (como el Cesio) hasta alrededor de 20,000 K para elementos con energía de ionización alta.

Desde un punto de vista experimental parece ser que sería imposible dar las condiciones de altas temperaturas para crear en el laboratorio un plasma. Dado que los fenómenos físicos de transferencia de energía no sólo se limitan a procesos térmicos tales como conducción, convección y radiación, es posible transferir energía a las sustancias por otros medios diferentes a esos. La absorción de energía luminosa y la transferencia de energía cinética mediante colisiones inelásticas entre electrones y átomos y/o moléculas, son dos de los procesos mediante los cuales se pueden llegar a establecer condiciones en las que se generen los plasmas. De hecho, los plasmas generados mediante las colisiones entre electrones acelerados por un campo eléctrico y átomos o moléculas de algún gas, son los que han generado un campo de estudio muy amplio en la física de plasmas. De ellos han surgido las tecnologías de elaboración de materiales sólidos que a través de procesos CVD convencionales requerirían cantidades muy grandes de energía.

Un plasma puede ser generado cuando a los átomos o moléculas de un gas se les proporcione una energía mayor a su energía de *ionización*. De esta manera se ioniza el gas, generándose iones positivos y electrones. Dicha energía puede ser provista mediante una descarga eléctrica por corriente directa o corriente alterna. Comúnmente, se usan campos eléctricos generados por corriente directa, radio frecuencia (RF) o microondas, aplicados entre dos electrodos, siendo su función excitar un gas, generar, y sustentar al plasma. De aquí que a los plasmas también se les llame Descargas Gaseosas, DG. Además, al mismo tiempo que se tiene el proceso de ionización, se lleva a cabo el proceso inverso llamado *recombinación* en donde los electrones se recombinan con los iones para formar átomos o moléculas neutros (as) [3,83,84].

En un plasma, la densidad de especies con carga, n , así como su temperatura T (en unidades de kT , eV), permiten establecer cierta clasificación entre ellos. La Fig.III-1 muestra los diferentes tipos de plasma que se producen en la naturaleza y los que se pueden producir en el laboratorio y manipular experimentalmente. Como puede verse en dicha figura, existe una gran cantidad de densidades y temperaturas para dichos plasmas. Dentro de estos, las descargas gaseosas y las de arco pueden ser generadas relativamente fácil en un laboratorio. Las primeras,

base en los procesos de PECVD, son las de interés para este trabajo de investigación; mientras que las segundas, son las más conocidas por su aplicación en la soldadura eléctrica.

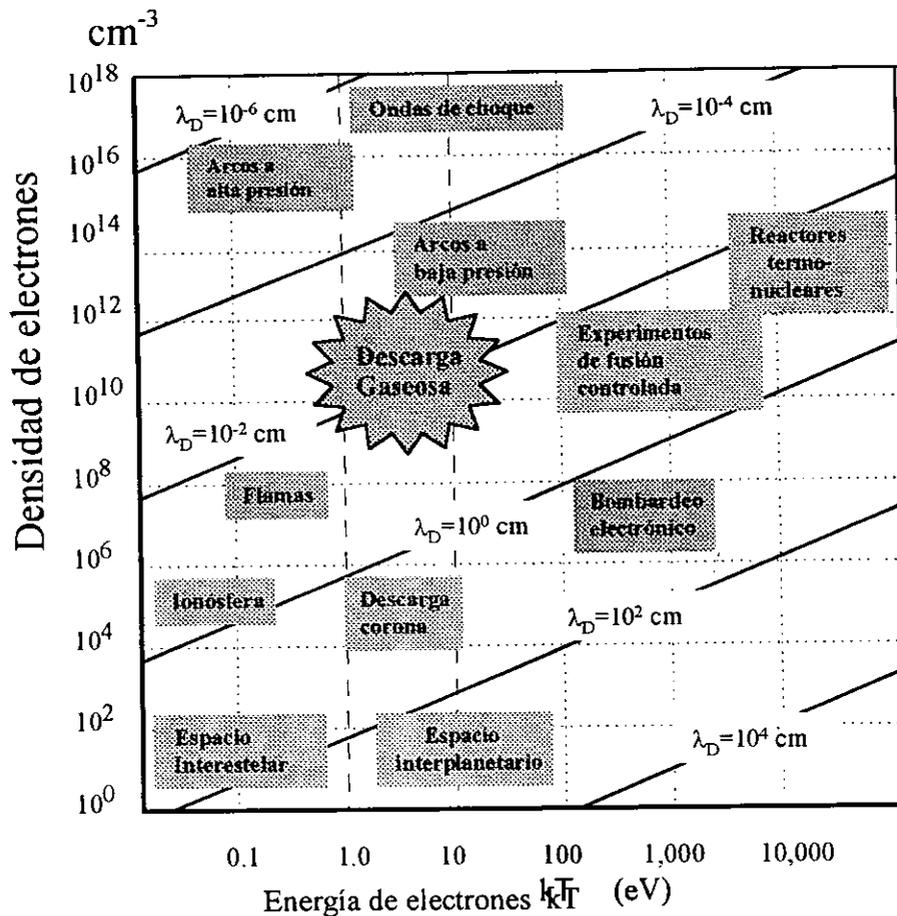


Fig.III-1 Plasmas que se generan en la naturaleza y en el laboratorio en una gráfica de densidad de partículas cargadas contra su energía.

III.3 Parámetros de un Plasma.

Un plasma puede contener un gran número de diferentes partículas neutras y cargadas. Es común llamar especies a los grupos de partículas idénticas. En forma general, un plasma puede ser caracterizado por los siguientes parámetros [85]:

- El estado de ionización del plasma y La densidad de iones, n_i , y de electrones, n_e .
- La densidad de partículas neutras, representada por n_n , dada por el número de partículas en la unidad de volumen, siendo los cm^3 las unidades usuales.

- c) El estado de neutralidad de un plasma se especifica al tener igual número de partículas cargadas de diferente signo: iones y electrones; es decir,

$$n_e \approx n_i \approx n$$

donde n es llamada la *densidad del plasma*.

- d) La distribución de la energía de las especies neutras, la de los iones, y la de los electrones.
 e) La temperatura de los iones, T_i , y la de los electrones, T_e . Si el plasma esta en equilibrio térmico se tendrá $T_e = T_i = T$. En el tratamiento de plasmas, estas temperaturas se especifican en electron-volts (eV), en lugar de Joule/K, siendo $T = kT$ (k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta en K).

La temperatura es uno de los parámetros físicos que definen el estado de equilibrio termodinámico de un gas en. Ésta representa la energía de traslación promedio de las moléculas del sistema. La relación entre la energía cinética media, \bar{E} , y el cuadrado de la velocidad media, v_r^2 , esta dada por:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} M v_r^2 = \frac{3}{2} k T, \quad (\text{III.1})$$

donde M la masa de la molécula. Esta ecuación establece que en un gas ordinario todas las moléculas tienen la misma \bar{E} sin importar la especie de que se trate. Sin embargo, en un plasma, los electrones e iones, especies neutras y especies excitadas, tienen diferente \bar{E} . Por lo cual, la temperatura del plasma debe ser descrita de acuerdo a la temperatura de las especies que existen en él: temperatura del electrón, T_e , temperatura del ión, T_i , y temperatura del gas, T_g .

Desde un punto de vista térmico un plasma puede considerarse como aquel que esta formado por dos sistemas: el primero conteniendo solamente electrones y el segundo conteniendo las especies pesadas: átomos neutros, moléculas, iones, fragmentos moleculares neutros. Al producirse el plasma por un campo eléctrico, los electrones ganan fácilmente energía, energizando al plasma y perdiendo parte de ella al transferirla al segundo sistema a través de colisiones inelásticas. El sistema de las partículas pesadas pierde energía mediante radiación hacia sus alrededores o por transferencia de calor hacia las paredes de la cámara que contiene al plasma. Los electrones y las partículas pesadas son considerados como dos subsistemas cada uno en su cuasi-equilibrio térmico. De esta manera, los iones y electrones en el plasma pueden ser

caracterizados por su temperatura, T_i , T_e , respectivamente. Pero también existen otras especies, generadas en el plasma, por ejemplo, especies disociadas, excitadas, etc., es decir, moléculas caracterizadas por una energía interna que corresponde a la suma de las energías de rotación, vibración y de los estados electrónicos, a las que se les puede asignar una temperatura. Éstas pueden ser la temperatura rotacional, vibracional y electrónica. Ya que los electrones no tienen una estructura interna como es el caso de las moléculas, su energía se describe solamente por T_e . De esta manera, el equilibrio termodinámico en un plasma sólo existe cuando la temperatura de cada especie es la misma. Esto sólo se puede lograr en regiones del plasma cuyas dimensiones sean equiparables con la longitud de recorrido libre medio de los electrones [85]. En tal caso se dice que el plasma está en un *equilibrio termodinámico local*, ETL. Las condiciones de ETL no se pueden lograr en los plasmas a baja presión como es el caso de las descargas gaseosas producidas por corriente directa o RF. En este caso, la T_i es muy pequeña comparada con la T_e y no contribuyen a la cinética del plasma [85]. Así que en estas descargas, T_e es el parámetro más importante de todas aquellas temperaturas mencionadas anteriormente. La fracción de electrones que causan diferentes reacciones en el plasma, la eficiencia global del proceso y la tasa a la que se realizan tales reacciones se incrementa cuando T_e aumenta.

En los procesos basados en la generación de plasmas, el parámetro, n , juega un papel muy importante debido a que los procesos físico-químicos que se realizan en él y la tasa a la que se llevan a cabo dependen directamente de la densidad de partículas cargadas generadas n_e y n_i . En un plasma producido por un campo electromagnético, los electrones son los responsables de transferir a las especies gaseosas la energía aplicada externamente. La energía cinética de ellos es mayor que la de los iones ($m_e \ll M$, siendo m_e la masa del electrón y M la masa de otra partícula), teniéndose entonces que su $T_e \gg T_i$. Esta energía es transferida a las especies del gas mediante colisiones inelásticas, causando de esta manera su *excitación, ionización y disociación*. La tasa a la que se producen estos fenómenos se incrementa conforme aumenta la concentración electrónica y son más efectivos cuando la densidad electrónica es grande. La concentración iónica es otro parámetro importante ya que de ellos depende la tasa a la que se realizan las reacciones químicas, teniéndose altas tasas de reacción cuando se incrementa la concentración iónica de las especies. Por ejemplo, tomando como referencia la Fig.III-1, tenemos que las descargas gaseosas en el rango de baja presión, tienen los siguientes parámetros: $T_e \approx 1-10$ eV, $T_e \gg T_i$ y una densidad $n \approx 10^8-10^{13}$ cm⁻³. Por lo antes dicho, estas descargas son reactores químicos pequeños en los cuales los gases de alimentación son descompuestos en iones positivos,

especies químicas reactivas, precursores para la generación de nuevos compuestos, etc., los cuales fluyen y reaccionan física o químicamente con la superficie de un sustrato. El sustrato recibe energía del sistema mediante el bombardeo de partículas que favorecen las reacciones químicas en éste sin tener un efecto de calentamiento en él. Las presiones de trabajo para estas descargas están en el orden de 1 a 1000 mTorr.

Las descargas gaseosas a presiones altas llamadas comúnmente "descargas de arco", tienen las siguientes características: $T_e \approx 0.1-2$ eV con $n \approx 10^{14}-10^{19}$ cm⁻³. Las especies están casi en equilibrio térmico con una T_e ligeramente mayor que la T_i . Su aplicación es variada ya que son usadas para: a) calentamiento de sustratos e incrementar la tasa en que se llevan a cabo las reacciones químicas en él; b) fundir, sinterizar o evaporar materiales; y c) soldar o cortar materiales refractarios. Las presiones de trabajo son cercanas a la presión atmosférica (760 Torr).

El grado de ionización de un plasma es función de las especies contenidas en él y se define por la ecuación siguiente:

$$X_{ip} = n_i / (n_g + n_i), \quad (\text{III.2})$$

siendo n_g es la densidad de las partículas neutras del gas. Para el caso de un gas totalmente ionizado, $X_{ip} = 1$. Cuando en un gas el nivel de ionización es débil, es decir $X_{ip} \ll 1$, el plasma no está en equilibrio térmico, ni con sus especies ni con sus alrededores. Éste es el caso que se presenta en las descargas a baja presión en donde el plasma es producido mediante campos eléctricos [3,83,84]. El valor crítico de ionización, α_c , está definido por [85]

$$\alpha_c = 1.73 \times 10^{12} \sigma_{ea} T_e^2, \quad (\text{III.3})$$

donde σ_{ea} es la sección transversal de colisión átomo-electrón estimada a la velocidad media del electrón. Si el grado de ionización es más grande que α_c , es decir, $X_{ip} \gg \alpha_c$, las partículas cargadas se comportan como un gas totalmente ionizado. La Tabla III.1 proporciona los valores del grado de ionización de diferentes tipos de plasma así como las densidades iónicas presentes a la presión considerada.

Tabla III.1 Rangos de parámetros para varios plasmas a baja presión.

Tipo de plasma	Presión (Torr)	Densidad de iones	Grado de ionización
Crecimiento/Ataque	<10	<10 ¹⁰	10 ⁻⁶
Ataque reactivo iónico.	10 ⁻² -10 ⁻¹	10 ¹⁰	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴
Descarga gaseosa	10 ⁻²	10 ⁸ -10 ¹³	10 ⁻⁶ -10 ⁻³
Pulverización magnética	10 ⁻³	10 ¹¹	10 ⁻⁴ -10 ⁻²
Resonancia electrónica	<10 ⁻⁴ -10 ⁻²	10 ¹²	<10 ⁻¹

III-4 Distribución energética de los electrones.

La forma de la función de distribución de electrones en un rango de energía, $f(E)$, depende entre otros factores, de la magnitud del campo electromagnético aplicado y de las colisiones entre las partículas. En forma general, la función de distribución de velocidad, $f(\mathbf{v})$, de un sistema de partículas se define como la densidad de partículas en el espacio de velocidades que satisface la siguiente ecuación:

$$n = 4\pi \int_0^{\infty} f(v) v^2 dv, \quad (\text{III.4})$$

donde n es la densidad de partículas en el espacio geométrico y \mathbf{v} la velocidad. Ya que la función de distribución de velocidades, obtenida de la ecuación de Maxwell, es muy complicada para un sistema de partículas en un plasma, se han propuesto aproximaciones teóricas que permiten obtener la función de distribución de energía de los electrones. Una de ellas es la de Maxwell-Boltzmann. Si $f(\mathbf{v})$ se asume como maxwelliana, es decir, si no se consideran los efectos de las colisiones inelásticas entre electrones y átomos o moléculas, y se cumple que el sistema está en equilibrio térmico ($T_e = T_g$), entonces la ecuación que describe su comportamiento en función de la velocidad está dada por [86]

$$f(\mathbf{v}) = n_e \left(\frac{m_e}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_e v^2}{2kT} \right). \quad (\text{III.5})$$

La función de distribución de energía para los electrones, $f(E)$, depende de la función de distribución de velocidades por medio de la ecuación siguiente:

$$f(E) = \frac{4\pi}{m_e} \nu f(\nu). \quad (\text{III.6})$$

Por lo cual, la función de distribución de energía de los electrones esta dada por:

$$f(E) = 2.07 E_{av}^{-3/2} E^{1/2} \exp\left(\frac{-1.5E}{E_{av}}\right), \quad (\text{III.7})$$

siendo E_{av} la energía media de los electrones dada por

$$E_{av} = \frac{3}{2} kT_e, \quad (\text{III.8})$$

donde T_e es la temperatura del electrón en grados Kelvin.

Para el caso de un plasma a baja presión, las consideraciones de la aproximación de Maxwell pueden ser reemplazadas por las de Druyvesteyn [86], las cuales generan la función de distribución de energía de los electrones considerando que:

- i) La fuerza del campo eléctrico en el plasma es muy pequeña tal que las colisiones inelásticas pueden despreciarse, pero lo suficientemente grande para que la temperatura de los electrones adquirida sea mucho mayor que la de los iones, es decir, $T_e \gg T_i$.
- ii) La frecuencia del campo eléctrico es muy pequeña comparada con la frecuencia de las colisiones.
- iii) La frecuencia de colisión entre partículas no depende de la energía del electrón.

Bajo estas condiciones se puede establecer que la función de distribución de energía de Druyvesteyn para los electrones en un plasma, esta dada por [86]:

$$f(E) = 1.04 E_{av}^{-3/2} E^{1/2} \exp\left(\frac{-0.55E^2}{E_{av}^2}\right), \quad (\text{III.9})$$

donde E_{av} y T_e son funciones de E_0/p siendo E_0 la amplitud del campo aplicado y p la presión de proceso [86]. Sin embargo, cuando el grado de ionización es grande, la densidad de los electrones también afecta la distribución de energía [86]. Así, para el caso de descargas gaseosas a baja presión en las que el plasma no esta bajo condiciones de equilibrio térmico local, como son las que competen a este estudio, la función de distribución de Druyvesteyn proporciona una mejor aproximación de $f(E)$ que la de Maxwell. La Fig.III-2 ilustra el comportamiento de $f(E)$ en

función de la energía E para las aproximaciones de Maxwell y Druyvesteyn usando tres valores para la energía media de los electrones. Se observa que ambas no son simétricas, mostrando una "cola" hacia la zona de alta energía. También es claro que la distribución de Druyvesteyn presenta un corrimiento hacia valores mayores de energía que la de Maxwell.

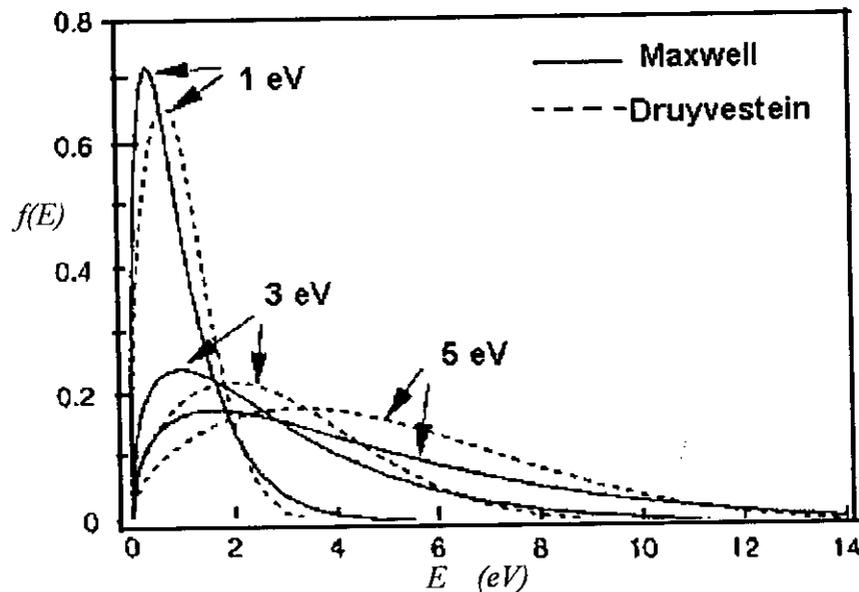


Fig. III-2 Distribución de energía de los electrones de acuerdo a la función de distribución de Maxwell y Druyvesteyn [85].

Este comportamiento permite establecer que se tiene un conjunto de partículas con energías disponibles que pueden generar reacciones químicas que requieran energías desde muy pocos eV's hasta 20 eV. Aunque el número de electrones que tienen energías muy altas son pocos, éstos tienen un efecto fuerte sobre las tasas a las que se realizan las reacciones químicas globales en el plasma.

Por otra parte, se había establecido que las diferentes especies en el plasma tienen asignadas diferentes temperaturas. Para el caso del sistema electrones y partículas pesadas, la temperatura de ambas tiende a equilibrarse si la presión o la densidad de los electrones aumenta. Esto es debido a lo siguiente: a bajas presiones, $T_e \gg T_g$. Cuando la presión aumenta, la transferencia de energía de los electrones a las especies neutras aumenta, causando un aumento en T_g y una disminución en T_e . Ambos tienden al mismo valor cuando la presión se aproxima a los 10 Torr [85]. Cuando ambas temperaturas se equilibran, la distribución de especies en el plasma puede ser descrita por relaciones de equilibrio y la distribución de las especies activas se

representa por la temperatura de los electrones. En un plasma, la densidad típica de los electrones es del orden de 10^{10} cm^{-3} ; mientras que la densidad de partículas en un gas a presión atmosférica es $\approx 2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Aunque la T_e tiene valores típicos de hasta 10^4 K , la baja densidad y la pobre capacidad calorífica de los electrones hacen que la cantidad de energía transferida por estos a las partículas neutras, a los iones y a las paredes del contenedor, sea muy pequeña. Esto hace que el plasma sea considerado como frío. De esta manera la forma de llamar a las descargas gaseosas a baja presión con el término “plasma-frío” proviene de la cantidad tan pequeña de calor transferido al gas y sólidos en contacto con él.

III-5 Tipos de plasmas.

El estado “plasma” además de existir en la naturaleza puede ser creado a nivel laboratorio con condiciones específicas. Los plasmas encontrados en la naturaleza cubren un rango amplio de densidades y temperaturas electrónicas (ver Fig.III-1). Tomando en consideración el rango amplio de valores, los plasmas se clasifican en varias categorías:

- 1) Plasmas en equilibrio termodinámico completo, CET. En este caso, las temperaturas de todas las partículas existentes en el plasma tienen el mismo valor. Plasmas en CET sólo existen en las estrellas o durante un intervalo de tiempo muy corto durante una explosión muy fuerte. Estos no pueden crearse bajo condiciones controladas en el laboratorio.
- 2) Plasmas en equilibrio térmico local, ETL. En estos plasmas todas las temperaturas de las especies son iguales en un volumen pequeño excepto por la temperatura irradiada. Estos plasmas pueden existir bajo dos circunstancias: cuando las partículas pesadas (iones, átomos, radicales, moléculas) son muy energéticas con temperaturas entre 10^6 - 10^8 K (energías entre 10^2 - 10^4 eV); o cuando existen a presión atmosférica aún a temperaturas inferiores a 6000 K . Un aumento en la presión del plasma causa un incremento en el número de colisiones entre electrones y partículas pesadas. Cuando la presión del sistema tiende a la presión atmosférica, los dos sistemas tienden a alcanzar el equilibrio termodinámico, y $T_e = T_g$. La temperatura del gas en el centro del plasma llega a alcanzar temperaturas de $3 \times 10^5 \text{ K}$, por lo que son conocidos como “*plasmas térmicos o calientes*”. Este tipo de plasmas es usado comúnmente en la industria en varios procesos.
- i) Plasmas que no están en equilibrio térmico local alguno, NETL. Este tipo de plasmas se conocen como “*plasmas fríos*”. Como se mencionó anteriormente, en descargas gaseosas a baja presión, el equilibrio termodinámico entre electrones y partículas pesadas nunca se

alcanza y estos plasmas son del tipo NETL. En estos casos la temperatura de los electrones es mucho más grande que la de las especies pesadas (iones, moléculas, etc.). Dado que los electrones pueden alcanzar temperaturas entre 10^4 - 10^6 K (1-20 eV), y el gas mantenerse a temperaturas tan bajas como la ambiente, los plasmas son llamados "plasmas fríos". Estos plasmas son desarrollados, estudiados y fundamentalmente basados en sus características de no equilibrio para producir reacciones físicas y químicas con el gas de soporte a bajas temperaturas. Las aplicaciones de tales plasmas abarcan una gran variedad de campos en la industria de la microelectrónica y en la de mejoramiento de dureza mecánico de materiales.

III.6 La Longitud de Debye y Blindajes eléctricos.

En un plasma cuya densidad de partículas es n y los electrones tienen una temperatura T_e , la Longitud de Debye, λ_D está dada por la ecuación siguiente:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2} \right)^{1/2}, \quad (\text{III.10})$$

donde ϵ_0 es la permitividad del espacio libre y e representa la carga del electrón.

La Longitud de Debye, λ_D , es uno de los parámetros importantes de los plasmas. Este parámetro está relacionado con la capacidad que tienen las partículas cargadas, en un plasma, de neutralizar campos eléctricos cuando éstos son aplicados a ellas. Por ejemplo, si un objeto con carga negativa se introduce dentro de un plasma, lo rodearán una nube de iones positivos; si la carga es positiva, lo rodearán una nube de electrones. En ambos casos, el efecto de los iones o electrones es el de neutralizar el potencial eléctrico del objeto cargado, y de esta manera, fuera de las nubes y en el volumen del plasma no existirá un campo eléctrico neto. A este fenómeno se le llama *blindaje de Debye* (Debye shielding) y a las nubes de carga, que forman superficies, se les llaman *blindajes eléctricos* (sheaths). La Longitud de Debye proporciona el espesor del blindaje para el cual se tiene una envolvente completa. Fuera de este, la neutralidad eléctrica macroscópica del plasma se satisface.

De la Ec. III.10 se observa que λ_D disminuye conforme n aumenta. De esta manera, para que un gas ionizado pueda ser considerado un plasma, la densidad de partículas cargadas debe ser lo suficientemente grande para que $\lambda_D \ll L$, siendo L las dimensiones del sistema. Si esta

condición se satisface, las concentraciones locales de carga eléctrica que pueden ocurrir en un plasma son apantalladas, por el efecto del blindaje de Debye, con longitudes inferiores a λ_D . Fuera de estas regiones, las concentraciones de carga en el volumen del plasma son casi neutras. De aquí que λ_D proporcione las dimensiones características en las cuales puede ocurrir el rompimiento de neutralidad en el plasma. Para tener una idea del tamaño de λ_D se pueden usar valores característicos de n y T_e para el caso de un plasma frío. Si $n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ y $T_e = 1 \text{ eV}$, entonces de la Ec. III.10 se tiene que $\lambda_D = 74 \text{ }\mu\text{m}$. Este valor es muy pequeño si se compara con las dimensiones del sistema que contiene al plasma.

Un parámetro relacionado con λ_D es el número de partículas que participan en el blindaje. Si consideramos una esfera de radio λ_D , el número de electrones, N_D , que participan en el blindaje y que están dentro de la esfera de Debye está dado por [85]

$$N_D = \frac{4\pi}{3} n_e \lambda_D^3, \quad (\text{III.11})$$

donde N_D tiene que ser mucho mayor que la unidad para que satisfaga el comportamiento colectivo característico del plasma. En plasmas fríos, N_D adquiere valores entre 10^4 y 10^7 electrones en la esfera de Debye.

También el fenómeno de blindaje aparece sobre las superficies que contienen al plasma sin que exista un potencial eléctrico aplicado en ellas. En un plasma, los iones y electrones llegan a la superficie recombinándose y perdiéndose. Dado que los electrones tienen una velocidad térmica mucho mayor que la de los iones, ellos llegan más rápidamente a la superficie dejando al plasma con una carga positiva en la vecindad de la superficie. Se crea así un campo eléctrico, dirección plasma-superficie. Como resultado la superficie adquiere un potencial negativo relativo al plasma; es decir, la superficie se autopolariza con una carga negativa. Así, el plasma tiene siempre un potencial negativo relativo a cualquier superficie que esté en contacto con él. Debido al efecto de blindaje de Debye, el potencial desarrollado entre la superficie y el volumen del plasma está confinado entre dos capas, de carga espacial positiva, cuyo espesor es del orden de varios λ_D , recibiendo el nombre de *blindajes eléctricos del plasma*. El valor que adquiere el potencial eléctrico, V_s , de tal blindaje se ajusta así mismo. Esto se realiza de tal forma que el flujo de electrones que atraviesan el blindaje y llegan a la superficie es igual al flujo de iones que llegan a la superficie. Para una superficie plana, su valor está dado por [87]:

$$V_s = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{m_e}{2.3M_i} \right), \quad (\text{III.12})$$

donde M_i es la masa del ión. En la Fig.III-3 se muestra un diagrama esquemático de comportamiento de V_s para una superficie plana.

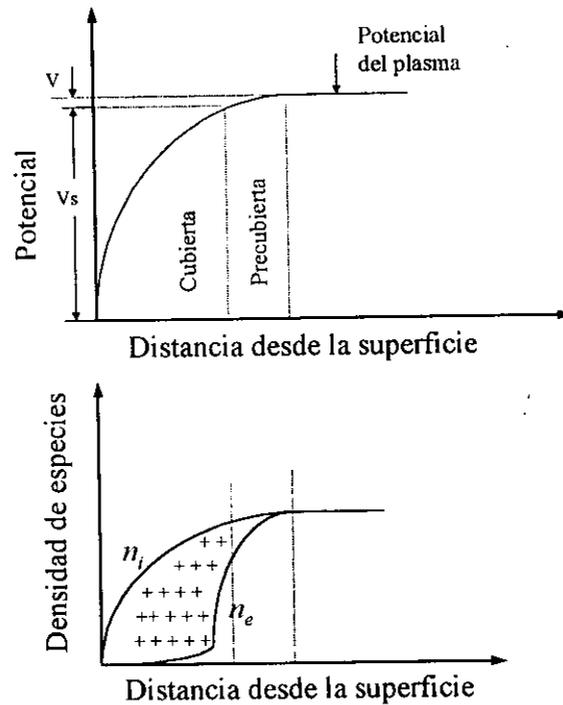


Fig. III.3 Diagrama de un blindaje eléctrico de un plasma.

El blindaje eléctrico es una región con una carga espacial positiva, libre de electrones. Su espesor, d_s , se define como la longitud de la región donde la densidad de electrones es despreciable y el potencial V_s es cero. Así mismo, su valor depende de λ_D , del potencial del plasma, de la presión (que afecta el camino libre medio), y de la frecuencia del campo eléctrico aplicado para crear el plasma. Para una DG a baja presión, con un voltaje aplicado de 100 V y valores típicos de $n=10^{10} \text{ cm}^{-3}$ y $T_e=1 \text{ eV}$, su valor es del orden de $35\lambda_D$. Ya que el flujo de iones y electrones a través del blindaje se lleva a cabo por difusión ambipolar, el flujo de iones que llegan a la superficie está determinado por el criterio de Bohm [87,88]. Este criterio establece que solamente los iones con una velocidad direccional, v_i , mayor que cierta velocidad crítica, v_c , llegarán al sustrato. La velocidad crítica, v_c , está dada por la velocidad térmica de los iones [87], es decir,

$$V_c = \left(\frac{kT_e}{M_i} \right)^{1/2} \quad \text{(III.13)}$$

De esta manera, la velocidad mínima para que un ión llegue a la superficie del sustrato es función de la temperatura del electrón. La Ec. III.13 expresa la relación que existe entre el movimiento de los iones y electrones en el plasma.

III-7 Generación de plasmas fríos.

Los plasmas fríos son producidos, excitados y sustentados por descargas eléctricas generadas mediante corriente directa (CD) o corriente alterna en radio frecuencia (RF) o microondas (MW). Dado que los fenómenos físicos y químicos que se generan en el plasma dependen de la energía de los electrones y de la temperatura de las especies pesadas, el tipo de descarga usado para crear al plasma es de poca importancia. La elección del método específico para producir la descarga está determinado por los requerimientos de flexibilidad, el tipo de proceso o material a producir, costos y razones de proceso. A continuación se proporcionan los conceptos mas importantes de las descargas en CD y en RF.

III-7.1 Descarga gaseosa producida con corriente directa, DG-CD.

Este tipo de descargas se produce cuando en dos electrodos metálicos, inmersos en un gas, se les aplica una potencia eléctrica en CD provista por una fuente de potencia de alta impedancia. Al electrodo positivo se le denomina *ánodo*, y al negativo *cátodo*. Dado que siempre existe una pequeña cantidad de electrones libres en un gas, éstos son acelerados hacia el ánodo por el campo eléctrico existente ganando energía cinética. Así como ganan energía, los electrones pierden ésta mediante colisiones inelásticas con las moléculas y/o átomos del gas produciéndose procesos entre los que destacan la ionización y recombinación; y la excitación y relajación. En el proceso de ionización, un electrón transfiere su energía, por ejemplo, a un átomo neutro, extrayendo un electrón adicional y transformando al átomo en un ión positivo. Los electrones nuevos producidos por la ionización son acelerados por el campo eléctrico y se producen mas iones y electrones. Estos procesos dependen fuertemente de la densidad de electrones así como de su energía. El proceso de ionización esta caracterizado por un coeficiente macroscópico que representa el número promedio de pares ión-electrón que se forma por la colisión a lo largo de

una trayectoria de 1 cm. Este coeficiente se llama "el primer coeficiente de Townsend" y depende del campo eléctrico aplicado (E), de la presión del gas (p) y del tipo de gas.

Los fenómenos de descarga que tienen lugar en el gas como una función del voltaje aplicado, V , pueden describirse por la dependencia de la corriente de descarga, I , en función de V . Un comportamiento típico V vs I de una descarga en CD se muestra en la Fig.III-4.

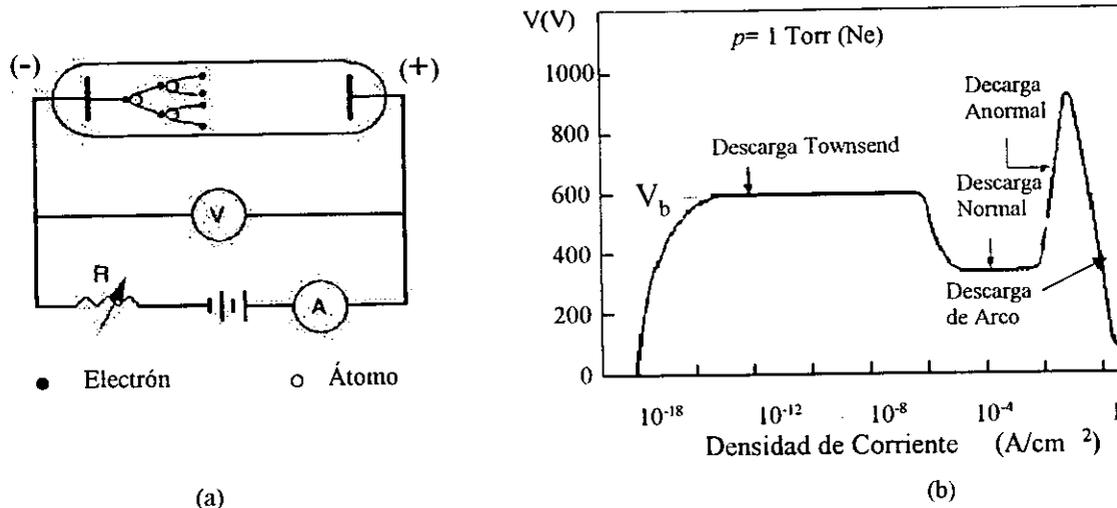


Fig.III-4 En (a) se tiene un diagrama esquemático de un tubo de descarga en CD. En (b) se tiene las características eléctricas V vs I de una DG.

Cuando V es bajo, la corriente a través de los electrodos es muy pequeña debido a que se tiene una baja concentración de partículas cargadas libres. Cuando V aumenta y aumenta la concentración de partículas cargadas debido a la ionización del gas, I aumenta gradualmente mientras que el voltaje alcanza un límite, V_b , determinado por la impedancia de salida de la fuente de poder. Esta región en donde el voltaje es constante se llama la región de Townsend. Este comportamiento continúa hasta que se produce un fenómeno de avalancha como resultado de los siguientes procesos:

- i) Los iones acelerados por E golpean al cátodo con suficiente energía como para causar una emisión secundaria de electrones. Estos nuevos electrones regresan al plasma en donde causan una subsecuente ionización de las partículas neutras.
- ii) Los nuevos iones son acelerados por E hacia el cátodo produciendo mas electrones y subsecuentemente mas iones.
- iii) Al mismo tiempo, se genera el proceso de recombinación en donde los electrones se pierden en colisiones con partículas positivas y en las paredes del reactor.

Cuando el número de electrones es lo suficientemente grande para producir los iones necesarios para regenerar a los electrones perdidos, se alcanza un estado de estabilización en el cual, se establece un equilibrio entre la razón de formación de los iones y la razón de recombinación de los electrones con ellos. En este estado, la descarga se autosustenta, se manifiesta el plasma, éste empieza a resplandecer y la DG se establece considerándose como normal. La luminiscencia que presenta el plasma se debe a los decaimientos electrónicos desde los estados excitados. En estas condiciones el voltaje decrece y la corriente aumenta drásticamente. Al valor mínimo del voltaje para producir la descarga se le llama "voltaje de rompimiento", V_b . Prácticamente en una DG-CD, el plasma es controlado principalmente por la emisión de los electrones secundarios ya que ellos son responsables de 10 a 20 procesos de ionización que sustentan a un plasma continuo estable.

El V_b en una DG-CD esta determinado por el gas, la presión de éste y las dimensiones del reactor. En una configuración capacitiva de electrodos, V_b depende de la presión, p , y la distancia entre electrodos, d , a través de la expresión:

$$V_b = \frac{C_1(pd)}{C_2 + \ln(pd)}, \quad (\text{III.14})$$

donde C_1 y C_2 son constantes que dependen de la naturaleza del gas. C_1 depende del potencial de ionización del gas, u_i , y de la trayectoria libre media del electrón, λ_e , siendo $C_1 = u_i/\lambda_e$. La constante C_2 depende tanto de λ_e como del coeficiente de emisión de electrones secundarios debido al bombardeo de iones en el cátodo. De acuerdo a esta ecuación, para valores grandes del producto pd el voltaje de rompimiento es proporcional a pd . A este comportamiento se le conoce con el nombre de Ley de Paschen [89], la que refleja la dependencia de la DG-CD en los electrones secundarios. Si la distancia entre electrodos es pequeña o si la presión es pequeña, los electrones secundarios emitidos desde el cátodo pueden llegar al ánodo casi sin colisiones en su trayectoria y consecuentemente sin crear el número suficiente de iones requeridos para la regeneración de los iones secundarios. Por otra parte, si la presión es muy alta, los electrones no pueden alcanzar la suficiente energía cinética entre colisiones para producir suficientes iones. Si la distancia entre electrodos es muy grande, solamente una fracción pequeña de los iones producidos llegarán al cátodo para producir electrones secundarios. En ambos extremos para el valor del producto pd la probabilidad de ionización y/o "recolección" de iones es muy pequeña y

el voltaje requerido para generar el rompimiento es muy alto. El voltaje de rompimiento presenta un mínimo entre los dos extremos. Este comportamiento es descrito como la curva de Paschen [89]. En la Fig. III-5 se muestra este tipo de curvas para varios gases.

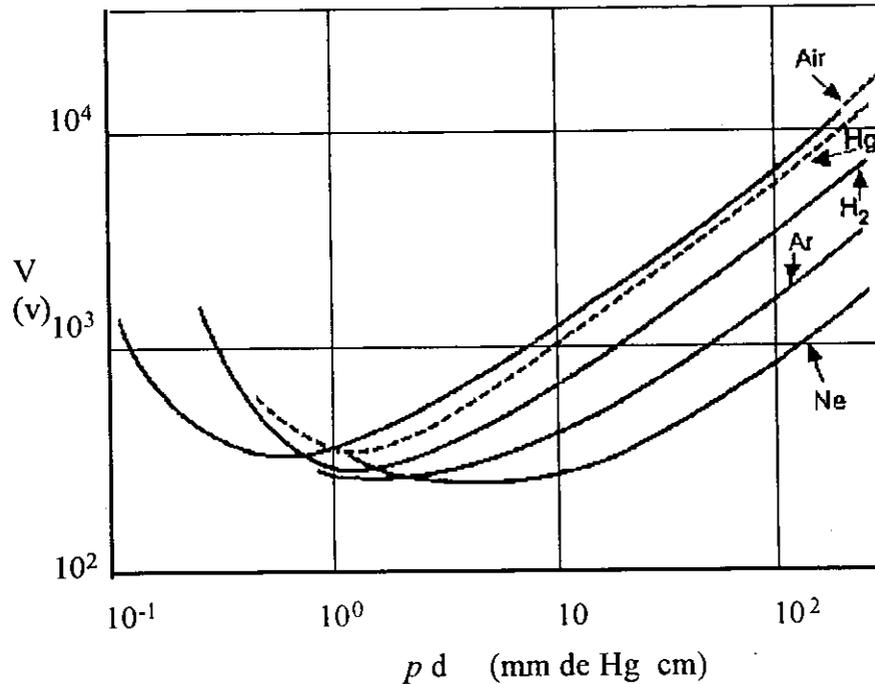


Fig. III-5 Curvas de Paschen: V (de rompimiento) en función del producto presión y distancia entre electrodos, para varios gases [85].

III-7.2 Descarga gaseosa producida por radio frecuencia, DG-RF.

Se ha dicho que en el caso de DG-CD, los electrodos tienen que estar inmersos en el gas, por lo que están en contacto directo con el plasma. Si esta descarga se usa para elaborar materiales dieléctricos, los electrodos expuestos al plasma se irán cubriendo gradualmente del material aislante. Esto ocasiona que las características eléctricas del sistema cambien trayendo como consecuencia la extinción del plasma. En otros casos, se necesita que los electrodos no estén en contacto con el plasma para evitar contaminaciones no deseadas. Estos problemas se pueden evitar si se alterna la polaridad del campo eléctrico aplicado al plasma.

Al aplicar un campo eléctrico alterno, E , a dos electrodos separados una distancia d , el efecto de la frecuencia aplicada, ω , debe afectar al voltaje de rompimiento, además del producto pd que se observa en el caso de una DG-CD. Si el campo eléctrico aplicado es de la forma $E \sin(\omega t + \theta)$ y éste actúa sobre una partícula de masa m y carga eléctrica e , entonces la partícula

comienza a oscilar. La amplitud de oscilación, A , despreciando la inercia de la partícula, después de un periodo de tiempo, está dada por

$$A = \frac{\mu E}{\omega}, \quad (\text{III.15})$$

donde μ es la movilidad de la partícula cargada. Si la distancia de separación de los electrodos es menor que $2A$, la partícula chocará contra los electrodos. Si es el caso contrario, $2A \leq d$, se tendrán partículas atrapadas entre los electrodos que se mantendrán en un estado de oscilación. Ya que este atrapamiento de partículas cargadas está dado por la condición $2A/d = 2\mu E/\omega d$, el voltaje de rompimiento, V_b deberá de ser función tanto de pd como de ωd .

Se analizará cual es el efecto de la frecuencia sobre el comportamiento del plasma. Si ω es menor de 100 Hz, cada electrodo actúa alternadamente como ánodo y cátodo [90]. Al obtener el voltaje de rompimiento se obtiene temporalmente, para cada medio ciclo, una DG-CD. Cuando el voltaje decae por debajo del valor del de rompimiento, durante el ciclo, la descarga se apaga, y para esas frecuencias, la carga espacial tiende a cero antes de que se reinicie la descarga cuando se invierte la polaridad.

Dado que los iones también son partículas cargadas, su movimiento se verá afectado por el campo alterno, obteniéndose así una frecuencia de oscilación para los iones. Al incrementar la frecuencia del campo aplicado a un valor superior a la frecuencia crítica para iones, f_{ci} , dada por la Ec. III.15, el tiempo que toma un ión positivo para moverse entre los electrodos se hace más grande que la mitad del periodo del campo eléctrico. Los iones positivos creados cerca del ánodo no pueden llegar al cátodo cuando se invierte el campo. Así, la distancia que viajan ellos dentro del campo eléctrico se hace menor que el espesor del blindaje eléctrico del plasma. Entonces se tienen frecuencias del campo aplicado para las cuales la carga espacial positiva es retenida entre dos medios ciclos del campo eléctrico alterno y facilita la reiniciación de la descarga. La frecuencia crítica de los iones puede tomar valores desde 500 kHz hasta varios MHz, y esta dada por la ecuación siguiente [90]:

$$f_{ci} = \frac{\langle v \rangle_{di}}{2d}, \quad (\text{III.16})$$

donde $\langle v \rangle_{di}$ es la velocidad promedio de deriva del ión y d la separación entre electrodos.

Ya que los electrones presentan mayor movilidad que los iones, la frecuencia crítica para los electrones, f_{ce} , toma valores mucho más grandes que la frecuencia para los iones ($f_{ce} > f_{ci}$). Para frecuencias del campo alterno aplicado mayores que f_{ce} , tanto la carga espacial positiva como la negativa son retenidas dentro de los electrodos entre ciclos del campo, y como resultado, el voltaje requerido para iniciar y sustentar el plasma decrece notablemente en comparación con una DG-CD [88-91]. Dado que este fenómeno se lleva a cabo en altas frecuencias en el intervalo de radio transmisión, las descargas gaseosas producidas en este intervalo se les llama descargas gaseosas en Radio Frecuencia (RF). Prácticamente en todos los procesos en donde se producen descargas gaseosas por RF se usan generadores a 13.56 MHz, frecuencia permitida por las autoridades internacionales de comunicaciones a la cual, los usuarios pueden radiar cierta cantidad de energía al espacio sin interferir con las comunicaciones.

En una DG-RF, la frecuencia de colisión elástica, ω , entre las partículas es del orden de 10^9 - 10^{11} colisiones/s [87]. Este valor es mayor que la frecuencia del campo aplicado aun para una frecuencia de 13.56 MHz. Así, los electrones sufren varias colisiones durante cada ciclo del campo aplicado, perdiéndose por difusión hacia las paredes del reactor y regenerándose por ionización de especies en el plasma. Por lo que, las pérdidas en la densidad de las partículas cargadas se controlan por los fenómenos de difusión ambipolar y recombinación en la fase gaseosa, y no por el campo eléctrico como es característico de una descarga con CD. La regeneración de partículas cargadas se produce principalmente por el impacto electrón-especie neutra (átomos, moléculas). La potencia absorbida en una DG-RF puede producirse vía procesos de colisión o sin éstos. La primera se debe a colisiones entre electrones con iones y con especies neutras, con una frecuencia ω_{ei} , y ω_{ne} , respectivamente. A presiones del orden de 1 Torr, el grado de ionización es muy bajo ($<10^{-4}$), la densidad de especies neutras es mucho más grande que la de los iones, y las colisiones electrón-especie neutra son dominantes. A presiones bajas del orden de mTorr, el grado de ionización puede llegar a valores de 10^{-2} y las colisiones electrón-ión son dominantes. A presiones intermedias ω_{ei} , y ω_{ne} determinan la absorción de la potencia aplicada. A presiones menores de 1 mTorr, cuando la frecuencia de colisión decrece y $\omega \ll \omega$, la absorción de potencia debido a los procesos sin colisión son los dominantes [85]. Bajo estas condiciones, un electrón oscilará en el campo de RF y alcanzará una velocidad máxima v_e , una amplitud A_e y una energía E_e , dados por [87]:

$$v_e = \frac{eE_0}{m_e \omega}; \quad A_e = \frac{eE_0}{m_e \omega^2}; \quad E_e = \frac{m_e v_e^2}{2}, \quad (\text{III.17})$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico aplicado. En una DG-RF a 13.56 MHz y un campo eléctrico aplicado de 10 V/cm, se encuentra que los electrones oscilan con las siguientes características dinámicas:

$$v_e = 2.1 \times 10^8 \text{ cm/s}; \quad A_e = 2.42 \text{ cm}; \quad E_e = 11.3 \text{ eV}.$$

Si consideramos que el argón tienen una energía de ionización de 15.7 eV, entonces es necesario aplicar un campo eléctrico mas intenso para tener electrones con energías de ese orden. Sin embargo, las colisiones con los átomos del gas causan movimientos al azar de los electrones adquiriendo éstos más energía del campo eléctrico aplicado en cada colisión. Esta ganancia es evidente si se considera que, debido a una colisión elástica entre un electrón y un átomo, el electrón cambia de dirección. Si en ese instante, el campo eléctrico cambia de dirección, el electrón ganará una velocidad y energía adicional. Así que los electrones en una DG-RF acumulan energía suficiente para ionizar las especies del gas aún si el campo eléctrico aplicado es bajo. Como resultado de este comportamiento, la descarga producida en RF es más eficiente que una producida en CD en el proceso de ionización y sustentación del plasma.

El valor promedio de la potencia absorbida por un electrón, $\langle W \rangle$, debido a las colisiones elásticas entre electrones y átomos que se realizan con una frecuencia ω_{ea} está dado por

$$\langle W \rangle = \frac{e^2 E_0^2}{2m_e} \frac{v_{ea}}{\omega_{ea}^2 + \omega^2} \quad (\text{III.18})$$

De la Ec. III.18 se tiene que la dependencia de $\langle W \rangle$ con E_0^2 indica que la potencia absorbida no depende del signo del campo eléctrico aplicado y que el electrón gana energía moviéndose en dirección o en contra del campo.

La potencia promedio de la RF, $\langle W_m \rangle$, transferida por el campo externo a un volumen de gas unitario esta dado por

$$\langle W_m \rangle = \frac{n_e e^2 E_0^2}{2m_e} \left(\frac{m}{\omega_{ea}^2 + \omega^2} \right) \quad (\text{III.19})$$

Se puede notar que para frecuencias de colisión que satisfagan la relación $\omega \gg \nu$, (campos eléctricos con $\omega \approx 10^7$ Hz y $\omega > 10^9$ s⁻¹), la potencia transferida al gas no se ve afectada por el valor de ν .

Por otra parte, ya que para $\omega > 50$ kHz los electrones adquieren la suficiente energía como para producir la ionización y la sustentación del plasma, la dependencia de la sustentación del plasma debido a electrones secundarios se ve reducida y por consecuencia, el voltaje de rompimiento se reduce [90]. También, como la movilidad de los iones es baja, su distribución entre los electrodos puede considerarse como estacionaria para frecuencias altas. Al mismo tiempo, los electrones están forzados a oscilar entre los electrodos y su distribución es una función de la posición y del tiempo. Esta es una de las grandes ventajas que presentan las descargas producidas en RF sobre las producidas en CD. Además, las DG-RF pueden producirse a presiones tan bajas como 1 mTorr debido a la eficiencia de ionización que es beneficiada por las colisiones de los electrones.

El fenómeno de blindajes eléctricos producidos por un plasma en un reactor de uso común, producido por una RF, en el procesamiento de materiales se ilustra a continuación. La Fig.III-6(a) muestra un diagrama esquemático de un sistema usado para producir descargas gaseosas. Consiste de una cámara de reacción al vacío en donde se tiene dos electrodos paralelos separados una distancia l a los que se les aplica un potencial de radiofrecuencia (RF) usualmente a 13.56 MHz a través de un capacitor de bloqueo. La función de este capacitor es la de generar un voltaje autoinducido negativo en el electrodo energizado. La operación de este sistema es simple: los substratos son colocados sobre uno de los electrodos, los gases de proceso son inyectados a la cámara de reacción hacia la zona de la descarga y los gases residuales son extraídos mediante bombas de vacío. Al aplicar el voltaje de RF, los electrones responden rápidamente a dicho estímulo acelerándose y chocando con las moléculas del gas. Este proceso produce la ionización de ellas. Dada la característica alterna del voltaje de RF, los electrones oscilan dentro de la nube de carga espacial positiva de los iones. Sin embargo, los iones responden muy lentamente al efecto del campo aplicado debido a su masa. Las oscilaciones de los electrones crean blindajes eléctricos cerca de los electrodos. Estas contienen carga neta positiva cuando son promediados en un periodo de oscilación; es decir, las cargas positivas exceden a las negativas en el sistema y el exceso de carga aparece en los blindajes eléctricos. Este exceso produce un campo eléctrico fuerte (dependiendo de la oscilación) en cada blindaje dirigido desde el plasma hacia el electrodo. Los iones saliendo de la descarga durante un ciclo, pueden ser acelerados por estos campos

eléctricos, adquieren grandes energías conforme se acercan a los electrodos y se genera un proceso de bombardeo sobre estos. Las energías típicas de bombardeo son del orden de la mitad del potencial de la RF; sin embargo, los electrones se pierden cuando la nube oscilante de ellos se aproxima a los electrodos.

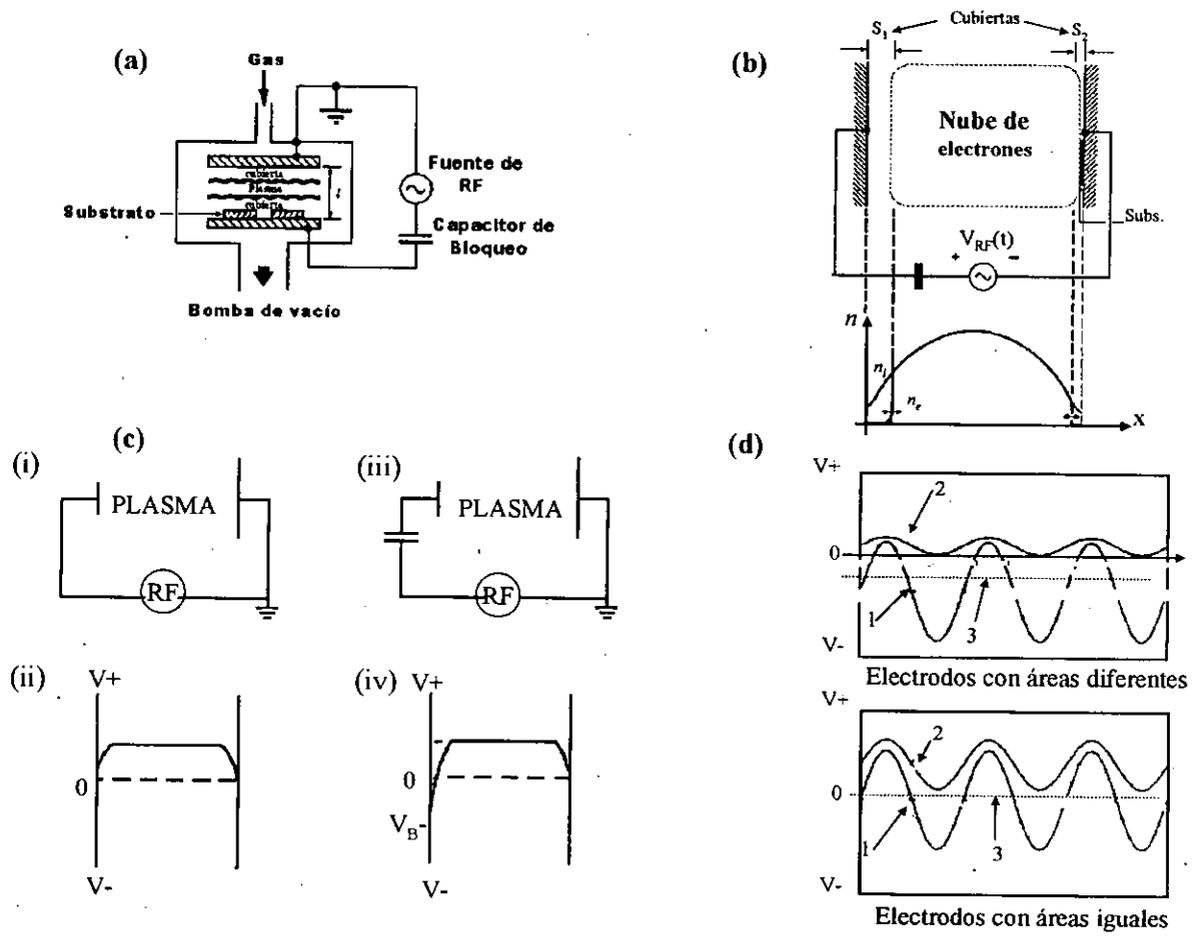


Fig. III.6 a) Diagrama esquemático de un sistema capacitivo de DG usando un potencial de RF a 13.56 MHz. b) Diagrama físico de la descarga y la concentración de especies. c) Distribución del potencial del plasma para conexión directa (i,ii) y a través de un capacitor de bloqueo (iii,iv). d) Representación esquemática del potencial cuando la RF tiene forma senoidal: Curva (1) representa el voltaje en el electrodo "vivo"; Curva (2) representa el potencial del plasma; Curva (3) representa el voltaje promedio del electrodo "vivo".

Durante un ciclo, el potencial del blindaje se colapsa cayendo a un valor de cero permitiendo que suficientes electrones escapen del confinamiento y balanceen la carga de los iones que es llevada a los electrodos. Excepto por esos breves intervalos de tiempo, el potencial

instantáneo de la descarga puede ser siempre positivo con respecto a cualquier pared o superficie, de otra manera, los electrones podrían escapar rápidamente. Así, el confinamiento de la nube de electrones se genera por la presencia de los blindajes con carga espacial positiva, lo que se muestra en la Fig.III-6(b). La densidad de iones y electrones entre las placas están representadas esquemáticamente también en esta figura. Como puede verse, $n_e < n_i$ cerca de los electrodos debido a los blindajes eléctricos que los confinan.

En la Fig.III-6(c) se muestra la forma en que varía el potencial del plasma entre los electrodos en dos casos distintos: cuando la RF se conecta directamente a los electrodos mostrado en la Fig.III-6(c-i); y otra, cuando se usa un capacitor de bloqueo en el vivo de la RF, representado por la Fig.III-6(iii). Con respecto al potencial del plasma, V_p , si no estuviera el capacitor de bloqueo, ambos electrodos estarían al mismo potencial relativo al plasma, dado que el plasma es equipotencial, situación mostrada en la Fig.III-6(c-ii). Debido al capacitor, el electrodo energizado se autopolariza, adquiriendo un voltaje V_B negativo respecto al plasma desarrollándose así un potencial no simétrico que se muestra en la Fig.III-6(c-iv).

Si se considera una RF de forma senoidal aplicada a los electrodos a través de un capacitor de bloqueo, la manera en que varían los potenciales del plasma y del electrodo energizado se representan en la Fig.III-6(d) [85]. La curva (2) muestra al potencial del plasma mientras que la curva (3) representa al potencial promedio en el electrodo energizado. Es importante notar que cuando los electrodos son de igual área, el electrodo energizado presenta un potencial promedio igual a cero volts. Sin embargo, si el otro electrodo esta aterrizado, lo cual es muy común en todos los sistemas, el área "aparente" de este electrodo será más grande que el área del energizado. Por lo cual, el electrodo energizado estará a un potencial "autoinducido" negativo respecto al del plasma. En cualquier situación, el plasma permanece siempre a un voltaje mayor que los electrodos.

Ya que la luminosidad del plasma depende de la densidad y de la energía de los electrones, en la zona en donde n se reduce se presentará una disminución en la luminosidad del plasma. Así, los blindajes eléctricos pueden "verse" como una zona de baja luminosidad o zona "obscura". Esta es una característica común de los blindajes que rodean por ejemplo a los substratos o cualquier objeto que sea introducido dentro del plasma.

III-8 Configuraciones Geométricas de Reactores para DG-RF.

Es de uso común llamar reactor a las cámaras o contenedores en donde se produce una DG. Los generadores de RF están diseñados para operar con una impedancia constante de 50Ω . Sin embargo la impedancia de una DG es más grande y varía con los parámetros de proceso. Por lo cual es necesario el uso de un sistema de acoplamiento de impedancias entre el generador de RF y el reactor. Si éste no es usado o si el acoplamiento de impedancias no es bueno, la mayor parte de la potencia aplicada se reflejará y no será transferida al plasma, trayéndose como consecuencia fugas de RF que afectan el funcionamiento de los equipos electrónicos. A continuación se da un bosquejo general de aquellos reactores usados para generar plasmas que muestran cierta analogía con el reactor usado en el presente trabajo, dejando por asentado que no son los únicos reactores para producir plasmas fríos. La clasificación se hace considerando la "existencia" y "no existencia" de electrodos.

III-8.1 Descargas gaseosas sin electrodos.

Las potencias de RF pueden ser transferidas al plasma sin el uso de electrodos dentro del reactor mediante un acoplamiento adecuado entre el generador y el reactor. En estos casos el reactor debe estar construido de un material aislante, por ejemplo cuarzo o Pyrex. Esto limita la geometría del reactor a una forma cilíndrica alargada (diámetro del cilindro menor que el largo de éste). Dado que los electrodos no estarán en contacto directo con la descarga, esta es llamada una DG sin electrodos.

Se tienen dos maneras de acoplar el generador y el reactor para producir las DG sin electrodos:

- i) *Acoplamiento inductivo.* En este caso se construye una bobina conductora alrededor del cilindro y los extremos se conectan a la unidad de acoplamiento y posteriormente al generador de RF, tal y como se muestra en la Fig. III-7(a).
- ii) *Acoplamiento capacitivo.* Para este caso se montan alrededor del cilindro dos electrodos, los que pueden ser en forma de anillos o dos placas envolviendo al cilindro, tal y como se muestra en la Fig. III-7(b). Los electrodos se conectan a la unidad de acoplamiento y esta a su vez al generador.

En este tipo de reactores sin electrodos en contacto con el plasma, el campo eléctrico a lo largo del reactor no es uniforme, trayendo como consecuencia la no uniformidad del plasma. Esto limita su uso solamente a procesos en donde no se requiera uniformidad espacial de los

materiales elaborados, como es en el caso de los procesos de crecimiento basados en plasma remoto [85].

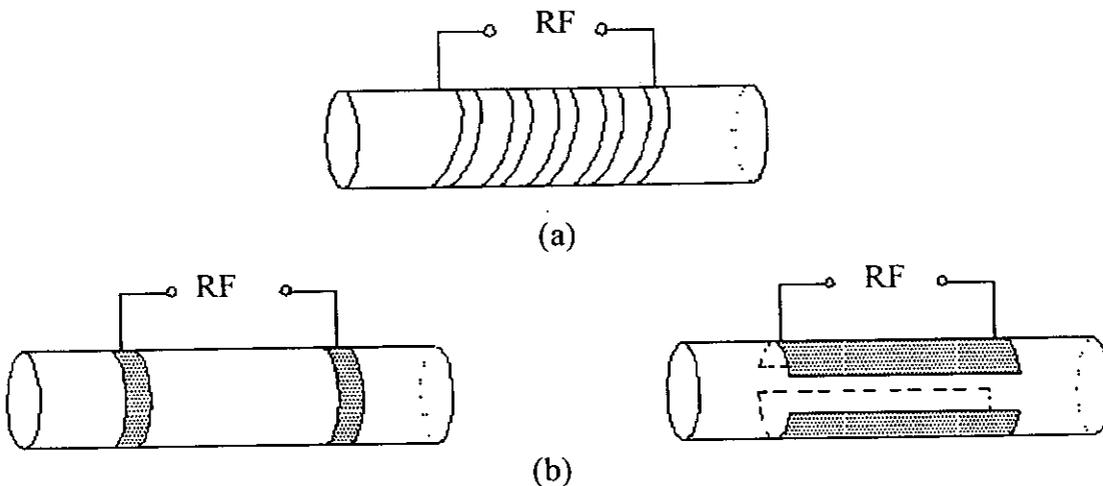


Fig.III-7 Reactores para producir descargas gaseosas sin electrodos internos. En (a) se tienen la configuración inductiva. En (b) se muestra la configuración capacitiva.

III-8.2 Descargas gaseosas con electrodos.

Estas descargas se pueden producir al colocar dentro de la cámara de trabajo a dos electrodos, inmersos en el gas de proceso. Debido a esto, la configuración eléctrica corresponde a la de un capacitor de placas paralelas, por lo que a los reactores se les llama reactores capacitivos. Aunque la descarga está principalmente confinada entre los electrodos, las especies del plasma se difunden a las paredes del reactor, cualquiera que sea su geometría. La interacción plasma-electrodos puede dar lugar a contaminación del plasma con átomos provenientes de los electrodos, vía ataque químico (corrosión) o pulverización por bombardeo. Lo mismo es aplicable para las paredes del reactor, aunque si se diseña adecuadamente, este efecto se puede reducir. Por lo anterior, estas descargas tienen el inconveniente de generar procesos de corrosión en los electrodos y contaminación del plasma los que pueden ocasionar la impurificación del material que se desea elaborar. Debido a esto es importante el seleccionar los materiales adecuados y la geometría del reactor para evitar la contaminación cruzada. Con este fin, los electrodos se hacen de acero inoxidable, mientras que la cámara de reacción se fabrica de aluminio, de vidrio Pyrex, y recomendable, de acero inoxidable. Las configuraciones más usadas para los reactores son las siguientes:

III-8.2-a Reactores tipo Diodo.

Este tipo de reactor es el usado comúnmente tanto a nivel laboratorio como en la industria de la microelectrónica. Normalmente es una cámara cilíndrica dentro de la cual se tienen dos electrodos paralelos acoplados al generador de RF. Este acoplamiento se realiza usando atravesadores especiales para vacío que permiten el aislamiento eléctrico. Uno de los electrodos es conectado al “vivo” de la RF mientras que el otro, conectado al neutro de la RF, es aterrizado junto con todo el reactor, trayendo como consecuencia que, desde un punto de vista eléctrico, el electrodo aterrizado tenga un área aparente mayor que el electrodo “vivo”. Un diagrama esquemático de tal reactor se muestra en la Fig. III.8. Este reactor recibe el nombre de Reactor de Placas Paralelas.

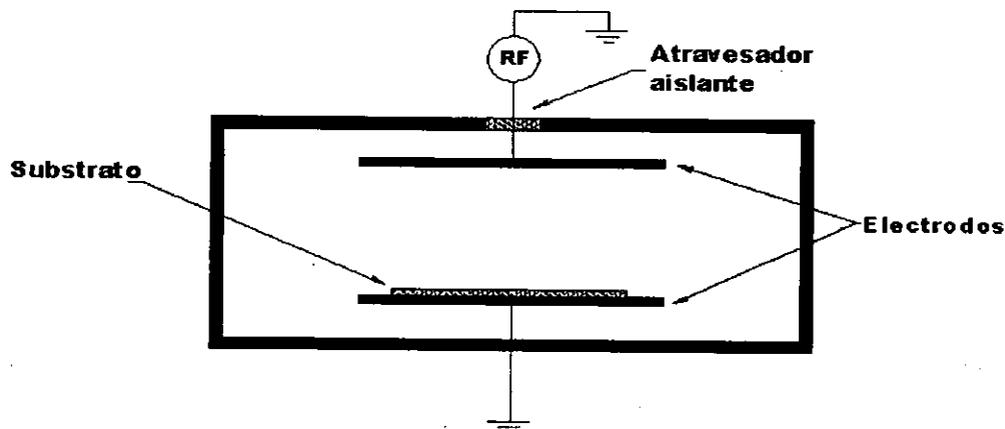


Fig.III-8 Acoplamiento del generador de RF con electrodos en un reactor de placas paralelas.

Ya que los voltajes en RF pueden ser sustentados a través de cualquier impedancia, las superficies de los electrodos en contacto con el plasma no se requiere que sean eléctricamente conductivas. Así, las superficies de los electrodos, los substratos en donde se depositarán los materiales, y los materiales elaborados pueden ser aislantes eléctricos.

Los reactores de placas paralelas son capaces de producir campos eléctricos uniformes dentro de los electrodos, trayendo por consecuencia procesos de crecimiento uniforme en áreas grandes, claramente determinadas por el tamaño de los electrodos. Sin embargo, la uniformidad del campo eléctrico no es única garantía de que el proceso de crecimiento de los materiales por medio de gases reactivos sea uniforme. La uniformidad espacial se dará cuando las especies que viajan entre los electrodos se descompongan generando reacciones idénticas en todo el espacio

entre electrodos. Dicho de otra manera, la uniformidad depende de la trayectoria del flujo del gas, su concentración y su consumo, a lo largo de su trayectoria. Tomando esto en consideración, los reactores de placas paralelas que se usan para el procesamiento de materiales pueden clasificarse en reactores de flujo transversal y reactores de flujo radial, dependiendo de cómo se introducen y se extraen los gases de proceso. La Fig. III.9 muestra diagramas esquemáticos de dichos reactores.

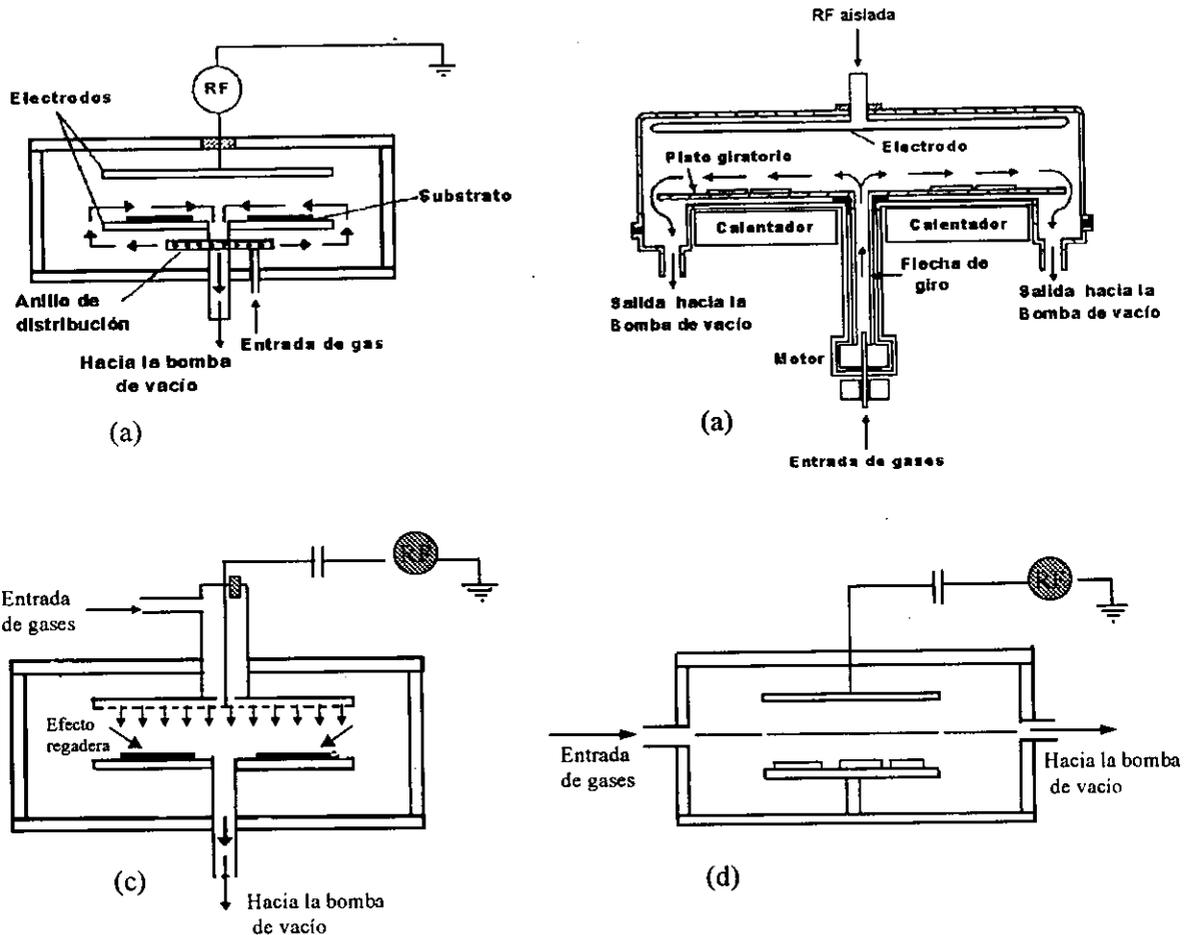


Fig. III.9 Reactores de placas paralelas. En (a), (b) y (c) se muestran reactores de flujo radial en donde la diferencia entre ellos es la forma en que se inyectan los gases. En (d), se tiene un reactor de flujo transversal diseñado para la elaboración de α -Si:H [92].

III.8-2-b Reactores tipo Triodo.

La configuración eléctrica tipo triodo es aquella que se obtiene cuando los dos electrodos del reactor están aislados eléctricamente de las paredes de la cámara de reacción. En este caso, los electrodos y las paredes pueden ser energizadas independientemente, y cada uno quedar como “vivo”, flotado o aterrizado, según sea la conveniencia. La Fig. III-10(a) muestra un esquema de

un reactor tipo triodo. Una versión común [85] es aquella en la que la descarga es sustentada por los dos electrodos paralelos mientras que el sustrato es soportado en un tercer electrodo el que es energizado separadamente. En este tipo de reactores los electrodos pueden ser energizados mediante una combinación de fuentes de poder, por ejemplo: RF y microondas, RF y CD, RF y AC (<50 kHz). Así, con este tipo de reactores se pueden asistir y promover ciertas reacciones químicas que podrían estar limitadas con un reactor tipo diodo.

III-8.3 Reactores de plasma remoto.

En los reactores considerados anteriormente, el material a elaborar se deposita dentro del plasma producido por los gases de proceso, recibiendo el nombre de plasma directo. Cuando el plasma no está en contacto directo con el material que se está procesando, éste recibe el nombre de plasma remoto. La diferencia entre un plasma directo y uno remoto es la siguiente:

- i) En el primero, tanto los gases de proceso como los que se usan como diluyentes, se combinan en un múltiple y fluyen hacia la cámara de reacción por un mismo tubo, producen el plasma y se genera el proceso de reacción química asistida. Así que los sustratos en donde se lleva a cabo el crecimiento del material deben estar inmersos en el plasma, siendo sujeto de bombardeo iónico y electrónico.
- ii) En el segundo, no todos los gases son excitados para generar el plasma y el sustrato puede estar colocado en una región fuera del plasma. Los gases se pueden introducir tanto en la zona de la descarga como fuera de ésta, dentro de la cámara de reacción cerca de los sustratos. Esto reduce el daño por radiación en los materiales procesados así como un mejor control de calidad en la estequiometría del material. La Fig. III-10(b) muestra un diagrama esquemático típico de dichos reactores. En dicho sistema, alguno de los gases de proceso (diluyentes o reactantes) es excitado en el plasma que es sustentado mediante RF en un tubo de cuarzo con una configuración de acoplamiento inductivo, mientras que los otros gases son inyectados dentro de la cámara de reacción a través de un anillo de distribución. Los sustratos quedan colocados fuera del plasma. Al realizarse la succión en la dirección contraria a la inyección de gases, los sustratos quedan en una zona en donde cortan el flujo de las especies que circulan en la cámara.

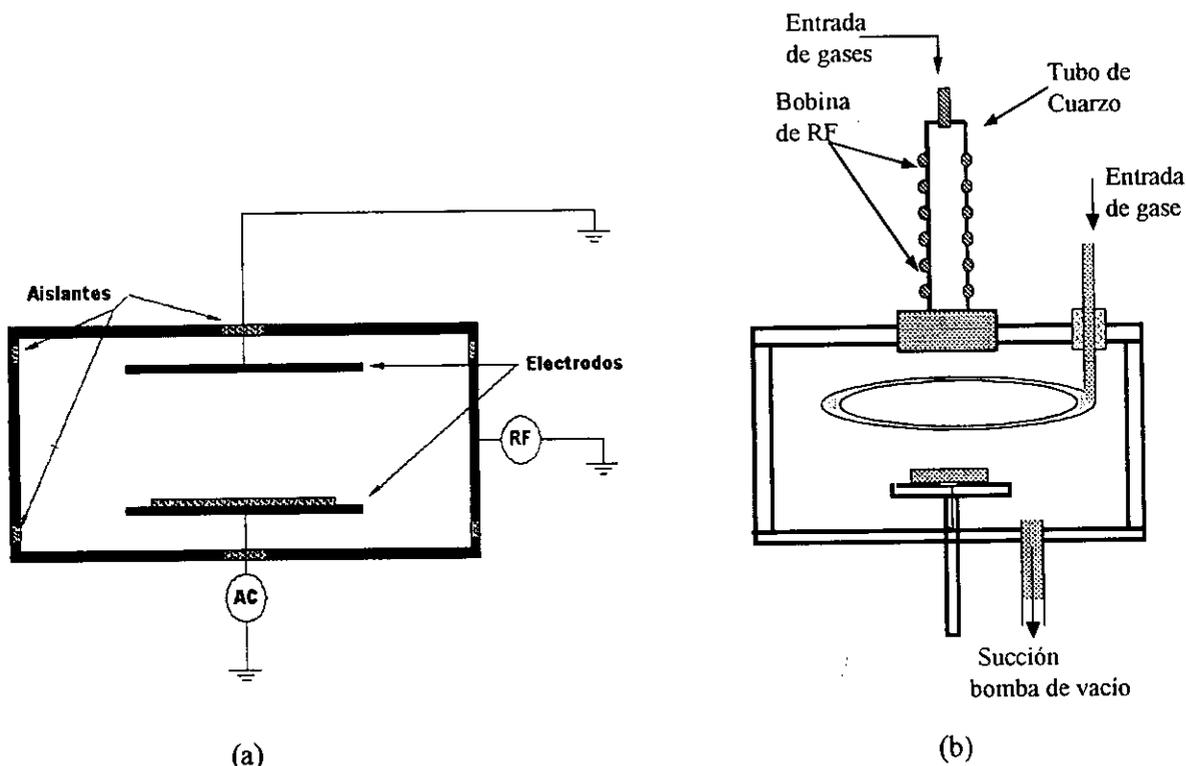


Fig. III-10 En (a) se tienen un diagrama esquemático de un reactor tipo triodo. En (b) una configuración de un reactor de plasma remoto.

III-9 Sistema DG-RF y parámetros de proceso.

Para establecer cuales son los parámetros de proceso en una DG-RF es necesario considerar al equipo involucrado como un sistema completo. Un sistema DG-RF esta formado principalmente por tres subsistemas, cada uno con una función necesaria y específica. Estos subsistemas son: Manejo y control de los gases de procesos, la cámara de reacción y sistema de bombeo para evacuación de gases. Un diagrama esquemático de un sistema DG-RF se muestra en la Fig. III-11.

III-9.1 Subsistema de Manejo y control de gases.

Para producir la DG es necesario tener un gas o gases dentro de una cámara de reacción. Estos gases generalmente son considerados como los precursores del proceso. Dado que la fuente de materiales o precursores son gases a alta presión o líquidos con presión de vapor grande, cada gas de proceso es envasado dentro un tanque de almacenamiento, provisto de un manómetro o regulador de presión, el que permite establecer la presión de salida de dicho gas. El gas se envía a la cámara de reacción por medio de una tubería, comúnmente de acero inoxidable, en la cual se encuentra instalado un controlador de flujo másico que mide el flujo del gas suministrado a la

cámara de reacción. Este subsistema contendrá tantas líneas independientes como número de precursores o gases diluyentes requeridos para el proceso. En la Fig. III-11 se muestran 2 líneas independientes.

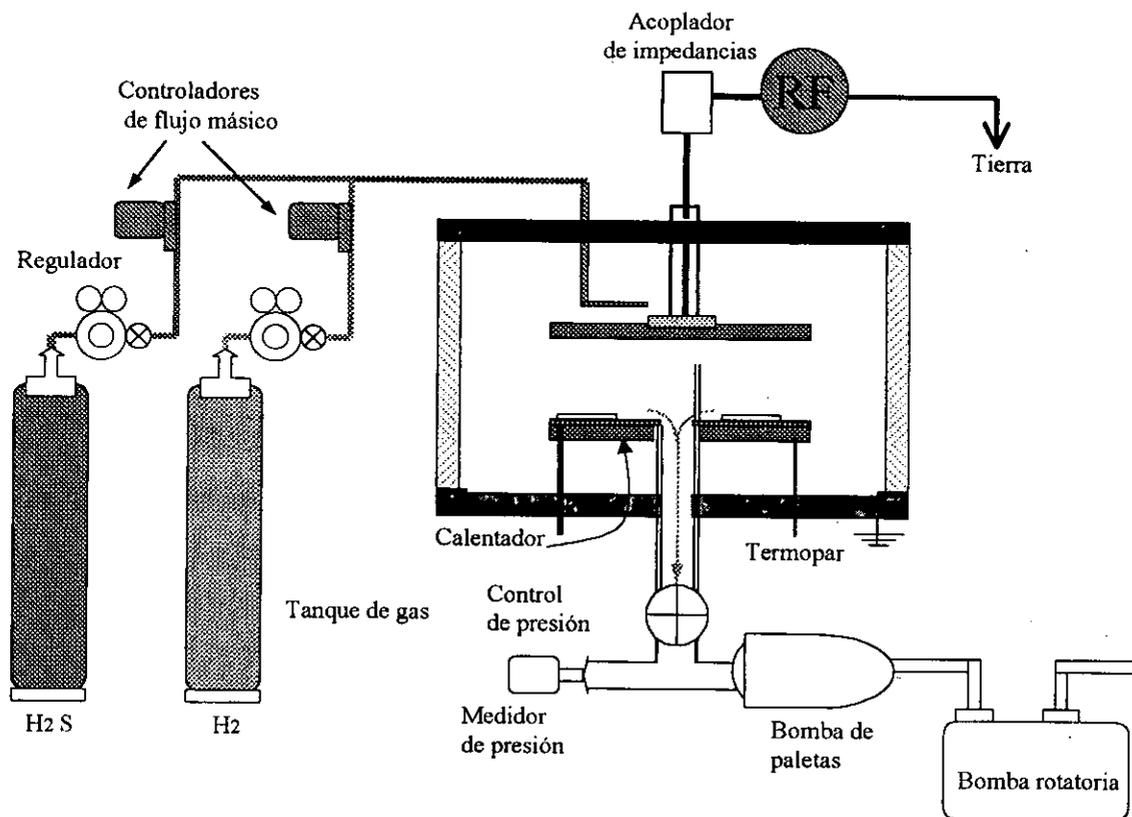


Fig. III-11 Diagrama general de un sistema de PECVD.

III-9.2 Cámara de reacción.

La cámara de reacción puede presentar diferente geometría tal y como se vio en la sección anterior. La más común es cilíndrica. Los materiales más usados son acero inoxidable o vidrio Pyrex. Dentro de la cámara de reacción se encuentran los electrodos en donde se aplica la potencia eléctrica para establecer el plasma. Esta potencia eléctrica es suministrada por un generador de radiofrecuencia comúnmente a 13.56 MHz. Normalmente uno de los electrodos se aísla eléctricamente del resto del sistema y en él se aplica el "vivo" de la RF. El otro electrodo, que es donde normalmente se colocan los substratos, se aterriza eléctricamente con todo el sistema por lo que se conoce como el electrodo aterrizado o neutro. En este electrodo se coloca una resistencia eléctrica o calentador, externa o interna dependiendo del diseño, que proporciona la energía térmica necesaria al substrato para propiciar una reacción química determinada o un

crecimiento cristalino establecido sobre él. La temperatura del calentador es medida mediante un termopar y es controlada por medio de un controlador de temperatura. En la cámara de reacción se tienen además los sensores de medición de presión que permiten conocer la presión de proceso.

III-9.3 Sistema de Bombeo.

Para evacuar los gases de la cámara de reacción se usan bombas de vacío. Éstas pueden ser mecánicas, tipo impulsora (roots pump), turbomoleculares con apoyo de bomba mecánica, de difusión con apoyo de bomba mecánica, criogénicas con apoyo de bombas de diafragma, iónicas con apoyo de bombas de diafragma y de adsorción. Independientemente del sistema de bombeo seleccionado, se debe evitar la migración de moléculas de hidrocarburos hacia la cámara de reacción para evitar la contaminación del proceso. El sistema de bombeo está conectado a la cámara de reacción a través de válvulas de vacío. Para el control de la presión en la cámara de reacción se usan normalmente válvulas tipo mariposa automáticas con un servomecanismo acoplado a un medidor de vacío absoluto tipo Baratrón. Manualmente se selecciona la presión de proceso y la válvula se abre o se cierra dependiendo de la señal de presión del Baratrón.

Adicionalmente al equipo involucrado en el sistema se requiere de dispositivos de seguridad que permitan el manejo, operación y mantenimiento del sistema de una manera segura. Estos dispositivos de seguridad pueden ser limitadores de flujo, válvulas de apertura y cierre de control remoto, supresores de flama, detectores de gases tóxicos, detectores de humo, sistemas de purga, diluyentes y neutralizadores.

III.9-4 Parámetros del proceso.

Al considerar al sistema DG-RF como un sistema global, se pueden establecer una serie de parámetros externos para el control del proceso. Estos son los siguientes:

- a) Presión parcial ó la tasa de flujo de los gases de proceso.
- b) Presión absoluta del proceso en la cámara de reacción.
- c) Temperatura del substrato.
- d) Geometría y material de la cámara de reacción.
- e) Tipo de electrodos y separación entre éstos.
- f) Potencia aplicada al plasma.

Estos parámetros tienen que ser controlados cuidadosamente para definir la química del plasma y obtener los resultados deseados.

III.10 Conclusiones.

Se ha especificado que si a un gas se le somete a un campo eléctrico externo, los electrones libres de éste, ganan energía cinética. Si en la trayectoria del electrón se producen colisiones con los átomos y/o moléculas que constituyen el gas, se generará una transferencia de energía y debido a ella se crea el estado de plasma. En este estado se pueden llevar a cabo un sinnúmero de reacciones químicas que pueden dar lugar al crecimiento de materiales sólidos. Se ha clasificado a los diferentes tipos de plasma, siendo los plasmas fríos los que están involucrados con el desarrollo experimental del trabajo de investigación que se presenta. Se determinó que los plasmas fríos pueden generarse mediante descargas eléctricas en CD y en AC, siendo las de AC, en especial aquellas que se generan en el rango de radio frecuencia, las que muestran una eficiencia de ionización mayor y por consecuencia, un amplio rango de aplicación tanto a nivel laboratorio como en la industria de la microelectrónica. El grado de ionización de tales plasmas es del orden de 10^{-2} - 10^{-4} por lo que los procesos de colisiones se dan principalmente entre electrones y especies neutras.

En el siguiente capítulo se describe de una manera cualitativa los procesos de colisiones involucrados en el plasma y que da origen a las características físicas de los plasmas fríos, y en general, al proceso conocido como PECVD.

Capítulo IV:***ASPECTOS QUÍMICOS DEL PROCESO PECVD*****IV.1 Introducción.**

Al proceso en el que compuestos en fase gaseosa reaccionan químicamente para producir un sólido y gases de desecho, se le llama Depósito por Vapor Químico (Chemical Vapor Deposition, CVD). Las reacciones químicas en un proceso CVD pueden activarse mediante radiación térmica a altas temperaturas, radiación luminosa y plasmas [1,2,3]. El proceso de plasma-CVD o descarga gaseosa, es aquel en el que los gases reactantes son disociados por un plasma que es sustentado por campos eléctricos. Esta disociación genera una gran variedad de especies químicas activas que permiten la formación de nuevos compuestos estables. En este proceso, la naturaleza fuera de equilibrio del plasma (alta temperatura de los electrones y baja temperatura del gas), permite disociar a un gas con el subsecuente crecimiento de una película a temperaturas más bajas que las que se requieren en un proceso CVD a altas temperaturas. Por esta razón, al proceso se le conoce con el nombre de depósito por vapor químico asistido con plasma, PECVD. Esta es una de las razones fundamentales que ha mantenido el interés de investigación en éstos procesos ya que se han podido elaborar, a temperaturas relativamente bajas y sobre cualquier substrato, una gran variedad de materiales.

En este capítulo se exponen los conceptos fundamentales sobre los aspectos físicos y químicos en un proceso de PECVD. Con esto, se establecerán las bases para explicar la fenomenología de crecimiento de los materiales basados en Sn y S mediante dicho proceso.

IV.2 Colisiones elásticas e inelásticas y procesos derivados de éstas.

En un plasma se tienen partículas cargadas (iones y electrones) y partículas neutras (átomos y moléculas) en constante movimiento por lo que siempre existen colisiones entre ellas. Estas pueden ser de dos tipos: elásticas e inelásticas. Las partículas en un gas pueden caracterizarse por dos tipos de energía: cinética debido a su movimiento de traslación y cuantificada por la masa y la velocidad ($E_c = \frac{1}{2} Mv^2$); y energía potencial (interna en una molécula), que puede estar en la forma de un estado excitado o ionizado. Una colisión elástica entre dos partículas se lleva a cabo

cuando existe solamente un intercambio de la energía cinética. Mientras que una colisión inelástica no tiene tal restricción y puede existir una alteración en la energía total.

IV-2.1 La transferencia de energía en una colisión.

Usando las leyes de la conservación de la energía y del ímpetu se tiene que, en un choque elástico entre dos partículas de masas m y M , la transferencia de energía, E_t que se produce cuando la partícula de masa m , que se mueve con una energía cinética E_i choca de frente con la partícula de masa M en reposo, esta dada por la expresión [87,88]:

$$E_t = E_i [4mM / (m+M)^2]. \quad (IV.1)$$

Sin embargo, si el choque es inelástico, la partícula en reposo ganará energía interna, ΔU . Si se consideran las condiciones anteriores se tendrá que la partícula en reposo ganará un ΔU dado por:

$$\Delta U = E_i [M / (m+M)]. \quad (IV.2)$$

De la Ec. IV.1 se observa que para el caso de una colisión elástica, si $m=M$, el coeficiente de transferencia de energía, dado por el cociente E_t/E_i es igual a la unidad; pero si $m \ll M$, como es el caso de un choque entre un electrón y una molécula (ó átomo), se tendrá que $E_t/E_i = 4m/M$. Dado que el cociente entre las masas es del orden de 10^{-4} , entonces la cantidad de energía transferida por el electrón a la molécula es muy pequeña. Bajo estas condiciones el electrón solo cambia su dirección después del choque sin un cambio aparente en la magnitud de su velocidad. En una descarga por RF, los electrones pueden ganar más energía si este cambio de dirección coincide con un cambio en la polaridad del potencial aplicado.

Para una colisión inelástica con $m \ll M$, el coeficiente de transferencia de energía, $\Delta U/E_i$ tiende a la unidad; es decir, la energía transferida a una molécula resultado de la colisión inelástica con un electrón es del orden del 100%. Ya que los electrones ganan energía al ser acelerados por el potencial externo, esta energía puede ser transferida a las moléculas neutras del gas mediante colisiones inelásticas, resultando en procesos de excitación, ionización, e inclusive, en disociación si la molécula es poliatómica. Las colisiones inelásticas sustentan al plasma produciendo las partículas o especies que le dan a la descarga gaseosa su carácter especial. Las

cantidades de energía transferidas en una colisión inelástica van desde 0.1 eV, para procesos de excitación, hasta energías del orden de 10 eV, para procesos de ionización.

En una descarga gaseosa, los electrones libres ganan energía a partir del campo eléctrico aplicado y pierden energía a través de colisiones con moléculas neutras del gas. La transferencia de energía a las moléculas permite la disociación de ellas y por consecuencia, la formación de una variedad grande de nuevas especies, entre las cuales tenemos: átomos metaestables, iones y radicales libres. Todos estos productos son químicamente activos y pueden servir como precursores para la formación de nuevos compuestos estables. Se ha encontrado que en un proceso PECVD las propiedades físicas de los materiales producidos dependen fuertemente de parámetros de depósito físicos y químicos [81,83], entre los cuales se tiene: tipo de descarga DC o AC, potencia disipada en el plasma, presión de trabajo, tasas de flujo de gases, temperatura de substrato, geometría de la cámara de trabajo, distancia entre electrodos. Dentro de estos, la potencia aplicada y la presión son parámetros que afectan fuertemente a los electrones. Es importante notar que con potencias grandes se generan una mayor densidad de electrones en el plasma, mientras que con presiones pequeñas, la temperatura de los electrones aumenta.

IV-2.2 Parámetros físicos en una colisión.

El parámetro fundamental que caracteriza la colisión entre dos partículas que se mueven con una velocidad relativa v_R entre ellas es la sección transversal σ . Desde el punto de vista de la Teoría Cinética de Gases, si las partículas sujetas a una colisión son consideradas como esferas rígidas de radios r_1 y r_2 , la colisión entre ellas se realizará si los centros de ambas esferas están sobre la línea recta que une a ambos y si se aproximan una distancia r_{12} igual a la suma de ambos radios. De esta manera, $\sigma = \pi(r_{12})^2$. Para el caso de colisiones entre electrones y moléculas de un gas, los electrones pueden considerarse como partículas de radio cero, así que la sección transversal solo estará definida por el radio de la molécula; sin embargo, como son partículas cargadas, las interacciones Coulómbicas así como las fuerzas de Van der Waals para partículas neutras se deben considerar. Por consiguiente, σ varía de acuerdo con la energía de los electrones y su valor teórico debe calcularse usando la mecánica cuántica, lo cual resulta complicado. Una manera simple de conocer σ es por medio de experimentos. Si un haz de partículas de masa m , densidad n , y velocidad fija v con un flujo $\Phi_0 = n v$, inciden en una zona del espacio de espesor dx en donde hay n_g moléculas de un gas, de masa M , entonces el flujo de partículas por unidad de

volumen que no interactúan con las moléculas en dicho espacio y que no son removidas del haz, está dada por

$$\begin{aligned} \Phi(x) &= \Phi_0 \exp(-\sigma n_g x) = \Phi_0 \exp(-x/\lambda), \\ \text{con} \quad \lambda &= 1/\sigma n_g, \end{aligned} \tag{IV.3}$$

donde λ es la *trayectoria libre media*. Esta cantidad es la distancia en la cual el flujo que no entra en colisión decrece en la cantidad $1/e$ de su valor inicial en $x=0$. El *tiempo medio* entre interacciones, τ , está definido como el cociente entre la trayectoria libre media y la velocidad de la partícula incidente, es decir, $\tau=\lambda/v$. Se llama *frecuencia de colisión*, ν , al inverso de τ . Su valor dado por $\nu=1/\tau=\sigma n_g v$, proporciona el número de colisiones por segundo que la partícula incidente tiene con moléculas del gas.

Los diferentes tipos de colisiones inelásticas entre electrones y moléculas generan diferentes procesos tales como excitación, ionización, y disociación. Cada uno tiene asignado su respectiva tasa de reacción R_i la que depende de la densidad de electrones, n_e , una constante de reacción para el proceso, K_i , y de la concentración del gas precursor, $[X_i]$. La relación que permite obtener dicha tasa está dada por [86]

$$R_i = n_e K_i [X_i], \tag{IV.4}$$

donde el subíndice i identifica el tipo de proceso. La constante de reacción K_i está relacionada con la sección transversal de la reacción σ_i y la distribución de energía de los electrones a través de la ecuación siguiente.

$$K_i = (2/m_e)^{1/2} \int E^{1/2} f(E) \sigma_i(E) dE, \tag{IV.5}$$

siendo m_e la masa del electrón y $f(E)$ la función de distribución de energía del electrón normalizada. Es importante notar que σ_i es una función de E . Además, como existen varios procesos de excitación (electrónica, vibracional y rotacional), cada uno tendrá asignada una tasa de reacción con su respectiva sección transversal. La sección transversal de reacción total está dada por la suma de cada una de las diferentes secciones transversales.

De la Ec. IV.4 se obtiene que un cambio en la presión o temperatura del electrón afectará principalmente la tasa de la constante de reacción K_i , con lo cual, las reacciones químicas del proceso son a menudo afectadas por la presión. La presión parcial del gas precursor determina la

magnitud de $[X_i]$ en la Ec. IV.4. Es evidente que la razón de depósito ó R_i puede aumentarse aumentando la potencia eléctrica aplicada o aumentando la presión parcial del gas precursor sin modificar la trayectoria de las reacción químicas, siempre y cuando, la presión total permanezca constante. Así, la ocurrencia de una reacción química específica es función de los gases de proceso involucrados en el plasma y está determinada por una energía mínima de reacción. Tanto σ como la tasa de la reacción R_i no tienen valores únicos y tomará valores en un espectro muy amplio, que permite la realización de la mayoría de los procesos descritos con anterioridad.

IV-3 Procesos principales derivados por colisiones.

Los procesos que se generan en un plasma derivados por colisiones entre electrones y moléculas o átomos dependen de la energía de los electrones los que a su vez definen la sección transversal del proceso. Las colisiones inelásticas, a través de las cuales la transferencia de energía es grande, son las responsables de que se deriven los siguientes procesos: ionización, excitación, y disociación; existiendo también los procesos de recombinación (el inverso a la ionización) y relajación (el inverso a la excitación). Para explicar cada uno de estos procesos se usará la siguiente nomenclatura: La letra e representará al electrón en la colisión y las letras A , B , C , especies atómicas; A_2 , B_2 , representarán a las moléculas diatómicas; M representará a las moléculas poliatómicas y R a los radicales, especies químicas inestables con carga neutra obtenidas por la disociación de las moléculas, átomos neutros ó fragmentos de moléculas multiatómicas. Las especies que se encuentren en un nivel energético metaestable se representarán por el superíndice $*$; mientras que aquellas especies que estén ionizadas serán representadas con el superíndice $(+)$ ó $(-)$, según sean iones positivos o negativos, respectivamente.

IV-3.1 Ionización.

Este proceso se lleva a cabo cuando el electrón de impacto logra remover un electrón enlazado al átomo, produciendo un ión positivo y un electrón extra. El electrón de impacto más el obtenido por la ionización son acelerados por el campo eléctrico, produciendo mas especies ionizadas y más electrones disponibles para repetir el proceso. Este proceso de multiplicación es el que sustenta el plasma. De aquí que la ionización sea considerada como uno de los procesos

importantes en la sustentación del plasma. Este proceso puede representarse mediante la reacción siguiente:



La energía mínima para que se produzca la ionización de un átomo o molécula es igual a la energía que se requiere para remover al electrón con el enlace más débil. A este valor se le conoce con el nombre de *potencial de ionización*. La Tabla IV.1 proporciona los valores del potencial de ionización para algunas especies atómicas y moleculares. Como puede observarse en dicha Tabla, los potenciales de ionización van desde 8 hasta 25 eV, valores arriba de la energía promedio de los electrones en un plasma frío (ver Fig. III.2). Así que sólo los electrones que se encuentren en la zona de alta energía en la distribución mostrada en la Fig. III.2, contribuirán al proceso de ionización. Aunque este proceso puede llevarse a cabo mediante diferentes pasos con el impacto de electrones con menor energía, que en principio generan otro proceso dando por resultado algún estado excitado, dichos mecanismos no son dominantes.

Tabla IV.1- Potencial de ionización para algunos átomos y moléculas [33].

Átomo	Ion	Potencial (eV)	Molécula	Ion	Potencial (eV)
H	H ⁺	13.598	H ₂	H ₂ ⁺	15.427
He	He ⁺	24.586	N ₂	N ₂ ⁺	15.576
N	N ⁺	14.534	O ₂	O ₂ ⁺	12.063
O	O ⁺	13.618	Cl ₂	Cl ₂ ⁺	11.48
F	F ⁺	17.423	F ₂	F ₂ ⁺	15.7
Cl	Cl ⁺	12.967	CH ₄	CH ₄ ⁺	12.704
Ar	Ar ⁺	15.759	SiH ₄	SiH ₄ ⁺	12.2
Si	Si ⁺	8.1	H ₂ S	H ₂ S ⁺	10.453
S	S ⁺	10.36	SnCl ₄	SnCl ₄ ⁺	11.88
Sn	Sn ⁺	7.344	SnCl ₂	SnCl ₂ ⁺	10.00

En plasmas fríos en donde se involucran procesos de ionización, los iones positivos son los que se forman mas frecuentemente. Sin embargo, si en un plasma existen átomos ó moléculas que presentan afinidad electrónica, entonces se pueden generar iones negativos de acuerdo a lo establecido en la última reacción de la Ec. IV.6. El proceso descrito es un *atrapamiento radiativo*, el cual se realiza muy lentamente, con secciones transversales típicas del orden de 10^{-19} cm² y con energías bajas para el electrón. Entre las moléculas que tienen la tendencia de formar iones negativos se encuentran el oxígeno, hidrógeno, halógenos y moléculas con halógenos. Estas moléculas tienen valores grandes para la sección transversal de ionización y el proceso se realiza con electrones de energía baja.

IV-3.2 Excitación.

Este proceso se lleva a cabo cuando el electrón de impacto transfiere su energía a un electrón enlazado, el que adquiere una energía extra que le permite pasar a un estado de energía superior dentro del átomo. Como resultado el electrón está en un estado excitado. Este proceso también puede producirse por absorción de energía luminosa o térmica. Cada especie química tiene una energía mínima especificada por el *potencial de excitación* para la que se realiza el fenómeno. La excitación de especies químicas se representa en la siguiente reacción:



Las especies químicas pueden tener tres diferentes tipos de excitación: vibracional, rotacional o electrónica. Los átomos sólo pueden tener excitación electrónica, mientras que las moléculas pueden adquirir además excitación vibracional o rotacional. Dado que para moléculas diatómicas cada nivel de energía rotacional está ligado a los niveles de energía vibracional y estos se encuentran por debajo de los niveles electrónicos, la energía requerida para generar un estado de excitación rotacional es menor que para una vibracional y estos a su vez requieren menos energía que para producir un estado de excitación electrónico. Por otra parte, ya que se requiere menos energía para formar un estado excitado que un estado de ionización, los valores del potencial de excitación de las especies químicas son menores que el potencial de ionización mostrado en la Tabla IV.1. El estado excitado electrónico decae a su estado base emitiendo su

energía extra como radiación electromagnética abarcando un espectro desde el UV hasta el visible lo que da la luminosidad del plasma. Aunque el tiempo de vida de una especie excitada es corto, ésta puede participar en otras reacciones adicionales. Durante el proceso de excitación es posible que una especie química adquiera un nivel energético para el cual las reglas de selección de la mecánica cuántica prohíben la transición espontánea al estado base, o bien, que la probabilidad de transición sea pequeña. Como resultado tales especies tienen tiempos de vida grandes, del orden de milisegundos y son llamadas *especies metaestables*. Éstas pierden su energía mediante colisiones con las paredes de la cámara de reacción o con otros átomos o moléculas. El estado metaestable para el H tiene un tiempo de vida de 0.12 s y se genera con una energía de 10.2 eV, mientras que un estado metaestable para H₂, tiene un tiempo de vida del orden de milisegundos y se requiere de una energía de 11.75 eV para formarlo [88].

IV-3.3 Disociación.

El resultado del impacto de un electrón con una molécula puede derivar en la disociación de la molécula en sus átomos constituyentes. El proceso se muestra en la reacción siguiente:



Este proceso se produce sólo cuando la molécula está en un estado de excitación electrónico o vibracional. La mayoría de las disociaciones moleculares se debe al impacto de electrones de energía baja que producen estados de excitación electrónica. Por otra parte, si la molécula del gas es electronegativa, como es el caso de los halógenos o del O₂, los electrones de energía baja pueden ligarse a la molécula del gas. Si dicho proceso genera la formación de un estado de excitación electrónico repulsivo, la molécula se disocia rápidamente ($\approx 10^{-13}$ s), produciendo un ión negativo de acuerdo a la reacción [85]:



A este proceso se le llama *disociación por captura electrónica*. Los iones negativos de una especie se forman también a través de una ionización con captura electrónica. Las reacciones típicas en donde aparece este proceso que resulta en la formación de un par iónico se muestra en la ecuación siguiente:



Dada la reactividad que tienen estas especies químicas, esta reacción es ampliamente usada en la industria de la microelectrónica para realizar ataques químicos en silicio. Por ejemplo, la molécula de HCl produce al ión Cl^- con una energía requerida de 0.81 eV y una $\sigma=1.99 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, mientras que la molécula de H_2 produce al ión H^- con 3.75 eV y una $\sigma=1.6 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ [86].

IV-3.4 Relajación.

Una de las características de un plasma es la generación o emisión de luz. Este fenómeno se debe al proceso de decaimiento que tiene un electrón desde un estado excitado. Por esto se dice que el proceso de relajación es el inverso del de excitación. Los electrones que se encuentran en un estado excitado son inestables y tienden a decaer a su estado base a través de una o varias transiciones, con tiempos de vida que pueden variar desde nanosegundos hasta segundos [87]. El proceso de relajación puede representarse por la reacción mostrada en la Ec. IV.11, pero no está limitada a ella.



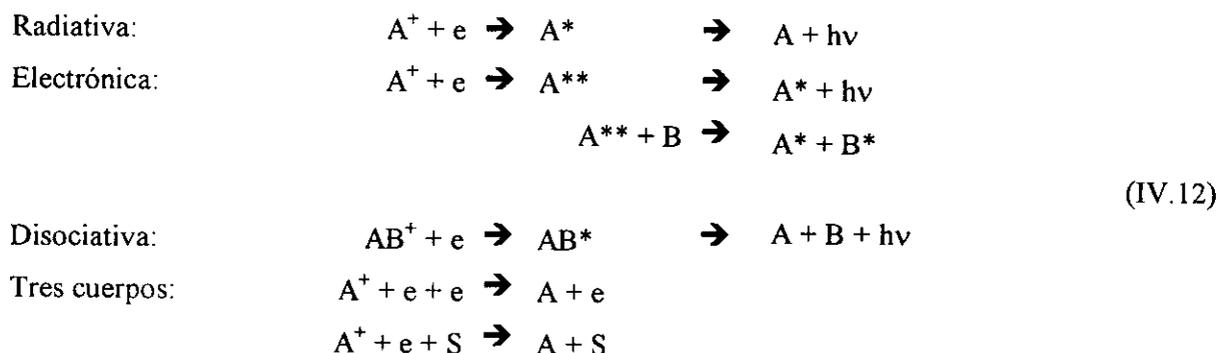
Por cada transición que se presenta se emite un fotón con una energía, $h\nu$, igual a la diferencia de energía entre los niveles energéticos involucrados. Los fotones emitidos pueden tener energías desde 0.5 eV para transiciones moleculares (vibracional o rotacional) hasta 5 eV para transiciones atómicas [84,87]. El ojo humano sólo detecta el espectro del visible (longitudes de onda desde 400 a 750 nm) que corresponde a transiciones energéticas desde 3 eV hasta 1.7 eV. La técnica experimental de espectroscopía de emisión óptica es de gran utilidad en la caracterización de plasmas ya que permite detectar la presencia de especies excitadas al identificar las longitudes de onda de emisión de la radiación emitida. El proceso de relajación puede representarse por la reacción mostrada en la Ec. IV.11, pero no está limitado a ella. En la siguiente sección se verá que también se tiene la emisión de fotones derivados de otros procesos.

IV-3.5 Recombinación.

Un proceso de recombinación se realiza cuando un electrón y un ión positivo se juntan para formar un átomo neutro. En consecuencia este proceso es el inverso de la ionización. Ya que la captura del electrón por el ión positivo no satisface las leyes de conservación del ímpetu y energía, el proceso requiere de la participación de otro cuerpo como puede ser la superficie, S, de las paredes de la cámara de reacción, otro ión u otro proceso intermedio. Así, los procesos de recombinación se han clasificado en recombinación ion-electrón y recombinación ion-ión. En ambos casos existe un coeficiente de recombinación que proporciona la tasa entre la densidad de especies que se recombinan en un tiempo dado.

IV-3.5-a Recombinación ión-electrón.

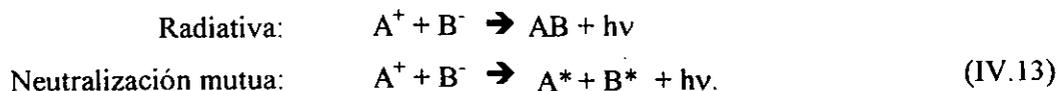
Las reacciones siguientes muestran diferentes procesos de recombinación entre un ión y un electrón.



La primera presenta coeficientes de recombinación del orden de 10^{-10} a 10^{-13} cm^3/s ; la segunda del orden de 10^{-12} cm^3/s ; la disociativa es un proceso que se realiza después de encender el plasma y presenta valores muy grandes para el coeficiente de recombinación siendo éstos del orden de 10^{-6} a 10^{-8} cm^3/s . En el caso de la recombinación entre tres cuerpos, en donde el tercero es otro electrón, el coeficiente de recombinación es del orden de 10^{-8} cm^3/s para presiones y temperatura de electrones baja; mientras que si el tercer cuerpo es un átomo, molécula o la superficie, el coeficiente depende de la presión de la cámara [88], adquiriendo valores del orden de 10^{-11} cm^3/s para presiones de 1 Torr.

IV-3.5-b Recombinación ión-ión.

Este proceso se produce cuando existen en el plasma gases electronegativos los que a través de colisiones con electrones generan iones negativos. La recombinación de un ión negativo con un ión positivo puede dar lugar a las siguientes reacciones:



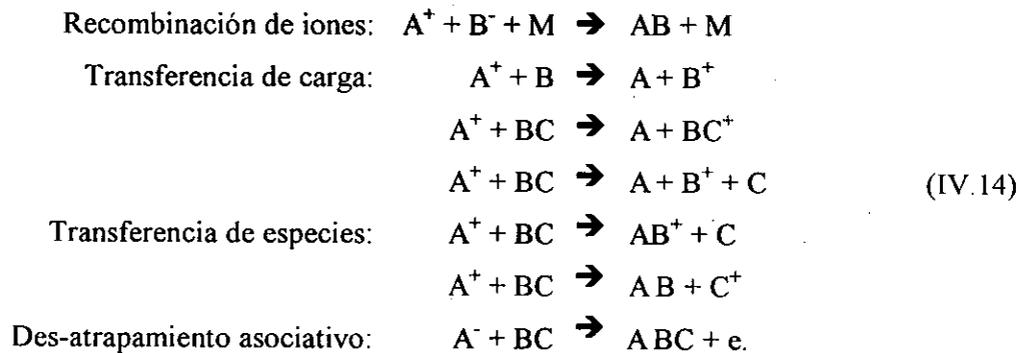
Ya que la energía total de los iones recombinados es mayor que la de los átomos neutros excitados, el exceso de energía se libera con la emisión fotónica. Este tipo de reacciones se realiza a presiones muy bajas con coeficientes de recombinación del orden de $10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$.

IV-4 Procesos entre especies pesadas.

Los átomos, iones, moléculas y radicales en un plasma son considerados como especies pesadas cuando son comparados con los electrones. Dentro del plasma, todas las especies están en movimiento y por lo tanto sufrirán colisiones dando lugar a procesos físico-químicos entre ellas. Los procesos entre las especies pesadas se pueden clasificar en dos categorías: ión-molécula y radical-molécula. La primera involucra por lo menos un ión; mientras que en la segunda solo se involucran especies neutras. La probabilidad de ocurrencia de ambas categorías dependerá de las respectivas densidades de especies en el plasma. Es conocido que la densidad de moléculas en un gas a una presión de 1 Torr es $\approx 3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [87]. Para un plasma sustentado con una energía promedio para los electrones de 1 eV, caracterizado por una energía de disociación molecular de 5 eV y una energía de ionización de 10 eV, la densidad de moléculas disociadas, que son las que generan a los radicales, puede estimarse en 10^{14} cm^{-3} [91]. La densidad de iones y electrones en un plasma frío es del orden de 10^9 a 10^{11} cm^{-3} , por lo que se tendrá que la densidad de iones es mucho menor que la densidad de radicales, y esta a su vez, mucho menor que la densidad de moléculas en el plasma. De esta manera, se puede esperar que la interacción entre radicales y moléculas sea predominante con respecto a la interacción ión-molécula. Sin embargo, los procesos ión-molécula pueden contribuir a la química del plasma y beneficiar la tasa a la que ocurre una reacción química en el plasma [93]. Los procesos más importantes se explican a continuación.

IV-4.1 Procesos ión-molécula.

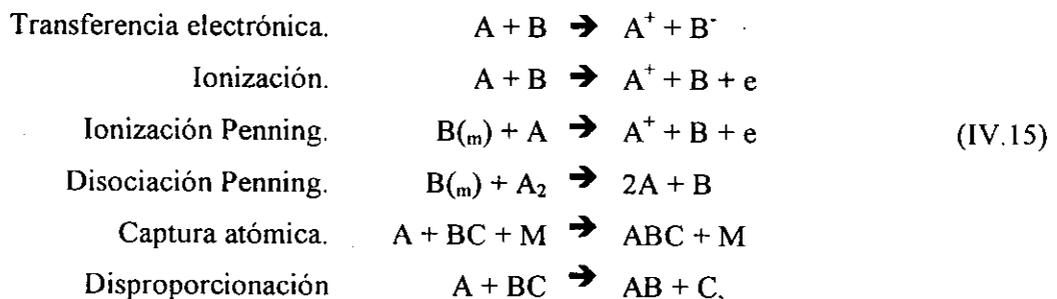
Dentro de esta categoría se tienen los siguientes: Recombinación de iones, transferencia de carga, transferencia de especies, y des-atrapamiento asociativo. Los procesos mostrados en la Ec. IV.14 corresponden a la recombinación de iones. Los otros procesos que pertenecen a las otras categoría se muestran en la Ec. IV.15.



Los procesos anteriores presentan coeficientes de recombinación del orden de 10^{-10} a 10^{-12} cm^3/s , excepto el de transferencia de especies cuyo coeficiente es mayor que 10^{-9} cm^3/s .

IV-4.2 Procesos radical-molécula.

Los procesos radical-molécula sólo se realizan entre especies neutras. Los radicales son especies químicamente reactivas, pueden ser fragmentos de moléculas poliatómicas o estar formados por átomos. Las interacciones entre moléculas y radicales se pueden representar mediante los procesos mostrados en la Ec. IV.15.



El primero es muy raro en plasmas fríos ya que se requiere que uno de los dos participantes tenga una energía cinética muy grande. La segunda requiere que las dos partículas tengan energías cinéticas grandes. Las reacciones tipo Penning ocurren en las colisiones que

involucran especies metaestables con especies neutras. Dado que las especies metaestables tienen tiempos de vida grandes, las secciones transversales para estos procesos son muy grandes, aumentando la probabilidad de los mismos. Como resultado de la colisión entre una especie metaestable $B_{(m)}$ y una especie neutra, la especie metaestable transfiere su exceso de energía a la otra causando su ionización o su disociación. Para que este proceso se realice la energía de $B_{(m)}$ debe ser más grande que la energía de ionización o disociación de las otras especies participantes en la reacción.

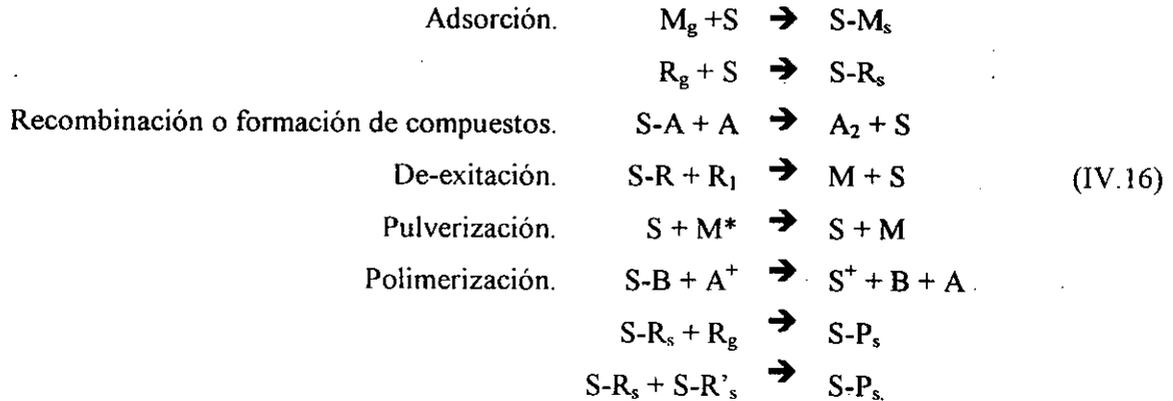
Dado que en un plasma frío, como lo son las descargas gaseosas a baja presión, la concentración de radicales libres es 10^5 veces más grande que la concentración de iones [83-90], los procesos radical-molécula ocurren a tasas más altas que los procesos ión-molécula. Considerando lo anterior, existen procesos basados en reacciones ión-molécula a partir de los cuales se forma un sólido con velocidades de reacción lentas. Sin embargo, al agregar un gas que beneficie la formación de radicales, la formación del sólido se puede realizar a velocidades mayores debido al beneficio de la reacción radical-molécula. Tal es el caso de silicio elaborado por la descomposición del SiCl_4 usando como diluyentes Ar e H_2 . En un plasma de $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$, la disociación del SiCl_4 ocurre por medio de reacciones radical-molécula [93], mientras que en un plasma de $\text{SiCl}_4 + \text{Ar}$ ésta ocurre por medio de reacciones ión-molécula, y la reacción global es más lenta que la primera. Sin embargo, al mezclar $\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{SiCl}_4$, la reacción se beneficia obteniéndose velocidades de reacción más altas y tasas de crecimiento mayores.

IV-4.3 Procesos que involucran a la superficie.

Las paredes que contienen al plasma juegan un papel importante en el depósito o crecimiento de compuestos sólidos sobre ellas por medio de reacciones heterogéneas. Los procesos siguientes involucran a las superficies, S, con las especies del plasma. En las reacciones heterogéneas mostradas en la Ec. IV.16, S-X significa un átomo, molécula, radical, compuesto o polímero adsorbido sobre la superficie; mientras que el subíndice "g" y "s" significan las fases gaseosa o sólida, respectivamente. La gran mayoría de los radicales reaccionan con la superficie, y consecuentemente, la composición del material que se deposita depende fuertemente de los flujos con los que las especies llegan a ella.

Dado que cualquier superficie en contacto con el plasma presenta un potencial negativo respecto de este, los iones negativos en el plasma no pueden alcanzar la superficie, por lo cual no interactúan con ésta. Los procesos mostrados en la Ec. IV.16 indican que las reacciones de

recombinación y polimerización dan lugar a la formación de un compuesto sólido. Si los compuestos que se forman son volátiles, entonces es posible generar ataques químicos de la superficie. También se puede observar que es posible pulverizar material depositado sobre las superficies.



Las partículas del plasma que interactúan con cualquier superficie que lo contenga o expuesto a él se muestran esquemáticamente en la Fig.IV-1.

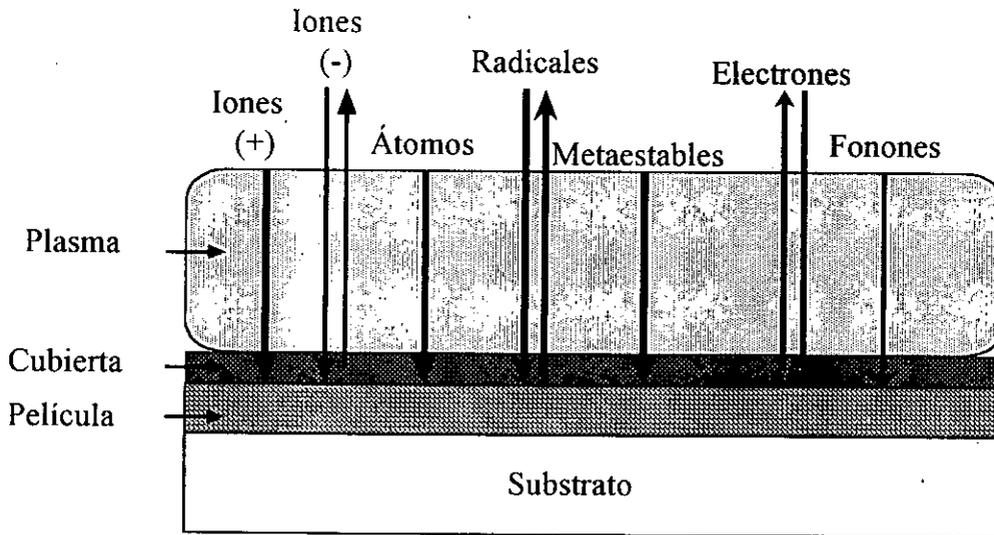


Fig.IV-1 Partículas del plasma que interactúan con una superficie

El bombardeo al que están sujetas las superficies en contacto con un plasma, por las partículas energéticas mostradas en la Fig.IV-1, trae como consecuencia una serie de reacciones químicas (Ec. IV.16) que pueden dar lugar a la formación de materiales metaestables como lo son el silicio amorfo hidrogenado o el carburo tipo diamante; o también, a la desorción de especies

adsorbidas y al rompimiento de enlaces químicos de los sólidos en formación que dan lugar a daños cristalinos en ellos.

La Fig.IV-2 muestra esquemáticamente las diferentes reacciones que se realizan dentro de un reactor en el que se ha generado un plasma frío. Dichas reacciones pueden formar especies y productos finales que no pueden obtenerse mediante reacciones en equilibrio termodinámico, por ejemplo: especies N_x con $x > 2$ [94] que aparecen en plasmas producidos con N_2 ; ó Si_xCl_y con $x > 2$ [95] en plasmas producidos con $SiCl_4$.

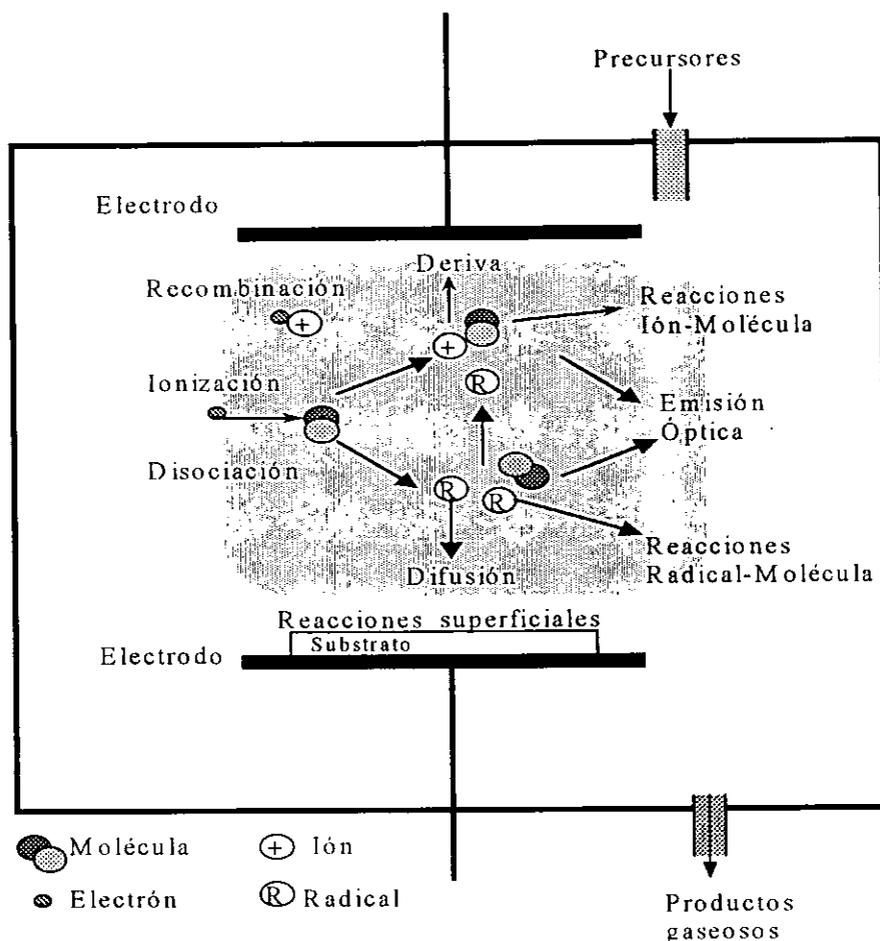


Fig.IV-2 Diagrama esquemático de reacciones químicas en un plasma.

Los fenómenos fisicoquímicos mostrados en la Fig. IV-2 son los que dan la característica especial a las descargas gaseosas como procesos de beneficio químico; o bien, de ataque químico. Los plasmas fríos asisten las reacciones químicas produciéndolas a temperaturas menores comparadas con las reacciones químicas en equilibrio termodinámico y generan materiales sólidos con características físicas que dependen directamente de dicho proceso. Esto es lo que se

conoce como PECVD. Además, las tasas a la que se realizan dichos fenómenos depende de la distribución energética de los electrones así como de la temperatura de los reactantes. Aunque la termodinámica determina la energía de una reacción química, muchas de las reacciones que ocurren en el plasma están fuera de equilibrio termodinámico y son controladas por las colisiones que se producen entre las especies del plasma.

IV.5 Aspectos termodinámicos en un plasma frío.

Se sabe que el estado termodinámico de un sistema de M especies químicas está determinado por su temperatura T , el volumen total V , y el número de moles N_j de cada especie [96-98]. Así mismo, si estas especies químicas están reaccionando, las variables de estado que describen los procesos de reacción son: la energía interna U , la presión p , la entalpía H , la entropía S y la energía libre de Gibbs. En el caso de un gas ideal se tiene que $U = 3/2 NRT$ y $pV = NRT$, donde $R = 8.3143 \text{ J/Kmol}$.

Si en un sistema químico está procediendo una reacción sin intercambiar materia con sus alrededores, la Ley de la Conservación de la Energía (primera Ley de la termodinámica) establece que el incremento en la energía interna del sistema dU es igual a la suma del flujo de calor δQ hacia el sistema y el trabajo δW hecho sobre este [97], o sea,

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (\text{IV.17})$$

Es claro que si no hay intercambio de calor y desarrollo de trabajo con los alrededores, la energía interna del sistema no cambia. La Ec. IV.17 incluye dos diferenciales: una exacta en la energía lo cual implica que, si el sistema cambia de un estado 1 a un estado 2 a lo largo de dos diferentes trayectorias, el cambio en la energía no depende de la trayectoria. La diferencial inexacta afectando tanto en el calor cedido o transferido así como en el trabajo realizado, sí dependen de la trayectoria, considerándose parámetros de estado, mas no variables de estado. El trabajo realizado por los alrededores sobre el sistema está dado por [98]:

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV. \quad (\text{IV.18})$$

Si el sistema está en equilibrio con sus alrededores, la presión externa p_{ext} es casi igual a la presión del sistema p , y de la misma manera, la temperatura externa T_{ext} es igual a la temperatura del sistema T . Además, si durante el proceso de cambio del estado 1 al estado 2 el sistema

permanece en equilibrio con sus alrededores, el proceso se llama *reversible*. Bajo estas condiciones, substituyendo dV , IV.18 en IV.17 se obtiene:

$$dU = \delta Q - p dV, \quad (\text{IV.19})$$

y cuando el proceso se realiza a volumen constante, el trabajo hecho sobre el sistema es cero y en consecuencia

$$U_2 - U_1 = \delta Q. \quad (\text{IV.20})$$

Sin embargo, en un reactor en donde se genera un plasma frío, la mayoría de los procesos químicos se realiza a presión constante, por lo cual, es necesario definir una variable de estado que sea indicativa de que se realiza una reacción química. Esta variable de estado es la “entalpía” [96-98], simbolizada por H , dada por:

$$H = U + pV. \quad (\text{IV.21})$$

Diferenciando la Ec. IV.21 y usando Ec. IV.19 se tiene que:

$$dH = \delta Q + V dp. \quad (\text{IV.22})$$

De la Ec. IV.21 se tiene que si el proceso se realiza a presión constante, entonces el cambio en la entalpía es igual al flujo total de calor en el sistema, es decir,

$$\delta H = \delta Q \quad \text{implicando que} \quad H_2 - H_1 = \Delta Q. \quad (\text{IV.23})$$

De esta manera, si un sistema que contienen N_j moles de cada especie química experimenta una reacción química a presión y temperatura constante, entonces las especies químicas cambian y la diferencia en la entalpía total antes y después de la reacción aparece como calor. Si $\Delta H < 0$, la reacción se llama exotérmica y se produce calor, es decir, fluye calor hacia los alrededores debido a la reacción. Si $\Delta H > 0$, la reacción se llama endotérmica y el sistema absorbe calor de sus alrededores [96].

La entalpía de formación H_f de especies de un producto particular es una función de T , p , y N_j , y se calcula a partir de valores de entalpía de formación estándar (H_f°), de los componentes participantes en la reacción en su forma más estable de los elementos constituyentes. La palabra estándar se refiere a valores de entalpía obtenidos para una mol a una presión de $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ y a $25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$. El concepto de presión y temperatura estándar suele representarse por STP.

Para cualquier proceso químico, el cambio en la entalpía estándar de la reacción, $H_r^\circ(T_0)$; puede calcularse por la diferencia entre la entalpía estándar de formación de los productos con la entalpía estándar de formación de los reactantes, es decir,

$$\Delta H_r^\circ(T_0) = H_P^\circ(T_0) - H_R^\circ(T_0). \quad (\text{IV.24})$$

Si $\Delta H_r^\circ < 0$, la reacción es exotérmica y ésta podría proceder espontáneamente. Mientras que, si $\Delta H_r^\circ > 0$, la reacción es endotérmica y para que se lleve a cabo es necesario suministrar energía (calor) al sistema.

En forma general se sabe que en un proceso que se realiza a presión constante existe siempre un cambio en el volumen, por lo cual, de la Ec. IV.21 se tiene que

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V; \quad (\text{IV.25})$$

es decir, el cambio en la entalpía es igual a la suma del cambio en la energía interna con el trabajo hecho por el sistema hacia sus alrededores.

En el caso de un plasma frío, las reacciones químicas se realizan a presiones bajas, por lo cual, $\Delta W \ll \Delta U$ [84]. De aquí, el cambio en la entalpía del sistema es aproximadamente igual al cambio en la energía interna, es decir, $\Delta H \approx \Delta U$. Por otra parte, las reacciones en un plasma no se realizan necesariamente a la temperatura estándar. En un sistema con composición y presión constante, un pequeño flujo de calor hacia el sistema produce un incremento proporcional en la temperatura del mismo, por lo que,

$$dQ = C_p T, \quad (\text{IV.26})$$

siendo C_p el calor específico.

De la Ec. IV.23 se tiene que:

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p(T) dT. \quad (\text{IV.27})$$

Dado que el valor para el calor específico de cualquier sustancia es menor de 100 J/Kmol y los valores de $H(T_0)$ son del orden de cientos de kilojoules por mol, para temperaturas bajas, el valor de la integral en la Ec. IV.27 no es muy importante, tal como es el caso de los procesos que se realizan en plasmas fríos.

La segunda Ley de la Termodinámica establece que existe otra variable de estado, la entropía, S , que relaciona al calor suministrado a un sistema en un proceso reversible con la temperatura del mismo. Esta relación esta dada por:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad (IV.28)$$

sin embargo, si el proceso es irreversible,

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (IV.29)$$

Usando la Ec. IV.28 con las Ecs. IV. 19 y 22, se llega a que, para cualquier proceso, reversible o irreversible, el cambio en la entalpía de un sistema esta dado por:

$$dH = TdS + Vdp. \quad (IV.30)$$

Para un proceso que se realice a presión constante se tendrá:

$$dH - TdS \leq 0, \quad (IV.31)$$

donde la igualdad es aplicable en los procesos reversibles.

Si se considera a la energía libre de Gibbs definida como:

$$G = H - TS, \quad (IV.32)$$

se tendrá, al diferenciar y considerar un proceso a temperatura constante, que:

$$dG = dH - TdS, \quad (IV.33)$$

Considerando la Ec. IV.31, para que una reacción química proceda espontáneamente a una temperatura y presión constante, $dG \leq 0$; es decir, la energía libre de Gibbs debe decrecer.

En un sistema abierto en donde existe un intercambio de calor y trabajo con los alrededores, y también un intercambio de materia, dG esta dado por

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{j=1}^M \mu_j dN_j, \quad (IV.34)$$

donde μ_j recibe el nombre de potencial químico del sistema y especifica como cambia G cuando varias sustancias j son adicionadas al sistema. Para una sola especie, μ es igual a la energía libre molar de Gibbs, $G_m(p, T)$, de dicha especie.

La energía libre molar estándar de Gibbs para la formación de cualquier sustancia a partir de sus elementos en su estado estable natural esta dada por [96, 97]:

$$\mu^\circ(T_0) = G_f^\circ(T_0) = H_f^\circ(T_0) - T_0 S_m^\circ(T_0). \quad (\text{IV.35})$$

De esta manera, la energía libre estándar de Gibbs de cualquier reacción química se determina restando la energía libre estándar de Gibbs de los productos menos la de los reactantes; es decir,

$$\Delta G_R^\circ = \sum \Delta G_f^\circ \text{ productos} - \sum \Delta G_f^\circ \text{ reactantes} \quad (\text{IV.36})$$

Para un plasma frío, los gases de proceso pueden considerarse ideales, y entonces, para una mol de un gas ideal, el potencial químico en función de p y T esta dado por:

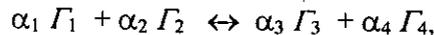
$$\mu(p, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln(p/p^\circ), \quad (\text{IV.37})$$

y para una mezcla de gases ideales, se tendrá:

$$\mu_j(p, T) = \mu_j^\circ(T) + RT \ln a_j, \quad (\text{IV.38})$$

donde, $a_j = p_j/p$, es la "fugacidad" de la especie j que tiene una presión parcial p_j .

En consecuencia, para cualquier reacción química que proceda espontáneamente, en la cual, determinadas especies generan determinados productos, como por ejemplo:



donde las α 's son los coeficientes estequiométricos de la reacción (por convención, negativos para los reactantes y positivos para los productos) y las Γ_j son las especies químicas, la 2ª Ley de la termodinámica establece que $dG < 0$ y de aquí que G debe disminuir. Eventualmente el sistema tenderá hacia un estado de equilibrio en la cual la concentración de las especies no cambiará espontáneamente, y en este estado de equilibrio, $dG = 0$. Esta condición exige que G sea un mínimo respecto de la composición de las especies. Ya que la reacción anterior puede ser escrita como

$$\sum_j \alpha_j \Gamma_j = 0,$$

se tendrá, substituyendo él numero de moles Γ_j por $dN_j = \alpha_j dN$, que para una reacción a presión y temperatura constante, la condición de equilibrio será,

$$dG = -RT \sum_{j=1}^{M_g} \alpha_j \ln \left(\frac{p_j}{p^\circ} \right)$$

y en consecuencia, la energía libre de Gibbs para la reacción, $G_r^\circ(T)$ estará dada por

$$G_r^\circ(T) = -RT \ln K(T), \quad (IV.39)$$

siendo $K(T)$ la constante de equilibrio de la reacción, la cual está definida como

$$K(T) = \prod_{j=1}^{M_r} \left(\frac{p_j}{p^\circ} \right)^{\alpha_j} \quad (IV.40)$$

Las Ecs. IV.39 y 40 son las ecuaciones fundamentales del equilibrio químico.

A manera de conclusión, para calcular la energía libre estándar de Gibbs de un compuesto, producto de una reacción química, se deberá de conocer la energía libre estándar de Gibbs para cada especie, y el cambio en la energía de Gibbs para la reacción estará dado como la diferencia de la energía estándar de los productos menos la de los reactantes; es decir,

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma G^\circ \text{ productos} - \Sigma G^\circ \text{ reactantes}, \quad (IV.41)$$

En este punto, es importante enfatizar que la termodinámica no proporciona información respecto de la tasa a la cual se lleva a cabo una reacción química para alcanzar un estado de equilibrio. La escala de tiempo de la reacción puede ser milisegundos, microsegundo, o incluso siglos, siendo más rápidas para las fases gaseosas ó líquidas debido a la movilidad de los reactantes y productos, y lentas en el caso de sólidos. Sin embargo, el signo de ΔG° gobierna la probabilidad de la reacción y puede ser usado como un criterio de espontaneidad si todas las sustancias están en su estado estándar. Si ΔG° es negativo la reacción posiblemente suceda. El significado real de ΔG° radica con los cálculos de la constante de equilibrio no con la probabilidad de espontaneidad.

IV-6 La cadena de la reacción química.

Se ha especificado que durante el proceso de disociación de especies gaseosas producido en un plasma, se genera una extensa variedad de especies reactivas tanto neutras como con iónicos que al reaccionar entre sí generan la formación o depósito de un sólido. Sin embargo, no se conocen cuales de ellas son las que contribuyen principalmente a dicho depósito ni como, y en donde, se realizan las reacciones químicas que dan lugar a la formación del sólido. Se ha sugerido que las

especies de mayor densidad, que son las especies neutras, son las que propician dicha formación [82,84,85].

El modelo más usado para explicar la formación de dichos sólidos se basa en la difusión de los radicales neutros y supone que los procesos químicos asistidos por un plasma generalmente se realizan en diferentes etapas, los que pueden especificarse como: *inicio*, *propagación*, *terminación*, y *reinicio*.

Etapas de Inicio. En ésta etapa, los radicales libres o átomos son producidos mediante colisiones de electrones energéticos ó iones con las moléculas del gas de proceso. La formación de estas especies se realiza por la disociación de moléculas en fase gaseosa o moléculas adsorbidas sobre las superficies que contienen al plasma. Tanto las moléculas como los radicales se difunden hacia las superficies expuestas al plasma en donde son adsorbidos. Si existe un sustrato en contacto con el plasma, su superficie será sujeta al bombardeo de las especies que existen en él. Por lo cual, se podrá tener el inicio y formación de "semillas" o centros de nucleación de un sólido sobre la superficie del sustrato, que dan lugar posteriormente al crecimiento de una película delgada.

Etapas de Propagación. Aquí, las reacciones químicas puede realizarse tanto en la fase gaseosa como sobre las superficies en contacto con el plasma (depósito de una película delgada ó ataque químico superficial). La propagación de la reacción química en la fase gaseosa se lleva a cabo debido a las interacciones entre radicales, iones y moléculas; mientras que sobre la superficie se debe a las interacciones de los radicales libres adsorbidos en ella con especies moleculares, radicales o iones que desde la fase gaseosa chocan sobre la superficie, así como las adsorbidas en ésta.

Etapas de Terminación y reinicio. La etapa de terminación no es otra cosa que la continuación de la etapa de propagación que da como producto final la formación de un sólido en película delgada. La etapa de reiniciación se lleva a cabo cuando las especies radicales, que se pueden formar a través de la conversión del material depositado o la disociación de polímeros formados, se incorporan de nuevo al plasma asistiendo la cadena de la reacción química. Dicha conversión se produce principalmente por el impacto de partículas energéticas sobre el material formado o por la absorción de fotones.

Las reacciones antes mencionadas no sólo se pueden llevar a cabo sobre superficies. Se debe considerar que dichas reacciones también se pueden formar en el volumen del plasma dando lugar a la nucleación de un sólido en fase gaseosa. Esta nucleación genera partículas con diámetros de 50 nm que se depositan sobre la superficie del sustrato o de la película delgada, sin que se logren integrar o sinterizar (debido a las temperaturas bajas) a ella. Así, la superficie adquiere una apariencia “polvosa” o “rugosa” que trae como consecuencia una mala calidad de la película. La ocurrencia de dicho fenómeno depende de las condiciones paramétricas del proceso [84]. Por consiguiente, esto se puede evitar con un buen control de los parámetros de depósito.

IV-7 Formación de un sólido en película delgada mediante PECVD.

Los mecanismos de reacción involucrados en el crecimiento de un sólido en película delgada por medio de PECVD, todavía no se entienden completamente debido a la complejidad de las reacciones químicas en el plasma frío (sistema fuera de equilibrio termodinámico). Esta complejidad se incrementa cuando los gases precursores están constituidos por moléculas poliatómicas, y cuando se carece de información básica de las secciones transversales de colisión. Además, las reacciones en fase gaseosa así como las reacciones en las superficies contribuyen fuertemente al proceso de formación de la película adicionando una mayor complejidad a la reacción.

Los modelos para explicar el crecimiento de los materiales se basan en técnicas de diagnóstico de plasma tales como: grado de ionización, espectroscopía de emisión óptica, espectrometría de masas y espectroscopía de infrarrojo [99]. Con dichas técnicas se determinan cuales de las especies neutras son las más abundantes en el plasma [100,101]. La mayoría de estudios al respecto se han hecho en descargas de silano para la elaboración de silicio amorfo hidrogenado, a-Si:H [100]. Aunque este proceso sólo usa un gas precursor, a la fecha sólo se tiene una idea aproximada de cómo se realiza el crecimiento de películas delgadas de a-Si:H [101,102].

La Fig.IV-3 ilustra esquemáticamente los procesos de reacción que permiten la formación de una película delgada. Las moléculas de los gases precursores son excitadas, ionizadas o disociadas en el plasma principalmente por impacto electrónico. Debido a esto se producen moléculas excitadas, átomos, radicales, iones atómicos o moleculares, que llegan hasta la superficie del sustrato por difusión. El flujo de los gases de proceso, la configuración de los electrodos y el porta sustrato causan una distribución espacial en la densidad de partículas

debido a la creación de las cubiertas eléctricas. Las partículas que logran llegar a la superficie se mueven sobre ésta debido a la energía cinética con la que arribaron y/o a la temperatura del sustrato, en donde encuentran sitios de adsorción. Se crean los centros de nucleación y en esos sitios, reaccionan unas con otras dando lugar a la formación de la película delgada. Durante esa etapa puede llevarse a cabo la disociación de las moléculas adsorbidas y también un bombardeo de iones, que son acelerados en la cubierta, afectando las reacciones superficiales.

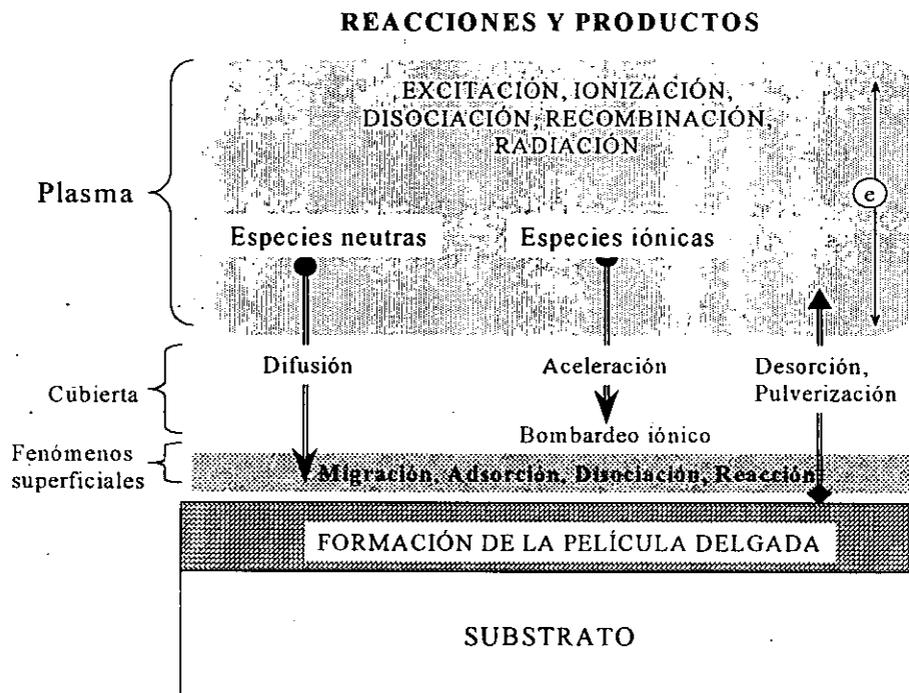


Fig. IV.3 Representación esquemática de los fenómenos fisicoquímicos que se realizan en un proceso PECVD que dan origen a la formación de una película delgada.

Por otra parte, en un proceso ordinario de Depósito por Vapor Químico (CVD), las películas delgadas se forman a través de reacciones químicas asistidas térmicamente, a temperaturas altas ($>500^{\circ}\text{C}$), a partir de gases cuyas moléculas están en su estado base. Dentro de las reacciones químicas que ocurren durante el proceso, se encuentran las siguientes: Pirólisis, Reducción, Oxidación, Hidrólisis, Disproporción, Sinterizado, Transporte Químico y Reacciones Combinadas. Es claro que varias de estas reacciones pueden suceder en el proceso de CVD; pero, la concentración de los reactantes, así como la temperatura de reacción necesaria para el proceso, influyen en la termodinámica y cinética del sistema en cuestión [103]. La termodinámica en un sistema de CVD tiene por objeto predecir la factibilidad de que se lleve a

cabo el proceso bajo ciertas condiciones específicas así como proporcionar información acerca de este. Para realizar estas predicciones es necesario usar la energía libre de formación de Gibbs de todos los constituyentes: vapores y sólidos del sistema.

Cabe aclarar que las reacciones químicas que ocurren en un proceso CVD no son tan simples como se especifica en las Ecs. IV.39 y 40. Sin embargo, es posible plantear un modelo del sistema y a través de cálculos, variando los parámetros pertinentes, encontrar un conjunto de parámetros óptimos que permitan caracterizar cualquier proceso de CVD. La precisión y utilidad de los cálculos termodinámicos dependen directamente de la precisión de los datos usados. Por otra parte, la cinética de los gases reactantes en un proceso CVD da lugar a una serie de eventos que se pueden resumir como sigue: Difusión de los reactantes a la superficie; Adsorción de reactantes en la superficie; Reacciones químicas en la superficie; Desorción de productos desde la superficie; Difusión de productos saliendo desde la superficie. Estos eventos traen como consecuencia que los materiales producidos por CVD tengan propiedades físicas que dependen de los parámetros de depósito o del tipo de sustrato que se use [2,3]; mientras que la microestructura podría depender del sustrato. Así, en el proceso CVD la reacción se realiza prácticamente en equilibrio termodinámico permitiendo de esta manera establecer un análisis termodinámico del crecimiento del material [103]. Un ejemplo de este análisis en donde se calcula la energía libre de Gibbs y la constante de la reacción, se ha realizado para películas delgadas de SnO_2 depositadas por CVD usando vapores de SnCl_4 como gas precursor [104].

Sin embargo, el crecimiento de materiales mediante PECVD se realiza con especies excitadas en un sistema que no está en equilibrio termodinámico, por lo que, no se puede establecer *a priori* una trayectoria de reacción. La característica de las reacciones químicas entre las especies excitadas en el proceso PECVD permite depositar materiales a temperaturas más bajas que en un proceso ordinario de CVD en el cual se requieren temperaturas altas para activar la reacción. Por otra parte, ya que el proceso de PECVD se realiza a presiones bajas (característica de los plasmas fríos), es necesario tener densidades grandes de especies activas químicamente para obtener tasas de depósito grandes. Con base en el Cap. III, se establece que: (a) la presión de trabajo en el proceso PECVD está comprendida entre 0.02 y 10 Torr, donde las especies del plasma tienen valores para λ de varios cientos de micras, implicando un plasma no denso; (b) la energía de los electrones tiene valores comprendidos entre 0.4 a 10 eV; (c) la densidad de partículas neutras y radicales está entre 10^9 a 10^{12} cm^{-3} ; y (d) el grado de ionización

es menor a 10^{-5} cm^{-3} . De aquí que la densidad de radicales libres (con tiempos de vida muy grandes) sea mucho más grande que la de los iones. En consecuencia, muchas reacciones pueden ocurrir entre moléculas excitadas y entre iones y moléculas, lo que hace más complicada la reacción química en el sistema.

Aún así, se pueden hacer ciertas predicciones, con base en lo expuesto en este capítulo y en el anterior, respecto de la manera en que los parámetros de proceso pueden afectar el crecimiento del material. Por ejemplo, se estableció que la energía promedio de los electrones, en la distribución de Druyvesteyn, depende de la amplitud del campo eléctrico aplicado y de la presión [86] a través de la relación E_0 / p . De aquí que si p decrece, la energía de los electrones aumentará pero su densidad disminuirá, por lo que las tasas de reacción disminuirán de sus valores constantes de los procesos primarios (ionización, excitación y disociación). Esto trae como consecuencia, una densidad menor de especies reactivas disminuyendo la cantidad de reacciones químicas superficiales que forman la película, y por ello se obtendrán razones de depósito bajas.

Si se usan varios gases, la presión parcial o flujo másico de cada uno de ellos determinará la tasa de reacción e influirá en la composición final de la película. La potencia de la RF controla simultáneamente la densidad de electrones y su energía. Un aumento en la potencia de la RF incrementa la densidad electrónica y la energía cinética promedio de los electrones. De esta manera se consigue un aumento en las tasas de las reacciones primarias generando un mayor número de radicales. Como consecuencia se tendrán más especies reaccionando químicamente y formando el material y la tasa de depósito se incrementará. También, un aumento en la tasa de flujo de los gases precursores garantizará una mayor densidad de especies químicamente activas. Sin embargo, se sabe que puede ocurrir nucleación en fase gaseosa cuando la densidad de especies reactivas es alta [105], por lo que un aumento en la RF o un aumento en el flujo de los gases precursores puede traer como consecuencia la nucleación en fase gaseosa, efecto que no es deseable si se requieren películas de buena calidad. De lo anterior, se recomienda usar siempre potencias y/o presiones bajas, limitando con esto la tasa de crecimiento del material. Por otra parte, la tasa de flujo de cada gas así como la velocidad de bombeo del sistema de evacuación, determinan el tiempo de residencia de las especies en el plasma. La relación entre este tiempo y el tiempo característico para que se realicen las reacciones químicas relevantes en el plasma afectan el proceso de crecimiento. Para favorecer el crecimiento se requiere que el tiempo de residencia sea el necesario para que las especies que están reaccionando en la superficie del:

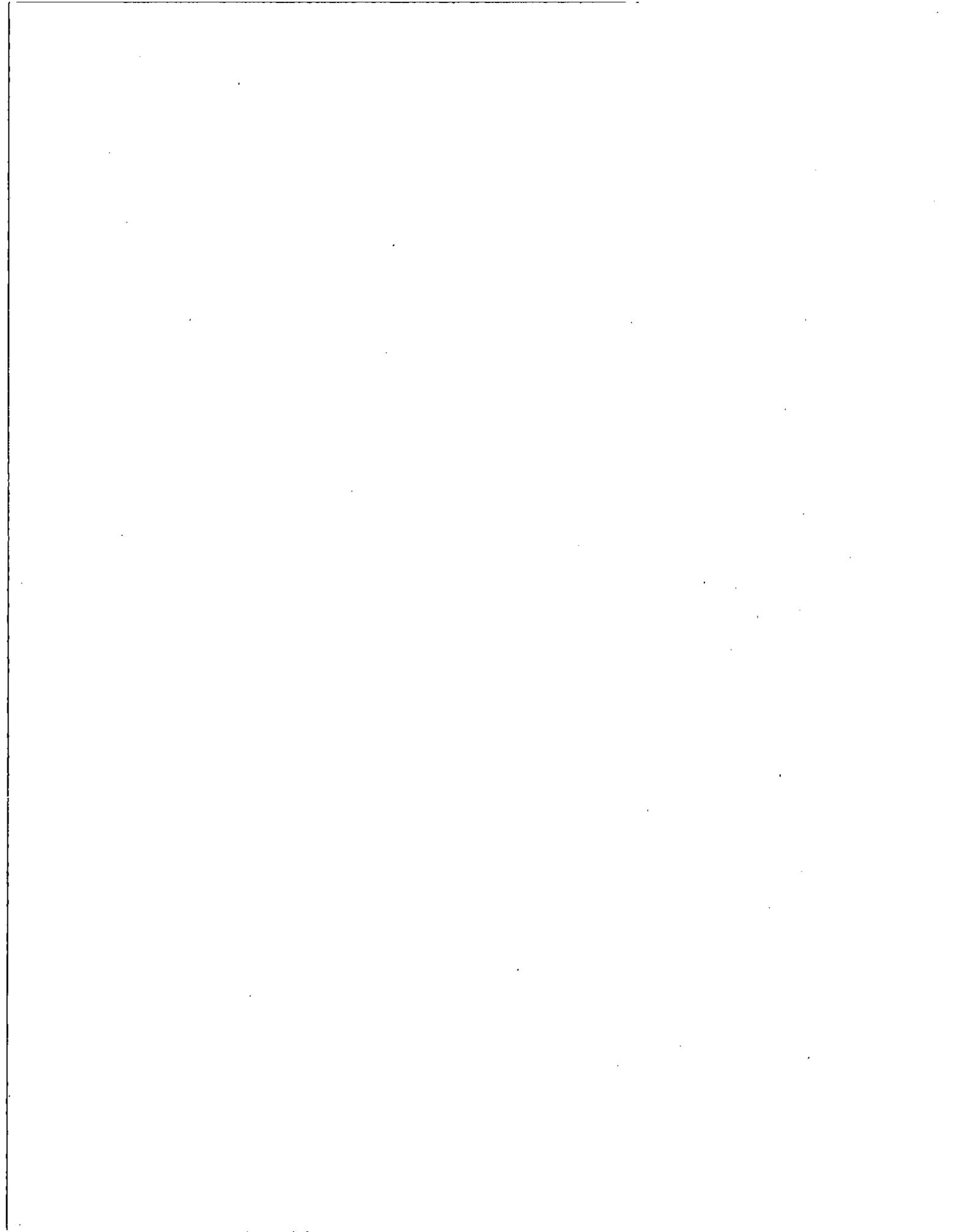
substrato alcancen el equilibrio químico [106]. Con respecto a la temperatura de substrato se ha determinado que afecta la tasa de depósito aunque con energías de activación bajas. Además, se ha determinado empíricamente que es fundamental en la calidad de las películas.

IV-8 Conclusiones.

Se ha establecido que las colisiones elásticas e inelásticas entre electrones, iones y moléculas en una DG contribuyen a las diferentes reacciones químicas en el plasma. La tasa a la que se realizan éstas reacciones depende de la cinética de ellas, la densidad de electrones, las especies iónicas, las especies neutras y los radicales, la presencia de gases portadores, y de los parámetros físicos y geométricos de la cámara de reacción. Dada su complejidad, no siempre es posible establecer a partir de primeros principios cual es la trayectoria de la reacción química que propicia la formación de un sólido, o bien, predecir la combinación correcta de los parámetros de depósito requeridos para dicha formación. Aún así, aunque el conocimiento de las constantes cinéticas no es suficiente para establecer cuantitativamente el comportamiento químico esperado de una reacción en un plasma, se siguen usando modelos semiempíricos y semicuantitativos para predecir las condiciones óptimas para establecer un proceso requerido. La tecnología de plasmas ha alcanzado un estado de desarrollo en donde es posible controlar empíricamente la combinación correcta de parámetros para obtener resultados altamente reproducibles en sistemas iguales o parecidos.

La descripción que se ha dado aquí muestra claramente que los parámetros del plasma están relacionados entre sí de manera compleja, resultando difícil determinar con exactitud la manera en que los cambios en los parámetros de depósito afectan las propiedades de las películas ha producir. Sin embargo, la aplicación del proceso PECVD para la elaboración de materiales se ha extendido ampliamente debido a la demanda de materiales especiales por la industria de la microelectrónica convirtiéndose en un soporte fundamental para el desarrollo de ésta.

Con la información vertida, se está en posición de establecer los lineamientos necesarios para producir películas delgadas de Sn_xS_y mediante la descomposición de los gases SnCl_4 y H_2S en el proceso PECVD, así como establecer ideas generales que permitan conocer y entender las reacciones químicas que se realizan para la formación de los compuestos SnS , SnS_2 y Sn_2S_3 en película delgada.



V-5 El substrato.

Considerando que el material a elaborar debe ser caracterizado desde un punto de vista óptico, eléctrico y estructural, es necesario determinar el tipo de substrato adecuado para tales requerimientos. Así por ejemplo, para la caracterización óptica, la cual incluye medidas de transmitancia y reflectancia en el visible, el vidrio es un material que satisface los requerimientos de alta transmitancia en el visible ($T > 90\%$). Su transparencia permite realizar, en las estructuras vidrio-película, estudios que proporcionen las propiedades ópticas de la película depositada sobre ellos. Por otra parte, es un material aislante que permite realizar caracterizaciones eléctricas de las películas depositadas. Además dada sus características de material amorfo, el vidrio carece de picos de difracción. De esta manera, cualquier material policristalino depositado sobre él tendrá picos de difracción que solo correspondan al material y no al substrato. De esta manera se tendrá un substrato que no interfiere con la microestructura del material depositado. El único requisito que hay que tener presente es la temperatura de trabajo de éstos. Se debe trabajar a temperaturas menores de 500° para evitar la difusión de los alcalinos Na y K que provienen del vidrio [84].

Considerando lo anterior, se decidió usar como substratos placas de vidrio Corning tipo portaobjetos. Estos substratos fueron cortados a las dimensiones elegidas y sometidos a un proceso de limpieza, el cual consiste en lo siguiente:

- i. Inmersión en una solución detergente y agitación ultrasónica.
- ii. Enjuague por inmersión en agua destilada y agitación ultrasónica.
- iii. Inmersión en Tricloroetileno y agitación ultrasónica.
- iv. Enjuague en agua destilada y agitación ultrasónica.
- v. Inmersión en acetona y agitación ultrasónica.
- vi. Inmersión en metanol, y al momento de usarse, eliminación del metanol mediante nitrógeno gas a presión.

V-6 Equipo usado en la caracterización.

Las películas elaboradas fueron estudiadas usando diferentes técnicas de caracterización para sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Para realizar tal actividad se usó el siguiente equipo:

Caracterización estructural.

Para obtener las características estructurales y la identificación del compuesto elaborado se usaron varias técnicas: Microscopio metalúrgico marca Olympus modelo Vanox-T-AH-2, con

amplificación hasta 500X; Microscopio de barrido electrónico (SEM) marca Cambridge-Leica Stereoscan 440; Difractómetro de Rayos X marca SIEMENS modelo D-500 con una radiación Cu-K α con una $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. La composición química del material fue analizada mediante Retrodispersión Elástica de Iones (Rutherford Backscattering, RBS) y mediante la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Electrones (EDS) usando un detector Oxford acoplado al equipo de SEM.

Caracterización óptica.

Las propiedades ópticas como la transmitancia y reflectancia fueron medidas mediante un espectrofotómetro de doble haz marca Shimadzu modelo UV-VIS-NIR 3101PC con una precisión en λ de $\pm 1.0 \text{ nm}$ en la región 190-2500 nm; y en T de $\pm 0.5\%$; mientras que el espesor se midió con un perfilómetro marca Tencor Instruments modelo Alpha Step-100 con una precisión en la escala de 5000Å de $\pm 250\text{Å}$.

Caracterización eléctrica.

Las características eléctricas de los materiales como: la resistividad o conductividad eléctrica, concentración de portadores mayoritarios y movilidad de éstos se evalúa mediante la técnica de 4 puntas usando el proceso de Van der Paw. Para esto se usó el equipo siguiente: Picoamperímetro-Fuente de voltaje marca Hewlett-Packard Modelo 4140B, Electrómetro marca Keithley modelo 619, Fuente de voltaje programable marca Keithley Modelo 230, Electroimán marca Alpha Scientific modelo 4600, Gaussmetro marca Walker Scientific Inc. modelo MG-4D con una precisión de $\pm 1\%$ de la lectura.

V-7 Establecimiento del plasma.

Como ya se mencionó, la razón a la cual ocurren las reacciones químicas en un proceso PECVD depende de la densidad de electrones, especies iónicas, y más fuertemente de la concentración de especies neutras, radicales y especies metaestables; pero también depende de parámetros físicos y geométricos de la cámara de reacción. Por esto es importante conocer la presión de proceso y la potencia eléctrica de la RF necesaria para encender y sustentar la descarga gaseosa en la cámara de reacción.

Así, para la cámara descrita en la Fig.V-1, se investigó cuáles son las condiciones físicas necesarias para encender y sustentar una descarga gaseosa, a temperatura ambiente para el

electrodo neutro, usando como gases de proceso vapores de SnCl_4 , H_2S y H_2 , y mezclas de ellos. Las tasas de flujo usadas fueron de 5 sccm tanto para el SnCl_4 como para el H_2S , mientras que para el H_2 se usó una tasa de 20 sccm. En todos los casos el procedimiento fue el siguiente:

- i. Se evacuó la cámara de reacción hasta la presión de fondo de 10^{-4} mbar.
- ii. Usando los controladores de flujo másico, se estableció, para cada gas, el flujo másico correspondiente. Para el caso del SnCl_4 , la fuente de vapores se mantuvo a 40°C .
- iii. Se midió la presión absoluta, P , que alcanza la cámara de reacción estando fluyendo el gas y al mismo tiempo, evacuándolo con el sistema de vacío, a válvula abierta.
- iv. Se encendió el generador de RF a 0 W, y se incrementó la potencia hasta que encendió el plasma. Esta potencia corresponde al valor de encendido W_e .
- v. Estando encendido el plasma en esas condiciones, se disminuyó la potencia hasta que el plasma se apagó. El valor anterior al de apagado representa la mínima potencia aplicada para sustentar el plasma. Este valor corresponde a W_s .
- vi. Con el gas fluyendo, se controló la presión de la cámara de reacción mediante la válvula automática al fijar, en la electrónica de control, la presión requerida.

Para cada presión seleccionada, se repitieron los pasos iv) y v). Con el objeto de tener una información confiable y estadística, el procedimiento se repitió 10 veces para cada presión y para cada gas y sus mezclas. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. V-2 en donde se muestran curvas del comportamiento de W_e vs p . Una corresponde para una atmósfera de SnCl_4 ; otra para una atmósfera de H_2S , y como figura insertada, para el H_2 ; dentro de la cámara de reacción, respectivamente

V-7.1 Atmósfera de SnCl_4

Se puede observar que, para encender el plasma a presiones bajas en una atmósfera de SnCl_4 , se requiere de una potencia aplicada del orden de 140 W. El valor de W_e disminuye drásticamente conforme p aumenta hasta un mínimo de 7W para $p = 50$ mTorr, mostrando posteriormente un ligero aumento conforme p aumenta. Ya encendido el plasma, la potencia requerida para sustentarlo, W_s , no se ve drásticamente afectada en el intervalo de presiones usadas, teniéndose un valor promedio de 3 W.

V-7.2 Atmósfera de H_2S .

El comportamiento We vs p para el H_2S es similar al del $SnCl_4$; pero es importante notar que, a bajas presiones ($p < 10$ mTorr), se requiere de menos potencia para encender el plasma para la atmósfera de H_2S que para el $SnCl_4$. El valor mínimo de We obtenido es de 4.5 W para una presión de 30 mTorr. La potencia mínima para sustentar el plasma, en el rango de presiones usadas, fue del orden de 3W.

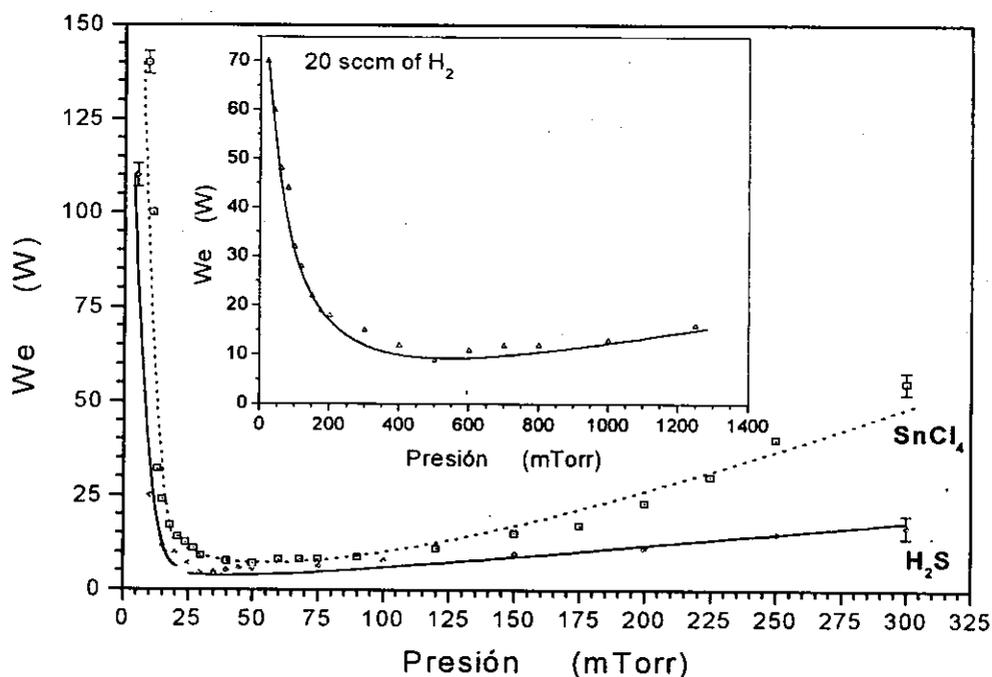


Fig.V-2. Curvas We vs p que muestran el comportamiento de la potencia de encendido del plasma en función de la presión en la cámara de reacción para los gases $SnCl_4$ y H_2S .

V-7.3 Atmósfera de H_2 .

Para el H_2 , el comportamiento de la potencia de encendido para el plasma con respecto a la presión es similar al de los otros gases analizados. Se observa que para presiones menores de 50 mTorr el H_2 requiere de menor potencia para encender el plasma comparado con la potencia que se requiere para encender los plasmas de $SnCl_4$ o de H_2S .

Las tres curvas de la Fig. V-2 tienen un comportamiento similar a las curvas de Paschen [89] mostradas en la Fig. III-5, sugiriendo un comportamiento entre We y p equivalente al mostrado en la Ec. III.14 para el voltaje de encendido y el producto pd de una DG-CD.

Es evidente de la Fig. V-2 que el comportamiento We vs p presenta un valor mínimo para la potencia de la RF aplicada que depende de la presión del gas. Este valor está relacionado con la energía mínima para encender el plasma. La forma de las curvas puede explicarse considerando lo siguiente: A presiones bajas, la densidad de especies moleculares del gas es baja, por lo que la trayectoria libre media de los electrones, λ_e , es grande y la mayoría de ellos llegan a los electrodos sin experimentar colisiones con las moléculas del gas. Por lo cual, entre más baja sea la presión, más alta debe ser la potencia de la RF para que la ionización molecular se realice y se generen suficientes electrones con la energía necesaria para encender el plasma. Por otra parte, λ_e , decrece cuando la presión aumenta. En este caso es más difícil que los electrones ganen la energía suficiente del campo eléctrico en AC (RF aplicada) para ionizar el gas debido a las frecuentes colisiones con las moléculas del gas. Por lo cual la potencia de la RF debe aumentar conforme aumenta la presión para encender el plasma. Con analogía con las curvas de Paschen para un plasma en DC [89] el lado izquierdo del mínimo en las curvas se le llamará el “régimen de baja presión”, y del lado derecho, “el régimen de alta presión”. Se encontró para los tres gases que, para una presión fija, la potencia de la RF necesaria para sustentar el plasma fue menor que la requerida para encender el plasma. Esto se puede explicar debido a que una vez que el plasma ha encendido, los electrones y los iones están “atrapados” en el plasma debido al carácter alterno de la RF. Estos electrones causan la ionización de moléculas más frecuentemente y la potencia requerida para sustentar el plasma disminuye a un valor que mantiene la tasa de generación y de recombinación de electrones balanceada [89]. La Fig. V-2 muestra también que, para una presión dada, en el rango de presiones mostrado, el H_2S requiere de menos potencia para encender el plasma que los otros gases. Por ejemplo, a 150 mTorr, el H_2S requiere de 10 W para encender el plasma, mientras que el $SnCl_4$ y el H_2 necesitan 15 W y 20 W, respectivamente. Este comportamiento se explica si se toma en consideración la energía necesaria para producir un estado de ionización. Considerando los potenciales de ionización mostrados en la Tabla V.1 se tiene que el potencial de ionización de la molécula de H_2S es menor que el de la molécula de $SnCl_4$ y este a su vez, es menor que el de la molécula de H_2 . Así, es de esperarse que la molécula que requiera de menos energía para ser ionizada, requiera de menos energía para tener un estado de excitación. Por esta razón, el H_2S presenta un estado de excitación a menor potencia de la RF aplicada que los otros gases, de aquí que necesite menos potencia para encender el plasma.

Posteriormente, usando una mezcla 1:1 de SnCl_4 y H_2S ($F_{\text{Sn}}+F_{\text{S}}= 5 \text{ sccm}$) con y sin dilución de H_2 ($F_{\text{H}}= 20 \text{ sccm}$), se analizó la potencia de la RF necesaria para encender el plasma así como para sustentarlo. La Fig.V-3 muestra el comportamiento de la potencia de encendido en función de la presión en la cámara para ambos casos. Se observa que existe un mínimo en las curvas que de acuerdo a la definición de Paschen [89], define el concepto de régimen de baja y alta presión, respectivamente.

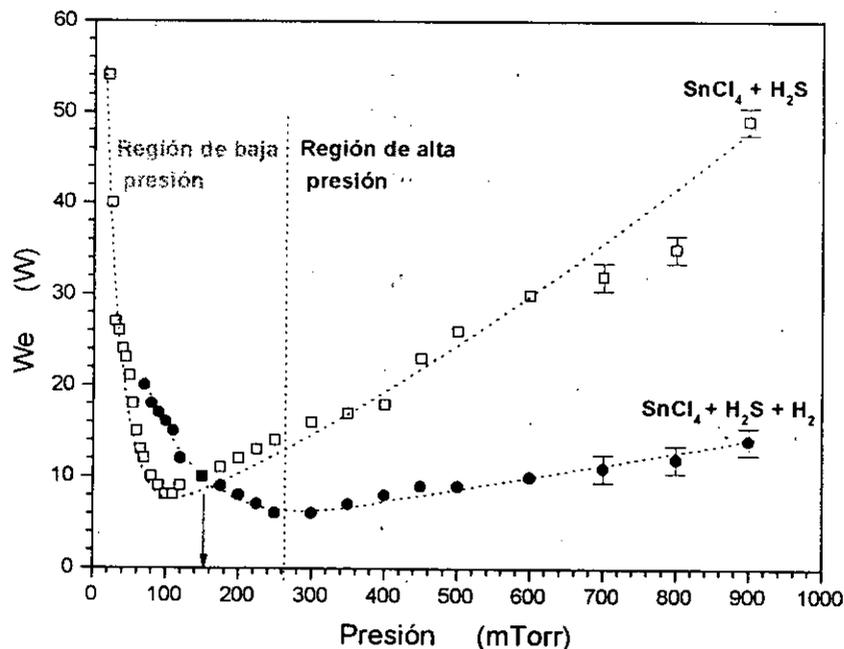


Fig.V-3 Comportamiento de la potencia de encendido del plasma en función de la presión para la mezcla de gases $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{S}$ con y sin dilución de H_2 .

La Fig. V-3 muestra que la inclusión de H_2 beneficia el encendido del plasma a presiones mayores de 150 mTorr, siguiendo un comportamiento similar al mostrado en la figura insertada que aparece en la Fig.V-2; pero para $p < 150$ mTorr, la mezcla del $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{S}$ gobierna el encendido del plasma.

V-8 Procesos químicos primarios.

Dado que en el caso de los plasmas generados por el SnCl_4 , y las mezclas $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{S}$ con y sin dilución de H_2 , se observó un depósito sobre las paredes de la cámara de reacción así como en el

electrodo neutro, se procedió a investigar qué tipo de reacciones químicas se están generando, además de la ionización, recombinación, excitación y relajación, que propician el crecimiento de compuestos sólidos.

Para esto, se realizaron una serie de experimentos, usando parámetros de proceso comprendidos en el régimen de baja presión, que generarán crecimiento de sólidos que puedan ser susceptibles de caracterizar para determinar el tipo de material que ha sido depositado. Si el sólido depositado presenta una estructura cristalina, entonces la técnica de difracción de rayos X puede servir para identificar al compuesto bajo estudio [107,108].

Los valores de los parámetros de proceso seleccionados para esta serie de experimentos fueron: $W_p = 5$ W, $p = 50$ mTorr, $T_s = 35^\circ\text{C}$ y 150°C . Las tasas de flujo para los gases de proceso fueron: SnCl_4 con $F_{\text{Sn}} = 5$ sccm, una mezcla 1:4 de SnCl_4 ($F_{\text{Sn}} = 5$ sccm) con H_2 ($F_{\text{H}} = 20$ sccm), y H_2S con $F_{\text{S}} = 5$ sccm. Sobre el electrodo neutro se colocaron los sustratos de vidrio Corning de 1.5 cm x 1.5 cm sobre los cuales se depositaron los sólidos producto de la reacción. Los resultados obtenidos se dan a continuación.

V-8.1 Plasma de SnCl_4 .

La Fig.V-4(a) muestra dos patrones de difracción de rayos X (XRD) de compuestos sólidos depositados sobre el sustrato de vidrio para las temperaturas de 35°C y 150°C . Estos patrones de difracción muestran picos que corroboran que el material depositado presenta una estructura policristalina. Siguiendo el procedimiento de identificación sugerido por H. P. Klug [107], al comparar los picos de mayor intensidad con los patrones de difracción estándar para polvos, ellos han sido asociados a los compuestos SnCl_4 , $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cartas de estándares No. 31-1394, 31-1395 y 20-1292 (32-1380) del JCPDS'91, respectivamente). No se pudo identificar otro compuesto con los picos restantes y no se encontró algún pico que pudiera ser asociado al Sn. De aquí que, bajo esas condiciones, el SnCl_4 no se disocia en radicales de Sn y Cl.

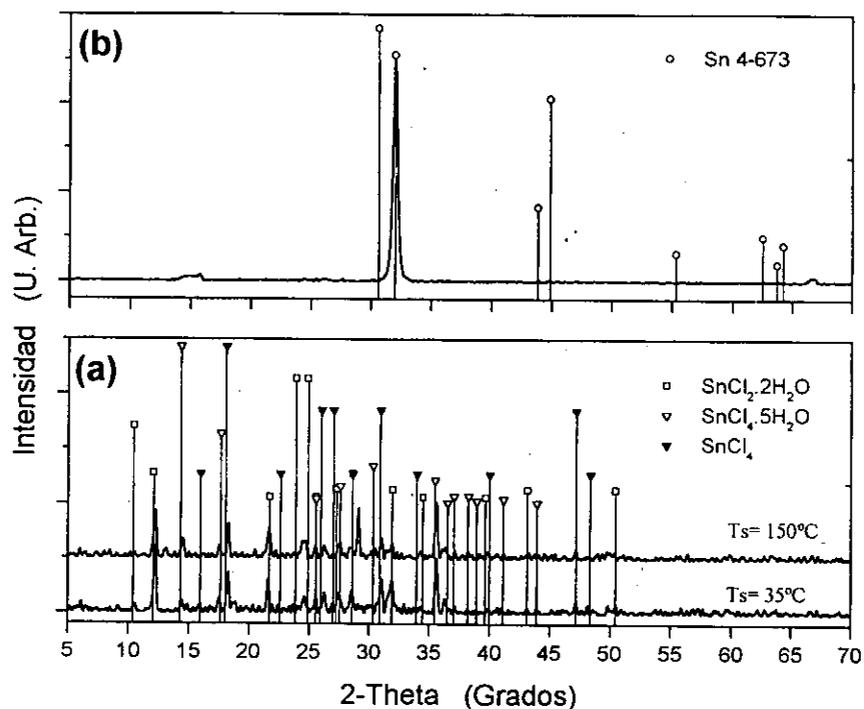
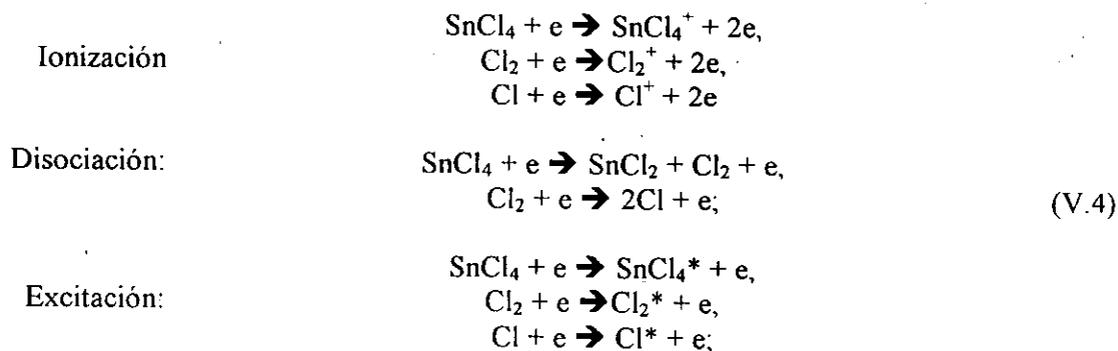


Fig.V-4 Patrones de difracción de rayos X para los compuestos sólidos depositados con diferentes condiciones. En (a) usando dos temperaturas de sustrato; y en (b) con dilución de H_2 a una $T_s = 50^\circ C$.

Los procesos químicos que pueden llevarse a cabo debido a las colisiones electrón-molécula, pero no limitados a ellos, se representen por (\rightarrow) en la Ec.V.4. Estos procesos sugieren que una cantidad significativa de especies de Cl y Cl_2 , y diferentes radicales de Sn-Cl se producen durante la descarga como subproductos debido a la disociación del $SnCl_4$.



Otra reacción que puede ser asociada con la formación de un compuesto sólido es la condensación de los vapores de SnCl₄ sobre los substratos a través de la reacción [11]:

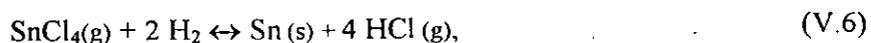


la que implica una disociación de la molécula de SnCl₄. Usando la Ec. IV.24 se encuentra que esta reacción es endotérmica con una entalpía de formación de 146.4 kJ/mol (1.52 eV).

Al analizar el efecto de la temperatura desde el ambiente hasta 150°C, el experimento no mostró evidencia alguna de que este parámetro beneficie la descomposición del SnCl₄. Sin embargo, cuando el plasma es excitado con una potencia W_p para la RF mayor de 50 W (densidad de potencia de 250 mW/cm²), se encontró que el material depositado presenta compuestos incorporados de SnCl₂ y trazas de estaño metálico. Esto sugiere que para esas potencias existe una reacción adicional a la disociación del SnCl₄ en SnCl₂ con Cl₂ establecida en la Ec. V.5, tiene una reacción adicional, la disociación del SnCl₂ en Cl y Sn.

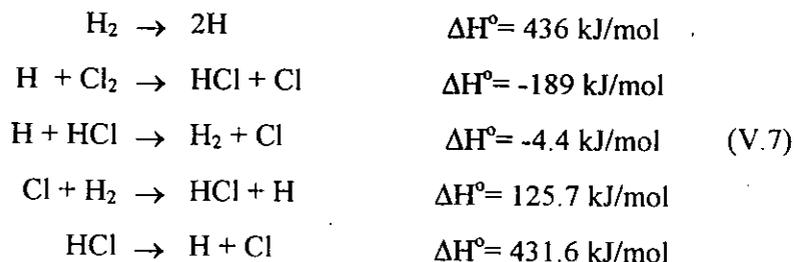
V-8.2 Plasma de SnCl₄/H₂.

Al usar una mezcla de SnCl₄ y H₂ en una proporción 1:4, el producto sólido depositado sobre el substrato debido al plasma fue una película delgada conductiva no uniforme de color grisáceo. Este material fue analizado mediante XRD y el procedimiento de identificación de picos, usando el patrón de difracción para polvos, Carta No. 4.673 del JCPDS, dio como resultado que el material depositado es estaño metálico. La Fig. V.4-b muestra el patrón de difracción correspondiente. De aquí tenemos que la adición de hidrógeno al plasma permite capturar al Cl que se genera por la disociación de la molécula de SnCl₄ tal y como ha sido propuesto anteriormente. Este resultado se puede explicar al considerar que el H₂ es un agente reductor, tomando lugar la siguiente reacción química global:



Esta reacción es endotérmica, tiene un calor de formación de 100.2 kJ/mol (1.04 eV), una energía libre de Gibbs G⁰(150°C)= 90.4 kJ/mol con una constante de equilibrio K= 1.45x10¹¹.

También, las especies como H_2^* (moléculas de hidrógeno excitadas), H (átomos de hidrógeno), H^* (átomos de hidrógeno excitados), H_2^+ (moléculas de hidrógeno ionizadas), y H^+ (protones), producidas por las colisiones entre electrones y moléculas de H_2 en el plasma [83], pueden ser las responsables de esa reacción a través de reacciones químicas en cadena como las expresadas en la Ec. V.7



Al calcular la entalpía de las reacciones mostradas en la Ec. V.7 se puede notar que una vez que se ha producido la disociación de la molécula de H_2 ($\Delta H^\circ = 4.52 \text{ eV}$), el $HCl(g)$ y el $Cl(g)$ es obtenido a través de una reacción exotérmica con una $\Delta G^\circ(150^\circ C) = -195.05 \text{ kJ/mol}$ y con una constante de equilibrio $K(150^\circ C) = 8.2 \times 10^{-25}$.

Es importante tener presente que si se depositan películas delgadas de compuestos basados en Sn y S usando al $SnCl_4$ como gas precursor, la generación de moléculas ó átomos de Cl va a impurificar al material producido afectando de alguna manera las propiedades físicas del producto obtenido. La reacción química que permite el depósito de un sólido mediante el proceso PECVD no es simple ya que involucra muchas reacciones intermedias competitivas fuera de equilibrio que no es posible explicar con la herramienta de la termodinámica. En la Ec. V.2 se ha sugerido que la presencia de H_2 en la mezcla $SnCl_4:H_2S$ reduce el ión Sn^{4+} en el ión Sn^{2+} . Adicionalmente, se puede combinar con el Cl presente en el sistema para formar HCl tal como lo establecen las Ecs. V.6 y 7. De esta manera es razonable pensar que la extracción de Cl durante el proceso de elaboración de las películas delgadas puede ser controlada por la concentración molar del H_2 que se adiciona a la cámara de reacción. Es importante establecer que se requiere más moléculas de H_2 que de $SnCl_4$ para extraer lo mas que se pueda de cloro. El trabajo realizado por J.C. Alonso y colaboradores [110] en películas delgadas de $SiO_2:Cl$ preparadas por PECVD determina que, para remover la mayor cantidad de Cl en el sistema y disminuir su incorporación

en la película, es necesario adicionar más del doble de moléculas de H₂ respecto de las moléculas del precursor de Cl.

Así, para producir películas delgadas de Sn_xS_y sin la incorporación de cloro, se debe adicionar hidrógeno a la reacción para remover los átomos de Cl tanto en la fase gaseosa como los adsorbidos en la película que se está formando. En el presente trabajo se espera evitar la incorporación de Cl en las películas basadas en Sn y S ya que se ha propuesto adicionar H₂ a una razón de 4:1 respecto de la mezcla de precursores.

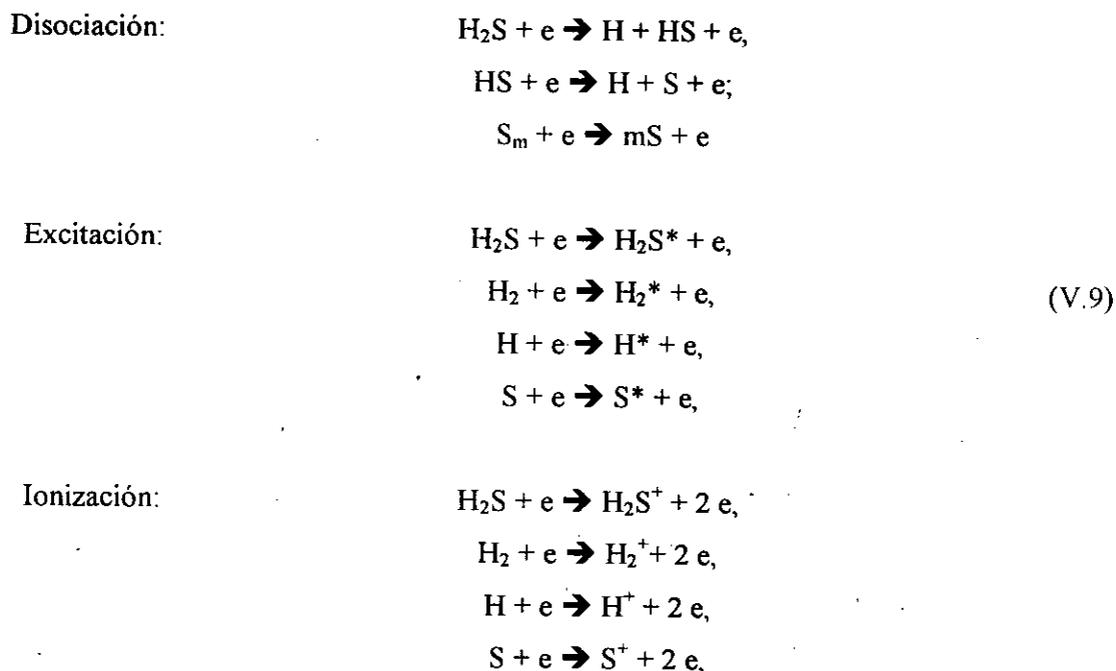
V-8.3 Plasma de H₂S.

Para una temperatura de sustrato de 35°C, el material depositado mostró un color amarillo mediante reflexión el cual se ha asociado con el azufre. A 150°C, no se detectó ningún compuesto sólido depositado ni en el sustrato ni en las paredes de la cámara de reacción. Lo anterior se puede explicar considerando que los productos primarios de la descarga de H₂S son probablemente átomos de azufre, generados por la disociación del H₂S, que se vuelven estables al formar por recombinación, azufre molecular [111]. A temperatura ambiente, el azufre generado se condensa y se adsorbe sobre la superficie del sustrato con un tiempo de residencia grande que le permite formar centros de nucleación para posteriormente, formar una película delgada. A 150°C, el azufre adsorbido sobre el sustrato adquiere la energía necesaria para abandonar los sitios de adsorción dando como resultado un proceso de desorción. Este proceso está controlado por la presión de vapor del azufre (P_v), ya que para temperaturas mayores de 150°C, el valor de este parámetro (a T=183.8°C, P_v=975 mTorr) es mayor que la presión de proceso. De esta manera, el azufre regresa al estado gaseoso en el plasma generando una mayor densidad de especies activas. Se analizó mediante XRD los sólidos depositados a bajas temperaturas para confirmar la presencia de azufre. Sin embargo, los espectros obtenidos mostraban un patrón característico de un material amorfo, y en consecuencia, no se logró identificar ningún pico de difracción que pudiera atribuirse al azufre. Esto pudo deberse a que la película sujeta de estudio era muy delgada y lo que se observa, en el patrón de difracción, es la señal del sustrato; o inclusive, lo que se observa es la naturaleza amorfa del material depositado.

La reacción química global que puede tomar lugar y que muestra la disociación del H₂S está dada por [33]:



presentando una entalpía de reacción de 297.8 kJ/mol, una energía libre de Gibbs; $G^0(150^\circ\text{C})=226.82$ kJ/mol con una constante de equilibrio $K(150^\circ\text{C})= 1.02 \times 10^{28}$. Dicha reacción es causada por uno o más de los siguientes procesos representados por (\rightarrow) en la Ec. V.9, derivados por las colisiones electrón-molécula, pero no limitados a ellos.



De esta manera, los electrones en el plasma producido con el H_2S adquieren la suficiente energía del campo eléctrico aplicado, que en este caso está sustentado con una potencia de 5 W para la RF, para romper el enlace químico H-S produciéndose la disociación.

Los estudios realizados con los plasmas producidos con los gases SnCl_4 , H_2S y SnCl_4H_2 , y los depósitos sólidos generados, producto de las reacciones en cada descarga, permiten concluir lo siguiente: en el régimen de baja presión, el H_2S se disocia debido a las colisiones inelásticas entre moléculas y electrones del plasma; mientras que el SnCl_4 no presenta esta disociación [84]. Este resultado es una consecuencia inmediata de la energía que se requiere para romper un enlace químico. El enlace H-S requiere de 3.57 eV, mientras que el Sn-Cl requiere de 4.29 eV [33]. Así, en el proceso de plasma la molécula del H_2S se disocia con menos energía aplicada que la requerida para la molécula del SnCl_4 . Esto ha quedado corroborado cuando se disoció la molécula de SnCl_4 con una potencia 10 veces mayor que la requerida para la molécula del H_2S . En

consecuencia, entre mayor sea la energía de rompimiento del enlace químico, mayor será la potencia requerida para romperlo.

Ya que existen varias combinaciones de reacciones químicas favorecidas por los parámetros de proceso, es de esperarse que los materiales depositados mediante el proceso de PECVD, usando como precursores vapores de SnCl_4 y H_2S , presenten características estructurales, ópticas y eléctricas que dependan fuertemente de los parámetros de proceso.

V-9 Variables, uniformidad y reproducibilidad.

Para familiarizarse con el sistema y sobre todo, para un mejor control en los parámetros de elaboración y analizar el efecto de éstos sobre las propiedades estructurales del material producido, se realizaron una serie de depósitos variando ciertos parámetros. A continuación se describe el procedimiento experimental usado en la elaboración de las películas delgadas:

V-9.1 Procedimiento de elaboración.

La cámara es sometida a un proceso de limpieza usando solventes químicos como la acetona y metanol. Posteriormente, sobre el calentador se colocan una serie de substratos tanto en la periferia como de forma radial con el objeto de analizar la uniformidad del espesor del material a depositar. Se cierra la cámara, se hace vacío hasta la presión mínima obtenida por el sistema de bombeo y se enciende tanto el calentador de los substratos como la fuente de vapores del SnCl_4 . Se permite que las muestras adquieran la temperatura de proceso y que toda la cámara adquiera, por radiación, una temperatura arriba del ambiente. Con esto se asegura un degasamiento adecuado. Se purga la cámara posteriormente con un flujo de 500 sccm de Ar con el objeto de desplazar gases residuales y con esto disminuir la contaminación derivada de los procesos de degasamiento del sistema.

Con los medidores de flujo electrónico se suministran primero los vapores del SnCl_4 al flujo preestablecido, posteriormente el flujo del H_2S y al final, el flujo de H_2 . Posteriormente, con la válvula de control de presión automática, se establece la presión de proceso. Se enciende el generador de RF con una potencia cero y se aumenta gradualmente hasta que el plasma enciende. Normalmente, la potencia de encendido es mayor que la potencia de proceso. Se disminuye la potencia de la RF al valor de proceso, y a partir de aquí, se mide el tiempo de crecimiento elegido. Habiendo terminado el proceso de depósito, se apaga el plasma, se apaga el calentador y

se cierran los flujos de los gases de proceso y el de H_2 . Se establece un flujo de Ar a 100 sccm para purgar el sistema durante todo el tiempo de enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Estando el sistema a temperatura ambiente, las muestras son extraídas y almacenadas en bolsas de papel encerado para su posterior análisis.

V-9.2 Parámetros de experimentación.

Para establecer criterios de selección para los valores paramétricos, se elaboraron tres series de muestras con los siguientes parámetros de depósito:

$W_p = 5.0$ W; $T_s = 150^\circ\text{C}$; $p = 120$ mTorr; $F_H = 20$ sccm; Tiempo de depósito: 30 min.

Muestras S1: $F_{Sn} = 2$ sccm y $F_S = 3$ sccm, dando una $g = 0.4$;

Muestras S2: $F_{Sn} = 1$ sccm y $F_S = 4$ sccm, dando una $g = 0.2$;

Muestras S3: $F_{Sn} = 0.5$ sccm y $F_S = 4.5$ sccm, dando una $g = 0.1$.

Para medir el espesor de la película depositada sobre substratos equidistantes desde el centro del electrodo, se hicieron 6 surcos en cada una de ellas usando una cuchilla que permite rayar al material sin rayar al substrato. Posteriormente, usando un perfilómetro (Alpha Step 100 de Tencor Instruments, con una precisión de 25 nm en el intervalo de medición) se midió el espesor del material. Cada película mostró un espesor promedio con una desviación estándar del orden de 15 nm. Dado que esta desviación estándar es menor que la precisión del aparato, se puede decir que cada película tiene un espesor uniforme. Sin embargo, en la dirección radial no se tiene el mismo comportamiento. La Fig.V-5 muestra un perfil del espesor promedio del material que crece en los substratos de vidrio colocados sobre el plato calentador, en términos de su posición radial para las muestras tipo S1. Cada punto representa el valor promedio de por lo menos 10 muestras colocadas alrededor del plato y localizadas con el mismo radio. Las barras de error muestran la desviación estándar del valor promedio del espesor. Se observa claramente que existe una diferencia de espesores entre las películas que se depositaron en substratos colocados en la periferia externa del plato con respecto a los colocados en la periferia interna de este. Además, la desviación estándar es mayor que la precisión del aparato, indicando la no uniformidad del valor del espesor respecto de la posición tanto radial como angular. Un resultado equivalente se obtuvo para las muestras S2 y S3. La no uniformidad en el espesor del material producido, con respecto a su posición radial, se puede asociar a uno o varios de los siguientes factores: no paralelismo entre electrodos; o bien, los gases no entran uniformemente mezclados, o

probablemente agotamiento de uno de los precursores que se está usando durante su trayectoria desde la periferia hacia el centro del electrodo neutro.

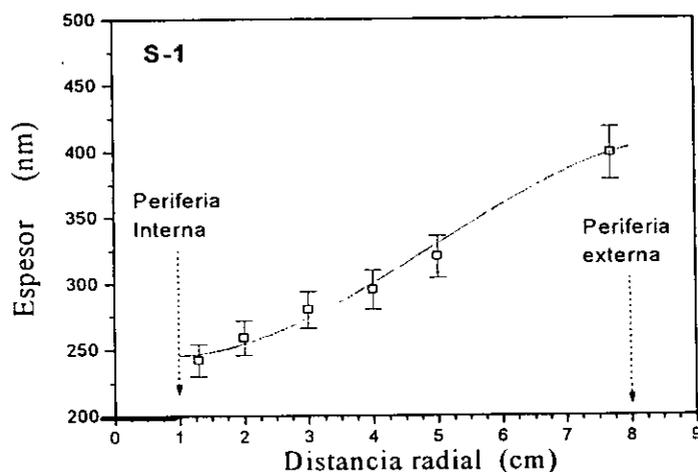


Fig.V.5 Perfil del espesor de las películas delgadas basadas en Sn y S depositadas sobre substratos de vidrio colocados en el plato calentador a 150°C con condiciones para S1.

V-9.3 Identificación de compuestos y análisis de composición.

Para analizar qué tipo de compuesto se depositó, se eligieron muestras típicas de cada una de las series. Se usó la técnica de XRD para conocer el estado cristalino de las películas. Los patrones de difracción obtenidos (ver Fig.V-6) muestran las características típicas de los materiales policristalinos. La estructura cristalina del material y la correspondiente identificación del compuesto se realizó siguiendo el procedimiento establecido en Ref. [107]. Así, el proceso de identificación realizado en los picos de difracción de mayor intensidad permite concluir que las muestras tipo S1 corresponden al compuesto Sn_2S_3 (Carta No. 14-619 JCPDS). Este tipo de muestras presenta también otros picos de intensidad significativa que se acoplan a los del compuesto $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Carta No. 20-1292 y 32-1380 JCPDS), indicando con esto que el tetracloruro de estaño no se disocia en radicales de Sn y Cl con los parámetros de depósito usados.

Las series S2 y S3 difieren de la S1 en la concentración de los precursores: S3 tiene la menor concentración de SnCl_4 respecto de la S2 y S1. Los picos de mayor intensidad en los patrones de difracción para películas tipo S2 y S3 fueron comparados con los estándares de polvos [107]. Los resultados indican que las películas formadas con condiciones paramétricas S2

y S3 están formadas por dos compuestos: el 2H-SnS_2 y el Sn_2S_3 (Cartas No. 23-677 y 14-619, del JCPDS, respectivamente). De esta manera, un simple cambio en la concentración de los precursores genera compuestos diferentes. Esto corrobora la hipótesis de partida de que la concentración de los precursores juega un papel muy importante en la generación de los compuestos.

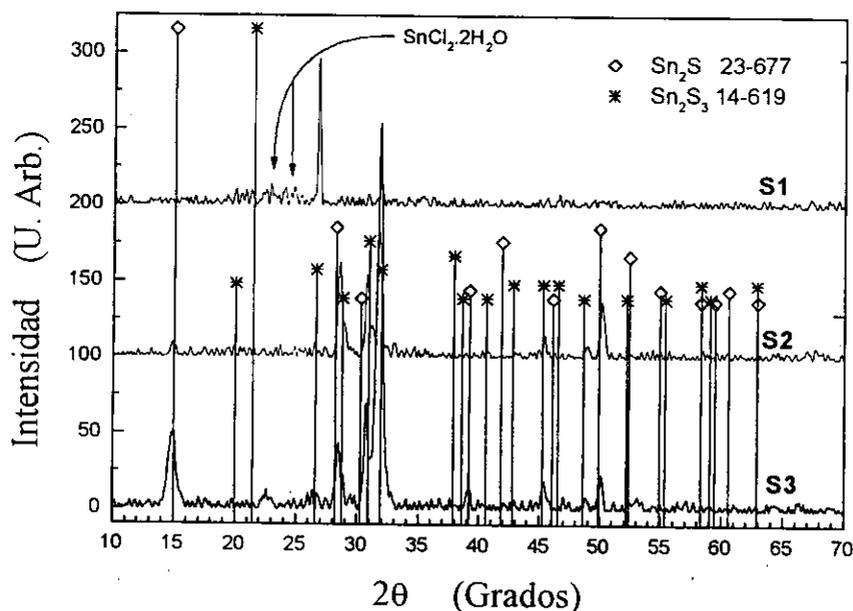


Fig. V-6. Patrones de difracción de rayos-X para tres películas delgadas basadas en Sn y S preparadas con valores diferentes de g .

Además de conocer la estructura cristalina usando XRD la que permite identificar al material depositado, es necesario conocer la razón de la concentración atómica de sus elementos y detectar la posible existencia de otros, como el cloro, o contaminantes que puedan provenir del propio sistema de vacío. Esto puede realizarse usando otro tipo de técnicas analíticas para análisis de materiales. Dentro de éstas de tienen las de origen nuclear.

Para el caso que aquí se analiza, se eligió dada su versatilidad experimental, la técnica de retrodispersión elástica de iones (Rutherford Backscattering, RBS). RBS es una técnica no destructiva que, dentro de sus características [109], es considerada como una técnica absoluta para la identificación y determinación de compuestos. La técnica se puede aplicar para materiales

en película delgada teniéndose la ventaja, entre otras técnicas de identificación de compuestos, que proporciona el perfil de la concentración de los elementos en la muestra.

El análisis de muestras se realizó usando el acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del Instituto de Física de la UNAM a cargo del Dr. Eduardo Andrade Ibarra. Para el bombardeo de las muestras bajo estudio se usaron partículas de $^4\text{He}^+$ con una energía de 2.5 MeV. La energía de las partículas retrodispersadas se midió con un detector de barrera superficial tipo fotomultiplicador colocado a un ángulo de dispersión de 165° . Los resultados del análisis experimental realizado en muestras típicas de la serie S1, S2 y S3 se muestran en la Tabla V-3. Además del Sn, S y Cl que son suministrados por los gases del proceso, se detectaron oxígeno y carbono. Se puede notar que sus concentraciones atómicas son del mismo orden que la de los elementos del compuesto. Esto está indicando un grave problema de contaminación, cuya fuente puede provenir de fugas de vacío en la cámara de reacción y migración de aceite de la bomba de vacío.

Muestra	g	Espesor (nm)	Concentración atómica (%)					Material identificado mediante XRD
			Sn	S	Cl	O	C	
S1	0.4	350	24.8	38.1	3.8	14.3	19	Sn_2S_3
S2	0.2	100	20.7	36.4	2.9	11.4	28.6	$\text{SnS}_2 + \text{Sn}_2\text{S}_3$
S3	0.1	250	16.5	33.0	1.0	16.5	33.0	SnS_2

Por otra parte, si se consideran únicamente las concentraciones atómicas de Sn y S para cada muestra analizada y se calcula la razón Sn:S que proporciona la estequiometría del compuesto depositado, se encuentra que ésta coincide con la estequiometría del compuesto que ha sido identificado mediante XRD.

Así, la técnica RBS ha permitido detectar problemas de contaminación en los materiales depositados que no hubiera sido posible determinar mediante la técnica de XRD, e inclusive, mediante otra técnica experimental como lo es EDS [109].

Con los resultados obtenidos, se procedió primero a garantizar el paralelismo de los electrodos y mejorar el sistema de inyección de gases con objeto de tener una mezcla uniforme de

ellos en la cámara de reacción y minimizar sus efectos en la uniformidad del espesor. Por otra parte, se procedió a buscar las posibles fuentes de fugas de vacío y minimizar la migración de aceite desde la bomba de vacío.

El paralelismo de los electrodos fue garantizado mediante un separador rectangular, de caras paralelas, con un espesor igual a la separación entre los electrodos (3 cm). Para garantizar la uniformidad de la mezcla de gases, las tuberías de salida de ellos, dentro de la cámara de reacción, fueron colocadas una enfrente de la otra formando un ángulo de 20° . Con estos cambios y usando las condiciones paramétricas de S1, se elaboraron una serie de muestras. A cada una de ellas se les midió el espesor. La Fig.V-7 muestra el perfil de los espesores en términos de la posición del sustrato en el electrodo inferior tanto para el caso en que los electrodos están paralelos y para el caso en que no lo están.

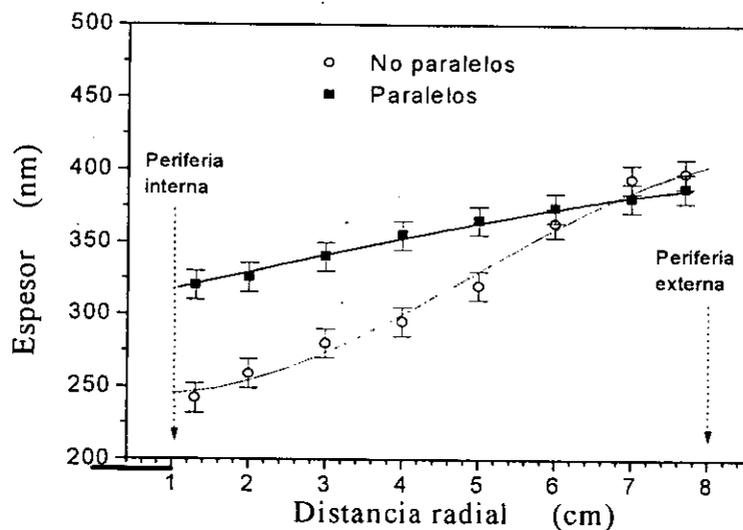


Fig.V-7 Perfil del espesor de las películas delgadas basadas en Sn y S depositadas sobre sustratos de vidrio colocados en el plato calentador.

Se observa claramente que las películas en la periferia externa son más gruesas que las colocadas en la periferia interna, pero la diferencia entre los valores extremos es menor cuando los electrodos están paralelos. Por otra parte, cuando los electrodos están paralelos, el valor de la desviación estándar del valor promedio del espesor es menor que la precisión del aparato. La disminución en el espesor del material conforme se acerca al centro del electrodo, que es por donde se realiza la extracción de los gases, nos confirma el hecho de que existe un agotamiento de una de las fuentes que se está usando.

V-9.4 Medidas tomadas para garantizar la reproducibilidad.

Dado que los fenómenos fisicoquímicos que se producen en el proceso PECVD no son fáciles de predecir; se debe garantizar por lo menos la reproducibilidad del proceso. Se procedió a buscar la manera de garantizar la reproducibilidad de la calidad de las películas elaboradas de una corrida a otra. Para esto, se realizaron una serie de actividades con el objeto de detectar las variables que pudieran afectar la reproducibilidad. Se encontró que los factores que, durante el proceso, afectan la reproducibilidad, son: el control del flujo de los materiales precursores, el paralelismo de los electrodos, y las fugas en la cámara de reacción. A continuación se describen los problemas y la forma en que se resolvió cada uno de ellos.

V-9.4(a) Paralelismo entre electrodos.

Durante el desarrollo experimental, la cámara de reacción se somete a un proceso de limpieza para eliminar los residuos de un depósito anterior. Debido a esto, la cámara es desmontada y limpiada internamente. Al ensamblarla de nuevo, en muchas ocasiones los electrodos no quedaban paralelos, generando con esto películas no uniformes. Este problema ha sido minimizado al usar un dispositivo manual que permite acoplar y desacoplar el separador de electrodos, y además, el ajuste de los mismos de tal forma que se garantiza el paralelismo entre electrodos con una discrepancia de $\pm 0.05\text{cm}$.

V-9.4(b) Fugas en la Cámara de Reacción.

Las fugas son un problema serio en cualquier cámara de vacío que introduce contaminantes desde el exterior hacia el interior. Se tenían zonas de fugas localizadas en dos atravesadores para vacío: una localizada en el calentador y la otra en el termopar. En ambos casos, fue necesario cambiar el tipo de mecanismo de sello para minimizar las fugas. En el caso del calentador, ha sido necesario enfriar externamente el atravesado correspondiente para evitar que el sello de Vitón se deforme, produciendo de esta manera, una fuga.

V-9.4(c) Control de flujos para los materiales precursores.

El control de flujos representó un problema serio. El SnCl_4 es un compuesto con una presión de vapor baja a temperatura ambiente, que se ve fuertemente afectada por la temperatura. Además es un compuesto muy corrosivo. Inicialmente, para controlar su flujo, se usó un controlador de flujo másico el cual, con el tiempo de operación, se tapó, ocasionando lecturas erráticas del flujo, que

también eran propiciadas por la variación de la presión de vapor respecto a la temperatura. La solución que se le dio a este problema fue eliminar el controlador de flujo másico y substituirlo por una válvula de aguja micrométrica; persistiendo a la fecha el problema del taponamiento. Para disminuir el efecto de la temperatura ambiente sobre la presión de vapor del SnCl_4 , se introdujo el contenedor de este producto en un recipiente con aceite, el cual es calentado externamente con una resistencia energizada mediante un autotransformador eléctrico (Variac) de tal forma que la temperatura del baño, medida mediante un termómetro de mercurio, siempre estuviera a 40°C . También, la línea para los vapores de este compuesto se minimizó en longitud y se forró con papel aluminio para garantizar una temperatura constante. La tubería fue calentada, usando un calentador de cinta, a una temperatura ligeramente mayor que la del baño. De esta manera se evita la condensación de los vapores del SnCl_4 durante su trayecto hacia la cámara de reacción. En el caso del H_2S , su presión de vapor a temperatura ambiente es más grande que para el SnCl_4 y no existe el problema de condensación en la línea de conducción; pero, también es un compuesto muy corrosivo. Inicialmente, el flujo de este gas era controlado con un controlador de flujo másico, pero al igual que para el otro compuesto, este se vio afectado por la agresividad del gas, proporcionando lecturas oscilantes y sin ningún control de flujo. La solución que se dio fue el cambiar dicho controlador por una válvula de aguja micrométrica. En ambos casos, la solución al problema creo otro: ¿Cómo medir el flujo másico de cada compuesto y determinar su concentración relativa?

V-9.4(d) Criterio para establecer el valor de g.

Antes de cambiar los controladores de flujo másico para el SnCl_4 y H_2S , se partía del hecho de que éstos estaban calibrados para los vapores correspondientes. Así, se suponía que la lectura que proporcionaban correspondía al flujo del gas inyectado en la cámara de reacción medido en valores estándares de centímetros cúbicos por minuto (sccm). De esta manera, el valor de g definido por la Ec. V.3 proporciona la concentración relativa de un precursor (SnCl_4) respecto del flujo total de precursores. Posteriormente, ya que fue necesario eliminar a los controladores de flujo másico, el valor de g fue definido, usando la misma forma algebraica mostrada en la Ec V.3 pero substituyendo los flujos por las presiones absolutas de cada uno de los precursores, es decir,

$$g = p_{\text{Sn}} / (p_{\text{Sn}} + p_{\text{S}}), \quad (\text{V.10})$$

en donde p es la presión absoluta de un precursor, medida con un Baratrón, fluyendo por la cámara de reacción. De esta manera se garantizó la reproducibilidad en el manejo de los precursores.

Ya que es importante conocer el número de moléculas de gas que esta fluyendo por el sistema (o conocer su flujo en sccm) y que producen la presión absoluta medida, se tuvo que realizar un estudio del flujo de los gases a usar, medido en sccm, en función de la presión absoluta que producen. Para esto, se midió, usando técnicas tradicionales, el volumen total por donde fluyen cada uno de los gases o vapores. Con los valores correspondientes para el volumen, se procedió a inyectar un flujo de gas desconocido que proporcionara una determinada presión absoluta, p_1 , cuando el sistema de vacío está operando sobre la cámara de reacción con la válvula automática abierta. Se eligió una presión de trabajo, p_2 , se cerró la válvula automática y se midió el tiempo en que todo el volumen llegaba a la presión predeterminada. Se obtuvo el incremento en la presión $\Delta p = p_2 - p_1$, y la tasa de llenado, $R_F = \Delta p / t$.

Como la velocidad de bombeo de un sistema de vacío mide el volumen de un gas que es evacuado en la unidad de tiempo, y la tasa de flujo, F_R , (tasa a la cual entra o sale un gas de un contenedor) definida como el producto de la presión por la velocidad de bombeo proporciona el número de moléculas fluyendo en dicho tiempo, tendremos que:

$$F_R = (\Delta p / t) V. \quad (V.11)$$

Si la presión se mide en Torr, el volumen en litros (l) y el tiempo en segundos (s), las unidades de la Ec. V.12 serán Torr- l/s . Considerando el número de Avogadro y dado que bajo condiciones estándares de presión y temperatura un volumen de un centímetro cúbico (cc) de cualquier gas contiene 2.69×10^{19} moléculas [87], entonces

$$\begin{aligned} 1 \text{ sccm} &= 2.69 \times 10^{19} \text{ moléculas/min y} & (V.12) \\ 1 \text{ Torr-}l/s &= 2.13 \times 10^{21} \text{ moléculas/min} = 79.05 \text{ sccm} \end{aligned}$$

Usando las transformaciones de unidades dadas por V.13 y los datos obtenidos para cada uno de los gases, fue posible establecer la relación entre tasas de flujo másico de los gases y la presión absoluta que producen en la cámara de reacción.

Las gráficas mostradas en las Figs.V-8, 9 y 10, proporcionan el comportamiento del flujo másico para cada uno de los gases en función de la presión absoluta de inyección. Con estas curvas de calibración, la Ec. V.11 proporciona el criterio para fijar el valor de g , y usando la conversión de unidades mostradas en V-13, el valor de g proporciona tanto la tasa de concentración de los flujos másicos así como la razón de concentración molecular de los gases precursores.

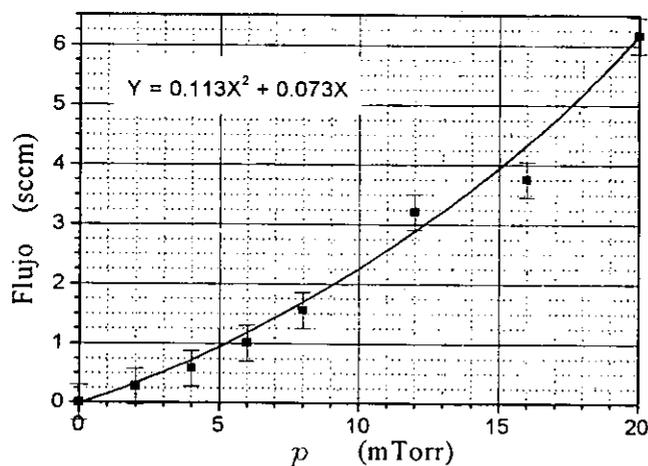


Fig.V-8 Comportamiento del flujo másico para el SnCl_4 mantenido a una $T=40^\circ\text{C}$.

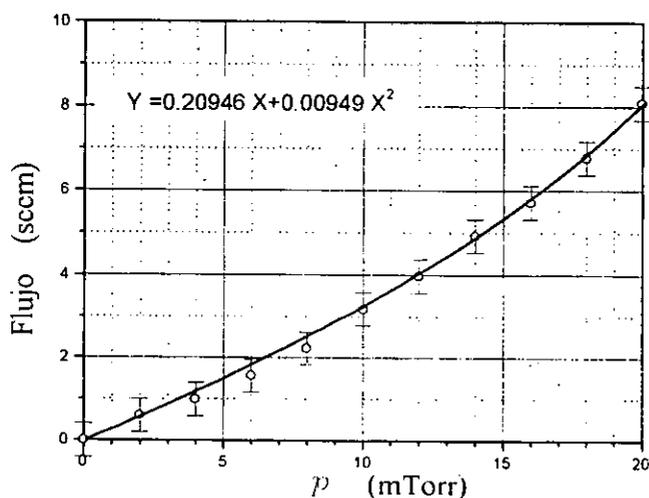


Fig.V-9 Comportamiento del flujo másico para el H_2S a una presión de salida de 2 psi.

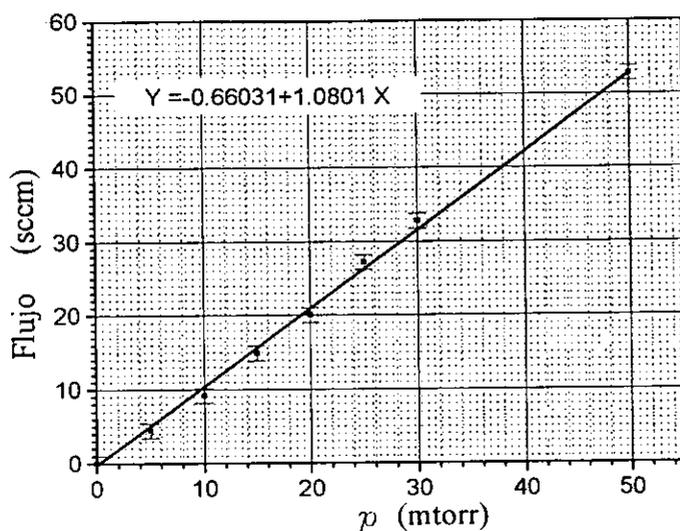
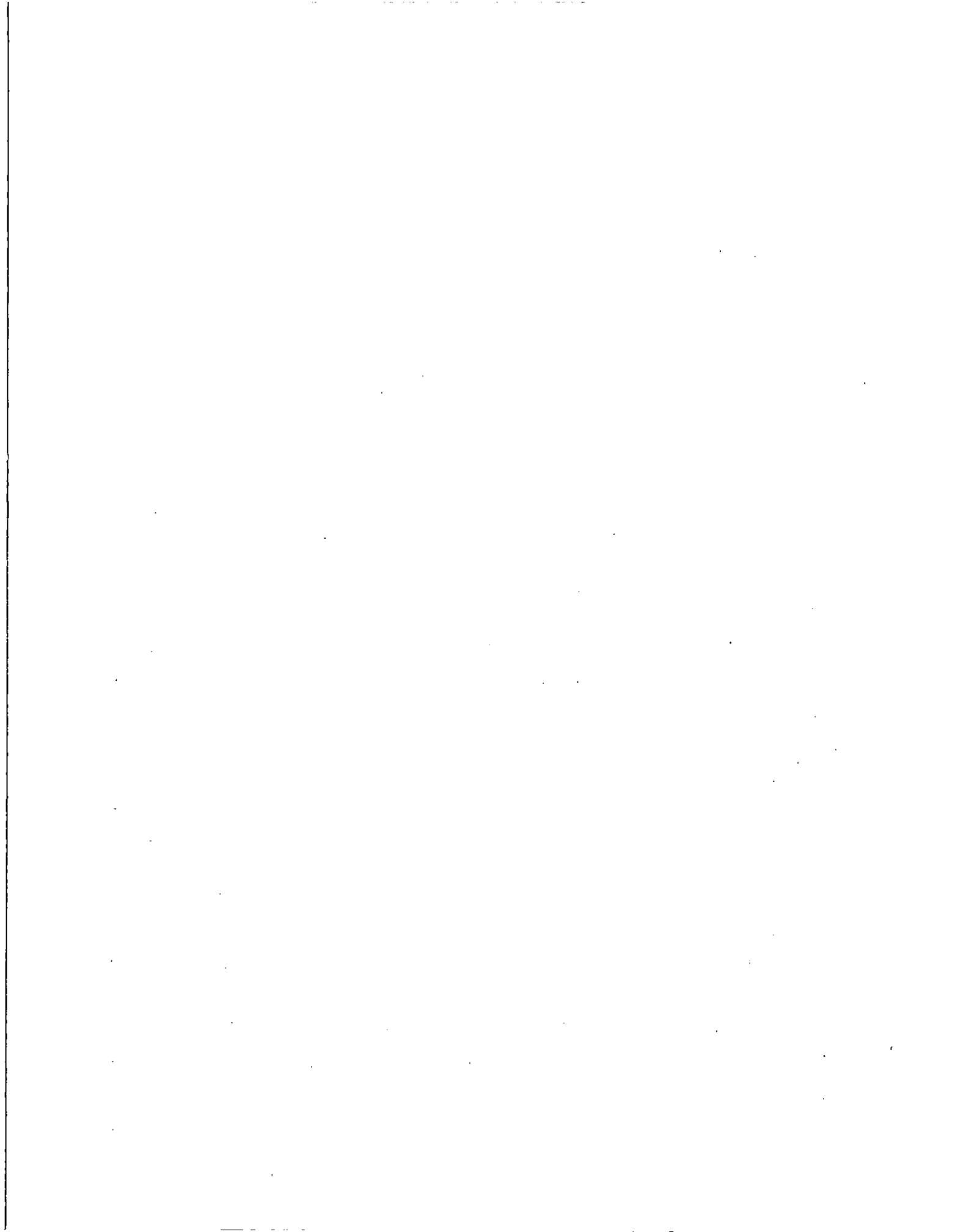


Fig. V-10 Comportamiento del flujo máscico para H_2 a una presión de salida de 2 psi.

V-10 Conclusiones.

Se ha encontrado en este capítulo que la potencia necesaria para encender el plasma usando gases de $SnCl_4$, H_2S y H_2 con respecto a la presión sigue un comportamiento semejante al descrito por la Ley de Paschen [89]. Cuando se usa una mezcla de gases de $SnCl_4$ y H_2S diluidos con H_2 , se presentan dos zonas que se les ha llamado región de baja presión y de alta presión, respectivamente. Cada región define un régimen para el cual se presentan diferentes reacciones químicas. Así, en el régimen de baja presión, los vapores del $SnCl_4$ no se disocian en radicales de Sn y Cl; sin embargo, el H_2S se disocia en radicales de H_2 y S. Se determinó también que el $SnCl_4$ requiere de mayor potencia de la RF que el H_2S para su respectiva disociación. Se encontró en este estudio que las reacciones químicas generan materiales sólidos, en película delgada, identificados como compuestos del tipo Sn_xS_y . Además, en el régimen de baja presión un simple aumento en la concentración de uno de los precursores respecto del otro, propicia el crecimiento de diferentes compuestos.

De aquí que se espere que las características estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas producidas por PECVD usando como gases de proceso una mezcla de $SnCl_4$ con H_2S diluidos con H_2 , dependan fuertemente de la concentración de los precursores.



gases SnCl_4 , H_2S y H_2 , algunos de los procesos presentados en las Ecs. V-4 a V-9, generarán los productos y reacciones representadas en la Tabla VI-4. De esta manera, la formación de los compuestos Sn_xS_y puede explicarse sobre la base de los procesos descritos a continuación:

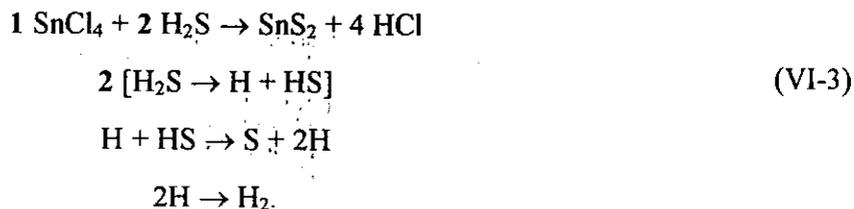
Tabla VI-4. Productos y reacciones que permiten establecer los mecanismos de formación de los compuestos basados en S y Sn mediante PECVD.		
Precursores y diluyente	Sub-Productos	Reacciones que se producen en presencia de hidrógeno y/o azufre.
SnCl_4	SnCl_2 , Cl_2 ; Sn , HCl	a) SnCl_2 proporciona los iones Sn^{2+} and Cl^- . b) La reacción química Disproporciónación para el Sn^{2+} genera Sn y iones de Sn^{4+} .
H_2S	H_2^+ , H^+ , S, S_2 , S^{2-} , S_2^{2-}	c) SnCl_2 y S reaccionan dando Sn_2S_3 and SnCl_4 . d) Iones de Sn^{4+} y 2S^{2-} generan al SnS_2 . e) Sn y S_m genera SnS_x y S_{m-x}
H_2	H, H_2^+	f) SnCl_2 , S y H_2^+ generan SnS y HCl g) SnS y S generan al SnS_2 h) Sn_2S_3 y S generan SnS_2

Formación del SnS_2 .

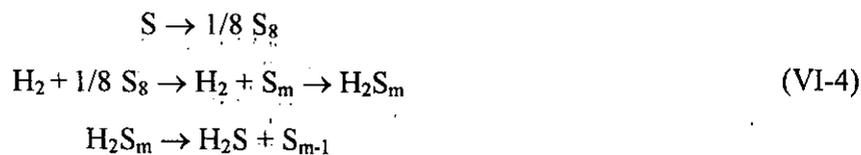
Cuando $g < 0.2$, la concentración atómica de S dentro de la cámara de reacción antes de encender el plasma es más grande que la del Sn. Por ejemplo, para $g=0.2$, por cada átomo de Sn hay 4 átomos de S, y la concentración de S aumenta conforme g disminuye. Este argumento es válido debido a que la tasa de flujo másico, medido en sccm, es proporcional al número de moléculas que fluyen por minuto en la cámara de reacción. La relación está dada por $1 \text{ sccm} = 2.69 \times 10^{19}$ moléculas por minuto [87]. De aquí en adelante, en todas las reacciones químicas cuyos coeficientes de balance estén representados por números negritos (bold), el número representará el flujo másico del precursor que está siendo introducido dentro de la cámara de reacción.

De acuerdo con el trabajo realizado por Engelken y colaboradores [11], para que se genere el crecimiento de una película delgada de SnS_2 , es necesario tener un ión Sn^{4+} con dos iones S^{2-} y la reacción que propicia dicho compuesto se representa en la Tabla VI-4 (d). Debido a que el H_2 reduce al SnCl_2 en iones Sn^{2+} y Cl^- , el ión Sn^{4+} es generado por medio de la reacción (b) de la Tabla VI-4. Entonces, si todas las moléculas de SnCl_4 producen iones Sn^{4+} , en la cámara de

reacción existirán mas del doble de átomos de S para producir iones S^{2-} y generar el compuesto SnS_2 . La reacción química global que propicia la formación del compuesto puede ser la siguiente:



Las moléculas de H_2 que fluyen dentro de la cámara de reacción a una tasa de flujo de 20 sccm no están representadas en la reacción química anterior, pero cierto número de ellas reaccionan con el $SnCl_4$ para producir las reacciones químicas descritas arriba. Ya que los patrones de difracción de rayos X no muestran que exista incorporación de S en el material depositado, debe existir otra reacción química involucrada durante el proceso además de las mostradas en la Ec. VI-3. Así que fue necesario asumir que después de la disociación inicial del H_2S que esta entrando a la cámara de reacción, existe la formación del mismo gas durante la descarga gaseosa a través de las reacciones químicas que se muestran en la siguiente ecuación:



Esta suposición es soportada por el trabajo de Traus y colaboradores [111,117] en el cual demostraron la producción de H_2S a partir de la disociación de una mezcla de gases de H_2 y H_2S en una descarga gaseosa producida a presión atmosférica. Este proceso se presenta cuando en la mezcla de gases, la concentración relativa de H_2 es más grande que la del H_2S por un factor mayor de 2.33. En el presente trabajo, la razón H_2/H_2S es más grande que ese valor ($H_2/H_2S=4$ para la mayor concentración de H_2S en la mezcla). Por lo anterior, aunque la concentración del H_2S es más grande que la concentración del $SnCl_4$, es posible suponer que solamente el 50% de las moléculas de H_2S están involucradas en la reacción que produce la formación del SnS_2 , mientras que el resto de ellas reaccionan en la forma mostrada en la Ec. VI-4.

También se encontró que para $g \approx 0.6$, el material depositado está formado principalmente por la fase SnS_2 . Bajo esta condición, antes de encender el plasma, la concentración atómica de Sn es 1.5 veces mayor que la concentración de S, por lo cual, es de esperarse que la siguiente reacción química tenga lugar:



Esta reacción presenta una entalpía de formación estándar $\Delta H^\circ_{\text{R}} = -192.56 \text{ kJ/mol}$, quedando clasificada como exotérmica. Ya que los coeficientes en cada compuesto en esta reacción representan la cantidad de moléculas que están participando en ellas, su valor está relacionado con el flujo introducido en la cámara de reacción. De esta manera, solamente el 10% del H_2 que fluye dentro de la cámara participa en la reacción mostrada en la Ec. VI-5. Sin embargo, la formación del compuesto SnS_2 bajo dichas condiciones sólo fue observada cuando existe un exceso de H_2 . Además, la reacción mostrada en la Ec. VI-5 sugiere la formación del compuesto SnCl_2 . De esta manera, la asignación a los picos de difracción localizados en $2\theta = 16.3^\circ, 21.8^\circ, 24.9^\circ, 33.8^\circ, 39.1^\circ, 40.3^\circ, 47.2^\circ, \text{ y } 50.2^\circ$ como picos del compuesto $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ver Fig. VI.3(b) y VI-4(a)), queda justificada.

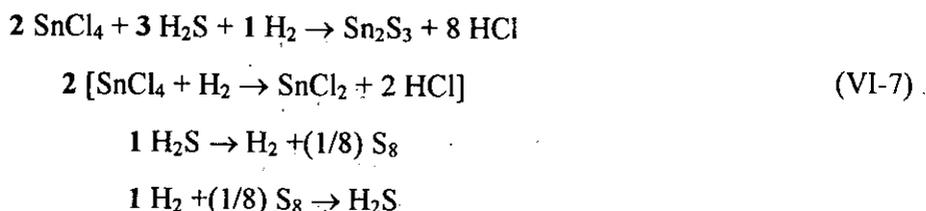
Formación del Sn_2S_3 .

Se ha determinado mediante rayos X que el compuesto Sn_2S_3 solo se obtiene para las películas producidas con $g \approx 0.5$ (ver Tabla VI-2), condición para la cual la concentración atómica de S y Sn es la misma, dentro de la cámara de reacción, antes de encender el plasma. En presencia de iones S^{2-} y moléculas de SnCl_2 , la reacción (c) de la Tabla VI-4 sugiere la formación del compuesto Sn_2S_3 . Para que se forme dicho compuesto, se requiere que la siguiente reacción química tenga lugar [11]:



la cual tiene una entalpía estándar de formación $\Delta H^\circ_{\text{R}} = -735.13 \text{ kJ/mol}$, implicando una reacción exotérmica. Si se supone que todas las moléculas de SnCl_4 generan igual número de moléculas de SnCl_2 , solamente el 75% de S atómico generado por la disociación del H_2S es necesario para

establecer el balance químico de la reacción (c) en la Tabla VI-4. Bajo estas condiciones, del 100% de moléculas de SnCl_2 producidas por la reducción del SnCl_4 debido al H_2 , sólo el 50% reaccionan con el S para formar el compuesto Sn_2S_3 y el otro 50% forma al precursor SnCl_4 , tal y como se establece en la reacción mostrada en la Ec. VI-6. Por lo tanto, las reacciones globales que pueden llevarse a cabo, bajo las suposiciones anteriores, son las siguientes:



Las reacciones químicas mostradas en la Ec. VI-7 explican la formación del compuesto SnCl_2 , el que ha sido detectado al mismo tiempo que el Sn_2S_3 para las películas elaboradas con $g=0.49$ (ver Fig. VI-3(b)).

Para los materiales depositados con valores de g en el intervalo $0.2 < g < 0.5$, la concentración de S es más grande que la de Sn antes de encender el plasma. Durante la descarga gaseosa se llevan a cabo las reacciones químicas mostradas en la Ec. VI-7; pero debido al hecho de que hay más átomos de S que de Sn, parte del azufre generado llega a la superficie de la película de Sn_2S_3 que está en proceso de crecimiento. Ahí, los átomos de S son adsorbidos por los centros de nucleación del Sn_2S_3 , propiciando así la formación del compuesto SnS_2 a través de la siguiente reacción química adicional:



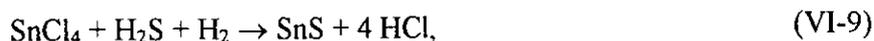
Esta reacción presenta una entalpía de formación $\Delta H^\circ_{\text{R}} = -183.63 \text{ kJ/mol}$, siendo también una reacción exotérmica. Dado que no todo el compuesto Sn_2S_3 se transforma en SnS_2 , el material depositado esta formado por una mezcla de los compuestos Sn_2S_3 - SnS_2 . El argumento anterior explica la formación de los dos compuestos identificados mediante XRD, para el material que se depositó, usando valores de g en el intervalo (0.2,0.49).

Para el caso de las películas delgadas formadas con valores de g en el intervalo $0.6 < g < 1.0$, en la cámara de reacción fluyen más moléculas de precursores de Sn que de S. Así que se podrían llevar a cabo las siguientes reacciones químicas:

- i. Reducción del SnCl_4 por el H_2 generando moléculas de SnCl_2 y HCl .
- ii. Disociación de moléculas de H_2S en H_2 y azufre molecular (S_8) a través de reacciones como las que se muestran en la Ec. VI-4.
- iii. Reacción química entre moléculas de SnCl_2 y de S_m para generar SnS_2 y subproductos como el HCl , S_{m-2} hasta que los átomos de S se agoten, coexistiendo además con un exceso de moléculas de SnCl_2 y H_2 .

Conforme g está incrementándose, todas las reacciones anteriores se llevarán a cabo hasta que $g=1$. Por lo tanto, dependiendo del valor de g es posible obtener una película delgada que esté formada por varios compuestos, principalmente por el SnS_2 . De esta manera en la región $0.6 < g < 0.75$ los compuestos que crecen formando la película delgada son el SnS_2 con incorporación del SnCl_2 ; mientras que en la región para $g > 0.75$ se tiene, además del compuesto SnS_2 , la incorporación de S, SnCl_2 e inclusive Sn metálico, tal y como puede observarse en las Figs. VI-4 (a) y (b).

Por otra parte, ya que durante el proceso de plasma, los iones relacionados con el estaño, Sn^{2+} y Sn^{4+} , así como Sn metálico, producidos por la reducción del SnCl_4 , coexisten al mismo tiempo con los iones de azufre, S^{2-} , es de esperarse que se forme el compuesto SnS a través de la reacción (f) mostrada en la Tabla VI-4, la que daría una reacción global del tipo:



presentando una entalpía de formación $\Delta H^\circ_{\text{R}} = 22.9 \text{ kJ/mol}$ por lo que la reacción es clasificada como endotérmica. En el proceso de PECVD, dicha reacción estará balanceada químicamente cuando la concentración de Sn y S en la cámara de reacción sean idénticas, lo cual se produce para $g=0.5$. Sin embargo, los estudios de difracción de rayos X realizados en las películas producidas para todos los valores de g no mostraron algún pico de difracción que pudiera relacionarse a dicho compuesto. Esto no excluye la formación del compuesto SnS . Probablemente el exceso de azufre (que se presenta para $g \leq 0.5$) reaccione con el SnS para formar el SnS_2 de la misma manera en que reacciona el Sn_2S_3 a través de la reacción mostrada en la Ec. VI-8 [11]. De esta manera, la composición Sn:S del compuesto depositado tiende a ser 1:2 tal y como ha sido determinado en el presente estudio.

Dado que existen varias reacciones químicas que producen diferentes compuestos para los valores de g considerados en el presente estudio, la dinámica del proceso de crecimiento depende fuertemente de la concentración de los precursores. Su efecto se debe reflejar en la tasa de depósito (Rd). Tomando como base los resultados obtenidos y considerando que las películas son depositadas mediante un proceso de crecimiento atómico (molecular), típico del proceso PECVD [86, 88, 91], se discutirá y explicará el comportamiento de Rd mostrado en la Fig. VI-1.

Región I: Ya que la reacción toma lugar átomo por átomo, conforme g aumenta desde 0 hasta 0.2, la concentración molecular del SnCl_4 aumenta y existen más átomos de estaño disponible para formar el compuesto SnS_2 , en consecuencia, Rd aumenta en esta región.

Región II: Para valores de g en esta región, se forman dos diferentes compuestos al mismo tiempo. La explicación para el comportamiento de Rd es la siguiente: a) El salto observado en Rd en el punto de transición alrededor de $g=0.2$ se explica al tomar en consideración que el espesor medido corresponde a dos materiales, es decir, es la suma del espesor del compuesto SnS_2 y del compuesto Sn_2S_3 . b) Debido a que el proceso de crecimiento está limitado por la concentración atómica (molecular) de los precursores, cuando la concentración del SnCl_4 aumenta en el intervalo (0.2,0.49), se generan más especies precursoras de Sn que estarán involucradas en el proceso de crecimiento. De esta manera es de esperarse un incremento en el valor de Rd , pero debido a la competencia de crecimiento entre ambos compuestos, el efecto no es pronunciado.

Región III: En esta región, para un valor específico de g , se genera un solo compuesto. Para $g=0.49$, el material depositado es el compuesto Sn_2S_3 y el espesor medido sólo corresponde a él. Así que una reducción en el valor de Rd es de esperarse respecto del obtenido para una g anterior. Para valores de g en el intervalo (0.49, 0.6), el material depositado está constituido por el compuesto SnS_2 y el espesor medido corresponde a este material. De esta manera, los valores de Rd en este intervalo deben ser menores que los encontrados en la Región II, pero debe seguir la tendencia de crecimiento observada debido al aumento en la concentración del SnCl_4 conforme g aumenta.

Región IV: En esta región se forman varios compuestos y el espesor medido corresponde a la suma de los espesores de todos los compuestos. Por consiguiente, una tendencia pequeña de crecimiento en el valor de Rd deberá de aparecer conforme g aumenta.

Todos los puntos mostrados en la Fig. VI-1 son valores medios con su correspondiente desviación estándar. Si se toma en consideración la desviación estándar, Rd en la Región II es prácticamente independiente de la concentración de los precursores. I. Solomon y colaboradores [114]

encontraron que, para películas delgadas de $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ preparadas por la descomposición de una mezcla de SiH_4 y CH_4 mediante una descarga gaseosa (PECVD), R_d es independiente de la concentración de silano (SiH_4) como una consecuencia de las condiciones paramétricas del régimen de baja presión (el silano se descompone por la descarga mientras que el CH_4 no lo hace). Las condiciones de crecimiento reportadas en el presente estudio son similares a las del trabajo de Solomon [114]; por lo que se podrían esperar resultados similares. Sin embargo, las reacciones químicas no son iguales por lo que pueden obtenerse resultados diferentes. Esto se pone de manifiesto para el caso de otras regiones de g para las cuales el material depositado es SnS_2 . En estas regiones, es claro que el comportamiento de los puntos graficados en la Fig. VI.1 sugieren una relación lineal entre R_d y la concentración de SnCl_4 . Más trabajo experimental deberá realizarse en esta dirección para confirmar esa tendencia en R_d .

VI-2.2 El efecto de la temperatura de substrato, T_s .

Tomando como antecedente los resultados del efecto de g , se procedió a determinar los parámetros de elaboración que permitan obtener la fase SnS . Para esto, se decidió tomar como base los parámetros de elaboración para la fase SnS_2 con crecimiento preferencial y estudiar la manera en que los parámetros restantes afectan las propiedades físicas del material a producir.

La fase SnS_2 ha sido obtenida con los siguientes valores paramétricos:

$T_s = 150^\circ\text{C}$; $p = 50$ mT; $W_p = 5$ W; $g < 0.2$ y $g \approx 0.6$; $F_T = 25$ sccm; $F_{\text{H}_2} = 20$ sccm

De los valores de g que producen exclusivamente la fase SnS_2 , se eligió el valor que produce la menor incorporación de compuestos de Cl en el material y así, estudiar el efecto de la T_s sobre las características de composición y estructura del material a producir. De la curva para la concentración atómica de Cl incorporado mostrada en la Fig. VI-6 se observa que este requisito se cumple para $g \leq 0.12$.

La Fig. VI-7 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra base (S25) y de dos de sus réplicas (S140, S360) preparadas con un valor de $g = 0.12$ y diferentes tiempos de depósito. Los espesores del material producido se indican en cada patrón de difracción de la Fig. VI-7. Estas gráficas muestran que bajo condiciones controladas de elaboración, el material producido es el mismo compuesto (2H-SnS_2), presentando la misma estructura cristalina. Con respecto al espesor del material producido, este depende del tiempo de depósito y de la posición del substrato sobre el electrodo, tal y como fue mostrado en la Fig. V-7. Ya que las características estructurales

de estas muestras son similares, el proceso en dicha cámara indica una buena reproducibilidad de corrida en corrida, por lo cual, los efectos que se logren detectar con las técnicas de caracterización establecidas, deberán corresponder al efecto de la temperatura del substrato sobre las características físicas del material.

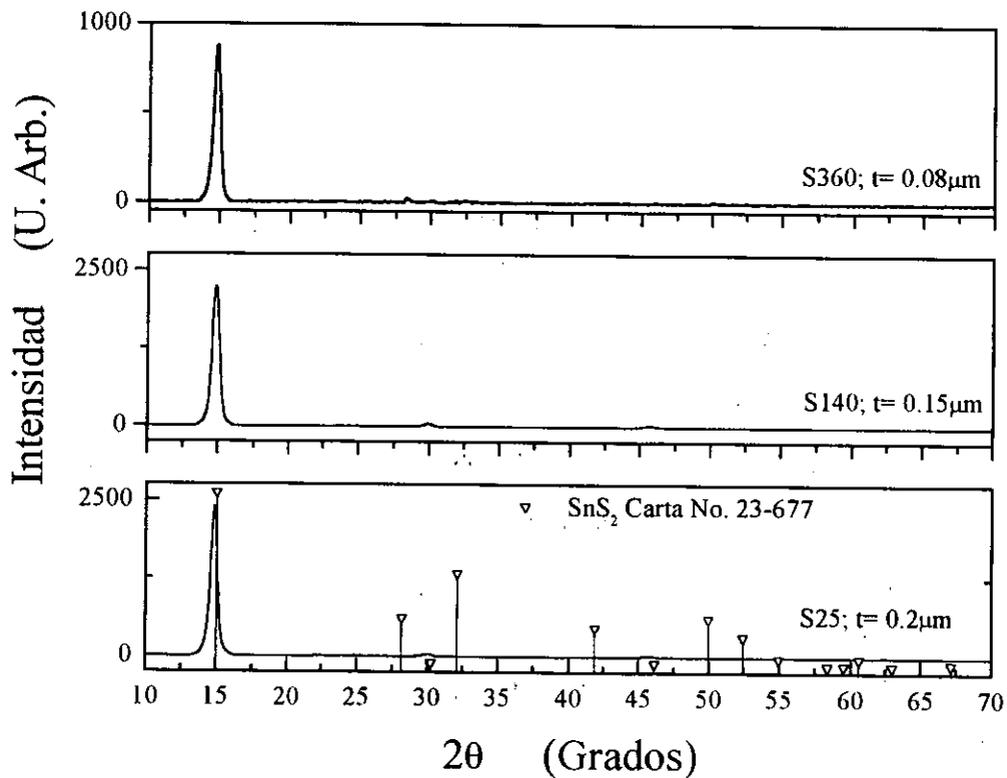


Fig. VI-7 Patrones de difracción de Rayos X para tres muestras preparadas con las mismas condiciones de depósito, usando $g=0.12$.

Para analizar la manera en que la temperatura de substrato, T_s , afecta las propiedades físicas del material producido, se tomaron como parámetros constantes a los mencionados anteriormente y se procedió a variar la temperatura en el rango de 50°C hasta 300°C , en pasos de 50°C . Para cada temperatura se realizaron 6 corridas independientes con el objeto de obtener un comportamiento estadístico de los análisis a realizar.

VI-2.2(a) La tasa de depósito.

Para cada temperatura se midió el espesor del material producido para determinar su tasa de depósito (Rd). Con el valor de Rd , se elaboraron muestras con espesores similares para realizar en ellas el proceso de caracterización. Para la identificación del compuesto y análisis estructural se usó la técnica de XRD y para obtener la concentración atómica del material obtenido se usó la técnica de EDS.

La Fig. VI-8 muestra el comportamiento de Rd como función de la temperatura de sustrato. Ya que el proceso PECVD es un depósito por vapor químico, es de esperarse que la tasa de crecimiento de un solo compuesto esté activada térmicamente [118] y que sea función de la concentración de especies activas en la superficie y de los productos que se generan. De esta manera se puede establecer la relación familiar de Arrhenius entre Rd y la temperatura absoluta T dada por:

$$Rd = Rd_0 \exp(-E/kTs), \quad (\text{VI-10})$$

donde k es la constante de Boltzmann, E es la energía de activación del proceso y Rd_0 un factor que debe depender de las tasas de generación de las especies precursoras del compuesto [118].

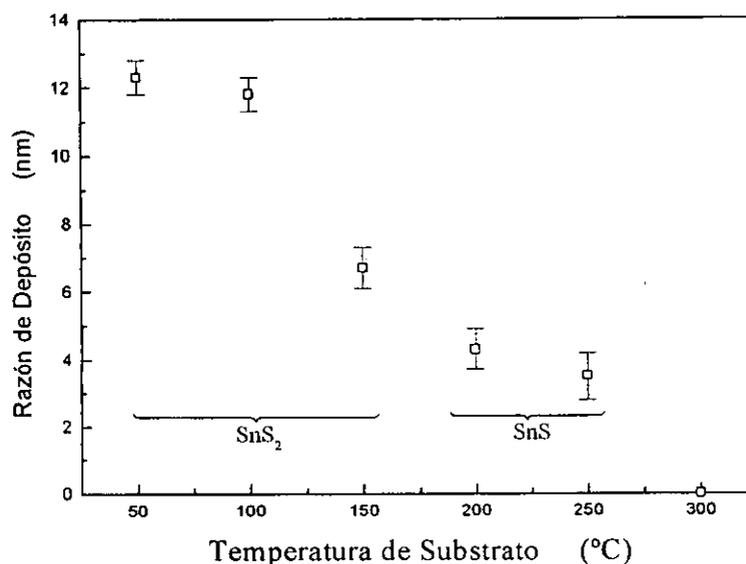


Fig. VI-8 Efecto de la temperatura de sustrato sobre la tasa de depósito para películas delgadas producidas en la región de baja presión con $g=0.12$.

Se puede observar en esta gráfica que conforme T_s aumenta, la tasa de crecimiento disminuye, llegando a ser cero para $T_s=300^\circ\text{C}$. Este comportamiento discrepa notablemente con respecto al comportamiento mostrado en la Ec. VI-10. Sin embargo, se puede explicar partiendo del hecho de que se están obteniendo dos diferentes compuestos en el intervalo de T_s considerado. Aún así, es de esperarse que a mayor temperatura, los precursores de S que llegan a la superficie de la película delgada en formación, adquieren la suficiente energía para desorberse y regresar al estado gaseoso en el plasma generando una mayor densidad de especies activas. Esto ya ha sido inferido cuando se analizaron los productos de la descomposición del H_2S mediante el plasma a temperatura ambiente y a 150°C (ver sección V.8-3). Así mismo, también se demostró que el SnCl_4 no se disocia ni por el plasma ni por la temperatura, por lo que la tasa de adsorción de las especies iónicas Sn^{2+} , Sn^{4+} , que se producen debido a la reducción con el H_2 , deberá permanecer invariable respecto de la temperatura. Por lo tanto, conforme T_s aumenta, sobre la superficie del substrato se tendrán menos especies precursoras de S cuyo efecto se reflejara en la disminución de la tasa de depósito. Este efecto queda totalmente de manifiesto para una temperatura de substrato de 300°C en donde no se tiene la formación de algún compuesto Sn_xS_y sobre la superficie de los substratos debido a la desorción de azufre. Por otra parte, se puede inferir desde este experimento que, al haber menos especies de S, la composición del compuesto deberá ser diferente a la del SnS_2 .

Como conclusión particular de este comportamiento se puede establecer que si un precursor atómico de algún compuesto presenta presiones de vapor altas, como es el caso del S, al llegar al substrato en donde se pretende formar un sólido en película delgada, estos pueden abandonar los centros de nucleación en formación, y si se establecen condiciones de sublimación ó evaporación, no se formará ningún compuesto.

VI-2.2(b) Estructura cristalina y composición.

Los patrones de difracción de rayos X para muestras típicas con espesores del orden de $0.2\ \mu\text{m}$ preparadas a las temperaturas antes mencionadas se muestran en la Fig. VI-9. Todos los patrones mostrados en dicha figura confirman el carácter policristalino del material producido. Los patrones de polvo estándar para los compuestos SnS_2 , $\alpha\text{-SnS}$ y SnS también han sido graficados en dicha figura. Los planos de difracción indicados (hkl) corresponden al compuesto SnS_2 . Siguiendo el procedimiento usado anteriormente para el análisis de los picos de difracción y la identificación del compuesto cristalino depositado, se ha establecido lo siguiente:

i) Para $T_s \leq 150^\circ\text{C}$, el material depositado tiene una estructura cristalina cuyos picos de difracción se asocian al compuesto SnS_2 . Se observa que conforme T_s disminuye, la intensidad de los picos de difracción es menor, y se pierde el carácter de crecimiento preferencial del compuesto, así, para $T_s = 50^\circ\text{C}$, el patrón de difracción de esta película se asemeja al patrón típico de polvos del estándar. Por otra parte, para $T_s = 50^\circ\text{C}$ y 100°C se detectaron picos de difracción cuyas intensidades son dos veces más grandes que el ruido de fondo, pero que no se observan en la Fig. VI-9 debido a las escalas elegidas para presentar la figura. Estos picos localizados en $2\theta = 16.3^\circ, 24.3^\circ, 31.7^\circ, 35.2^\circ$ y 39.8° , han sido asociados al compuesto $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ii) Para $T_s > 150^\circ\text{C}$, el material depositado se identifica como el sulfuro de estaño, SnS . Para $T_s = 200^\circ\text{C}$, el material presenta la fase Herzenbergita, mientras que a $T_s = 250^\circ\text{C}$ se presenta un cambio hacia la fase α del mismo compuesto; sin embargo, a esta temperatura de sustrato, hay dos picos de difracción para $2\theta = 32.53^\circ$ y 52.23° que podrían asociarse al Sn_2S_3 .

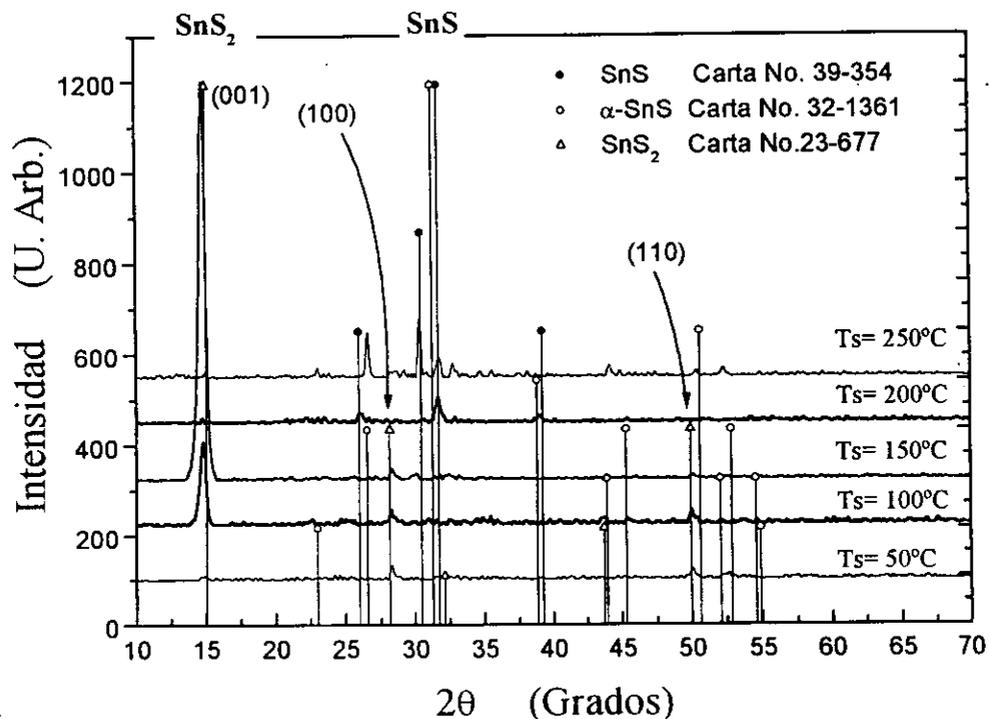


Fig. VI-9 Patrones de difracción de Rayos X para películas preparadas a diferentes temperaturas de sustrato.

Los parámetros cristalográficos de las películas producidas se muestran en la Tabla VI-5. Se observa que los parámetros de red de cada uno de los compuestos identificados tienen valores similares a los reportados para los valores estándares de polvo. Con respecto al tamaño de grano cristalino, D , se puede observar que para las películas de SnS_2 , que fueron depositadas a $T_s=50^\circ\text{C}$ y 100°C , tienen un tamaño cristalino mayor que la producida a $T_s=150^\circ\text{C}$. Esta incongruencia se puede explicar si se considera que el valor para D calculado fue realizado en diferentes planos cristalográficos. Dado que para $T_s=150^\circ\text{C}$ se tiene un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección $[001]$, el procedimiento de medición para D propuesto por Scherrer [107] solo toma en cuenta el tamaño de grano cristalino en la dirección c , que corresponde para una estructura hexagonal, a la altura del hexágono [107]. Por consecuencia, para $T_s=150^\circ\text{C}$, el valor de D corresponde a la altura del grano cristalino. No obstante, cuando se tienen otras direcciones cristalinas, sobre todo reflexiones en los planos basales ($hk0$), el procedimiento permite medir el tamaño de grano cristalino en el plano basal de la estructura. De esta manera, para $T_s=50^\circ\text{C}$ y 100°C , el tamaño de grano que se reporta corresponde al grano cristalino basal, observándose un incremento de este cuando T_s aumenta, lo que concuerda con comportamientos similares del tamaño de grano en policristales y la temperatura para materiales elaborados por CVD [103]. Para $T_s>150^\circ\text{C}$, el compuesto depositado es el SnS y el valor promedio de D muestra una tendencia de crecimiento, concordando con comportamientos similares en el proceso de CVD.

Tabla VI-5. Características estructurales de las películas producidas a diferentes temperaturas de sustrato

Ts (°C)	Compuesto	Estructura cristalina	Parámetros de red (Å)						Plano de medida	D (nm)
			Estándares			Medidos				
			a	b	c	a	b	c		
50	SnS_2	Hexagonal	3.649		5.864	3.639		5.864	($hk0$)	26.3
100	SnS_2	Hexagonal	3.649		5.864	3.638		5.977	($hk0$)	27.5
150	SnS_2	Hexagonal	3.649		5.864	3.639		5.981	($00l$)	13.5
200	SnS	Ortorrómbic a	4.329	11.19	5.864	4.266	11.224	4.124	(hkl)	19.9
250	$\alpha\text{-SnS}$	Ortorrómbic a	4.175	11.42	4.125	4.102	11.58	5.093	(hkl)	25.6

Por otra parte, la Fig. VI-10 muestra la concentración atómica de Sn, S y Cl determinada por EDS. Se observa que para $T_s > 150^\circ\text{C}$ el material depositado presenta una razón Sn:S que tiende a la unidad, es decir, la composición del compuesto tiende a ser SnS confirmando el resultado del procedimiento de identificación del compuesto por XRD. Como comparación, se ha graficado la concentración atómica de una película delgada de SnS preparada mediante baño químico [119]. Como puede observarse tanto las películas preparadas mediante por PECVD a 200°C y 250°C , como la de baño químico, muestran una concentración atómica del mismo orden, siendo 1.13 la razón promedio Sn:S, por lo que se afirma que la composición del compuesto tiende a ser $\text{Sn}_{1.13}\text{S}_{0.87}$.

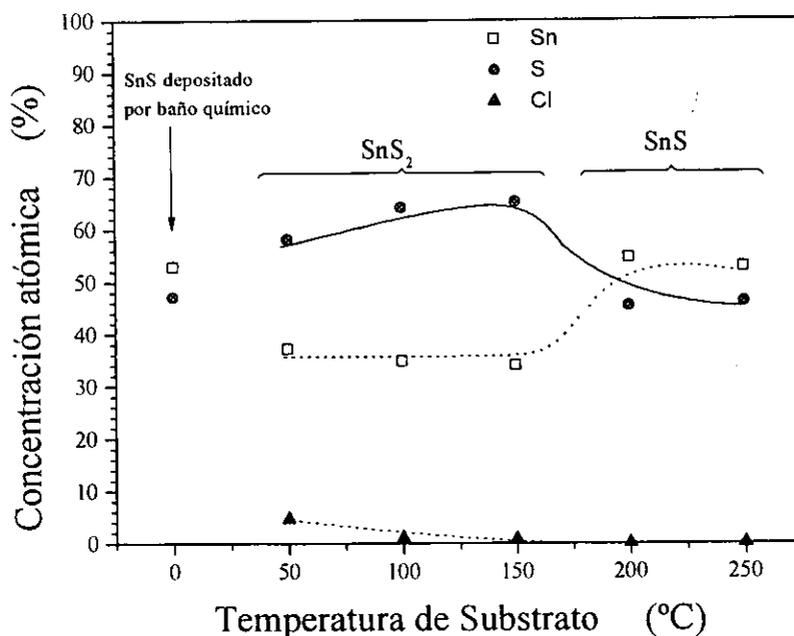


Fig. VI-10 Concentraciones atómicas de Sn, S y Cl como función de la temperatura de sustrato.

Para $T_s \leq 150^\circ\text{C}$, la razón Sn:S es aproximadamente 1:2 confirmando la estequiometría SnS_2 identificada anteriormente mediante la técnica de XRD. Para las películas producidas con $T_s \leq 150^\circ\text{C}$ se encontró Cl incorporado en el material producido. El porcentaje atómico de Cl disminuye conforme T_s aumenta, y se hace cero para $T_s > 150^\circ\text{C}$. Para $T_s = 150^\circ\text{C}$ se tiene una incorporación de Cl del 0.8% atómico. Para $T_s = 50^\circ\text{C}$ y 100°C , la incorporación de Cl en el

material producido es del orden del 4% atómico. Esta incorporación debe ser en forma del compuesto SnCl_2 , ya que mediante la técnica de XRD se logró detectar, en el material depositado, picos de difracción que coinciden con los patrones estándares de polvos de dicho compuesto. Además, a temperaturas bajas, el SnCl_2 logra condensarse sobre la superficie del sustrato, tal y como se demostró en el capítulo V sección 8. Por otra parte, para $T_s=150^\circ\text{C}$, como la técnica de XRD no mostró alguna evidencia de compuestos cristalinos de Cl en el material depositado, su incorporación al material depositado debe ser sustitucional, ocupando sitios de S en la red cristalina del compuesto, argumento que ha sido usado anteriormente.

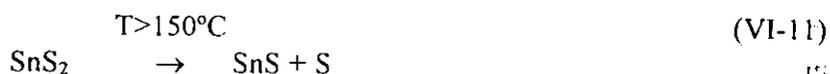
VI-2.2(c) Proceso de Formación de Compuestos.

Formación del SnS_2 .

Dado que el estudio del efecto de T_s se ha realizado para una $g < 0.2$, para la cual, usando $T_s=150^\circ\text{C}$ el material obtenido es el SnS_2 tal y como ha sido demostrado y discutido anteriormente (ver sección VI.1(d)), es de esperarse que para $T \leq 150^\circ\text{C}$, las reacciones químicas del proceso que permiten la formación de un compuesto sólido cristalino identificado como el SnS_2 deben estar regidas por reacciones similares a las Ecs. VI.3 y VI.4.

Formación del SnS .

Este compuesto ha sido identificado en el material depositado para $T_s > 150^\circ\text{C}$ mediante la técnica de XRD. Si se toma como base que la composición del compuesto está regida por la razón de concentración de los precursores, entonces los centros de nucleación para $g > 0.2$ y $T_s < 150^\circ\text{C}$ serán del tipo SnS_2 . Conforme aumenta la temperatura, aumenta la presión de vapor del S y sus radicales llegan a adquirir la suficiente energía para romper los enlaces S-S (425.3 kJ/mol), que son menores que los de Sn-S (464.3 kJ/mol), originando que la composición del compuesto tienda a ser del tipo SnS . Las reacciones químicas que tienen lugar están regidas por las Ecs. VI.3 y VI.4, pero debido al efecto de la temperatura, se puede presentar un fenómeno de desorción de S del compuesto SnS_2 . Por tal motivo, la reacción simple que podría estar dominando a este proceso es la siguiente[11]:



Esta reacción presenta una entalpía de formación $\Delta H_R^\circ = 344.5 \text{ kJ/mol}$ implicando una reacción endotérmica con una constante de reacción $K = 1.5 \times 10^{-33}$.

Las reacciones químicas que dan origen a la formación del SnS bajo esas condiciones pueden ser más complejas que la representada en la Ec. VI-11. Sin embargo, el argumento usado para explicar la formación del compuesto es válido partiendo de la suposición que los centros de nucleación que dan origen al material son SnS₂.

De esta manera, bajo el régimen de baja presión y usando un valor de $g < 0.2$, se ha encontrado que para temperaturas mayores de 150°C, se genera el compuesto SnS; mientras que para $T_s \leq 150^\circ\text{C}$ el compuesto es el SnS₂.

VI-2.3 El efecto de la presión de proceso, p .

Ya habiendo determinado el papel que juega la temperatura de sustrato, se procedió a analizar el efecto que tiene la presión de proceso sobre las propiedades físicas del material producido. Para esto, se eligieron como parámetros fijos los valores de los parámetros que generan el material SnS₂ con crecimiento preferencial; es decir,

$T_s = 150^\circ\text{C}$; $W_p = 5 \text{ W}$; $g = 0.12$ ($F_{\text{Sn}} = 0.6 \text{ sccm}$; $F_{\text{S}} = 4.4 \text{ sccm}$); $F_{\text{H}_2} = 20 \text{ sccm}$; $F_{\text{T}} = 25 \text{ sccm}$, que son los valores que generan la fase SnS₂ con crecimiento preferencial.

Dado que se pretende conocer el efecto de la presión de proceso (p) sobre las características físicas del material a producir, y debido a que los experimentos anteriores se realizaron en el régimen de baja presión (50 mTorr), sólo se investigó el efecto para un valor de p comprendido en el régimen de alta presión (ambos lados de la curva de Paschen mostrada en la Fig. V-3). Para esto, se eligió una presión alta (900 mTorr) suponiendo que su efecto pudiera ser drástico. Así, los gases de proceso y el diluyente se admitieron en la cámara de reacción, sin cambiar sus flujos, y se cerró la válvula automática a una apertura que garantizara una presión constante igual a la de proceso (50 y 900 mTorr, respectivamente). Se hicieron por lo menos 6 corridas para cada presión y el material depositado fue sometido a un análisis estructural y composicional.

Se midió el espesor de cada película y se determinó la tasa de crecimiento del material. Los valores promedios obtenidos son $Rd = 6.3$ y 3.2 nm/min . para baja y alta presión, respectivamente. Al comparar los valores de Rd , se observa que el valor encontrado para el régimen de alta presión es aproximadamente la mitad del de baja presión. Esta reducción en la

tasa de crecimiento cuando se aumenta la presión está asociada a que, a mayor presión, se tienen más moléculas en el mismo volumen, por lo cual las longitudes de recorrido libre medio de los electrones en el plasma se reducen. Esto implica que no adquieren la suficiente energía para provocar las disociaciones que generan a los radicales y partículas neutras. En consecuencia, se producen menos de estas especies, sobre todo de S, que participan en la formación de más centros de nucleación. Lo anterior implicaría una reducción en la tasa de depósito, sin afectar las características estructurales del material depositado. Esta última aseveración queda confirmada con la Fig. VI.11 la que muestra los patrones de difracción de rayos X para dos películas típicas preparadas: una en el régimen de baja presión ($p=50$ mT) y la otra en el régimen de alta presión ($p=900$ mT).

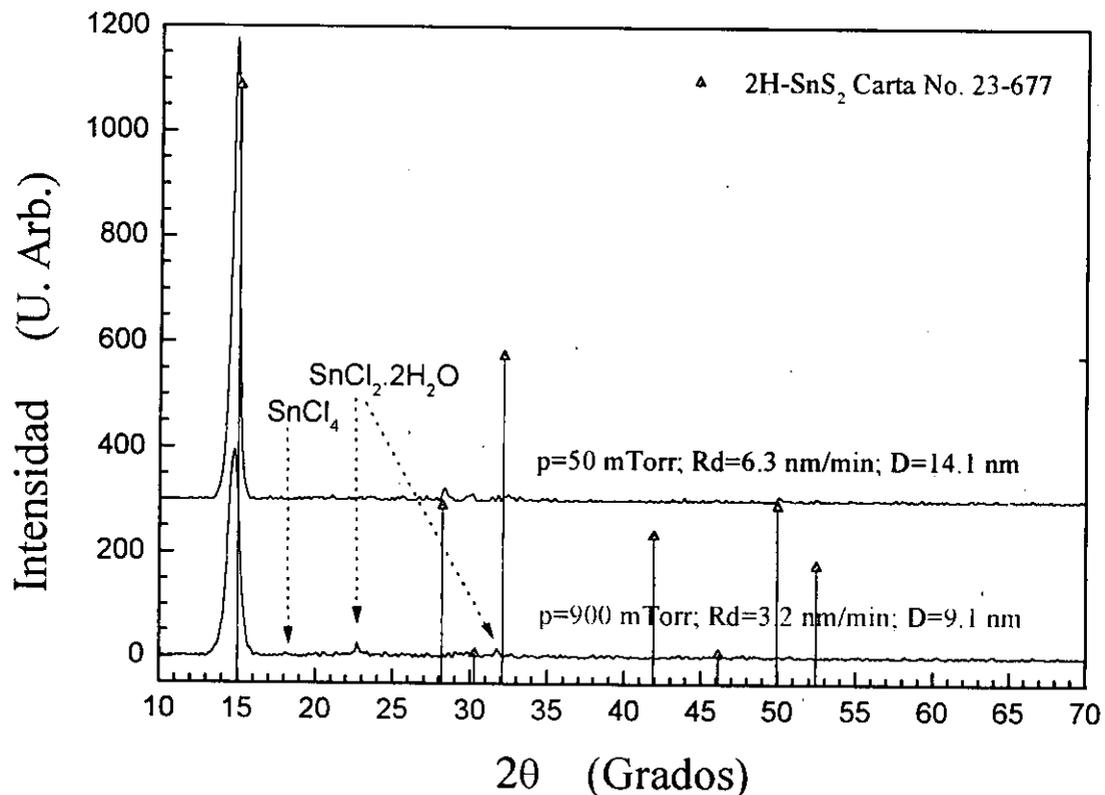


Fig. VI-11 Patrones de difracción de rayos X para muestras preparadas con dos diferentes presiones de proceso.

Al comparar los picos de difracción de ambas películas éstos se observan a los mismos valores de 2θ , lo que implica que ambas tienen la misma estructura cristalográfica y por consecuencia son el

mismo compuesto. Para la identificación del compuesto se usó la misma metodología descrita en la sección VI.1. El resultado indica que los picos de difracción del material producido a altas presiones corresponden también al compuesto 2H-SnS_2 presentando el mismo crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [001]. Existen picos de difracción en las muestras producidas a 900 mTorr para $2\theta = 18.08^\circ$ y 22.6° , y/o $2\theta = 22.7^\circ$ y 31.7° que pueden asignarse tanto al SnCl_4 (Carta No. 31-1394) como al $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Carta No. 31-1380), respectivamente. Dicha identificación estaría indicando que hay depósitos de especies asociadas al SnCl_4 que no están reaccionando durante el proceso dada la concentración baja de especies de S que no se producen debido a la alta presión.

Siguiendo el procedimiento de Scherrer [107] se determinó el tamaño de grano cristalino (D). Se encontró que la película producida a presiones altas presenta un tamaño de grano cristalino del orden de 9.1 nm el cual es menor que el valor de D medido en la película producida a presiones bajas (D=14.1 nm). Sin duda dicha reducción en D está asociada a la alta presión, pero no se tiene a la fecha referencia alguna de la manera en que ésta afecta el comportamiento del grano cristalino en la dirección-c para dicho compuesto. Quizá la competencia entre las especies del SnCl_4 sin reaccionar, que fueron detectadas mediante sus picos de difracción, sea la responsable de la disminución en D, ya que estarían creciendo ambos compuestos al mismo tiempo. Se deberán realizar investigaciones en esa dirección para establecer criterios de dicha dependencia.

Por otra parte, con respecto a las concentraciones atómicas, en el régimen de alta presión se determinó mediante la técnica de EDS que la razón Sn:S fue de 0.53 con una concentración atómica de Cl incorporado de 6.7%; mientras que para la de baja presión fue de 0.52 con una concentración de Cl del 0.6%. Desde un punto de vista operacional se puede establecer que ambas razones son similares y que la composición del compuesto tiende a ser la del SnS_2 . La única diferencia que se presenta es en la incorporación del Cl. Se puede argumentar que para el caso de presiones altas, el Cl se incorpora a la película como especies Sn-Cl tal y como ha quedado en evidencia en la Fig. VI.11; mientras que, para presiones bajas, lo debe hacer en forma sustitucional, ocupando sitios de S.

De lo anterior se concluye que, si se aumenta la presión de proceso manteniendo los valores paramétricos que establecen el crecimiento del material SnS_2 con estructura cristalográfica preferencial, se obtiene el mismo compuesto pero, tanto la tasa de crecimiento como el tamaño de grano cristalino disminuyen, y se presenta una mayor incorporación de Cl.

como especies Sn-Cl. Así, las diferencias en Rd y D para películas depositadas a ambos lados de la curva de Paschen pueden atribuirse a la disminución de especies químicamente activas en el plasma que afectan la química del proceso y las condiciones de crecimiento.

VI-2.4 El efecto de la potencia de la RF, W_p .

En todos los estudios realizados hasta esta parte, la potencia de la RF que se ha usado ha sido el valor mínimo requerido para sustentar el plasma ($W_p = 5W$). Dado que la energía de los electrones en el plasma depende entre otras cosas del campo eléctrico que los excita, es de esperarse que si se incrementa la potencia de la RF, se tendrán electrones más energéticos. Por lo que las tasas de generación de especies serán incrementadas, con lo que se podrían establecer otras rutas de crecimiento para los compuestos Sn_xS_y .

Con el objeto de analizar el efecto de W_p (la potencia de la RF) sobre las características físicas del material a producir, se consideraron como parámetros de depósito aquellos que producen el compuesto SnS_2 con crecimiento preferencial para tomarlos como referencia y estudiar entonces el efecto de un incremento en W_p . Los parámetros de estudio fueron los siguientes:

$T_s = 150^\circ C$, $p = 50$ mTorr, $g = 0.12$ ($F_{Sn} = 0.6$ sccm; $F_S = 4.4$ sccm), $F_H = 20$ sccm, $F_T = 25$ sccm.

Ya que el generador de RF puede suministrar al sistema capacitivo desde 0 hasta 1000 W, sólo se eligieron como valores de estudio: 5 W, 20 W, 30 W, 40 W y 50 W. Para cada W_p se realizaron 6 corridas diferentes y para cada muestra se investigaron las características estructurales y de composición. Siguiendo el mismo procedimiento de identificación de compuestos usado anteriormente, se logró establecer una correlación entre los picos de difracción del material depositado con los picos de difracción de polvo de los estándares 2H- SnS_2 y SnS. En la Tabla VI-6 se ha condensado algunos de los parámetros cristalográficos y de crecimiento del material depositado en función de la W_p ; mientras que en la Fig. VI-13 se muestran los espectros típicos de difracción de rayos X para las películas delgadas producidas con las potencias elegidas y con espesores similares.

De la Fig. VI-13 se observa que para una potencia aplicada mayor o igual que 30 W, aparecen picos de difracción característicos que han sido identificados como picos del compuesto SnS (Carta cristalográfica 39-354 del JCPDS, 1991). Este material conocido como Herzenbergita, presenta una estructura cristalográfica ortorrómbica perteneciendo al grupo espacial Pbnm con parámetros de red: $a = 4.329 \text{ \AA}$, $b = 11.192 \text{ \AA}$ y $c = 3.934 \text{ \AA}$. Esto lleva a establecer que existe una

región para potencias bajas para las cuales sólo se produce el compuesto SnS_2 y que existe un punto de transición que divide una zona de potencia baja de otra de potencia alta, de la misma manera que lo hace el comportamiento de Paschen mostrado en la Fig. V-3. Por lo cual, mientras que para W_p en el régimen de baja potencia ($W_p \leq 20W$) el compuesto predominante es el SnS_2 , en el régimen de alta potencia aparecen los picos característicos del compuesto SnS .

Tabla VI-6. Características estructurales y de composición de películas delgadas de Sn_xS_y preparadas con diferentes valores de W_p .

W_p (Watts)	Rd (nm/min.)	Compuesto depositado	2θ (°)	Plano	D (nm)	Concentración Atómica (%)		
						Sn	S	Cl
5	6.8	SnS_2	14.806	(001)	13.8	35.89	63.51	0.6
20	7.2	SnS_2	14.856	(001)	14.1	39.9	59.08	0.3
30	10	SnS_2	14.726	(001)	17.4	41.41	56.85	1.74
		SnS	31.717	(111)	21.5			
40	11	SnS	31.687	(111)	31.5	52.17	47.1	0.73
50	12	SnS	32.027	(040)	29.4	53.87	43.65	2.48

Es importante hacer notar que para $W_p=30W$, el compuesto depositado SnS_2 pierde el crecimiento preferencial a lo largo del plano (001) (pico en $2\theta \cong 14.72^\circ$) y aparecen otros planos de difracción, de los cuales los picos de intensidad prominentes $2\theta \cong 28.39^\circ$, 49.49° , y 59.52° , están en los planos (100), (110) y (112). Además de estos picos de difracción, existen otros de intensidad grande, como son los localizados a $2\theta \cong 22.1^\circ$, 25.9° , 31.56° , 31.89° , 39.31° , 42.52° , que han sido asociados al compuesto SnS (Carta No. 39-354). Entonces, para esta potencia de la RF, el compuesto depositado presenta una mezcla de dos materiales diferentes tanto en composición como en estructura cristalina. Conforme W_p aumenta a valores mayores de 30 W, los picos de difracción pierden intensidad, tal y como se observa en la Fig. VI-13; aún así, fue posible establecer el tipo de compuesto depositado.

Dado que para $W_p \leq 20 W$ el compuesto depositado ha sido identificado como el SnS_2 ; y para $W_p > 20 W$ el compuesto tiende a la composición del SnS , sólo se podrán comparar propiedades cristalinas y de crecimiento para aquellos valores de W_p que generen el depósito de un solo compuesto.

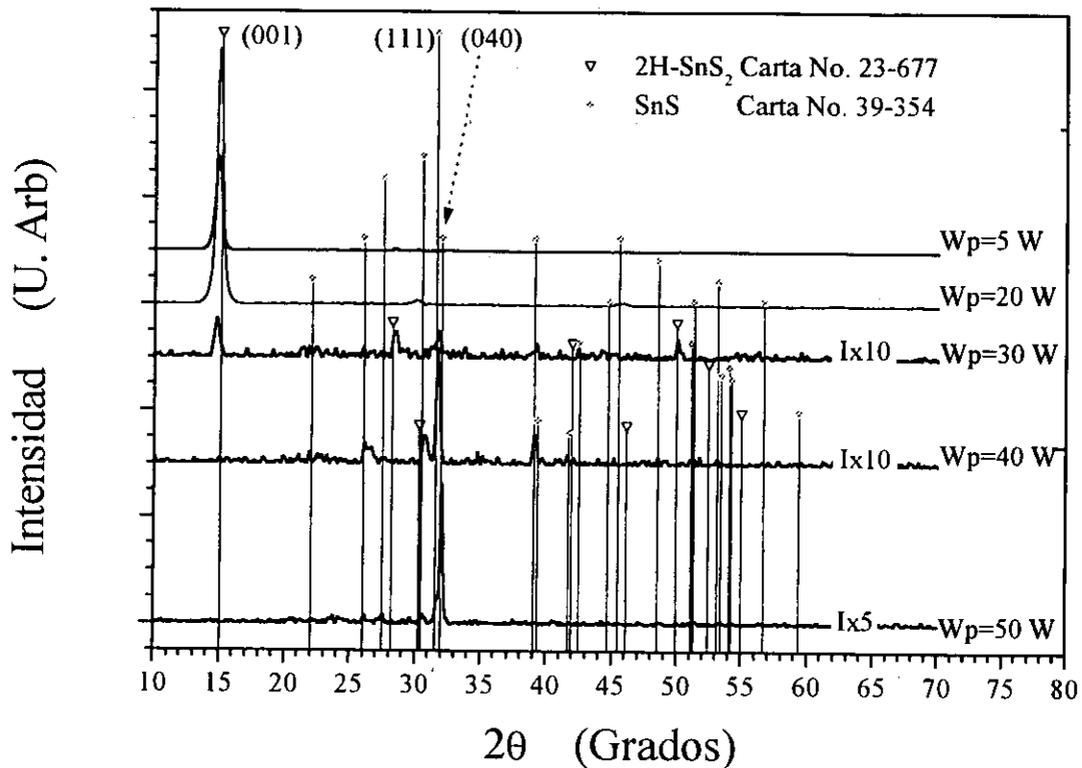


Fig. VI-12 Efecto de la potencia de la RF sobre las características estructurales del material producido.

VI-2.4(a) Efecto de la potencia en el rango de $W_p \leq 20W$.

Las muestras producidas con $W_p \leq 20W$ presentan parámetros de red similares. El tamaño de grano cristalino (D) para las muestras producidas con 5 y 20W, es 13.8 y 14.1 nm, respectivamente, con un error experimental de 0.3 nm. Las concentraciones atómicas de Sn, S y Cl son similares para ambos casos. Al analizar y comparar tanto los parámetros de red, tamaño de grano cristalino y concentraciones atómicas se puede afirmar que, en el intervalo de 5 a 20 W, la potencia de la RF no afecta las propiedades estructurales del material producido, obteniéndose en dicho intervalo, películas delgadas de SnS_2 con crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [001]. Por otra parte, la tasa de crecimiento (R_d) crece ligeramente conforme W_p aumenta. Un comportamiento de este tipo ha sido observado por T. Hamasaki y colaboradores [120] para el caso de películas delgadas de $\alpha\text{-Si:H}$ preparadas por la descomposición de SiH_4 . En dicho trabajo, la tasa de crecimiento en la región de alta potencia (60 W), esta básicamente controlada por la

descomposición del silano, para el cual, la tasa de descomposición aumenta conforme aumenta W_p , generándose una concentración mayor de precursores que participan en la formación del material, aumentando así el valor de R_d . Sin embargo, en el presente trabajo y en el intervalo de W_p que se está analizando, el SnCl_4 no se disocia por el plasma, por lo que no habrá una generación mayor de especies precursoras, y en consecuencia, R_d no debe aumentar. Esta conclusión queda satisfecha si se considera que las desviaciones estándares en el valor promedio de R_d son del orden de 0.5, por lo cual los valores de R_d son prácticamente iguales.

VI-2.4(b) Efecto de la potencia en el rango de $W_p > 20\text{W}$.

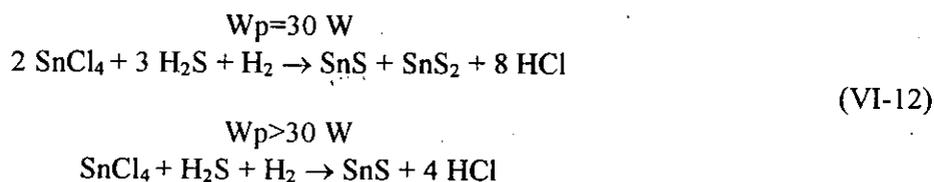
Para $W_p = 30\text{ W}$, la tasa de crecimiento es de 10 nm/min , mostrando un incremento respecto de las anteriores. Este aumento en R_d se debe principalmente a que el material depositado está formado de dos compuestos: SnS_2 y SnS , por lo que el espesor medido, corresponde al de los dos materiales. Por otra parte, el valor de D para el SnS_2 medido en $2\theta = 14.726^\circ$, se ha reducido de su valor anterior. Esta reducción está asociada a la competencia de crecimiento entre los compuestos SnS y SnS_2 que se presentan al mismo tiempo.

Para $W_p > 30\text{ W}$, el compuesto dominante es el SnS . Se observa que conforme se incrementa W_p , la tasa de crecimiento aumenta. Este resultado es similar al reportado para a-Si:H [120]. Con respecto al tamaño de grano cristalino se observa un incremento para valores de W_p comprendidos entre 30 y 40 W. Sin embargo para $W_p = 50\text{ W}$, hay una ligera reducción. Este comportamiento está directamente asociado a los planos de reflexión, ya que la estructura cristalina tiende a presentar un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [040], por lo que los valores de D deben ser diferentes a los calculados en la dirección [111] (ver Ref. 107).

Una observación que es importante tomar en cuenta es que, conforme W_p aumenta, la composición del compuesto cambia de SnS_2 a SnS . Esto es evidente si se observa el incremento en la concentración atómica del Sn en los compuestos depositados (ver Tabla VI-6). Esto está indicando que existen valores críticos de W_p para los cuales las especies precursoras del SnS , principalmente el Sn^{2+} , se generan con una tasa mayor que las otras especies que pueden provenir del SnCl_4 , propiciando la formación del SnS con tasas de crecimiento mayores (ver Tabla VI-6). Para establecer un criterio de cómo es que la concentración de las especies de Sn se incrementa, podemos suponer dos cosas: a) Existe una potencia umbral para la cual la molécula del SnCl_4 se disocia directamente en un ión de Sn^{4+} y 4 de Cl^- . Posteriormente, el ión Sn^{4+} presenta una captura electrónica quedando como Sn^{2+} . De la misma manera, existe la posibilidad de que el ión

Sn^{2+} también puede sufrir una captura electrónica y transformarse en Sn metálico (ver sección: V.8.1). Dado que los electrones en el plasma son más energéticos debido al incremento en W_p , la tasa de generación de las especies Sn^{2+} aumenta conforme se incrementa W_p . De esta manera, hay mas especies disponibles para formar el SnS, lo que explicaría el incremento en Rd. b) La otra suposición es que el compuesto inicial que se forma es el SnS_2 , pero debido a que la película en formación esta siendo bombardeada por partículas cuya energía se incrementa conforme W_p aumenta, el enlace S-S del SnS_2 se rompe (su energía de enlace es menor que la del Sn-S). Por consecuencia, la película pierde azufre y se transforma gradualmente en SnS a través de una reacción similar a la mostrada en la Ec. VI-11. Esto explicaría el aumento gradual de la concentración atómica de Sn mostrada en la Tabla VI-6.

La reacción química global que puede estar controlando la formación del compuesto es la siguiente:



Es importante hacer notar que la hipótesis de formación del SnS en función de una concentración mayoritaria de especies iónicas Sn^{2+} no se pudo corroborar experimentalmente. Trabajos de investigación futuros deberán realizarse en esa dirección. Una técnica que podría dar información acerca de la densidad de especies iónicas es la espectroscopía de masas, y de esta manera, correlacionar la densidad en función de la potencia de la RF.

Como conclusión principal del estudio realizado respecto al efecto de la temperatura y el efecto de la potencia de la RF se tiene que la fase SnS se puede obtener con temperaturas de substrato mayores o iguales a 200°C , o también con potencias para la RF mayores de 30 W; o bien, una combinación de ambas.

VI-2.5 Efecto combinado de W_p y T_s : Fase SnS con crecimiento preferencial.

Dado que se ha comprobado que el compuesto SnS puede generarse al incrementar la temperatura de substrato y/o incrementando la potencia de la radiofrecuencia usando una tasa de concentración de precursores menor de 0.2, la siguiente actividad que se planteó fue la de

investigar el efecto de g bajo esas condiciones y optimizar los parámetros de elaboración que pudieran mejorar la cristalinidad del material producido. Dado que bajo ciertas condiciones termodinámicas el compuesto SnS puede producirse por medio de la reacción química dada por la Ec. VI-9, se decidió tomar como constantes los parámetros siguientes:

- a) $T_s = 200^\circ\text{C}$ que es el valor óptimo para el cual se produce la transición del SnS_2 al SnS.
- b) $W_p = 50 \text{ W}$ que es el valor para el cual la estructura cristalina del SnS tiende a presentar un crecimiento preferencial.
- c) $F_H = 20 \text{ sccm}$; $F_T = 25 \text{ sccm}$.
- d) Con estos valores se procedió a variar el valor de g dentro del rango de 0 a 0.6. No se consideraron valores mayores de g debido a que se pretende evitar una alta incorporación de Cl en el material producido, tal y como ha sido demostrado en la sección VI.1-1(c).
- e) Ya que se ha tenido inestabilidad en el flujo de SnCl_4 , fue necesario elegir una presión de proceso que permitiera el detectar cualquier cambio en la presión absoluta del sistema al estar fluyendo los gases de proceso. Se eligió como presión de proceso el valor que adquiere la presión absoluta cuando los tres gases fluyen, en sus respectivas proporciones, dentro de la cámara de reacción, a válvula abierta; es decir, sin usar la válvula controladora de presión. De esta manera, cualquier variación en los flujos se detectará en el medidor de presión absoluta y se podrá corregir manualmente. Con estas condiciones se garantiza la reproducibilidad del proceso. Usando una tasa de flujo de 5 sccm para la mezcla de precursores y de 20 sccm para el diluyente, la $p \cong 32 \text{ mTorr}$.

Se realizaron una serie de 5 corridas experimentales con diferentes valores de g , y para cada g se realizaron 6 depósitos independientes. Para cada conjunto de muestras se midió el espesor y se obtuvo la tasa de depósito R_d . Se encontró que R_d aumenta conforme g aumenta en el rango de valores considerados. Este comportamiento se puede explicar si se tiene presente que la tasa de crecimiento para los compuesto de Sn y S, está limitada por la concentración de especies disponibles para formar los centros de nucleación. Bajo las condiciones paramétricas con las que se está depositando estas películas, el SnCl_4 es disociado por el plasma en radicales de Sn y Cl. Así que, al aumentar el valor de g (se incrementa la concentración del SnCl_4), se tienen mas especies de Sn que participan en la formación del material, y en consecuencia, se tendrá una tasa de crecimiento mayor. En la Tabla VI-7 están condensados los valores de R_d como función de g . Dados los valores de R_d , se depositaron una serie de películas con espesores similares con el

objeto de establecer, mediante difracción de rayos X, el tipo de material depositado así como su estructura cristalográfica. La Fig. VI-13 muestra espectros típicos de difracción de rayos X para las películas elaboradas con los diferentes valores de g .

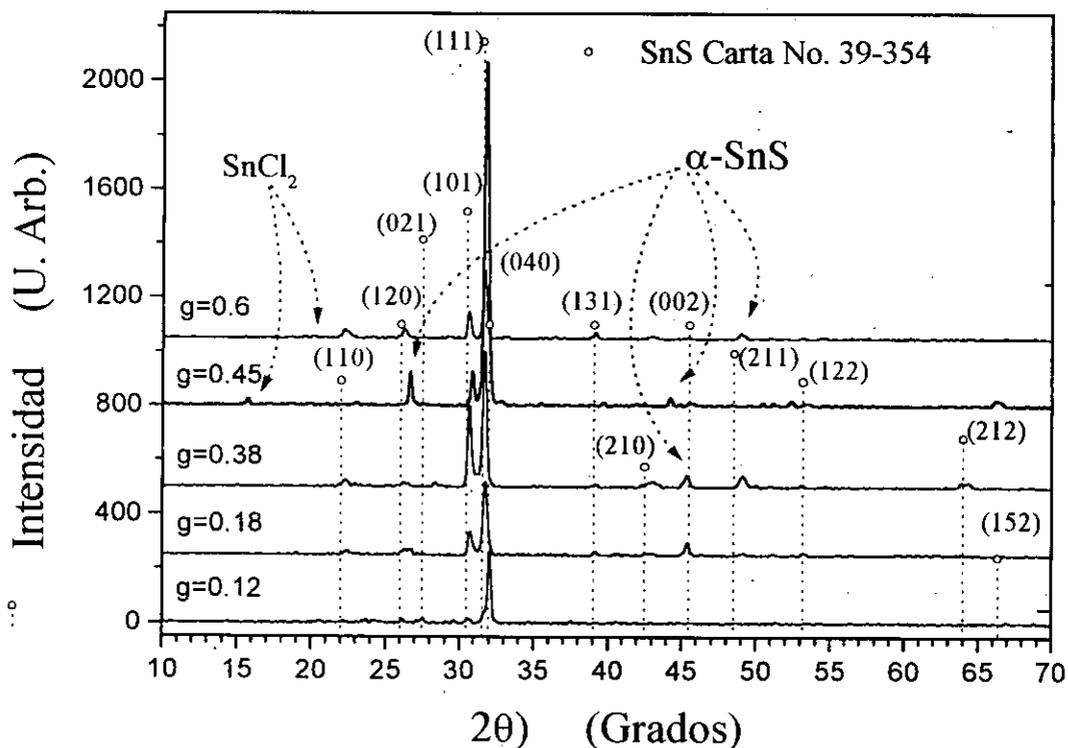


Fig. VI-13 Patrones de difracción de rayos X para muestras con fase SnS. Se observa el efecto de la concentración relativa de los gases precursores.

Los picos de difracción mostrados son la evidencia experimental del carácter policristalino del material depositado. Cada patrón de difracción fue comparado con los patrones estándares para polvo y se realizó el proceso de identificación del compuesto. El resultado es que los picos de difracción corresponden a los picos del compuesto SnS para todos los valores de g considerados. También se puede observar que, conforme g aumenta, la estructura cristalina del material tiende a presentar un crecimiento preferencial en la dirección [111]; mientras que para $g=0.12$, el crecimiento se presenta en la dirección [040]. Para explicar esto se puede argumentar que, con la Wp usada, se presenta una disociación primaria del SnCl_4 en radicales de Sn y Cl. Dado que el compuesto formado es el SnS, al incrementar el valor de g , la tasa de generación de los iones Sn^{2+} se incrementa y en consecuencia su difusión hacia la superficie del sustrato:

aumenta. Por otra parte, la combinación de la temperatura de substrato, propicia que ellos adquieren la suficiente movilidad superficial para generar un crecimiento preferencial el cual es indicado por el pico prominente debido a las reflexiones del plano cristalográfico (111). Estos resultados están en perfecta concordancia con el trabajo realizado por A. Ortiz y colaboradores [14]. En dicho trabajo se encontró que para $T_s \geq 200^\circ\text{C}$ y potencias de la RF mayores de 40W, el material depositado es el compuesto SnS con crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [111].

De la Tabla VI-7 se puede establecer que los parámetros que están definiendo la formación del compuesto SnS son tanto la temperatura como la potencia de la RF ya que la concentración de Sn y S permanece del mismo orden para los valores de g considerados. Sin embargo, se observa que conforme aumenta el valor de g , se tiene una mayor incorporación de Cl. Esto puede explicarse debido a que se presenta una tasa de generación de especies de Cl mayor conforme aumenta g .

Tabla VI-7. Características estructurales y de composición de películas delgadas de SnS preparadas con diferentes valores de g .

g	$Rd \pm 1.5$ (nm/min.)	Compuesto depositado	2θ ($^\circ$)	Plano	$D \pm 2$ (nm)	Concentración Atómica (%)		
						Sn	S	Cl
0.12	11.5	SnS	31.971	(040)	29.4	52.17	47.65	0.73
0.18	15	SnS	31.717	(111)	24.3	52.3	46.8	0.9
0.38	23	SnS	31.667	(111)	25.6	52.87	45.9	1.23
0.45	27	SnS	31.757	(111)	28	52.46	46.54	1.0
0.6	31	SnS	31.667	(111)	24	52.18	45.2	2.62

Con respecto al tamaño de grano cristalino, D , se observa en la Tabla VI-7 que el valor determinado permanece casi constante para los valores de g considerados. Este comportamiento se puede explicar si se considera que la estructura cristalográfica de cualquier material preparado por procesos de CVD depende de las características energéticas del proceso [27,29,60]. En el presente trabajo se determinó que tanto D como los parámetros de red, son afectados

principalmente por la temperatura, presión y potencia de la RF; y no por la tasa de concentración de precursores, siempre y cuando se este refiriendo al mismo compuesto.

Como conclusión principal se tiene que bajo ciertas condiciones paramétricas se puede depositar al compuesto SnS mostrando un crecimiento preferencial y con una baja concentración de Cl.

VI-3 Caracterización Eléctrica.

Una vez obtenidas las películas delgadas basadas en Sn y S, y analizado su composición y estructura, así como la forma en que los parámetros del proceso PECVD afectan al material depositado, el siguiente objetivo es el de obtener información respecto de sus características eléctricas. Para esto, existen varias técnicas que permiten caracterizar la capacidad del material para conducir la electricidad y así poder clasificarlo como conductor, semiconductor, aislante ó incluso, superconductor. Entre ellas estas: 4 puntas alineadas, 4 líneas paralelas, 2 líneas paralelas, y el método de Van der Pauw [121-123]. Cada uno de los métodos anteriores tiene sus características fundamentales de aplicación que dependen del tipo de muestra y su geometría, requiriendo en todos los casos que los contactos eléctricos presenten características óhmicas.

El método de dos líneas de contacto paralelas es usado comúnmente si se desea conocer la resistencia de un material en forma de placa rectangular, siempre y cuando estas líneas se coloquen a los extremos de la placa; pero, no es un método adecuado si los contactos se colocan en sitios distintos de los extremos y se usan los valores de la resistencia [121].

Para el método de las 4 líneas de contacto paralelas se requiere colocar, sobre el material, 4 líneas de contacto óhmico, se inyecta una corriente I de control en las líneas exteriores y se mide la caída de potencial V en las líneas interiores y, de esta manera, si se conoce el espesor del material, se puede calcular la resistividad eléctrica. Este método es adecuado si el material presenta conductividad homogénea tanto en la dirección planar como en la dirección transversal (a lo largo del espesor) y las líneas de contacto están lejos del borde de la placa semiconductor [121,122].

El método de las 4 puntas alineadas es usado cuando se desea conocer la resistencia de capa o de cuadro del material semiconductor, de forma geométrica rectangular. El proceso es muy simple y consiste en aplicar, como en el caso anterior, una corriente I de control por las puntas externas y medir la caída de potencial V en las puntas internas. Para calcular la resistencia

de capa, es necesario considerar un factor geométrico que depende del espesor de la capa semiconductor, la razón entre las dimensiones laterales de la capa (largo y ancho) y de la distancia entre las puntas adyacentes. Las medidas de la resistencia de capa mediante este método son adecuadas si se tiene que: a) la resistividad de la capa es uniforme; b) los portadores de carga minoritarios inyectados por las puntas se recombinan en las inmediaciones de las mismas; c) el área de las puntas de contacto es pequeña comparada con la separación de las mismas; d) las mediciones se realizan lejos de los bordes de la capa; e) la distancia entre las puntas es la misma [122]. Si se requiere conocer la resistividad de la capa es necesario conocer el espesor de la misma.

El método de Van der Pauw [123] permite conocer la resistividad de la capa semiconductor independientemente de la forma geométrica de ésta. Para aplicar dicho método es necesario colocar en los bordes de ésta 4 puntos de contacto óhmico. El método consiste en aplicar una corriente de control I en dos puntos adyacentes y medir la caída de potencial V en los otros dos, siendo este voltaje proporcional a la resistividad de la capa. Después, se realiza una segunda medición de V correspondiendo a la primera permutación cíclica para la inyección de corriente. De esta forma se obtienen dos diferencias de potencial que son proporcionales a la resistividad de la capa. La American Society for Testing and Materials, ASTM [124], ha propuesto este método como procedimiento estándar para medir la resistividad de materiales, así mismo como para medir la movilidad y el coeficiente Hall en semiconductores, con la modalidad de considerar las 4 permutaciones cíclicas con las dos alternativas de inyección de corriente.

Independientemente del método que se use para llevar a cabo la caracterización eléctrica, es necesario observar una serie de precauciones en la realización de las mediciones. Lo más importante es el garantizar que la resistencia medida sea estable durante la medición; por lo cual, es necesario minimizar los efectos fotoeléctricos (fotoconductividad, fotovoltaje) y los efectos termoeléctricos (sobrecalentamiento causado por la inyección de corriente).

VI-3.1 Clasificación eléctrica de las películas delgadas de Sn_xS_y .

Para saber si las películas delgadas de SnS , SnS_2 y Sn_2S_3 muestran características eléctricas semiconductoras tal y como se han clasificado [44,55,125], se procedió a investigar si su comportamiento eléctrico es térmicamente activado. Para esto, se montó la película bajo estudio en un “dedo frío” el cual tiene acoplada una resistencia calefactora, se colocaron dos electrodos

de aluminio por evaporación térmica al vacío, y se introdujo el dispositivo experimental en una cámara de vacío. Se evacuó a una presión de 10^{-2} mbar, se introdujo LN_2 y se dejó que el "dedo" alcanzara una temperatura de -150°C . Se aplicó en los electrodos un voltaje de 100 V y se midió la corriente, I , que circula a través del circuito. Posteriormente, se calentó la muestra a una tasa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, y para cada minuto (5°C de incremento de temperatura) se midió I . Una descripción detallada del dispositivo experimental así como del programa de control y adquisición de datos se encuentra en el trabajo doctoral de J. C. Alonso Huitrón [126]. El comportamiento de I con respecto de la temperatura, T , permite conocer las características eléctricas conductoras del material; y en el caso de que el comportamiento sea el de un semiconductor (corriente eléctrica térmicamente activada), se podrá determinar la energía de activación del material.

La Fig. VI-14 muestra el comportamiento de $\ln I$ vs $1/kT$ para muestras típicas de películas delgadas de SnS_2 , SnS y Sn_2S_3 preparadas bajo las condiciones que se indican. El comportamiento mostrado en la figura sugiere que estos materiales presentan zonas con un comportamiento lineal entre el $\ln I$ y el inverso de kT , equivalentes al mostrado en la Fig. I-3. Por consiguiente se puede decir que la corriente que circula en el material está térmicamente activada, y que la relación algebraica entre la conductividad eléctrica del material respecto de la temperatura es de la forma mostrada en la Ec. I-1. Esto significa que conforme aumenta la temperatura, desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta 150°C , la conductividad del material aumenta, siendo este el comportamiento típico de un material semiconductor. Comportamientos similares se encontraron en todas las películas elaboradas en el presente estudio; y en consecuencia, los materiales depositados usando este proceso son semiconductores.

VI-3.2 Conductividad eléctrica de los compuestos Sn_xS_y .

Para el estudio que aquí se reporta, las características eléctricas fueron medidas usando la técnica de Van der Pauw. Para esto, primero se investigó que metal hace contacto óhmico con las películas elaboradas. Se encontró que para el aluminio, las características I vs V del contacto $\text{Al-Sn}_x\text{S}_y$ muestran un comportamiento óhmico. Ya habiendo confirmado el comportamiento óhmico, se depositó por evaporación térmica al vacío y sobre la superficie de las películas producidas, 4 franjas de aluminio de 1 mm de ancho separadas una distancia $L=2$ mm. Con esta estructura se investigó el comportamiento eléctrico del material al aplicar una corriente $I=10$ mA por los electrodos externos y se midió la caída de voltaje, V , en los electrodos internos.

Posteriormente, se procedió a determinar la conductividad eléctrica en la oscuridad, σ_D , a través de la ecuación:

$$\sigma_D = \left(\frac{I}{V}\right) \frac{tw}{L}, \quad \text{VI-13}$$

siendo w el ancho y t el espesor de la película, L la longitud del contacto de aluminio, I la corriente aplicada y V el voltaje medido.

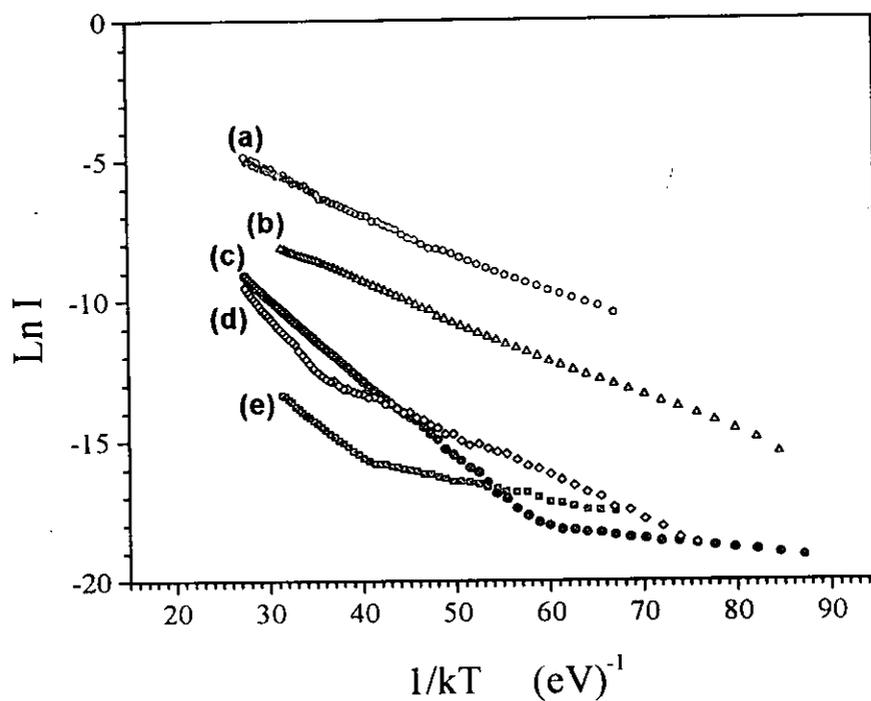


Fig.VI-14. Comportamiento $\text{Ln } I$ vs $1/kT$ para películas delgadas de Sn_xS_y . Las curvas (a) y (b) corresponden al compuesto SnS_2 preparado con $g=0.6$ y 0.12 , respectivamente; las curvas (c) y (e) corresponden al compuesto SnS preparados a 200°C con $g=0.45$ y 0.6 ; mientras que la curva (d) corresponde al compuesto Sn_2S_3 obtenido con $g=0.49$.

VI-3.2(a) Efecto de la razón de concentración de precursores, g .

La Fig.VI-15 muestra la dependencia de σ_D en función del valor de g . Se observa un comportamiento no monótono de σ_D respecto de g . Para $g < 0.2$ se observa un incremento gradual

de σ conforme g aumenta. Para valores de $g > 0.2$, σ presenta una tendencia a disminuir conforme g aumenta. Se presenta de nuevo el comportamiento singular para $g = 0.6$. Para valores de $g > 0.6$, σ_D decrece conforme g aumenta. Este comportamiento esta asociado a los diferentes compuestos que se forman conforme g toma valores en el intervalo de estudio considerado.

Por otra parte, el tipo de conductividad eléctrica fue analizado mediante la técnica de potencia termoeléctrica, comúnmente llamada prueba de la punta caliente, encontrándose que todas las películas producidas para los valores diferentes de g , con $T_s \leq 150^\circ$, muestran conductividad tipo-n. Este tipo de conductividad eléctrica puede deberse a un exceso de Sn o también a la presencia de Cl [127]. Entonces, si se toma en cuenta que para $g < 0.2$ y $g = 0.6$ el compuesto formado es el SnS_2 , para $g = 0.49$ el compuesto formado es el Sn_2S_3 , para $0.2 < g < 0.49$ y $0.6 < g < 0.75$ el compuesto es una mezcla de los compuestos SnS_2 y Sn_2S_3 , y para $g > 0.75$ el compuesto es una mezcla del SnS_2 y SnCl_2 , el comportamiento de la conductividad de cada película en función del valor de g mostrado en la Fig. VI-15, podrá explicarse de la siguiente manera:

Compuesto SnS_2 .

Las películas de SnS_2 tienen una conductividad con un valor promedio de $8.2 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ presentando valores máximos para $g = 0.19$ y 0.6 de $3 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ (valores medidos a temperatura ambiente). Dado que se ha demostrado que la conductividad de monocristales de SnS_2 puede tomar valores desde ordenes de 10^{-2} hasta $10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [127,128] dependiendo del proceso de elaboración, y que conductividades mayores de $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ son debidas a una desviación de la estequiometría del compuesto (exceso de Sn) o incorporación de Cl [47], entonces los valores de σ_D determinados en el presente estudio, para el SnS_2 , se deben a la incorporación de Cl ya que se demostró que no hay un exceso de Sn. El cloro puede incorporarse a la película con valencia -1 substituyendo al S, dejando entonces electrones libres del Sn^{IV} que generan niveles donadores y, a temperatura ambiente se ionizan aumentando la conductividad eléctrica. Si comparamos el comportamiento que presenta σ_D en la Fig. VI-15 con la concentración atómica de Cl mostrada en la Fig. VI-6, podemos concluir que el aumento en σ_D conforme aumenta el valor de g , se debe a un aumento en la concentración de Cl que propicia la formación de más niveles donadores. Los valores encontrados para σ_D para el compuesto SnS_2 son un orden de magnitud inferior que aquellos reportados en monocristales preparados por CVT

crecidos en una atmósfera de Cl_2 [47]. Aunque en ambos estudios se tiene una concentración atómica de Cl equivalente, la estructura policristalina de las películas delgadas producidas por PECVD, es decir, las fronteras de grano cristalino, son las responsables de una disminución en σ_D comparadas con los monocristales del mismo material.

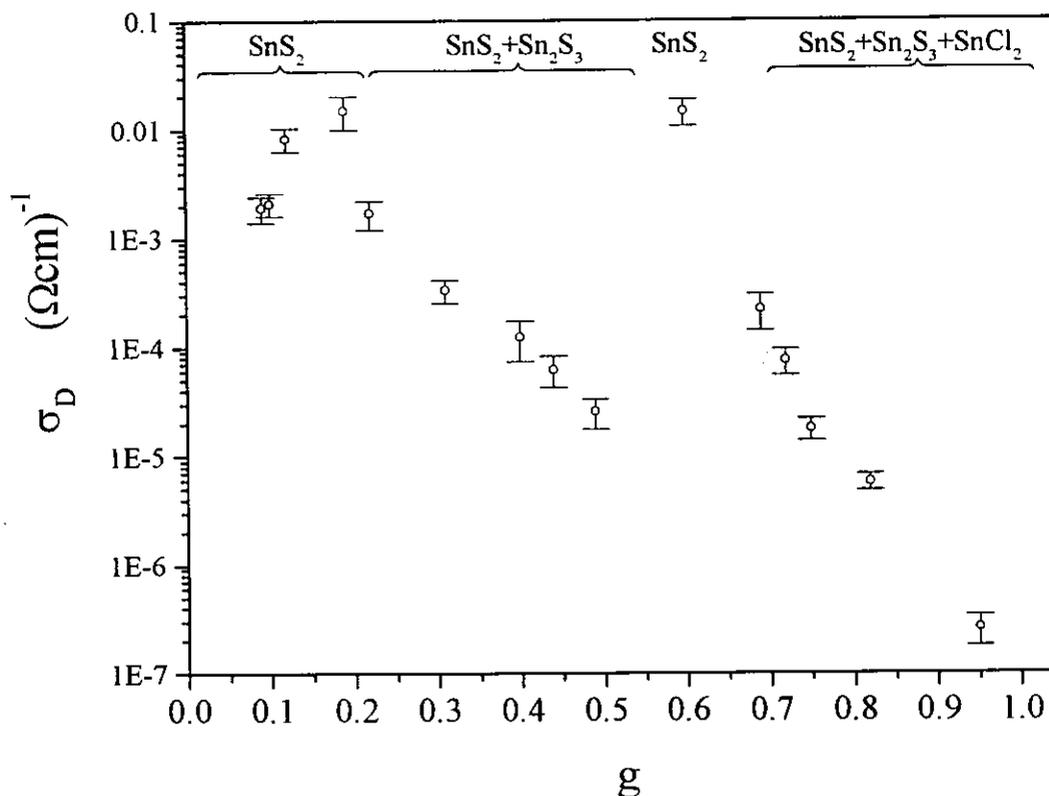


Fig. VI-15 Comportamiento de la conductividad eléctrica del material elaborado en función de la concentración de los precursores.

Compuesto Sn_2S_3 .

Las películas delgadas de Sn_2S_3 preparadas con $g=0.49$ tienen una conductividad baja del orden de 2.4×10^{-5} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Este valor es típico para la estequiometría indicada [53]. Resultados similares han sido determinados para películas delgadas preparadas por precipitación química

[11], síntesis térmica [53] y rocío pirolítico [68]. En nuestro estudio, el Sn_2S_3 se deposita con una $g=0.49$, de aquí que el valor de σ_D medido sea de valor inferior al del compuesto SnS_2 .

Mezcla de compuestos SnS_2 - Sn_2S_3 .

Dado que conforme g aumenta desde valores de 0.2 hasta 0.49 y de 0.6 a 0.75 se generan compuestos mezclados, la conductividad medida del material depositado debe ser una combinación de las conductividades de los materiales mezclados. Así, si se supone que los materiales depositados forman una combinación de resistencias en serie, entonces la resistencia equivalente se determinará por la suma de cada resistencia. Dado que la resistencia es proporcional a la resistividad y ésta es el recíproco de la conductividad, entonces la conductividad total estará dominada por la conductividad del material con menor valor. Así que conforme aumenta g el recíproco de la conductividad equivalente será determinada por la suma de los recíprocos de las conductividades del SnS_2 y el Sn_2S_3 ; o sea, si una de ellas es mucho menor que la otra, la conductividad equivalente estará dominada por la conductividad de menor valor. Como a medida que se incrementa g , el material formado tiende a ser más Sn_2S_3 , entonces la conductividad de la mezcla estará dominada por el valor de la conductividad del Sn_2S_3 . De aquí que σ_D muestre una tendencia de disminución hacia el valor del Sn_2S_3 conforme g aumenta.

Mezcla SnS_2 con SnCl_2 .

Para valores de $g>0.75$, se forma el compuesto SnCl_2 junto con el SnS_2 . La disminución en σ_D para el compuesto depositado se observa más drástica. El argumento usado anteriormente es válido también en este caso ya el SnCl_2 es un compuesto resistivo que tiene una conductividad mucho menor que la del Sn_2S_3 . De aquí que el efecto en σ_D sea más pronunciado obteniéndose valores más pequeños.

VI-3.2(b) Efecto de la temperatura de substrato, T_s .

En la Fig. VI-16 se muestra la forma en que la temperatura de substrato afecta la conductividad eléctrica del material producido para las películas delgadas producidas con $g=0.12$, $p=50$ mTorr y una $W_p=5$ W. Se observa que la conductividad eléctrica aumenta conforme T_s aumenta hasta alcanzar un valor máximo correspondiente a $T_s=150^\circ\text{C}$. A partir de este valor, la conductividad tiene una tendencia a disminuir. Este comportamiento se puede explicar partiendo del hecho de

que para $T_s \leq 150^\circ\text{C}$ el compuesto depositado ha sido identificado como el SnS_2 , mientras que para $T_s \geq 200^\circ\text{C}$, se identificó como el compuesto SnS .

El tipo de conductividad observado mediante la prueba de punta caliente es tal que, para $T_s \leq 150^\circ\text{C}$, el material muestra una conductividad tipo-n; mientras que para $T_s > 150^\circ\text{C}$, el material muestra una conductividad tipo-p. Este resultado está en concordancia con el tipo de conductividad observado tanto para el SnS_2 [127, 128], como para el SnS [4,14,37].

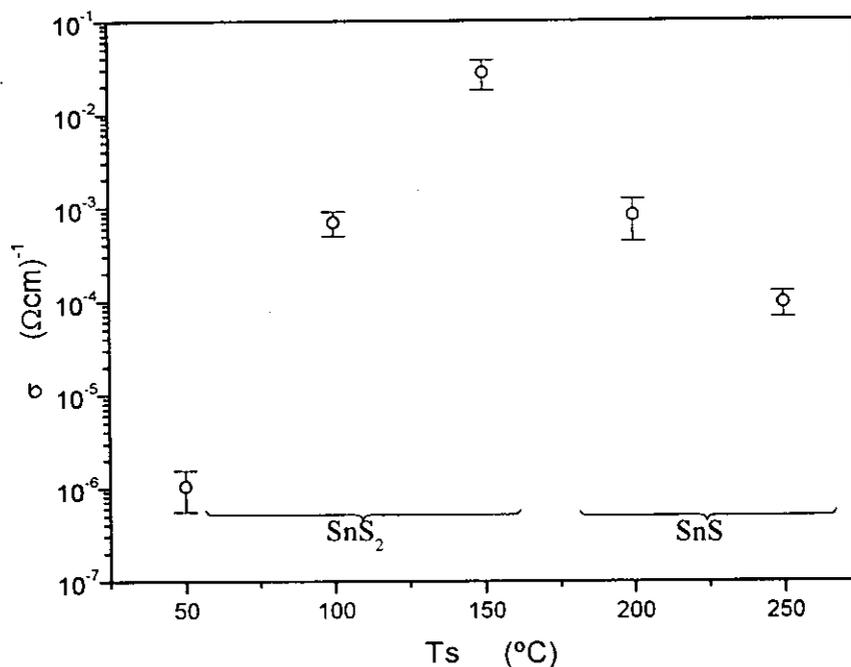


Fig. VI-16 Efecto de la conductividad eléctrica en la oscuridad como una función de la temperatura de sustrato.

En consecuencia, dado que para $T_s \leq 150^\circ\text{C}$ el compuesto depositado es el SnS_2 , el aumento observado en σ_D conforme T_s aumenta desde 50°C hasta 150°C , puede deberse a cambios en su estructura cristalina o a la manera en que el Cl está incorporándose en el material depositado. Como se demostró en la sección VI.1-2(b), para $T_s \leq 100^\circ\text{C}$ la incorporación de Cl se realiza en la forma del compuesto SnCl_2 , mientras que para $T_s > 150^\circ\text{C}$ lo hace en forma sustitucional (ver Tabla VI-5). Usando el mismo argumento que en la sección anterior, es de esperarse que para las muestras en donde aparezca el compuesto SnCl_2 , la conductividad se verá reducida en comparación con aquellas que no tengan incorporado este compuesto. Así, conforme

Ts aumenta, la concentración de SnCl₂ disminuye observándose un incremento en σ_D . A medida que Ts aumenta, el Cl incorporado se coloca en sitios del S, en donde su participación eléctrica es más efectiva debido a que propicia la creación de niveles donadores. Luego, para Ts ≤ 150°C el comportamiento eléctrico del material depositado está controlado por la incorporación del Cl. Por otra parte, el valor máximo de la conductividad observado a Ts = 150°C puede deberse a que para ese valor, el material tiene una calidad cristalina caracterizada por el crecimiento preferencial. Por otra parte, para Ts > 150°C, el material producido tiende a la estequiometría SnS. Se determinó que conforme aumenta Ts, la razón Sn/S tiende a la unidad. La conductividad tipo-p observada en estas muestras puede deberse al exceso de Sn que presenta el material depositado bajo esas condiciones (ver fig. VI-10). Este exceso de estaño puede estar propiciando niveles aceptores profundos que, a temperatura ambiente, se ionizan aumentando la concentración de portadores [4]. Ya que conforme Ts aumenta, la concentración porcentual de Sn tiende al 50%, entonces se reducen los niveles aceptores y la conductividad eléctrica disminuye. Esta puede ser la razón por la cual σ_D muestra una tendencia a disminuir con respecto a un incremento en Ts para la zona en que se genera el SnS.

VI-3.2(c) Efecto de la presión de proceso, p y la potencia de la RF, Wp, sobre la conductividad.

Se discutirá ahora el efecto de la presión de proceso y la potencia de la RF sobre la conductividad de las películas.

Efecto de p.

Al considerar la presión de proceso como un parámetro de depósito, sólo se estudió su efecto para el caso de un solo valor elegido de la zona de alta presión. Se determinó que bajo condiciones de obtención del compuesto SnS₂, un aumento en la presión no afecta la formación de dicho compuesto. Al medir σ de la película obtenida en el régimen de alta presión y comparar dicho valor con el de la depositada en el régimen de baja presión, se encontraron diferencias significativas en ambos valores. Una película típica producida a una $p = 900$ mTorr tiene una σ de $1.4 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, mientras que para una $p = 50$ mTorr σ es de $8.2 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Al analizar la concentración atómica de Sn, S y Cl, se encontró que a presiones altas no se tiene una incorporación de Cl, y que la razón Sn/S = 0.5; es decir el material producido presenta la estequiometría SnS₂ mostrando una conductividad intrínseca. Esta es la razón por la cual se tiene hasta dos ordenes de magnitud de diferencia en la conductividad.

Efecto de W_p .

En este caso, la conductividad del material depositado depende del tipo de compuesto obtenido. En la sección VI.1-4 se demostró que para $W_p < 30$ W el material que se forma es el SnS_2 , mientras que para $W_p > 30$ W el compuesto es el SnS . Se corroboró mediante la técnica de punta caliente el tipo de conductividad del material depositado, encontrándose que el SnS_2 es tipo-n, mientras que el SnS es tipo-p. La Fig.VI-17 muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la potencia de la RF.

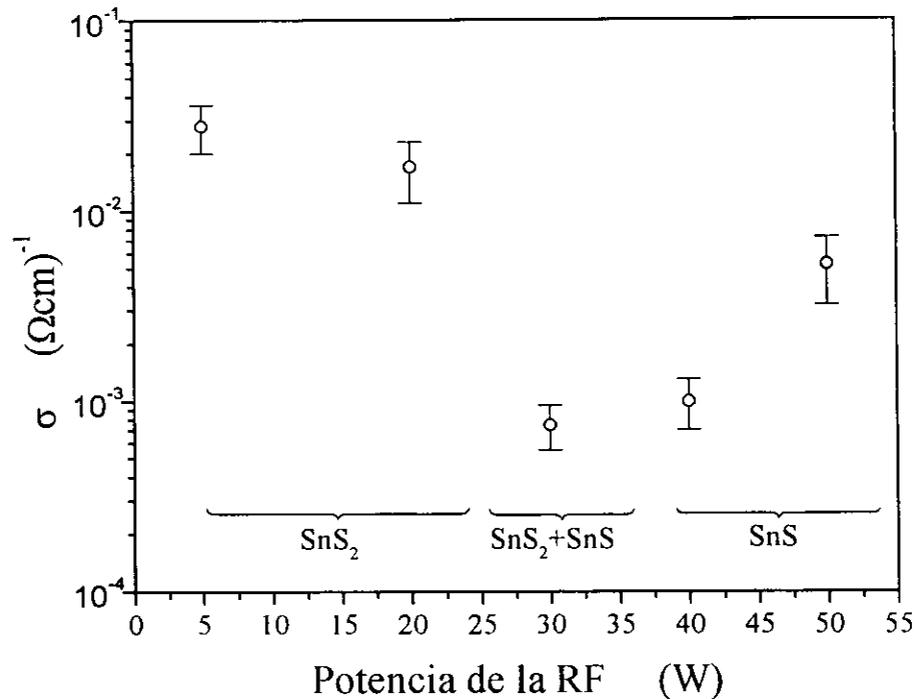


Fig. VI-17 Efecto de la potencia de la RF sobre la conductividad del material depositado.

La tendencia de crecimiento de σ mostrada en la Fig. VI-17 para $W_p > 30$ W se debe a que, conforme W_p aumenta, la concentración atómica tanto de Sn como de Cl aumenta. Esto crea niveles aceptores que propician un incremento en la conductividad del material [4].

VI.3-3 Energía de activación eléctrica, E_a .

Los intervalos de las gráficas $\ln I$ vs $1/kT$ cuyo comportamiento es lineal en el intervalo $30 \leq 1/kT < 50$, algunos de ellos mostrados en la Fig. VI-14, se ajustaron a una recta usando el método de mínimos cuadrados. La pendiente de las rectas obtenidas proporciona la energía de activación, E_a , en el intervalo considerado.

El efecto de g .

La Fig. VI-18 muestra el comportamiento de E_a de las películas depositadas como una función de g . En ésta figura se puede observar que E_a sigue un comportamiento similar al de la tasa de crecimiento con respecto al valor de g . Se observa que E_a permanece casi constante, con un valor promedio de 0.151 eV para valores de $g < 0.2$ y adquiere un valor mínimo de 0.137 eV para $g=0.6$.

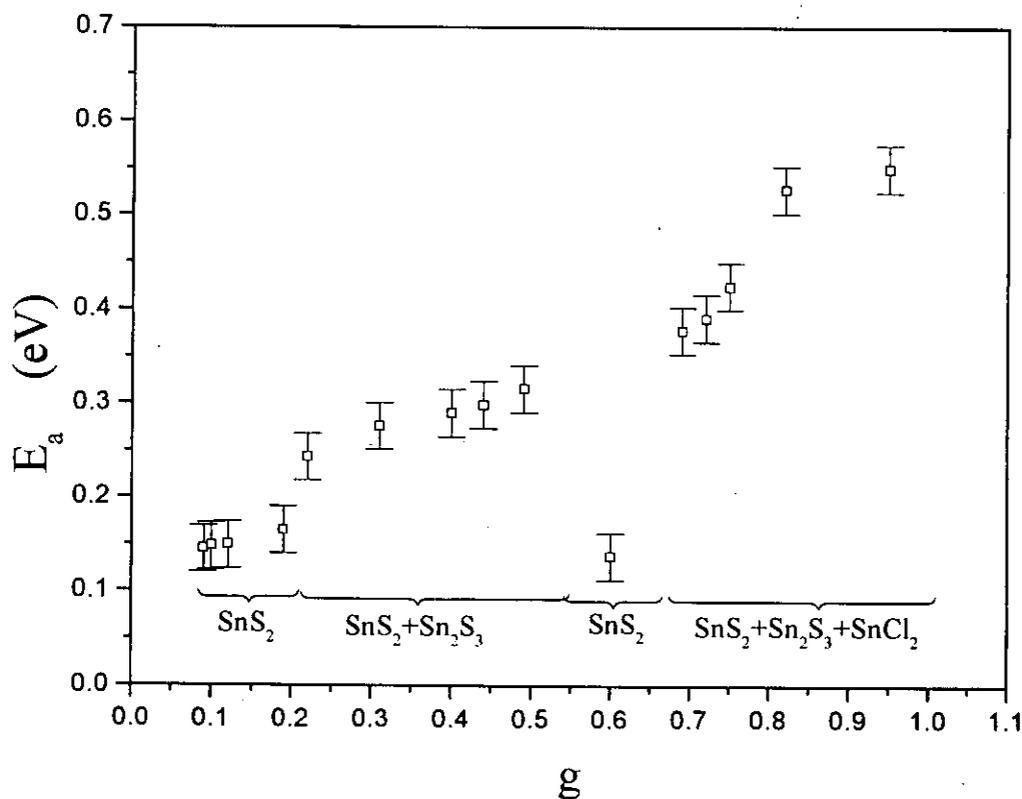


Fig. VI-18 Comportamiento de la energía de activación en función de la concentración g .

Es importante recordar que para esos valores de g el compuesto que se obtiene es el SnS_2 y que el material presenta una incorporación de Cl. Para valores de $g > 0.2$ y sin considerar el punto singular para $g = 0.6$, se observa que E_a muestra un crecimiento gradual conforme g aumenta. Primero se observa el punto de transición en $g = 0.22$ en donde E_a adquiere un valor superior al valor promedio del SnS_2 . Esto se puede explicar si se considera que para ese valor de g se tiene la formación de dos compuestos: el SnS_2 y el Sn_2S_3 . Conforme g aumenta desde 0.2 hasta 0.75, el valor de E_a aumenta debido a la participación del compuesto Sn_2S_3 en la conductividad del material. Ya que se ha encontrado que el Sn_2S_3 es un material cuya resistividad eléctrica es mayor que la del SnS_2 [11,13,53,68], entonces el material formado por los compuestos $\text{SnS}_2/\text{Sn}_2\text{S}_3$ requerirá una energía de activación mayor, conforme g aumenta, debido a un aumento en la concentración del compuesto Sn_2S_3 en el material depositado. Esto es lo que se ha estimado conforme aumenta el valor de g . De aquí el aumento en el valor de E_a . Para valores de g superiores a 0.75, el material obtenido es el SnS_2 con la incorporación del compuesto SnCl_2 al material depositado. Esto trae como consecuencia que se obtenga un material con mayor resistividad, y en consecuencia, se tiene un aumento en el valor de E_a .

El material SnS_2 muestra una energía de activación del orden de 0.15 eV. Si se compara dicho valor con los reportados por George and Kumari [56], Said and Lee [69], para monocristales del compuesto, con un valor de $E_a = 0.4$ eV, se nota una gran discrepancia. Esta puede radicar en el hecho de que mientras que los autores antes mencionados se refieren a un monocristal sin impurezas, el SnS_2 que aquí se reporta es un material con impurezas de Cl. El trabajo realizado por Kourtakis y colaboradores [47] en monocristales de SnS_2 preparados por CVT, usando como gas de transporte al Cl_2 , ha demostrado que el Cl actúa como una impureza donadora al substituir al S en la red cristalina del SnS_2 . Los estados donadores que se crean se ionizan a temperaturas del orden de 300 K propiciando energías de activación pequeñas y generando resistividades eléctricas bajas. La formación de centros donadores se genera en el Sn^{IV} , ya que el Cl presenta una valencia de -1 , un electrón de valencia menos que el S, propiciando un enlace incompleto en el Sn.

El efecto de T_s .

También se determinó la energía de activación de las películas depositadas con diferente temperatura de sustrato. Los valores reportados fueron determinados en el rango de 0°C a 150°C . La Fig. VI-19 muestra la forma en que varía E_a en función de T_s . De la gráfica se puede

observar un comportamiento inverso al que tiene la conductividad eléctrica mostrado en la Fig.VI-16. No hay que olvidar que, para $T_s \leq 150^\circ\text{C}$ se tiene la fase SnS_2 , mientras que para $T_s > 150^\circ\text{C}$ aparece la fase SnS . Dado que ya ha sido explicado el comportamiento σ vs T_s , un razonamiento semejante se aplica aquí. Los valores de E_a para el caso de películas de SnS_2 , que no tienen la incorporación del compuesto SnCl_2 , indican la existencia de niveles donadores que se encuentran a valores del orden de 0.15 eV, por debajo del borde de la banda de conducción de dicho material. Para el caso del SnS , los valores encontrados corresponden a niveles aceptores que se encuentran a valores del orden de 0.28 eV por encima del borde de la banda de valencia del material.

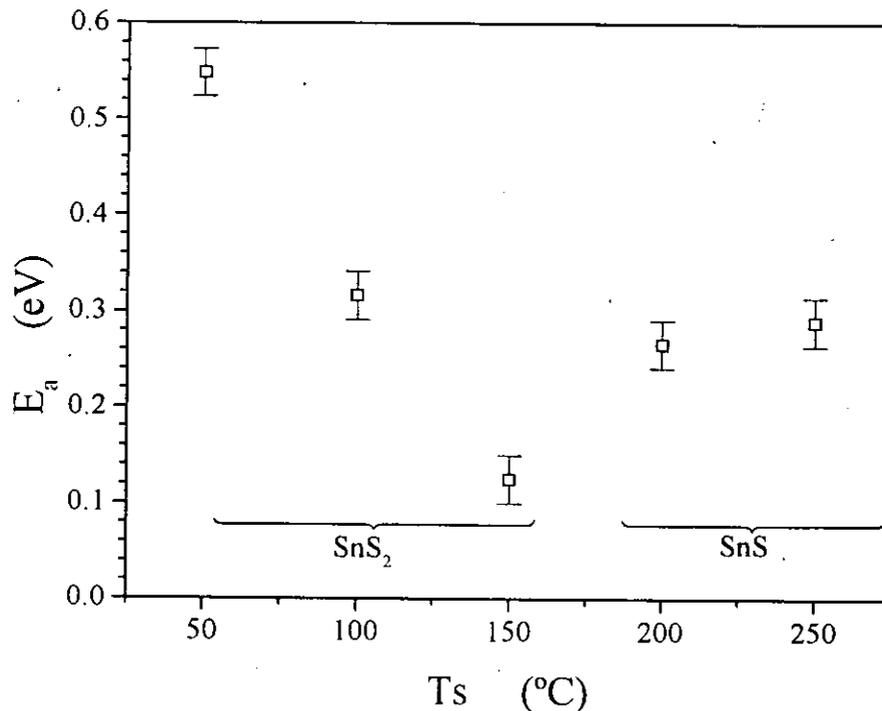


Fig. VI-19 Comportamiento de la Energía de Activación para películas elaboradas a diferentes temperatura de sustrato con $g=0.12$.

El efecto de la presión de proceso, p .

Se determinó que para una presión de 900 mTorr, la energía de activación medida fue del orden de 1.1 eV. Dado que el material no presenta Cl incorporado y a que la estequiometría del compuesto es SnS_2 , este valor es debido al carácter intrínseco del material obtenido; por lo que, si

se considera la Ec. I-7, este material tendrá una brecha de energía de 2.2 eV. Es importante señalar que sólo se estudió el caso de un valor (900 mTorr) para la presión en el régimen de alta presión y el material depositado se comparó con el producido en el régimen de baja presión (50 mTorr).

El efecto de W_p .

En este caso, la potencia de la RF afecta la formación del compuesto a elaborar. Se determinó que para $W_p < 30$ W el material depositado es el SnS_2 encontrándose energías de activación comprendidas entre 0.15 y 0.2 eV. Para $W_p > 30$ W, el material formado es el compuesto SnS con energías de activación comprendidas entre 0.28 y 0.35 eV.

Los valores de la energía de activación medidos tanto para el SnS_2 como para el SnS están comprendidos entre los valores reportados para películas delgadas policristalinas de estos compuestos elaboradas mediante otros procesos [11,13,14,53].

El efecto de g sobre las propiedades eléctricas del SnS.

Teniendo identificado que tanto T_s como W_p controlan la formación del compuesto SnS bajo condiciones de baja concentración de precursores, y que se ha determinado las condiciones paramétricas que permiten elaborar al compuesto SnS con las mejores características estructurales, se investigó el efecto de g sobre las características eléctricas.

La Fig. VI-20 muestra el comportamiento de σ en función de g para películas delgadas producidas usando $T_s=200^\circ\text{C}$ y $W_p=50$ W. En la misma figura se muestra también el comportamiento de la energía de activación. Como se puede observar σ presenta un máximo mientras que la energía de activación presenta un valor mínimo, ambos para $g=0.38$. Este comportamiento puede estar relacionado con la concentración atómica de estaño ya que para ese valor de g se tiene la mayor concentración atómica de Sn en las películas producidas (ver Tabla VI-7). Así mismo, las películas depositadas presentan una incorporación de Cl el cual, si substituye al S en la red cristalina del SnS, puede generar centros aceptores [38]. Dado que el material presenta una conductividad tipo-p, este ligero exceso de Sn así como la cantidad de Cl incorporado, están introduciendo niveles aceptores profundos localizados con un valor E_a , mostrado en la Fig. VI-20, arriba del borde de la banda de valencia.

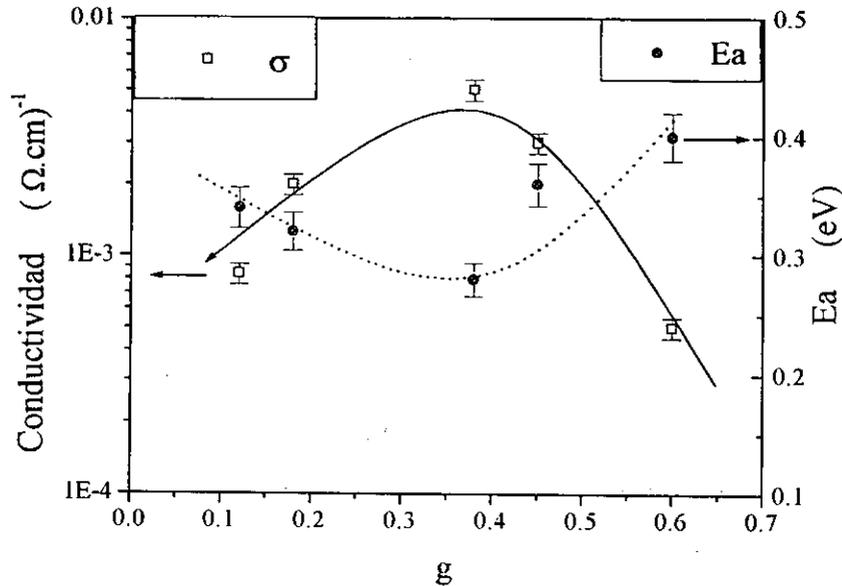


Fig. VI-20 Comportamiento de la conductividad eléctrica y la energía de activación como una función de g para películas delgadas de SnS preparadas con una $T_s=200^\circ\text{C}$, $W_p=50\text{W}$ y $p=32\text{ mTorr}$.

El comportamiento mostrado tanto en σ como en E_a puede explicarse sobre la base de la composición del compuesto así como la manera en que el Cl se incorpora al material producido. Mientras que para $g>0.5$, el Cl incorporado lo hace a través del compuesto SnCl_2 , eliminando los centros aceptores profundos, de aquí que σ disminuya y E_a aumente, para valores de $g<0.5$, su incorporación lo hace substituyendo al S.

Con las medidas de resistencia eléctrica a bajas temperaturas y temperatura ambiente no es posible establecer los mecanismos de conducción eléctrica real en los policristales elaborados. Sólo se ha podido dar una explicación del comportamiento observado en función de los parámetros de elaboración. Para establecer los mecanismos de conducción es necesario realizar experimentos de Efecto Hall en función de la temperatura. Esta es una de las actividades de investigación que se realizarán en un futuro próximo. Sin embargo, los resultados obtenidos permiten optimizar una serie de parámetros que a-priori sirven para elaborar, de una manera reproducible, películas delgadas de SnS y SnS_2 con calidad eléctrica para formar un diodo rectificador de corriente.

VI-4 Caracterización óptica.

Las características ópticas de las películas delgadas elaboradas se analizaron mediante mediciones de la transmitancia, T , y la reflectancia, R , como función de la longitud de onda, λ . Estos parámetros se midieron usando un espectrofotómetro de doble haz teniendo como referencia al aire. La Fig. VI-21 muestra el comportamiento de T y R como función de λ para películas delgadas elaboradas en el régimen de baja presión ($p=50$ mTorr y $W_p=5$ W), $T_s=150^\circ\text{C}$, diferentes valores de g y con un espesor similar de aproximadamente $0.2 \mu\text{m}$. De las curvas de transmitancia mostradas en ésta figura se puede observar un corrimiento en el borde de absorción hacia valores de λ más grandes conforme el valor de g aumenta. Este fenómeno está directamente asociado con los diferentes compuestos que se depositan al variar dicho parámetro.

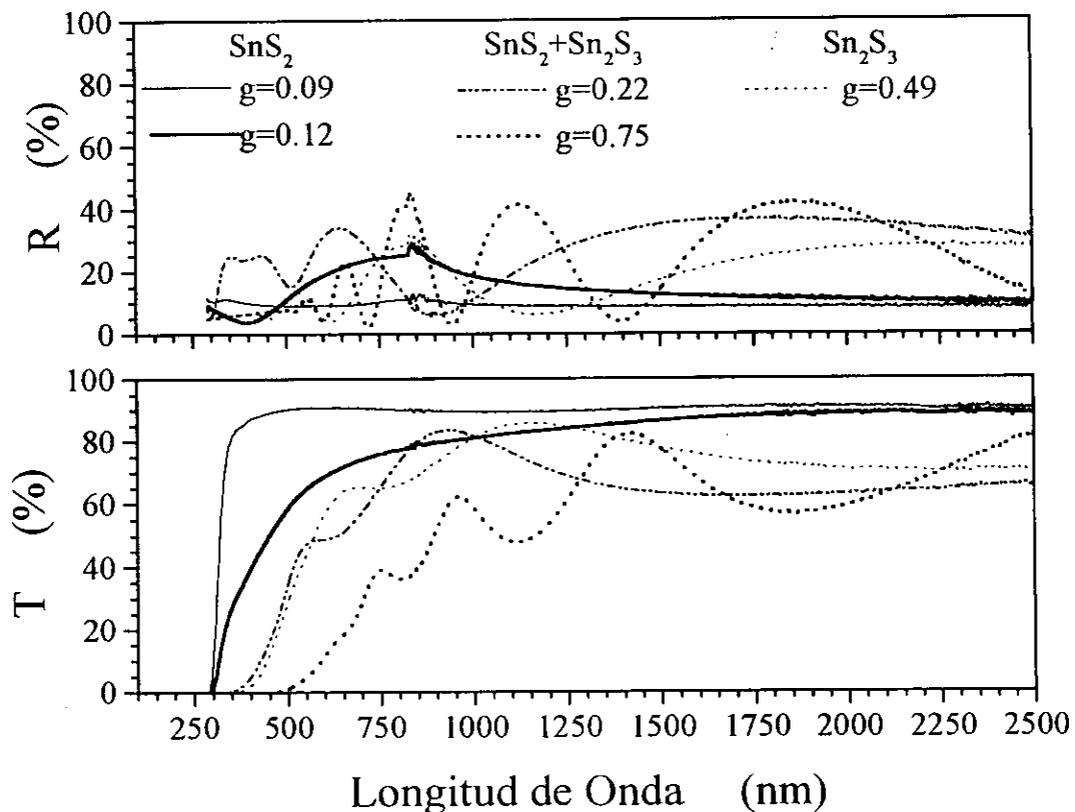


Fig. VI-21 Espectros de transmisión óptica típicos para películas de Sn_xS_y preparadas con diferentes valores de g .

La Fig. VI-22 muestra una serie de curvas en donde se observa el comportamiento de T y R como función de λ para películas delgadas producidas en el régimen de baja presión ($W_p=5$ W y $p=50$ mTorr) con un valor de $g=0.12$, un tiempo de depósito de 30 minutos y diferente temperatura de substrato. Se puede observar, como en el caso anterior, un corrimiento en el borde de absorción conforme T_s aumenta, para $T_s > 150^\circ\text{C}$. Este fenómeno también se asocia a que cambios en T_s producen diferentes compuestos Sn_xS_y .

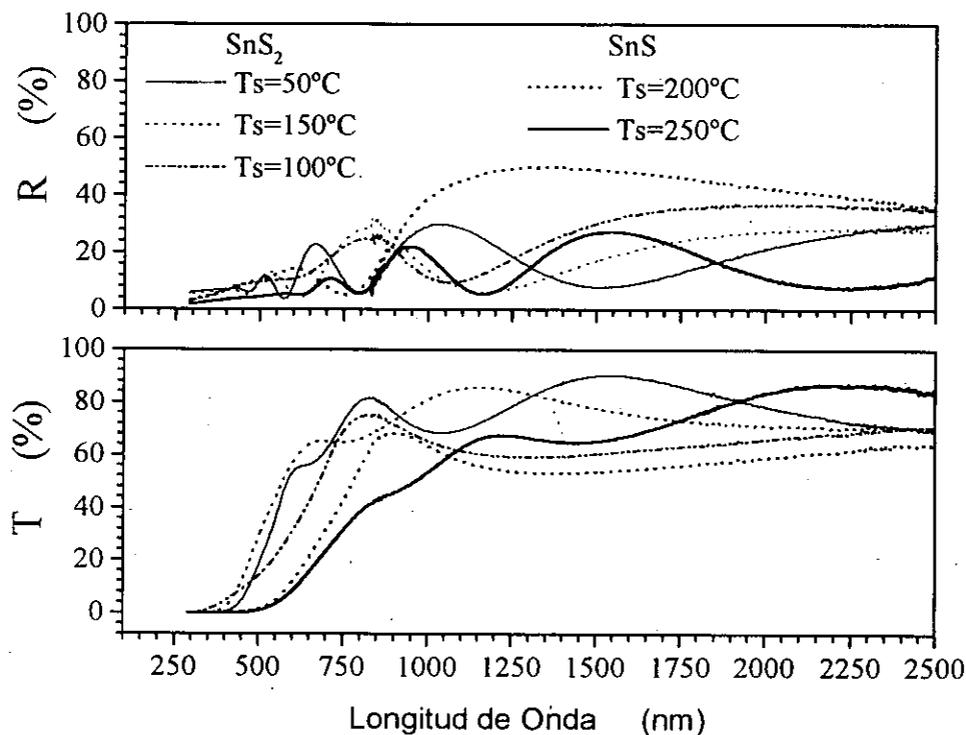


Fig. VI-22 Efecto de la temperatura del substrato sobre la transmitancia y reflectancia de las películas producidas en el régimen de baja presión.

Con los valores del comportamiento de T y R en función de la longitud de onda y las Ecs. I.57, I.58 y I.59 se calculó el coeficiente de absorción óptica, α . La Fig. VI-23 muestra el comportamiento típico de α en función de la energía del fotón, E_f (eV), expresada en eV, para películas delgadas de SnS y SnS_2 preparadas bajo las condiciones paramétricas óptimas. Se observa que α disminuye ligeramente en amplios intervalos de E_f . Esto sugiere que las

transiciones ópticas interbandas son del tipo indirecto [26-30]. Este resultado coincide con los reportados tanto para monocristales como policristales de SnS y SnS₂ (ver por ejemplo Ref. 4, 11, 12, 44-46, 60). Ya que las transiciones interbandas de las películas elaboradas son del tipo indirecto, la brecha de energía, E_{OP} , se calculó usando las Ecs. I.51 y I.52.

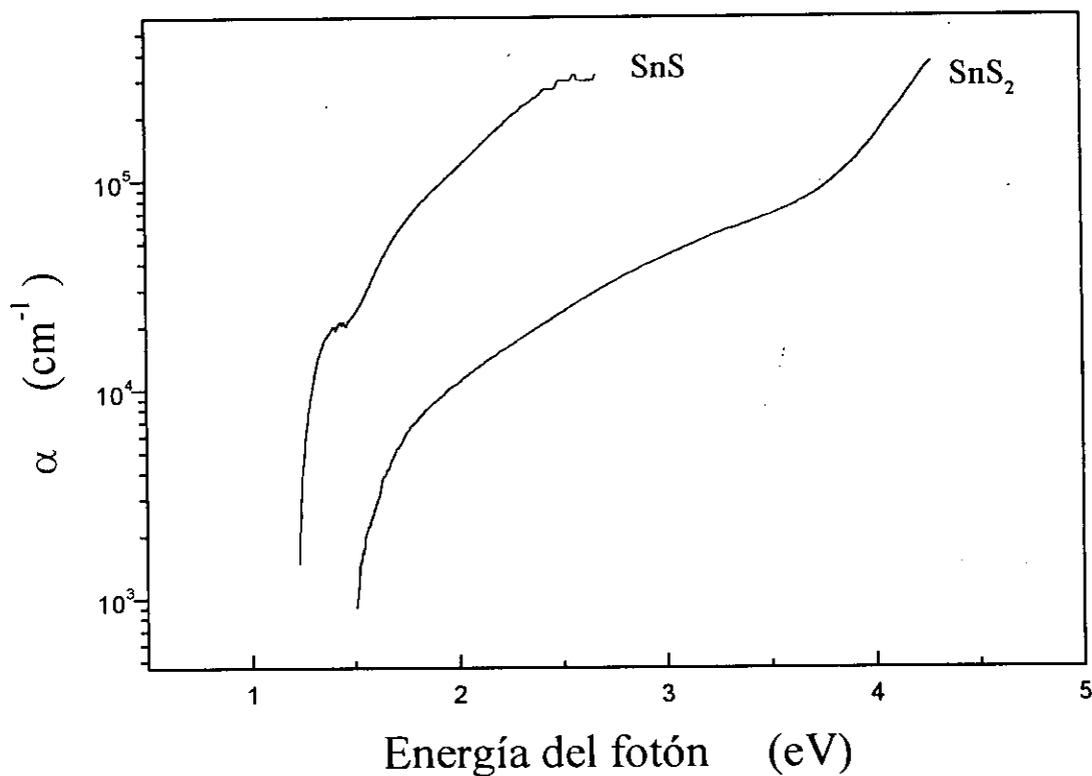


Fig.VI-23 Comportamiento típico del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón para películas delgadas de SnS y SnS₂ preparadas bajo condiciones optimizadas de parámetros.

VI-4.1 Efecto de g sobre E_{OP} .

La Fig.VI-24 muestra el efecto de g sobre E_{OP} para películas delgadas producidas en el régimen de baja presión ($p=50$ mTorr y $W_p=5$) con $T_s=150^\circ\text{C}$. Como se puede observar en dicha figura, no existe un comportamiento monótono de E_{OP} en todo el rango de valores de g . Se observa una disminución de E_{OP} conforme aumenta la concentración de SnCl₄ en la mezcla de gases. Esta disminución se debe esencialmente a que se producen diferentes compuestos conforme g

aumenta. Este comportamiento se puede explicar sobre la base de los intervalos definidos en la sección VI.1-1(a). Así, para $g < 0.2$, el valor de la brecha de energía es prácticamente constante, con un valor promedio de 2.22 eV que es un valor típico del material SnS_2 (desde 1.95 a 2.31 eV [11, 44-46, 71, 112]).

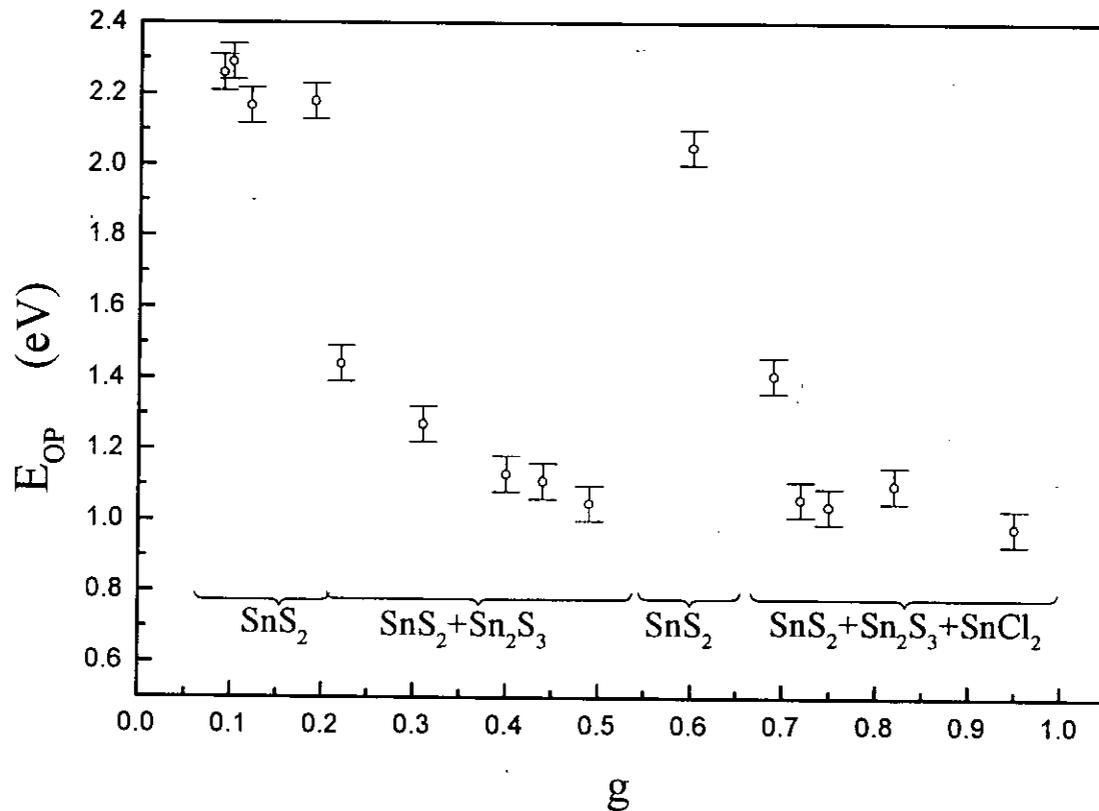


Fig. VI-24 Se muestra la dependencia de la brecha de energía, E_{OP} , en función del valor de g .

Para $0.2 < g < 0.5$, el material depositado es una mezcla de los compuesto SnS_2 - Sn_2S_3 , y se observa de la figura que el valor de E_{OP} tiende a disminuir al aumentar g en ese intervalo. Se encontró que para $g=0.49$, el compuesto depositado es el Sn_2S_3 . El valor de E_{OP} obtenido en las películas delgadas de Sn_2S_3 tiene un valor promedio de 1.05 eV el cual es del mismo orden que el reportado por Engelken ($E_{OP} = 1.1\text{eV}$ [11]), Alpen ($E_{OP} = 0.95\text{ eV}$ [53]) y López ($E_{OP} = 1.16\text{ eV}$ [68]). Ya que se ha determinado que conforme g aumenta, el compuesto SnS_2 tiende a

transformarse en Sn_2S_3 , entonces conforme aumenta la cantidad de compuesto Sn_2S_3 formado, el comportamiento óptico de la película estará dominado por el material cuyo E_{OP} sea menor. Esto es claro, ya que si se colocan dos materiales con diferentes anchos de banda, el proceso de absorción estará determinado por el material de menor E_{OP} . Así, conforme g aumenta, E_{OP} disminuye desde el valor del SnS_2 hasta el valor del Sn_2S_3 . Para $g=0.6$ se presenta el punto crítico para el cual se produce de nuevo el SnS_2 . El valor determinado para E_{OP} es de 2.05 eV el cual sigue en el rango de valores reportados para dicho material. Para $g>0.6$ se observa que E_{OP} tiene una tendencia a disminuir debido a la incorporación del compuesto SnCl_2 en el material producido. Ya que se ha establecido que conforme g aumenta la concentración del compuesto SnCl_2 también, su efecto sobre E_{OP} es más pronunciado para valores de g mayores de 0.7.

VI-4.2 Efecto de T_s sobre E_{OP} .

La Fig.VI-25 muestra el comportamiento del valor de E_{OP} con respecto a la temperatura de sustrato para películas delgadas producidas en el régimen de baja presión ($p=50$ mTorr y $W_p=5$ W) usando una $g=0.12$.

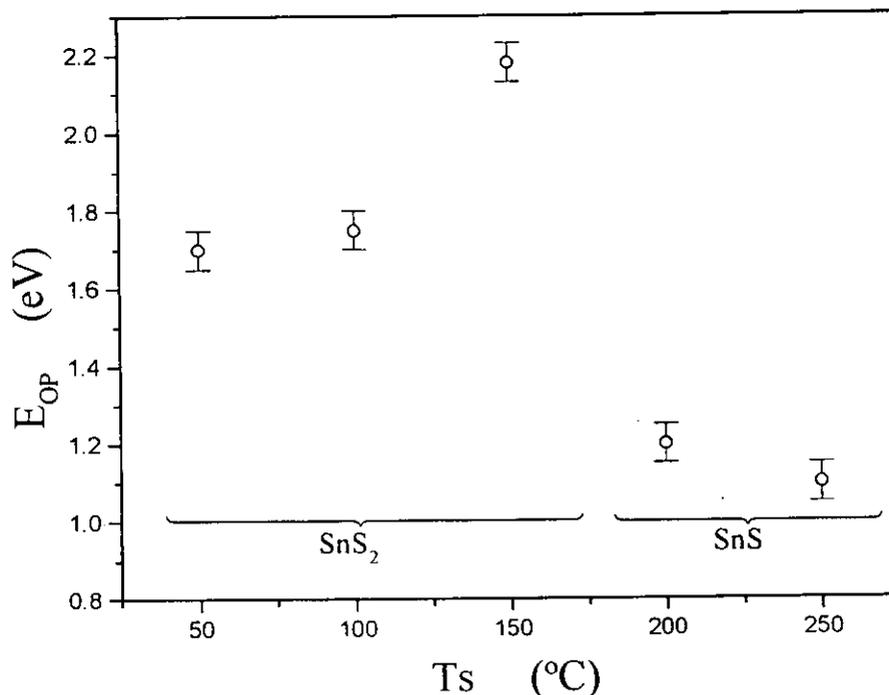


Fig. VI-25 Comportamiento de E_{OP} como una función de la temperatura de sustrato.

Para $T_s=150^\circ\text{C}$ el valor de E_{OP} obtenido es 2.18 eV concordando con los resultados anteriores. Aunque para $T_s<150^\circ\text{C}$ el material depositado es el SnS_2 , E_{OP} disminuye hasta un valor de 1.75 eV. Esta disminución se puede asociar a la incorporación del SnCl_2 que afecta las características ópticas del material producido. Para $T_s>150^\circ\text{C}$ se determinó que el material producido es el SnS . El valor de E_{OP} promedio obtenido en ese rango de T_s es 1.15 eV. Este valor es del mismo orden que el reportado para monocristales de SnS [4,8,11,12,14,60,64,65,129].

VI-4.3 Efecto de p sobre E_{OP} .

Bajo condiciones de preparación que generan al compuesto SnS_2 con $g=0.12$, $W_p=5$ W, y $T_s=150^\circ\text{C}$, la presión de proceso tanto en el régimen de baja presión como en el de alta presión no afecta el comportamiento óptico del material producido; es decir, tanto T como R para dos películas producidas con $p=50$ mTorr y 900 mTorr presentan comportamientos similares en función de λ . No se observan cambios drásticos en el coeficiente de absorción y en consecuencia, E_{OP} presenta valores similares a los reportados anteriormente para el compuesto SnS_2 ; es decir, $E_{OP}(p=50 \text{ mTorr})= 2.21$ eV mientras que $E_{OP}(p=900 \text{ mTorr})= 2.22$ eV. La diferencia entre ambos valores esta asociada al error experimental.

VI-4.4 Efecto de W_p sobre E_{OP} .

Para analizar el comportamiento de E_{OP} como función de la potencia de la RF, se ha elegido como parámetros de estudio a aquellos que generan el compuesto SnS_2 ; es decir, $T_s=150^\circ\text{C}$, $g=0.12$, y $p=50$ mTorr. La Fig.VI-26 muestra dicho comportamiento. Se observa que E_{OP} disminuye conforme W_p aumenta. Este fenómeno, al igual que el observado con T_s , esta asociado a los diferentes compuestos que se generan al variar W_p . Para $W_p<20$ W el compuesto depositado es el SnS_2 ; para $W_p=30$ W se tiene como material depositado una mezcla de los compuestos SnS_2 - SnS ; y para $W_p>30$ W, el material depositado es el SnS . Los valores para E_{OP} coinciden con aquellos obtenidos para los compuestos SnS_2 ($E_{OP} \cong 2.20$ eV) y SnS ($E_{OP} \cong 1.15$ eV). La reducción en E_{OP} observada para $W_p=30$ W es debido a la participación del compuesto SnS en el sólido SnS_2 - SnS . De aquí la reducción desde 2.2 eV hasta 1.65 eV.

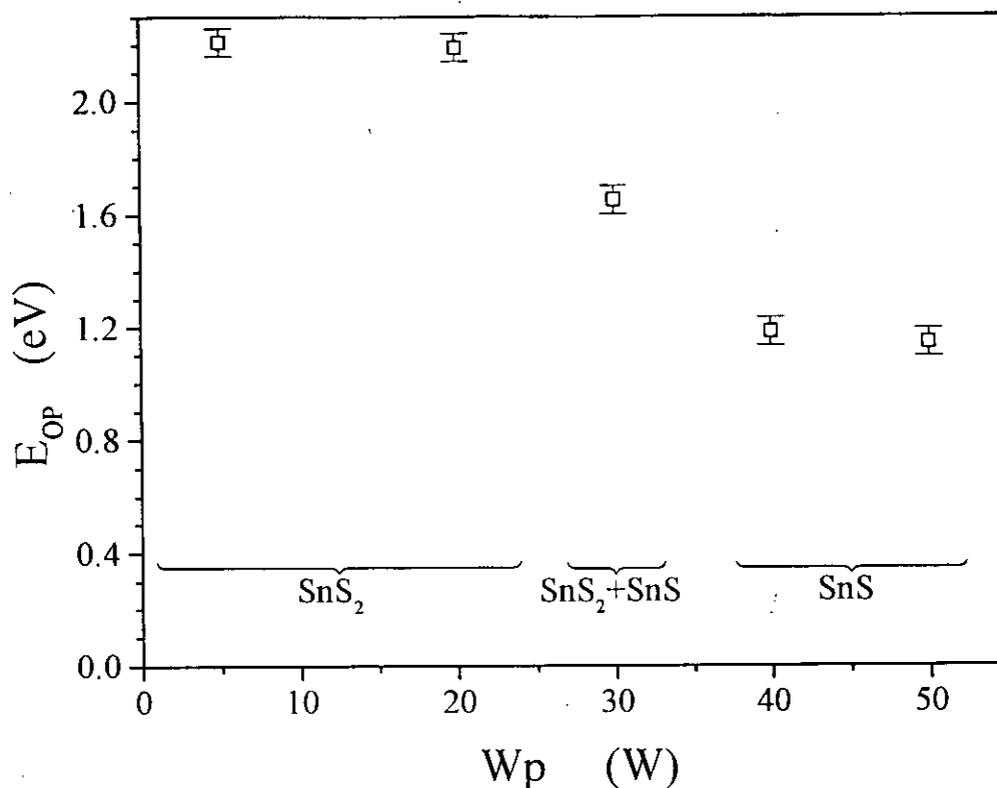


Fig. VI-26 Comportamiento de E_{OP} como una función de la potencia de la RF de compuestos Sn_xS_y .

VI-4.5 Efecto de g sobre E_{OP} bajo condiciones de preparación para el SnS.

Como último estudio se analizó el efecto de la concentración de los gases precursores (g) sobre las propiedades ópticas del compuesto producido, bajo condiciones paramétricas que generan al compuesto SnS; es decir, $W_p=50$ W; $p=32$ mTorr; y $T_s=150^\circ\text{C}$. La Fig. VI-27 muestra el comportamiento de E_{OP} para películas delgadas de SnS preparadas con diferentes valores de g . Se encontró que E_{OP} disminuye ligeramente conforme g aumenta. De la Fig. VI-27 se observa que para $g \leq 0.38$, la brecha de energías presenta un comportamiento constante con un valor promedio de 1.15 eV. Dicho valor está comprendido entre los valores reportados para dicho material tanto en materiales monocristalinos como policristalinos en película delgada [4, 11, 12, 14]. Para $g > 0.38$, E_{OP} tiende a disminuir. Este decremento está asociado a la incorporación del $SnCl_2$ que aparece en el compuesto depositado, el cual, afecta el comportamiento óptico del material producido.

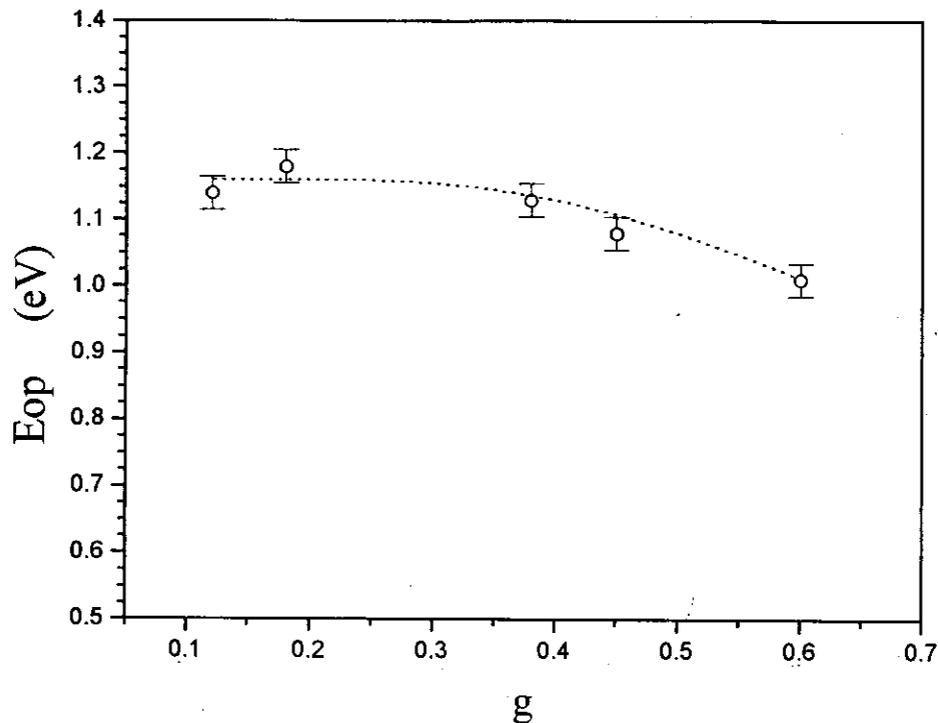


Fig.VI-27 Comportamiento de E_{OP} en función de g para películas producidas bajo condiciones de generación del compuesto SnS.

De esta manera, se ha logrado establecer que, bajo ciertas condiciones de depósito, el material producido puede ser el compuesto SnS_2 que presenta una brecha de energías del orden de 2.2 eV, o también se puede elaborar el compuesto SnS con un valor para E_{OP} del orden de 1.15 eV. En el caso del SnS_2 , el valor de E_{OP} , así como el tipo de conductividad eléctrica están indicando que es un buen candidato para participar en una estructura fotovoltaica como un material tipo ventana, ya que con un $E_{OP} = 2.2$ eV deja pasar casi todo el espectro del visible. Por otra parte, para el caso del SnS, su valor de E_{OP} lo sitúa como un buen candidato para absorber la radiación luminosa. Dado el tipo de conductividad eléctrica, este material resulta ser un candidato para participar en una estructura fotovoltaica como el material absorbedor. La combinación de σ y E_{OP} y los valores obtenidos en las películas delgadas producidas tanto del SnS_2 y del SnS

sugieren su posible aplicación en una estructura fotovoltaica del tipo SnS_2/SnS . En consecuencia, se decidió investigar una posible aplicación en esa dirección.

VI-5 Posible Aplicación Tecnológica: Efecto rectificador en la unión SnS_2/SnS

Una de las grandes ventajas que presentan los materiales SnS y SnS_2 producidos mediante el proceso PECVD, es que se puede elaborar estructuras con ellos sin necesidad de romper la atmósfera de trabajo en la cual son producidos. Por lo cual se planteó, a manera de ensayo, la formación de una unión entre ambos materiales y estudiar su comportamiento eléctrico. La metodología de elaboración fue la siguiente:

- a) Elección del sustrato. Dado que toda la labor de depósito de las películas delgadas se realizó sobre sustratos de vidrio, se eligió para este experimento sustrato de vidrio Corning 7059. Estos fueron sometidos a un proceso de limpieza tradicional usando una tina de ultrasonido y solventes comunes.
- b) Se depositó sobre el sustrato un contacto conductor transparente (CCT) mediante el proceso de rocío pirolítico. Los materiales elegidos para tal fin fueron $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ y $\text{ZnO}:\text{F}$ con una resistencia de cuadro de 25Ω y 40Ω respectivamente.
- c) Sobre el CCT se depositó, mediante PECVD, una película de SnS_2 . Para esto, se limpió la superficie del CCT mediante una descarga incandescente de hidrógeno. Posteriormente la película delgada de SnS_2 se preparó con los siguientes parámetros:

$$T_s=150^\circ\text{C}; g=0.12; W_p=5 \text{ W}; p=50 \text{ mTorr.}$$

El material producido presenta las siguientes características optoelectrónicas:

Conductividad tipo-n; $\sigma=1.8 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$; $E_{OP}=2.17 \text{ eV}$; $E_a=0.13 \text{ eV}$; Crecimiento preferencial en la dirección $[001]$; espesor de 600 \AA .

Se analizó el comportamiento eléctrico en la unión CTO/SnS_2 encontrándose un comportamiento óhmico en la región de estudio (voltaje aplicado menor de 20 V).

- d) Sobre la capa de disulfuro de estaño se depositó, sin romper el vacío, una capa de SnS mediante el mismo proceso PECVD. Esta capa se preparó usando los siguientes parámetros:

$$T_s=200^\circ\text{C}; g=0.41; W_p=50 \text{ W}; p=32 \text{ mTorr.}$$

El material producido tiene las siguientes características optoelectrónicas:

Conductividad tipo-p; $\sigma=3 \times 10^{-3} (\Omega \text{cm})^{-1}$; $E_{OP}=1.25 \text{ eV}$; $E_a=0.3 \text{ eV}$; Crecimiento preferencial en la dirección [111]; espesor 3500 Å

- e) Sobre la capa SnS se depositó un contacto metálico mediante el proceso de evaporación térmica al vacío. Se usó aluminio ya que este metal forma un contacto óhmico con el SnS [14].

La estructura fabricada presenta la configuración de capas mostrada en la Fig. VI-28.

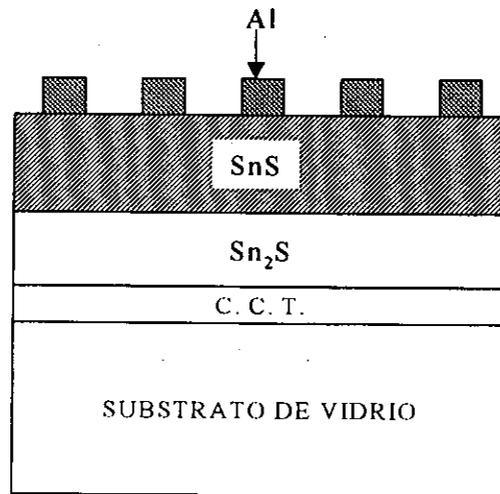


Fig. VI-28 Diagrama esquemático del dispositivo formado por la unión SnS/SnS₂.

Se analizó el comportamiento eléctrico de esta unión tanto en la oscuridad como bajo iluminación. Para esto, se aplicó un voltaje en polarización directa y en polarización inversa para detectar si existe un comportamiento no-ohmico en la estructura. Los resultados obtenidos son los siguientes: Cuando la estructura es sometida a una polarización tanto en sentido directo como en sentido inverso, el comportamiento de la corriente eléctrica que circula en el circuito respecto del voltaje aplicado presenta el comportamiento típico de un diodo rectificador de corriente. Esta es la primera vez que dicho comportamiento es observado entre esos materiales. Una curva típica de la corriente contra voltaje (I vs V) se muestra en la Fig. VI-29. La ecuación que describe el comportamiento de dicha curva es

$$I = I_0 [\exp (eV / kT) - 1], \quad (\text{VI-14})$$

donde I_0 es la corriente inversa de saturación, A recibe el nombre de constante de calidad de diodo cuyo valor ideal es 1, con valores experimentales aceptables entre 1 y 2 [26, 27]. Un diodo ideal tiene los siguientes parámetros: $A=1.0$ e $I_0 \cong 1 \times 10^{-8}$ A.

El valor de I_0 esta dado por

$$I_0 = C \exp(-e\Phi_b/kT), \quad (\text{VI-15})$$

donde C es una constante que depende del modelo de flujo de portadores considerados y estos a su vez de la concentración de portadores libres en los semiconductores tipo-n y tipo-p. La altura de la barrera de potencial, $e\Phi_b$, que se forma en una unión p-n, como la que se fabricó, depende sobre todo de la concentración de centros aceptores y donadores en los semiconductores tipo-p y tipo-n, respectivamente.

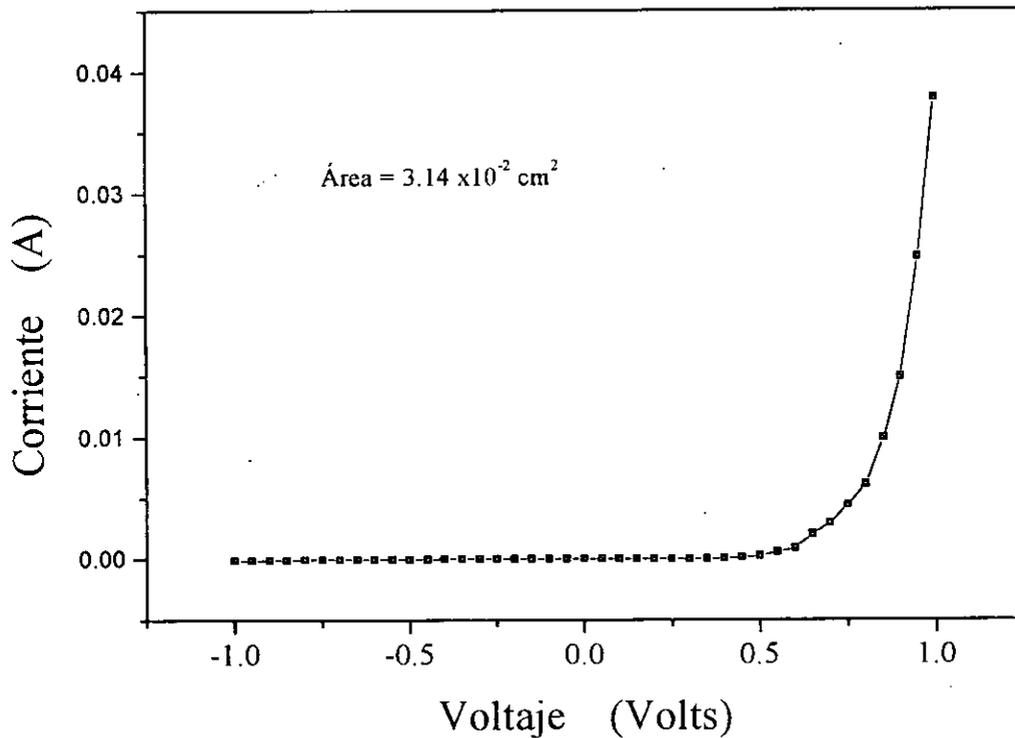


Fig.VI-29 Comportamiento I vs V de la estructura $\text{SnO}_2:\text{Sb}/\text{SnS}_2\text{-(n)}/\text{SnS-(p)}/\text{Al}$. Se observa un comportamiento no-ohmico que por sus características se le llama "rectificador".

En la Fig. VI-29 se observa que la “compuerta” del diodo se abre a un voltaje aplicado aproximadamente de 0.8 volts. Para conocer las características eléctricas de dicho diodo, se graficó el logaritmo natural de la corriente respecto del voltaje aplicado. La Fig. VI-30 muestra dicho comportamiento. De aquí se tiene que la corriente inversa de saturación es del orden de 10^{-6} amperes y el factor de calidad del diodo es del orden de 2.8. Estas características de diodo, aunque no son ideales, muestran la posibilidad de fabricar diodos con estos materiales.

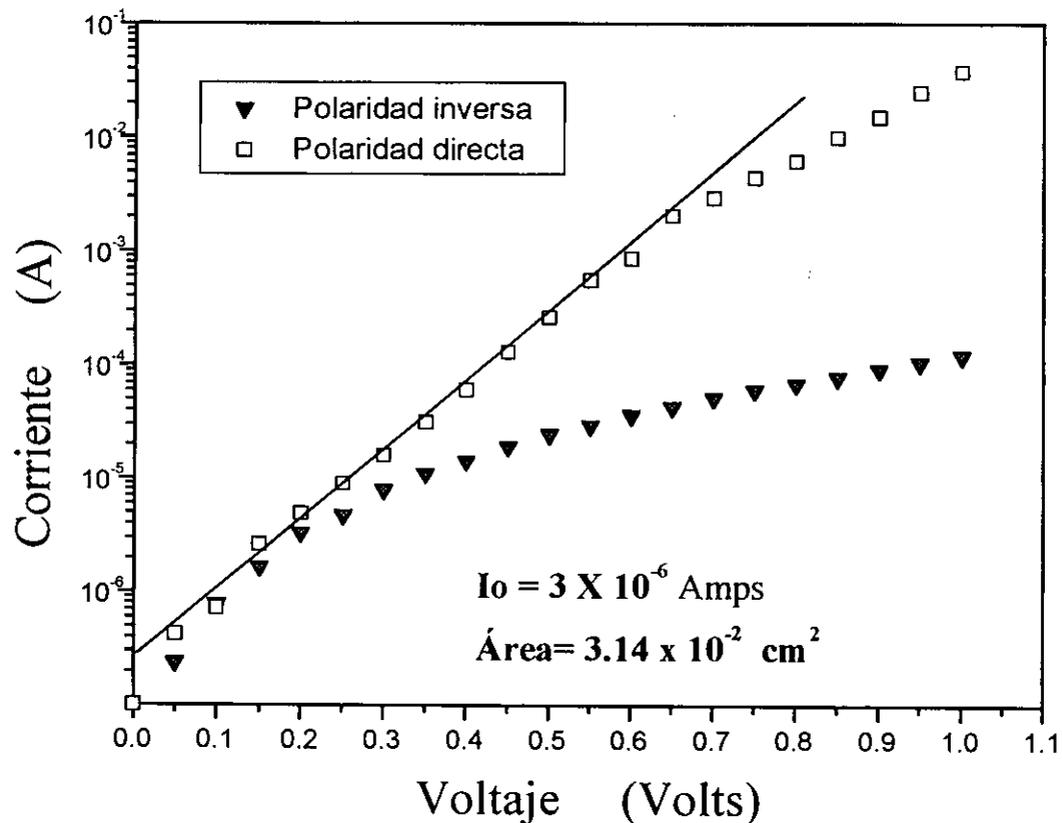


Fig. VI-30 Gráfica de $\ln I$ vs V . La extrapolación de la parte lineal de la curva (sentido inverso), permite calcular la corriente inversa de saturación. El factor de calidad de la unión se determina por medio de la pendiente de la parte lineal en la curva $\ln I$ vs V (sentido directo).

Por otra parte, cuando la estructura fue sometida a una iluminación constante, se observó un fotovoltaje en las terminales de la estructura del orden de 0.1 volt con una fotocorriente muy pequeña, del orden de 10 microamperes.

La aparición del efecto rectificador así como el pequeño voltaje fotogenerado indican la posibilidad de fabricar estructuras fotovoltaicas con estos materiales. Es necesario realizar mas trabajo de investigación en esa dirección con el objeto de establecer los mecanismos de conducción, localizar los centros de recombinación y así proponer cambios en la preparación de los materiales

VI-6 Conclusiones.

Se ha podido establecer la manera en que los parámetros de depósito en el proceso PECVD, afectan la formación de un sólido en película delgada. Los materiales Sn_xS_y han sido producidos por la descomposición de los gases de proceso SnCl_4 y H_2S en una descarga gaseosa sustentada por un potencial de RF. La identificación de los compuestos depositados mediante las técnicas de difracción de rayos X y la de espectroscopía de emisión electrónica ha permitido establecer una serie de reacciones químicas que dan lugar a la formación de los compuestos SnS_2 , Sn_2S_3 , y SnS . A través de los estudios realizados se ha podido aclarar el papel que juega cada uno de los parámetros de elaboración sobre las características físicas del material producido. De esta manera, se han optimizado una serie de parámetros de elaboración que permiten obtener cada una de los siguientes compuestos:

SnS_2 : Este material se produce usando una temperatura de substrato igual/o menor de 150°C con una concentración relativa de gases de proceso $g < 0.2$ en el régimen de baja potencia/presión. Las mejores características optoelectrónicas y estructurales de este material, para una aplicación fotovoltaica se obtienen con los siguientes parámetros:

$T_s = 150^\circ\text{C}$; $g = 0.12$; $p = 50 \text{ mT}$; $W_p = 5 \text{ W}$; $F_{\text{H}_2} = 20 \text{ sccm}$ $F_{\text{T}} = 25 \text{ sccm}$

Sus características físicas son:

Policristal con crecimiento preferencial dirección $[001]$; $E_{\text{OP}} = 2.17 \text{ eV}$

Conductividad tipo-n; $\sigma \cong 8 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$; $E_a = 0.13 \text{ eV}$;

Sn_2S_3 : Este material se produce para valores de $g \cong 0.49$ en el régimen de baja potencia/presión para temperaturas de substrato $T_s = 150^\circ\text{C}$. Sus características eléctricas no son adecuadas para

una aplicación fotovoltaica; aunque se observó que al aumentar el valor de g , la brecha de energía disminuye aproximadamente desde 1.6 eV hasta 1 eV.

SnS : Este material se produce para temperaturas de sustrato mayores de 150°C, o también, para potencias de radiofrecuencia mayores de 30 W; o también por una combinación de ambas. Las mejores características físicas se obtienen a una temperatura de 200°C en el régimen de alta potencia, usando una potencia de 50 W. Para una aplicación fotovoltaica, los parámetros que producen las mejores características físicas son:

$T_s = 200^\circ\text{C}$; $g = 0.38$; $p = 32 \text{ mT}$; $W_p = 50 \text{ W}$; $F_{H_2} = 20 \text{ sccm}$; $F_T = 25 \text{ sccm}$

Sus características físicas son:

Policristal con crecimiento preferencial en la dirección [111]; $E_{OP} \cong 1.25 \text{ eV}$.

Conductividad tipo-p; $\sigma \cong 3 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$; $E_a = 0.3 \text{ eV}$;

Usando los materiales SnS y SnS₂ se ha fabricado, por primera vez, una estructura rectificadora que muestra un potencial alto de aplicación para usos optoelectrónicos.

Con los resultados obtenidos se han logrado satisfacer los objetivos principales del proyecto: la elaboración de películas delgadas basadas en Sn y S (compuestos SnS, SnS₂ y Sn₂S₃), el establecimiento de las reacciones químicas que ocurren en el plasma, caracterización estructural, eléctrica y óptica, del material producido y su correlación con los parámetros de elaboración.

CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo de investigación muestra un estudio sistemático sobre el depósito, propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de materiales sólidos, en película delgada, de los compuestos Sn_xS_y . Éstos han sido preparados mediante el proceso PECVD usando como materiales precursores al SnCl_4 y al H_2S con una dilución con H_2 . Para la cámara usada se determinó la existencia de dos regímenes de trabajo. Uno de ellos define una zona de baja presión, para la cual la disociación de las moléculas del H_2S es producida por el plasma; sin embargo este no disocia a las moléculas del SnCl_4 . El otro régimen es el de alta presión, en donde para potencias de la RF mayores del umbral mostrado en la Fig. V.3, se logra disociar al SnCl_4 . Las conclusiones del presente trabajo son las siguientes:

- a) En la primera etapa de la investigación se eligió al régimen de baja presión para el cual las reacciones químicas involucradas solo dependen de la concentración de los precursores. En este régimen, los iones de Sn son producidos principalmente por la reducción química del SnCl_4 con el H_2 . Por consiguiente, las películas delgadas de SnS_2 y Sn_2S_3 , se forman por la reacción química de los radicales activos del H_2S , que se generan por su disociación en el plasma, con aquellos del SnCl_4 . Por lo tanto, las reacciones químicas que permiten explicar la formación de las películas delgadas fueron separadas de las reacciones químicas complicadas del plasma dada la diferencia en el umbral de disociación entre ambos precursores. Así, para una temperatura fija y valores constantes de presión de proceso y potencia de la RF que definen al régimen de baja presión, se encontró que las concentraciones de los precursores son las que determinan la composición química relativa, la cristalinidad, crecimiento preferencial, propiedades eléctricas y ópticas del material depositado. Para todos los valores de g considerados, los compuestos elaborados Sn_xS_y son películas delgadas de naturaleza policristalina. La técnica de caracterización EDS determinó que para $g < 0.2$, el material depositado es el compuesto SnS_2 estequiométrico. Mediante la técnica de caracterización XRD se determinó que las películas delgadas presentan solamente la fase 2H-SnS_2 con estructura hexagonal mostrando un crecimiento preferencial en la dirección $[001]$, de aquí que el eje-c de la red cristalina sea perpendicular al plano del substrato. Todas las películas preparadas bajo estas condiciones muestran una superficie sin rugosidades, completamente

lisa y de alta calidad estructural, dando una apariencia óptica buena. De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, ésta es la primera vez que se reporta este tipo de crecimiento para películas delgadas policristalinas de SnS_2 . Para $g > 0.2$, las medidas de XRD muestran que el material depositado está formado por dos compuesto: SnS_2 y Sn_2S_3 . Se determinó que para $g = 0.49$ el material depositado está formado exclusivamente por el compuesto Sn_2S_3 . La concentración de precursores no afecta el tamaño de grano policristalino del compuesto SnS_2 , permaneciendo casi constante con un valor promedio de 13 nm. Sin embargo, la tasa de depósito depende del valor de g , debido a que el material depositado se forma con diferentes compuestos y fases. El valor máximo para la tasa de depósito del material SnS_2 fue de 8 nm/min, mientras que para la película formada por los compuestos SnS_2 - Sn_2S_3 es del orden de 35 nm/min. Se determinó que para $g > 0.1$, todas las películas depositadas presentan incorporación de Cl. El hidrógeno adicionado como diluyente actúa como un agente químico reductor del SnCl_4 y reacciona con las especies generadas relacionadas con el Cl formando HCl. No obstante, este efecto no fue suficiente como para evitar la incorporación de Cl en el material depositado. Las características eléctricas del material producido indican que en todos los casos la conductividad del material depositado es del tipo-n. Esta conductividad ha sido asociada a la incorporación de Cl que, al substituir al S en la red cristalina, forma niveles donadores. Para el caso del SnS_2 la energía de activación promedio es de 1.15 eV. Usando una $g = 0.12$, el valor máximo promedio de la conductividad eléctrica es de $3 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Por otra parte, se determinó que las películas delgadas de Sn_2S_3 presentan una conductividad de $2.4 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Las características ópticas muestran que en todos los casos el material depositado presenta transiciones ópticas del tipo indirecto. El ancho de banda de energías prohibidas para el SnS_2 tiene un valor promedio de 2.22 eV, mientras que, para el Sn_2S_3 se tiene un valor de 1.05 eV.

Como resultado principal se tiene un conjunto de parámetros de depósito que permiten elaborar películas delgadas de SnS_2 con crecimiento columnar a lo largo del eje-c y un tamaño de grano cristalino de 13 nm con una tasa de depósito de 8 nm/min. Las características ópticas y eléctricas del material SnS_2 lo hacen un candidato adecuado para formar una estructura fotovoltaica participando como un material ventana.

- b) Al analizar el efecto de la T_s bajo las condiciones paramétricas que generan al SnS_2 con crecimiento columnar, se encontraron condiciones para las cuales se genera el compuesto SnS , implicando con esto que la especie iónica mayoritaria relacionada con el Sn y que se está produciendo a partir del SnCl_4 es el Sn^{2+} . El tipo de conductividad eléctrica determinado para el compuesto SnS es tipo-p.
- c) Bajo condiciones paramétricas de formación del compuesto SnS_2 con crecimiento columnar se determinó que la presión de proceso sólo afecta la tasa de depósito del material producido.
- d) También, bajo las condiciones antes dichas y con una $T_s=150^\circ\text{C}$, se estudió el efecto de la potencia de la RF sobre las características estructurales, eléctricas y ópticas del material producido. Se determinó que para $W_p>30\text{ W}$, el material depositado es el SnS . Esto implica que la potencia de la RF logra disociar al SnCl_4 en especies iónicas Cl^- y Sn^{4+} , y de ésta última generar mayoritariamente a los iones Sn^{2+} . Esto trae como consecuencia un aumento en la tasa de depósito para $W_p>30\text{ W}$.
- e) Así, se determinó que los parámetros que inducen la formación del compuesto SnS son T_s y W_p . Usando una $T_s=200^\circ\text{C}$ y una $W_p=50\text{ W}$ para producir al compuesto SnS , se analizó el efecto de la concentración de precursores sobre las características ópticas y eléctricas del material producido. Se determinó que para todos los valores de g considerados, el material depositado es el SnS . La estructura cristalina es ortorrómbica y se observó que conforme g aumenta se presenta un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [111]. Las características eléctricas encontradas para este compuesto bajo condiciones de depósito optimizadas ($g=0.38$) son: material con conductividad tipo-p, $\sigma=5\times 10^{-3}(\Omega\text{cm})^{-1}$ y $E_a=0.28\text{ eV}$. El compuesto presenta transiciones ópticas indirectas con un valor promedio de 1.15 eV para la brecha de energía.

Como resultado principal se tiene un conjunto de parámetros de depósito que permiten elaborar películas delgadas de SnS con crecimiento preferencial en la dirección [111] y con

una tasa de depósito de 23 nm/min. Las características ópticas y eléctricas del material SnS lo hacen un candidato adecuado para formar una estructura fotovoltaica participando como un material absorbedor.

- f) Se reporta por primera vez el comportamiento rectificador entre los materiales SnS y SnS₂. Dados los resultados de la caracterización estructural, óptica y eléctrica para los materiales depositados y su potencial de aplicación en una estructura fotovoltaica, se realizaron estructuras del tipo SnS₂/SnS. El comportamiento eléctrico de la unión es del tipo rectificador.

El comportamiento rectificador en la unión n/p entre los materiales SnS₂ (tipo-n ventana) y SnS (tipo-p absorbedor) preparados mediante PECVD, abre la oportunidad de usar estos materiales como candidatos potenciales para una estructura fotovoltaica. Dicha estructura está basada en materiales relativamente baratos y en un proceso de elaboración sencillo que puede permitir la fabricación de una celda solar que sea económicamente competitiva con las existentes en el mercado. Por lo cual, será necesario establecer una serie de trabajos futuros de investigación que permitan el logro de ese objetivo.

TRABAJO FUTURO

En esta investigación han sido propuestos ciertos mecanismos de reacción química que propician la formación de los compuestos elaborados [130]. Sin embargo, para establecer con precisión las reacciones químicas que ocurren en el plasma, y que dan lugar a los precursores del depósito, es necesario realizar una serie de experimentos que permitan identificar a todas las especies que se generan en el proceso de plasma. De esta manera, se propone caracterizar al plasma mediante las siguientes técnicas:

- (a) Realizar medidas de espectroscopía óptica del plasma. Las emisiones ópticas de una descarga incandescente permiten tener información respecto a las especies atómicas o moleculares que se excitan debido a colisiones en el plasma. El decaimiento de electrones excitados es lo que produce la luminiscencia del plasma. Al medir la longitud de onda de la emisión se puede conocer, para cada gas, las especies excitadas.
- (b) Absorción óptica de especies en el plasma. Una manera de detectar qué especies radican en el plasma es por medio de la absorción de la luz. Si se conoce de antemano las características de absorción de ciertas especies, un análisis de espectroscopía óptica en el infrarrojo (IR) es suficiente para detectar la existencia de dichas especies en la descarga.
- (c) Detección de especies iónicas y concentración de electrones. Estas especies que se originan durante la descarga se pueden detectar y cuantificar mediante pruebas eléctricas del tipo Langmuir. La información adquirida permitiría identificar y cuantificar las especies que actúan como precursores y que propician la formación de cada uno de los compuestos; y así, establecer cuales serían las condiciones de depósito para evitar la incorporación de Cl en las películas a producir.
- (d) Medidas de concentración de portadores y movilidad eléctrica. Con las medidas de resistencia eléctrica a bajas temperaturas y temperatura ambiente no es posible establecer los mecanismos de conducción eléctrica real en los policristales elaborados. Solo se ha podido dar una explicación del comportamiento observado en función de los parámetros de elaboración. Para establecer los mecanismos de conducción es necesario realizar mediciones de Efecto Hall en función de la temperatura, y mediciones de potencia termoeléctrica.

DIVULGACION Y PUBLICACIONES

Trabajos presentados en Congreso Internacional:

- 1) Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver and A. Ortiz, "*Effect of Deposition Parameters on the Properties of Sn_xS_y thin films prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*"
International Materials Research Congress: Symposium on New Materials for Hydrogen-Fuel Cell-Photovoltaic Systems, Academia Mexicana de Ciencias de Materiales AC; Cancún, Q Roo, Mexico; 1-4 de Septiembre de 1997.
- 2) Sanchez-Juarez, J. Campos, A. Ortiz, "*Rectification behavior on SnS_2/SnS junction prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition*", International Materials Research Congress: Symposium on New Materials for Hydrogen-Fuell Cell- Photovoltaic Systems, Academia Mexicana de Ciencias de Materiales AC; Cancún, Q. Roo, Agosto 30 – Sept. 4, 1998.

Trabajos presentados en Congresos Nacionales y Publicados en Memorias.

- 1) A. Sánchez-Juárez y A. Ortiz, "*Películas delgadas basadas en Sn y S preparadas por descarga gaseosa para aplicaciones fotovoltaicas*", Procc. 22 Reunión Nacional de Energía Solar, Volumen único, 268-273, 1998, ANES, México; 22 Semana Nacional de Energía Solar, Mexicali Baja California, 28 Sept-2 Oct 1998,

Artículos publicados.

- 2) A. Sánchez-Juárez and A. Ortiz, "*Structural properties of Sn_xS_y thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition*",
J. Electrochem. Soc., 147-10, 3708-3717 (2000).

REFERENCIAS

- [1] L. I. Maissel and R. Glang, Editores., "*Handbook of Thin Film Technology*", Editorial Mc.Graw-Hill, New York (1970).
- [2] J. L. Vossen and W. Kern, Editores., "*Thin Film Processes*", Editorial Academic Press, New York (1978).
- [3] G. Hass, M. H. Francombe, J. L. Vossen, Editores., "*Physics of Thin Films, V 12*", Editorial Academic Press, New York (1982).
- [4] W. Albers, C. Haas, F. van der Maesen, *J. Phys. Chem. Solids*, **15**, 306 (1960).
- [5] J. S. Anderson, C. M. Morton, *Proc. R. Soc.*, **184 A 8**, 873 (1945).
- [6] R. H. Bube, "*Photoconductivity of Solids*", Editorial Wiley, New York (1960).
- [7] M. B. Prince, *J. Appl. Phys.*, **27**, 777 (1956).
- [8] W. Albers, C. Haas, H. J. Vink, J. D. Wasscher, *J. Appl. Phys. Suppl.*, **32**, 2220 (1961).
- [9] T. Chattopadhyay, J. Pannetier, H.G.von Schnering, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 879 (1986).
- [10] E. Schonherr, W. Stetter, *J. Crystal Growth*, **30**, 96 (1975).
- [11] R. D. Engelken, H. E. McCloud, C. Lee, M. Slayton, H. Ghoreishi, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2696 (1987).
- [12] M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **6**, 132 (1991).
- [13] S. Lopez and A. Ortíz, *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 2130 (1994).
- [14] A. Ortíz, J. C. Alonso, M. García and J. Toriz, *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 243 (1996).
- [15] K. V. Shalimova, "*Física de los semiconductores*", Editorial Mir, MOSCU (1975).
- [16] I. M. Tsidilkovski and R. S. Wadhwa, "*Band Structure of Semiconductors*", Editorial Pergamon Press, New York (1982).
- [17] J. S. Blakemore, "*Solid State Physics*", Editorial Cambridge University Press, Cambridge UK (1985).
- [18] P. N. Butcher, N. H. March, and M. P. Tosi, Editores; "*Crystalline Semiconducting Materials and Devices*", Editorial Plenum Press, New York (1986).
- [19] Y. P. Yu. and M. Cardona, "*Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*", Editorial Springer-Verlag, Germany (1996).
- [20] O. Madelung, Editor; "*Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds*", Editorial Springer-Verlag, Germany (1992).

- [21] J. P. McKelvey, "*Física del Estado Sólido y de Semiconductores*", Editorial Limusa, Mexico (1976).
- [22] H. E. Talley, and D. G. Daugherty, "*Physical Principles of Semiconductors Devices*", Editorial The Iowa State University Press, USA (1978).
- [23] P. Roth, and D. F. Williams, *J. Appl. Phys.*, **52-11**, 6685 (1981).
- [24] J. W. Orton, and M. J. Powell, *Rep. Progr. Phys.*, **43**, 1263 (1980).
- [25] M. L. Tang, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4069 (1978).
- [26] L. Fahrembruch, and R. H. Bube, "*Fundamentals of Solar Cells*", Academic Press, New York (1983).
- [27] K. L. Chopra, and S. R. Das, "*Thin Film Solar Cells*", Plenum Press, New York (1983).
- [28] P. Kirev, "*Física de Semiconductores*", Cap. 8, Edit. Mir, 2a. Edición (1975).
- [29] K. L. Chopra, R. C. Kainthala, D. K. Pandya, and A. P. Thakoor, "*Physics of Thin Film*", Academic Press, New York (1982).
- [30] T. S. Moss, "*Optical properties of semiconductors*", Editorial Butter worths, London UK (1959).
- [31] J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, *J. Phys.:E, Scientific Instruments*, **9**, 1002 (1976).
- [32] W. Albers and K. Schol, *Philips Research Repts.*, **16**, 329 (1961).
- [33] D.R. Lide; "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", 76ST Edition (1995-1996), CRC Press, Boca Raton USA (1995)
- [34] W. Hoffmann, *Z. Kristallogr.*, **92**, 161 (1935). Tomada de Ref. [33].
- [35] Carta cristalográfica de estándares: No.39-354 del JCPDS-ICDD (1991).
- [36] P. S. Del Bucchia, J. Jumas et M. Maurin, *Acta Cryst.*, **B37**, 1903 (1981).
- [37] C. Haas and M.M. C. Corbey, *J. Phys. Chem. Solids*, **20**, 197 (1961).
- [38] M. Parenteau and C. Carlone, *Physical Rev. B*, **41-8**, 5227 (1990).
- [39] A. A. Balchin, and F. Levy, editores, "*Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures*", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1976).
- [40] Carta cristalográfica de estándares No.23-677 del JCPDS-ICDD (1991).
- [41] M. J. Powell, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, 2967 (1977).
- [42] T. Shibata, N. Kambe, Y. Muranushi, T. Miura, and T. Kishi, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **23**, 719 (1990).

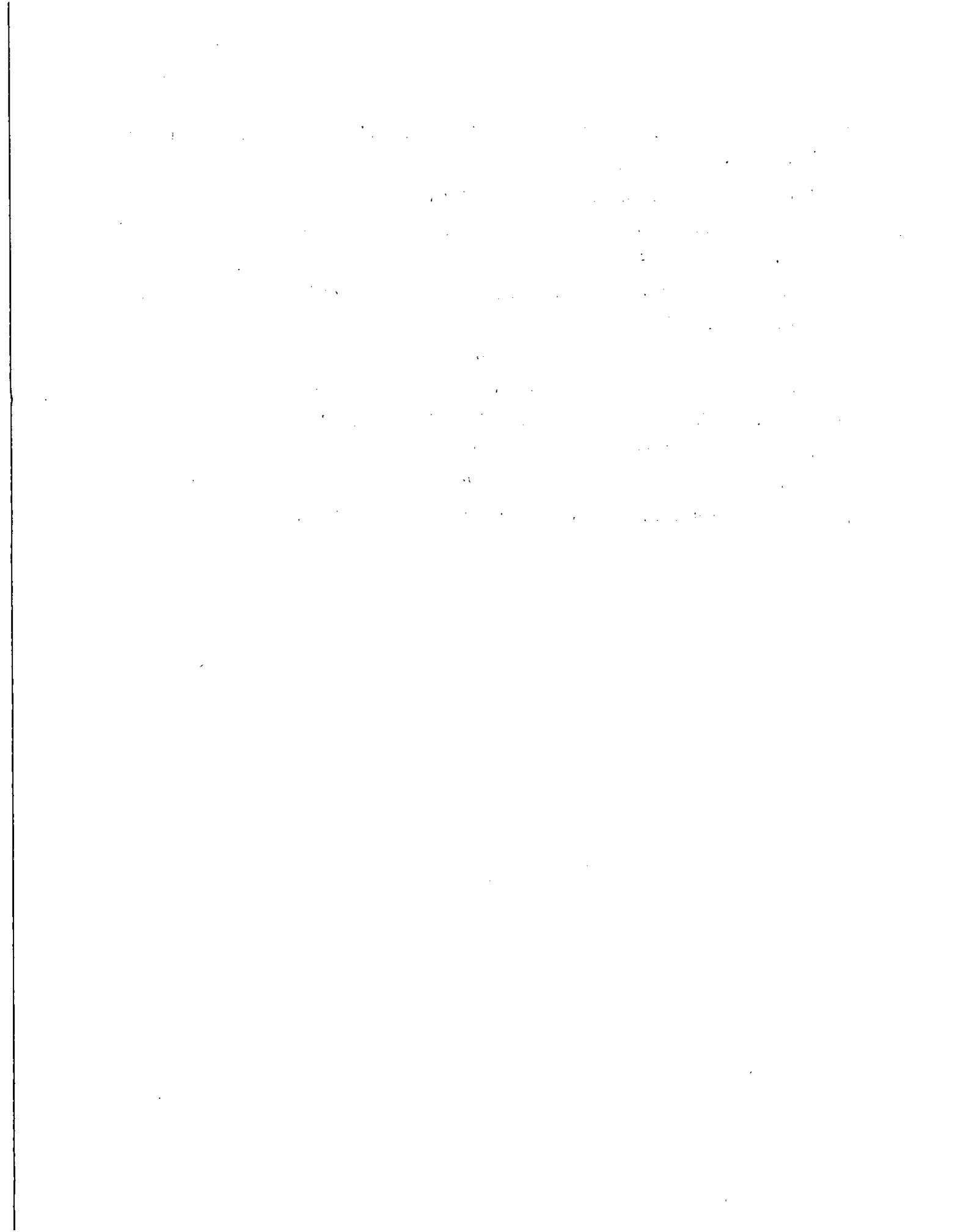
- [43] Carta cristalográfica de estándares No.21-1231 del JCPDS-ICDD (1991).
- [44] D. L. Greenaway and R. T. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1445 (1965).
- [45] G. Domingo, R. S. Itoga, and C. R. Kannewurf, *Phys. Rev.*, **143-2**, 143 (1966).
- [46] P. A. Lee, G. Said, R. Davis, and T. H. Lim, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2719 (1969).
- [47] K. Kourtakis, J. DiCarlo, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *J. Solid State Chem.*, **76**, 186 (1988).
- [48] T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, and T. Kishi, *J. Phys. Chem. Solids*, **52-3**, 551 (1991).
- [49] D. Mootz and R. Kunzmann, *Acta Cryst.*, **15**, 913 (1962).
- [50] D. Mootz and H. Puhl, *Acta Cryst.*, **23**, 471 (1967).
- [51] Carta cristalográfica de estándares No.30-1379 del JCPDS-ICDD (1991).
- [52] M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 247 (1967).
- [53] U. V. Alpen, J. Fenner, and E. Gmelin, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 175 (1975).
- [54] J. Czochralski, *Z. Phys. Chem.*, **92**, 219 (1918)
- [55] N. K. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretsekaya, L. E. Shelimova, and E. V. Skudnova; "*Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI compounds*", Editorial Plenum Press, New York (1969).
- [56] J. George and C. K. Valsala Kumari, *J. of Crystals Growth*, **63**, 233 (1983).
- [57] G. A. Kitaev and T. S. Terekhova, *J. Russ. Physics Chem.*, **15**, 25 (1970).
- [58] G. Hass, M. H. Francombe, and J. L. Vossen, Editores; "*Physics of Thin Films, V12*", Capítulo: Chemical Solution Deposition of Inorganic Films, por K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya, and A. P. Thakoor; Editorial Academic Press, New York (1982).
- [59] V. M. García S; "*Películas delgadas de selenuros de metales (Bi, Cd, Cu y Zn) por depósito químico y tratamientos posdepósito para aplicaciones fotovoltaicas*"; Tesis Doctorado, Facultad de Ciencias UNAM (1998).
- [60] P. Pramanik, P. K. Basu, and S. Biswas; *Thin Solid Films*, **150**, 269 (1987).
- [61] M. T. S. Nair and P. K. Nair; *Semicond. Sci. Technol.*, **6**, 132 (1991).
- [62] M. I. S. Pereira, M. F. G. Silva, and F. M. A. Da Acosta, *J. Electroanal. Chem.*, **172**, 367 (1984).
- [63] K. Mishra, K. Rajeshwar, A. Weiss, M. Murley, R. D. Engelken, M. Slayton, and H. E. McCloud, *J. Electrochem. Soc.*, **136-7**, 1915 (1989).

- [64] Z. Zainal, M. Z. Hussein, and A. Ghazali, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **40**, 347 (1996).
- [65] A. Ghazali, Z. Zainal, M. Z. Hussein, and A. Kassim, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **55**, 237 (1998).
- [66] E. D. Bidoia and L. O. S. Bulhones, *Corrosion Science*, **3**, 703 (1990).
- [67] A. Sánchez-Juarez, "Óxido de zinc impurificado con flúor preparado por rocío pirolítico para aplicaciones fotovoltaicas", Tesis de Maestría (1995), Fac. de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [68] S. López, S. Granados, and A. Ortiz, *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 433 (1996).
- [69] G. Said and P. A. Lee, *Phys. Status Solidi (a)* **15**, 99 (1973).
- [70] B. Fotouhi, A. Katty, and R. Parsons, *Electroanal. Chem.*, **183**, 303 (1985).
- [71] J. George and K. S. Joseph, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **15**, 1109 (1982).
- [72] K. Kawano, R. Nakata, and M. Sumita, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 136 (1989).
- [73] G. Amthauer, J. Fenner, S. Hafner, W. B. Holzapfel, R. Keller, *J. Chem. Phys.*, **70**, 4873 (1979).
- [74] J. M. Chamberlain and M. Merdan, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, L571 (1977).
- [75] M. Y. Au-Yang and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **78-3**, 1279 (1969).
- [76] R. H. Williams, R. B. Murray, D. W. Govant, J. M. Thomas, and E. L. Evans, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, 3631 (1973).
- [77] J. George, C. K. Valsala Kumari, and K. S. Joseph, *J. Appl. Phys.*, **54-9**, 5347 (1983).
- [78] C. Julien, M. Eddrief, I. Samaras and M. Balkansi, *Mat. Sci. and Engineering*, **B15**, 70 (1992).
- [79] S. K. Arora, D. H. Patel, M. K. Agarwal, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3979 (1994).
- [80] S. Mandalidis, J. A. Kalomiros, K. Kambas, A. N. Anagnostopoulos, *J. Mater. Sci.*, **31**, 5975 (1996).
- [81] T. D. Moustakas, in "Semiconductors and semimetals, Vol.21, Hydrogenated Amorphous Silicon", ed. J.I.Pankove, Academic Press, New York (1984).
- [82] A. Mannoia, "Advances in Materials Technology: Monitor of Solar Cells and Their Industrial Applications", No.31, March (1993).
- [83] H. V. Boenig, "Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology", Technomic Publishing Co., New York (1988).

- [84] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, "*Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*", John Wiley and Sons, Inc., New York (1994).
- [85] A. Grill, "*Cold Plasma y Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications*", IEEE Press, New York (1994).
- [86] A. T. Bell, "*Techniques and Applications of Plasma Chemistry*", eds. John R. Holland and Alexis T. Bell; John Wiley and Sons, New York (1974).
- [87] I. B. Chapman, "*Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*", John Wiley and Sons, New York (1980).
- [88] M. Konuma, "*Film Deposition by Plasma Technique*", Springer-Verlag New York (1992).
- [89] A. Von Engel, "*Ionized Gases*", 2nd Edn. Clarendon, Oxford (1965).
- [90] G. Francis, "*Ionization Phenomena in Gases*", London: Butterworths (1960).
- [91] F. Jansen, "*Plasma deposited thin films*", eds. J. Mort and F. Jansen; CRC Press, Boca Raton, Florida USA (1986).
- [92] A. Sanchez J, E. Sansores; *Procc. IX Reunión Nacional de Energía Solar*, Mérida, Yuc. 273 (1985).
- [93] R. R. Manory, U. Carmi, R. Avni, and A. Grill, *Thin Solid Films*, **156**, 79 (1988).
- [94] L. Polank, "*Reactions under Plasma Conditions*", eds. M. Venugopalan, **Vol. II**, 141, Wiley-Interscience, New York (1971).
- [95] R. R. Manory, R. Avni, and A. Grill, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **54**, 715 (1986).
- [96] R. A. Swalin, "*Thermodynamics of Solids*", 2^o Ed., John Wiley and Sons, New York (1972).
- [97] M. Karapetiantz, "*Thermodynamique Chimique*", Ed. MIR, Moscu (1975).
- [98] G. M. Barrow, "*Physical Chemistry*", 3^a Ed., Mc Graw-Hill, Japan (1973).
- [99] M. Hirose, in "*Semiconductors and Semimetals*", ed. J. I. Pankove, V-21A, Cap. 2, Academic Press, New York (1984).
- [100] F. J. Kampas, in "*Semiconductors and Semimetals*", ed. J. I. Pankove, V-21A, Cap. 9, Academic Press, New York (1984).
- [101] J. Perrin, J. P. M. Schimt, G. DeRosny, B. Drevillon, J. Huc, and A. Lloret, *Chemical Physics*, **73**, 383 (1982).
- [102] P. A. Longeway, in "*Semiconductors and Semimetals*", ed. J. I. Pankove, V-21, Cap. 9, Academic Press, New York (1984).

- [103] W. A., *J. of Materials Science*, **12**, 1285 (1977).
- [104] G. N. Advani, A. G. Jordan, C. H. P. Lupis and R. L. Longini, *Thin Solid Films*, **62**, 361 (1979).
- [105] R. W. Kirk, in "*Techniques and Applications of Plasma Chemistry*", eds. J. R. Holland and A.T. Bell, Cap. 9; John Wiley and Sons, New York (1974).
- [106] W. Fuhs, in "*Plasma Deposited Thin Films*", eds. J. Mort and F. Jansen, Cap. 3, CRC Prees Inc., Florida USA (1986).
- [107] H. P. Klug and L. E. Alexander; "*X-ray Diffraction Procedures for polycrystalline and Amorphous Materials*", John Wiley and Sons, Inc., New York (1954).
- [108] R. Jenkins and R. L. Snyder, "*Introduction to X-ray Powder Diffractometry*", John Wiley and Sons, Inc., New York (1996).
- [109] A. Sven, A. E. Johansson, and J. L. Campbell, "*PIXE: Novel techniques for elemental analysis*", John Wiley and Sons, Inc., New York (1988)
- [110] J. C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortiz, and V. Pankov, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16** -6, 1 (1998).
- [111] I. Traus and H. Suhr, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **12**(3), 275 (1992).
- [112] S. C. Ray, M. K. Karanjai, and D. DasGupta, *Thin Solid Films*, **350**, 72 (1999).
- [113] Chen Wang and Ru Guang Cheng, *Philosophical Magazine B*, **53**-3, 183 (1986).
- [114] I. Solomon, M. P. Schmidt, and H. Tran-Quoc, *Phys. Rev. B*, **38**-14, 9895 (1988)
- [115] T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, and T. Kishi, *Journal of Materials Science*, **26**, 5107 (1991).
- [116] Z. Zainal, M. Z. Hussein, and A. Ghazali, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **40**, 347 (1996).
- [117] I. Traus, H. Suhr, J. E. Harry, and D. R. Evans, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **13**(1), 77 (1993).
- [118] J. M. Blocher Jr, *Thin Solid Films*, **77**, 51 (1981).
- [119] P. K. Nair and M. T. S. Nair, comunicación personal.
- [120] T. Hamasaki, M. Ueda, A. Chayahara, M. Hirose, and Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.*, **44**(6), 200 (1984).
- [121] L. Runyan, "*Semiconductor Measurements and Instrumentation*", Texas Instruments Electronics Series, Mc Graw-Hill (1975).

- [122] D. K. Schroder, "*Semiconductor Material and Device Characterization*", John Wiley and Sons, Inc, New York (1990).
- [123] L. J. Van der Pauw, *Philips Tech. Rev.*, **20**, 220 (1959).
- [124] American Society for Testing and Materials, "*Annual Book of ASTM Standards*", Philadelphia, Pa, USA (1974).
- [125] A. Aruchamy, "*PhotoelectroChemistry and Photovoltaics of Layered semiconductors*", Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1992).
- [126] J. C. Alonso Huitron, "*Dióxido de Silicio Depositado por Plasma a partir de una nueva mezcla de gases*", Tesis Doctoral, Fac. de Ciencias UNAM (1991).
- [127] C. R. Whitehouse and A. A. Balchin, *J. Cryst. Growth*, **47**, 203 (1979).
- [128] B. Paloz, *Phys. Status Solidi A* **80**, 11 (1983).
- [129] M. Sharon and K. Basauaswaran, *Solar Cells*, **25**, 97 (1988).
- [130] A. Sánchez-Juárez and A. Ortiz, *J. Electrochem. Soc.*, **147** -10, 3708 (2000).



Structural Properties of Sn_xS_y Thin Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

A. Sanchez-Juarez^a and A. Ortiz^b

^aDepartment of Solar Materials, Energy Research Center, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Temixco, Morelos, 62580 Mexico

^bMaterials Research Institute, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Coyocacan, D. F., 04510 Mexico

The growth and structural properties of Sn_xS_y (SnS_2 , Sn_2S_3) prepared by the plasma-enhanced chemical vapor deposition process have been studied systematically. Sn_xS_y thin films were prepared by the decomposition of H_2S and SnCl_4 vapors mixture in a capacitively coupled 13.56 MHz radio frequency glow discharge chamber with a radially symmetric flow pattern. Hydrogen was used as a diluent gas and for removing chlorine radicals generated by the SnCl_4 decomposition. The deposition pressure, substrate temperature, and plasma power density were kept constant at 50 mTorr, 150°C, and 25 mW/cm², respectively. The relative concentration of the precursor materials, g , defined as the ratio of tin chloride mass flow rate to the sum of tin chloride and hydrogen sulfide mass flow rates, was varied from 0 to 1.0. A total mass flow rate of 25 standard cubic centimeter per minute for the precursor materials and the diluent gas was used in all the cases. It was found that (i) For $g < 0.2$, the deposited thin films contain only the 2H-SnS₂ phase, and show a hexagonal crystalline structure with a preferential growth of the c axes perpendicular to the plane of the substrate; (ii) For $0.2 \leq g < 0.5$, and $g > 0.6$, the deposited films contain a mixture of hexagonal SnS₂ and orthorhombic Sn₂S₃ compounds; and (iii) For g close to 0.5, the deposited material has only the Sn₂S₃ compound. In all the samples, the size of the crystallites and the lattice parameters were estimated from the width of the X-ray diffraction peaks and the interplanar distances. It was found that the chemical composition, the crystallinity, and the preferential growth of the deposited material are well controlled by adjusting the value of g .

© 2000 The Electrochemical Society. S0013-4651(00)02-060-7. All rights reserved.

Manuscript submitted February 15, 2000; revised manuscript received July 3, 2000.

Binary compounds like SnS, SnS₂, and Sn₂S₃, based on Sn and S, are semiconductor materials¹⁻³ with a high potential use in optoelectronic devices due to their optical and electrical properties.⁴⁻⁶ These semiconductors have been prepared by different processes such as chemical melt growth,^{3,7-9} chemical vapor transport,^{10,11} physical vapor transport,¹² chemical vapor deposition (CVD),¹³ electroless deposition,¹⁴ spray pyrolysis,¹⁵⁻¹⁷ and glow discharge.¹⁸ The structural, optical, and electrical properties of the different compounds in the binary Sn-S system depend on the preparation technique.

Tin sulfide, SnS, crystallizes into a deformed NaCl structure, which is described to be composed of tightly bonded double layers of Sn and S atoms along the c axis, with van der Waals-type binding between layers.¹⁹ The single crystalline material has shown indirect transitions with an optical bandgap of about 1.3 eV,³ which lies in the optimum range for absorber materials to be used in solar cells applications.²⁰ It is a p-type material whose conductivity can be increased by doping with Ag, Al, N, and Cl.^{3,21} On the other hand, polycrystalline thin films have an optical bandgap in the range of 1.1 to 1.3 eV.¹³

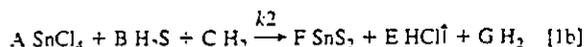
Tin disulfide, SnS₂, is a layered compound that crystallizes in the hexagonal CdI₂-type structure with at least three basic polytypes that are classified in terms of their stacking sequence.²² The basic structure unit represented by (A₂B)_n is called 2H-SnS₂, where γ corresponds to Sn, and A and B correspond to the S layers. SnS₂ single crystals have shown an n-type electrical conductivity,²³ and optical bandgaps in the range of 2.12 to 2.44 eV.^{7,10-11} Sn¹¹Sn¹⁵S₃ is classified as a Type I mixed valence compound. This material shows semiconductor behavior with an energy bandgap dependent of its crystalline structure and stoichiometry. Thin film polycrystalline samples of Sn_{2- x} S₃ present allowed indirect optical transitions with an optical bandgap ranging from 1.16 to 1.9 eV.^{13,15,16}

Taking into account the optoelectronic properties of Sn and S-based compounds, it can be inferred that these materials could be used to build photovoltaic p-n or p-i-n structures with a conversion efficiency of about 25%.²⁰ These structures should be low cost devices because the materials involved are inexpensive, nonstrategic, and abundant in nature. However, in order to create a cost-competitive photovoltaic cell, it is necessary to have a precisely, controllable, simple, and inexpensive large area thin film deposition technique. The plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), is a

process that meets these requirements. In order to use these materials in a thin film device, it is important to know their structural properties and their dependence on the preparation conditions. To our knowledge, only a few papers have been devoted to the study of the structural properties of Sn_xS_y polycrystalline thin film materials, and in only one, the PECVD process was used. Recently Ortiz *et al.*¹⁸ have reported the deposition of p-type SnS polycrystalline thin films by PECVD. The present work deals with the deposition of Sn_xS_y thin films by PECVD. Here, growth and structural properties are analyzed as a function of the concentration ratio of the source materials. An optimization of the deposition parameters to grow SnS₂ and Sn₂S₃ thin film materials is also presented.

Experimental

The chemical reaction.—From a mixture of SnCl₄ and H₂S vapors diluted with H₂, depending on the mole ratio of the reactants and external stimulants, different sulfides of tin can be formed in the following reactions



The values of A, B...H, vary with the reactants and products of the particular reaction and are related to the number of moles involved, while k_1 , k_2 , k_3 are the unknown reaction rate constants. The reactants in the left side of Eq. 1 could produce the products in the right side if the reaction is activated by means of external energy.

Thin film preparation.—Sn_xS_y thin films were prepared in a glow discharge system with a radially symmetric flow pattern. A 13.56 MHz radio frequency (rf) generator with a matching network drives the glow discharge onto a capacitively coupled planar electrode configuration. Figure 1 shows a schematic diagram of the system. To control the gas flow rate of the precursor vapors (SnCl₄ and H₂S) and the diluent gas (H₂) electronic mass flow controllers were used. The deposition pressure was measured by a baratron and it was controlled automatically with a throttle valve. Two kinds of substrates

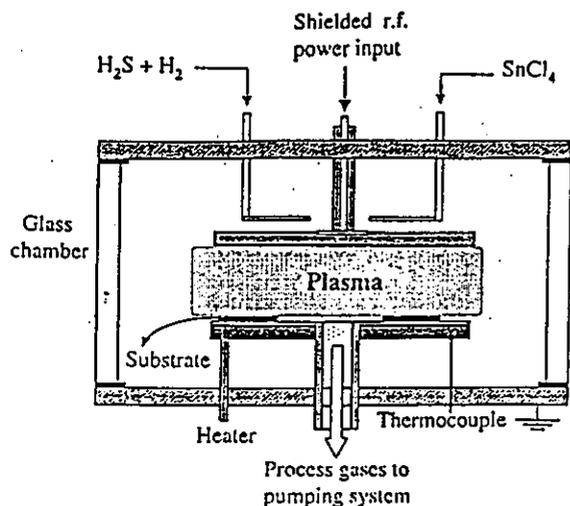


Figure 1. Schematic diagram of the PECVD chamber with a radially symmetric flow pattern. A fixed distance of 3 cm separates the two circular electrode plates with a diam of 16 cm.

were used: Pyrex glass slices, chemically and ultrasonically cleaned and 200 Ω cm n-type (100) single crystal silicon wafers, both with 1.5×2.5 cm area. The flow rates of the precursors were chosen to meet a maximum flow rate of 5 standard cubic centimeter per minute (scm) for the SnCl_4 and H_2S mixture. The liquid SnCl_4 vapor source was kept at 40°C in all cases. The substrate temperature was controlled by means of a temperature controller at a fixed value of 150°C through a K-type thermocouple. The plasma power density and the process pressure were kept constant at 0.025 W/cm^2 and 50 mTorr, respectively. The concentration rate of the precursors, g , defined by the following relation

$$g = \frac{[\text{SnCl}_4]}{[\text{SnCl}_4] + [\text{H}_2\text{S}]} \quad (2)$$

was varied from 0.0 to 1.0 in 0.1 steps. The square brackets in Eq. 2 indicate the flow rate in scm. H_2 was added at a flow rate of 20 scm as a diluent gas. The total gas flow rate for H_2 , SnCl_4 , and H_2S was 25 scm in all cases.

Film characterization.—The thickness of the deposited films on glass was measured with an Alpha Step 100 profilometer. The crystal structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD) measurements on a Siemens D-500 diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation of $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$. The diffraction patterns were taken with a scan rate of $2\theta = 0.5/\text{min}$. Surface morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM) using Cambridge-Leica Stereoscan 440 SEM equipment. The composition of the film was determined by the energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis using an Oxford system detector attached to the scanning electron microscope.

Results and Discussion

Primary processes.—In a glow discharge process, the electrons are the principal sources for transferring electrical energy to the gas molecules through elastic and inelastic collisions that lead and contribute to a variety of chemical reactions.²⁴ Among them, the excitation and deexcitation processes produce the glow. Hence, it is important to know the gas pressure and electric power to be used in order to produce the desired gas discharge breakdown in the reaction chamber.

The physical conditions necessary to produce and sustain a glow discharge plasma using either SnCl_4 , H_2S , or H_2 for the chamber shown in Fig. 1 were investigated separately. The flow rates of SnCl_4 and H_2S vapors were fixed at 5 scm, while that of H_2 was fixed at 20 scm. The minimum rf power required for the breakdown of the

plasma, as a function of the gas pressure in the chamber is shown in Fig. 2. The grounded plate was at room temperature in all cases. For each gas there exists a minimum value for the rf power that depends on the gas pressure. This value is related to the minimum energy required to the breakdown. This behavior can be explained considering that at low pressure the electron mean free path (λ_e) is large, and thus the majority of the electrons reach the electrodes without colliding with gas molecules. Therefore, the lower the pressure, the higher is the value of rf power needed to produce the breakdown of the gas. On the other hand, λ_e becomes short at higher pressures. In this case, electrons can not gain a high enough energy from the ac electric field to ionize the gas because of their frequent collisions with the gas molecules. Thus, rf power increases as the pressure increases. By analogy with the Paschen curve of a dc plasma,²⁵ the left side of the minimum in Fig. 2 is called the low pressure regime and the right side, the high pressure regime. The rf power needed to sustain the plasma is lower than the one needed to the breakdown of the plasma. This is explained by the fact that once the plasma starts, electrons and ions are trapped in the discharge space. These electrons frequently cause ionization of gas molecules by inelastic collisions, then the rf power needed to sustain the plasma decreases from its initial value to a value that keeps the rate of generation and recombination of electrons balanced.²⁵ Figure 2 also shows that H_2S requires less rf power for starting the glow than the others, in range of pressure considered. This behavior could be understood considering that the energy needed to produce an excitation state in a molecule is lower than the one required to produce an ionization state. Since the ionization potential of the H_2S molecule (10.45 eV) is lower than those of SnCl_4 (11.88 eV) and H_2 (15.42 eV) molecules,²⁶ it can be expected that the molecule that requires less energy for having an ionization state will require less energy for having an excited state. Thus, the H_2S molecule has an excitation state at relatively less rf power than the others.

In order to know if there are reactions besides excitation and deexcitation processes, the solid materials deposited onto glass substrates in the low pressure regime of Fig. 2 for SnCl_4 alone, the SnCl_4/H_2 mixture and H_2S discharges were investigated under the following conditions: process pressure of 50 mTorr; rf power of 5 W (power density of 25 mW/cm^2), and deposition time of 30 min. Two substrate temperatures were used: 35 and 150°C , to analyze the possible effects of this parameter on the decomposition of the precursors.

The SnCl_4 discharge.—Figure 3a shows the XRD patterns of the solid materials deposited at 35 and 150°C , showing diffraction peaks

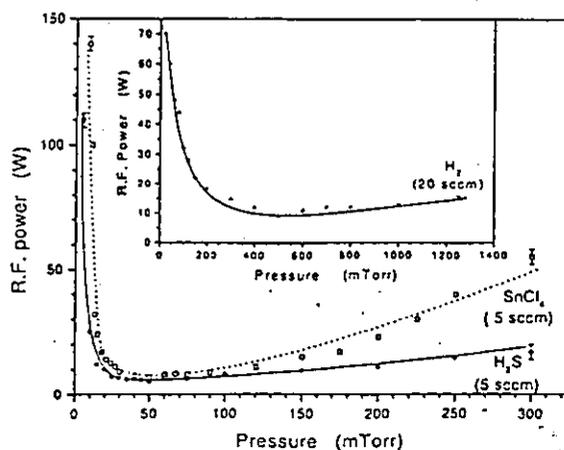


Figure 2. Behavior of the gas discharge breakdown for the vapor precursors and H_2 . Tin tetrachloride and hydrogen sulfide are fed down into the chamber at a rate of 5 scm, while hydrogen is fed at 20 scm.

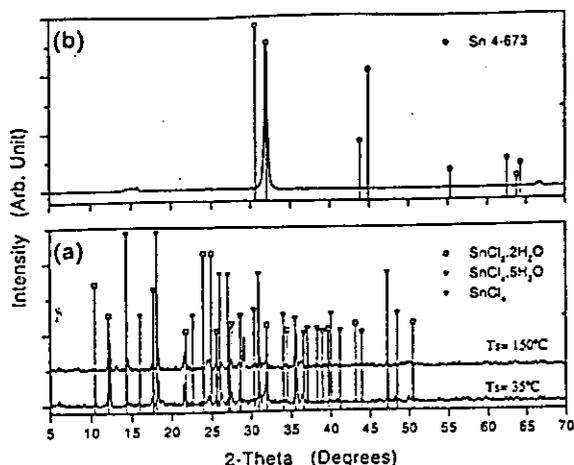
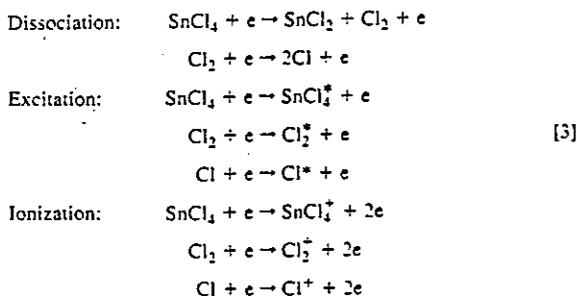
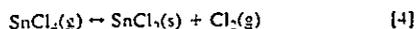


Figure 3. XRD patterns of a material deposited on a glass substrate using a rf power of 5 W, substrate temperatures of 35 and 150°C, and plasma generated by vapors of SnCl_4 . The upper pattern corresponds to a material deposited when hydrogen was used as a diluent in a proportion 1:4 of SnCl_4/H_2 .

attributable to SnCl_4 , $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS no. 31-1394, 31-1395, and 32-1380, respectively), all polycrystalline materials. No other compound could be identified with these peaks, and no peak due to elemental Sn was identified in the patterns. Thus, at these conditions, SnCl_4 is not decomposed into Sn and Cl radicals. The chemical processes that could take place due to electron-molecule collisions, but not limited to them, are represented by (→) in Eq. 3, where e denotes the electron. These processes suggest that a significant amount of free Cl, Cl_2 , and different tin chloride radicals will be produced during the deposition as by-products of the dissociation of SnCl_4

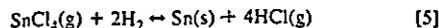


Further experiments like mass spectrometry and optical emission spectroscopy should be carried out in order to know the ionic and luminescent species that can be associated with the possible reactions. Another reaction that can be associated with the formation of a solid film is the condensation of SnCl_4 vapors onto the glass substrate via the reaction¹³

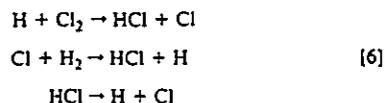


On the other hand, this experiment did not show evidence that the substrate temperature enhances the SnCl_4 decomposition in the temperature range considered.

The SnCl_4/H_2 discharge.—When hydrogen was used as a diluent, in a proportion 1:4 of SnCl_4/H_2 , the material deposited was only metallic tin as indicated by the XRD pattern in Fig. 3b. This result can be explained on the basis of hydrogen being considered as a strong reducing agent. Then, the following overall reaction takes place



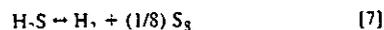
Also, the H_2 species produced by the plasma like H_2^* (excited molecules), H (atoms), H^* (excited atoms), H_2^+ (ions), and H^+ (protons),²⁴ could be responsible for this overall chemical reaction in chain reactions of the type expressed in Eq. 6



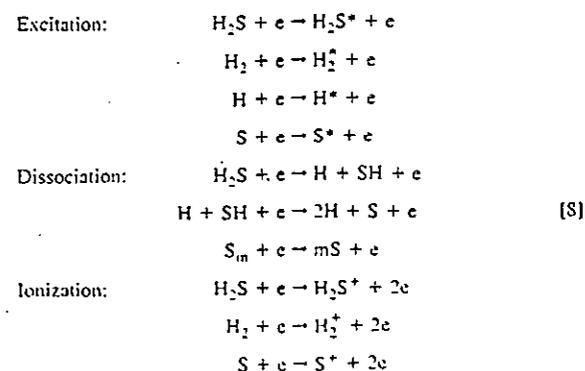
Furthermore, for producing Sn_xS_y thin films without chlorine incorporation, hydrogen added to the reaction could remove Cl atoms from the gas phase and even from the growing film. It is seen from Eq. 1 that the presence of H_2 in the mixture reduces Sn^{4+} to Sn^{2+} . In addition, it can combine with the Cl present in the system to form HCl. Thus, the extraction of Cl during the deposition process of these thin films can be controlled by the amount of hydrogen added to the reaction chamber. It is important to note that an excess of H_2 per each SnCl_4 molecule is necessary for extracting as much chlorine as possible. This behavior has been studied for chlorinated SiO_2 thin films prepared by PECVD. In this case Alonso *et al.*²⁷ found that it is necessary to add a H_2 flow rate more than twice that of the precursor flow rate, in order to eliminate Cl incorporation in the film. In the present work, it is expected that Cl incorporation will be avoided since the flow rate of H_2 to that of the precursor was set at four.

When a high power density, *i.e.*, 500 mW/cm², was used to produce the glow discharge, it was found that the deposited material has incorporated compounds related to SnCl_2 and metallic tin, hence the SnCl_4 is decomposed into Sn and Cl radicals.

The H_2S discharge.—For the substrate at a temperature of 35°C, the deposited thin film showed a yellow color in reflection that could be associated with solid sulfur formed by the decomposition of H_2S .²⁸ There was no film deposition at a substrate temperature of 150°C. This can be explained as follows: at room temperature, the generated sulfur is condensed and adsorbed on the substrate surface with a residence time long enough to form a thin film. At 150°C, the adsorbed sulfur acquires the necessary energy to be desorbed with a high desorption rate. Thus, sulfur is returned to the plasma generating more active species. In the case of the material deposited at low temperature, the XRD pattern did not show any diffraction peak that could be attributed to sulfur. This may be due to the small thickness of the film or perhaps due to the amorphous nature of the deposited material. The overall reaction²⁸ that could take place is given by



caused by one or more of the following processes, represented by (→) in Eq. 8, derived from electron-molecule collisions, but not limited to them



Thus, in the low pressure regime, H_2S is decomposed due to inelastic collisions with electrons in the plasma. However, $SnCl_4$ is not decomposed by the electron-molecule collision.²⁴ This result is a direct consequence of the energy required to break a chemical bond. The H-S bond needs 3.57 eV, while Cl-Sn needs 4.29 eV.²⁶

Deposition of Sn_xS_y thin films.—Figure 4 shows the behavior of the rf power against pressure to establish the breakdown plasma process in a 1:1 mixture of $SnCl_4$ and H_2S , with and without H_2 dilution. In both cases, there is a minimum in the curve that defines the concept of low pressure and high pressure regime, in agreement with Paschen's curve. It can be seen that H_2 enhances the breakdown at pressures higher than 150 mTorr, in a similar way as is shown in the inset of Fig. 2; while at pressure lower than 150 mTorr, the mixture of H_2S and $SnCl_4$ breaks down more readily.

In the present study, all of the deposited Sn_xS_y thin films were carried out using deposition parameters in the low pressure regime. Therefore, there is no primary decomposition of $SnCl_4$ by the plasma and the chemical reactions that lead to thin film growth must be related to the H_2S decomposition and the reduction of $SnCl_4$ by H_2 .

Deposition rate.—Figure 5 shows the behavior of the deposition rate (R_d), defined by the thickness divide by deposition time, as a function of g , for samples prepared at a deposition time of 30 min. Each point represents the mean value of R_d for at least six samples prepared at the same conditions and located at the same position on the grounded electrode. The error bars in each point show the experimental standard deviation for the R_d mean value. In this figure, the g range is divided into five regions. In regions I and II, R_d increases as g increases. In region III, R_d decreases up to a minimum value for $g = 0.6$; after which, R_d increases as g increases up to about $g = 0.7$. Region IV shows a saturation behavior of R_d with g ; and finally in region V when $g = 1$, R_d drops to a very low value. To explain this behavior it is necessary to analyze the deposited material. Thus, XRD and EDS analyses were performed in samples with similar thickness ($\approx 0.15 \mu m$).

Structural and compound identification.—Figure 6 shows the XRD patterns of typical samples prepared for $g < 0.2$ (region I). Peak identification was performed following the procedure described in Ref. 29. The observed peaks match with those of the standard pattern for tin disulfide ($2H-SnS_2$; JCPDS no. 23-677). This compound has a hexagonal structure lying in the space group $P3m1$. The strong peak located at 2θ around 15° is due to reflections from the (001) plane. The appearance of the [001] strong peak indicates that the deposited material is highly oriented with the c axes perpendicular to the plane of the substrate. This type of growth is a

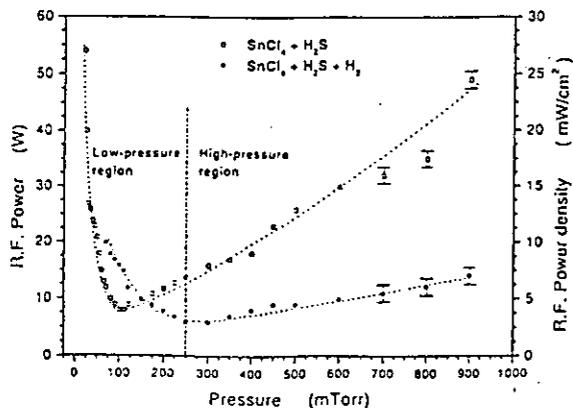


Figure 4. Gas discharge breakdown behavior for a mixture 1:1 of $SnCl_4$ and H_2S : curve (\square) without hydrogen dilution, and curve (\bullet) with hydrogen dilution.

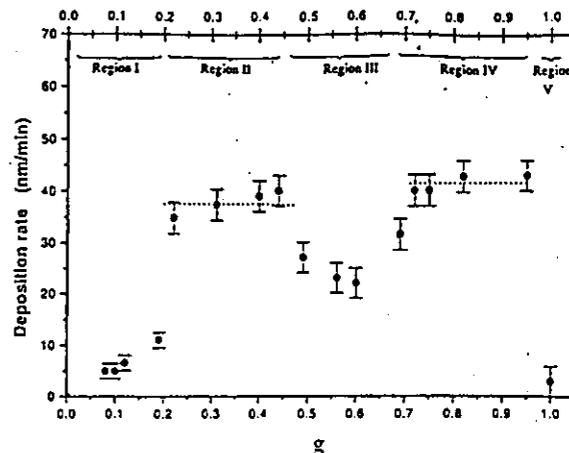


Figure 5. Behavior of the deposition rate as a function of g . Regions I, II, III, IV, and V are defined by the intervals shown on the top of this figure.

common feature for single crystal SnS_2 prepared by chemical vapor transport.³⁰ To our knowledge, no one else has reported this kind of growth for polycrystalline SnS_2 thin films. Prominent peaks, the calculated grain size, and their corresponding d values for these SnS_2 thin films are listed and compared with those of the standard patterns in Table I. The 2θ peak position in each pattern is shifted to lower values as g increases. This behavior could be attributed to the inclusion of chlorine impurities in the SnS_2 lattice or to slight departures from the stoichiometry of the compound, *i.e.*, a metal to sulfur ratio greater than 1:2. Both hypotheses are supported later. The lattice parameters found are in close agreement with the reported values for the standard powder samples of SnS_2 , and they are similar to those reported for single crystals of SnS_2 prepared by other processes (see for instance, Kourtakis *et al.*¹¹ and Ray *et al.*³¹). It can be seen from Table I that the lattice parameter c experiences a slight increase as g increases, and its mean value is 1.2% higher than the standard one. This small discrepancy is also associated with the same cause that has been proposed to explain the small shift in the 2θ peak position observed in the patterns of Fig. 6. Therefore, in region I, an increase in g does not affect the preferential growth of the films and the lattice parameters of the SnS_2 crystal. On the other hand, the magni-

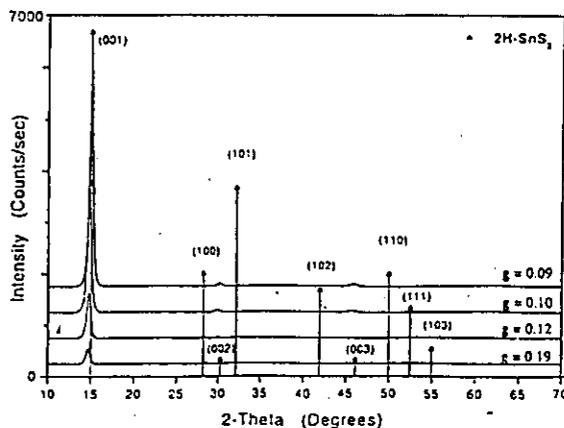


Figure 6. Typical XRD patterns for samples prepared using $g \leq 0.2$. All the patterns show a strong peak for the (001) planes, indicating preferred orientation along [001].

Table I. Prominent peak positions (2θ values) of XRD peaks, corresponding d -values, g s, lattice parameters, and their identification as 2H- SnS_2 for samples prepared with $g < 0.2$.

g	Phase	Peak (2θ)	Observation Sn_2S_3 polycrystalline thin films (Strong peak positions)				Lattice parameters			Comparison 2H- SnS_2 (JCPDS data file 23-677) Systematic hexagonal; Lattice parameters: $a = 3.649 \text{ \AA}$; $c = 5.899 \text{ \AA}$					
			d -value (\AA)	$h/k/l$	g s (nm)	a	b	c	Peak (2θ)	d -value (\AA)	$h/k/l$	(hkl)			
0.09	SnS_2	15.07 30.22	5.879 2.960	100 2	16		5.913					15.029 30.262	5.89 2.951	100 5	(001) (002)
0.1	SnS_2	14.83 29.85	5.969 2.99	100 2	14		5.966					15.029 30.262	5.89 2.951	100 5	(001) (002)
0.12	SnS_2	14.81 28.31	5.981 3.148	100 3	13	3.639		5.981				15.029 28.199	5.89 3.162	100 30	(001) (100)
0.19	SnS_2	14.76 28.35	6.002 3.145	100 7	13	3.637		6.002				15.029 28.199	5.89 3.162	100 30	(001) (100)

tudes of the reflection peak at $2\theta = 15.03^\circ$ decreases as g increases (see Fig. 6). The crystallite size calculated using these peaks decreases slightly as g increases, showing a trend toward a mean value of 13 nm (see Table I). This reduction could also be associated to the inclusion of chlorine impurities at the crystal network in the sulfur position.

Figure 7 shows the X-ray diffractograms for typical samples prepared at g values corresponding to region II (Fig. 7a) and to region III (Fig. 7b). Peak positions of each one of these patterns were compared with the standard JCPDS data file card no. 23-677 for 2H- SnS_2 and card no. 14-619 for Sn_2S_3 . Figure 7a shows peaks that correspond to the 2H- SnS_2 and Sn_2S_3 compounds. Therefore, the identification procedure confirmed that both compounds grew simultaneously in this interval of g , while only the Sn_2S_3 is deposited when g takes a value close to 0.49. This fact is confirmed in Fig. 7b in which all the peak positions in the spectra corresponding to $g = 0.49$, except the two at $2\theta = 24.9$ and 40.3° , match the standard for the Sn_2S_3 compound. The peaks at $2\theta = 24.9$ and 40.3° are associated with the $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound (see Fig. 3a). Using a similar chamber and under similar deposition conditions, except for the deposition pressure ($g = 0.5$ and a deposition pressure of 150 mTorr), Ortiz *et al.*¹⁹ found that the deposited material was SnS. In the present work, all the samples were

prepared using a deposition pressure of 50 mTorr, which is below the threshold value found in Fig. 4, and there is no evidence of the SnS compound in all the deposited films. This difference could be attributed to the deposition pressure that gives another reaction path. The deposition pressure is an important parameter that must be taken into consideration. Similar results have been observed for a-Si:H and a-SiC:H thin films produced by PECVD.^{22,23}

As g increases, taking values in region III, Sn_2S_3 apparently stops growing and the SnS_2 compound grows again with the hexagonal crystal structure, in a similar way as those prepared using g values within the interval (0.12, 0.31). This is evident from Fig. 7b in which the XRD patterns corresponding for samples grown using $g = 0.56$ and 0.6 show strong peaks corresponding to the SnS_2 compound, meanwhile the peaks corresponding to the Sn_2S_3 almost disappear. There are other weak peaks in the patterns shown in Fig. 7, but the signal-to-noise ratio of those peaks is very small. All the samples prepared within the interval (0.2, 0.49) do not show any preferential growth like that observed for the SnS_2 compound. Prominent peaks, corresponding d values, grain size (g s), lattice parameters, and their respective assignments for samples prepared within $0.2 < g \leq 0.6$ are listed and compared in Table II.

Figure 8 shows the XRD patterns for samples prepared using g values in region IV. There are big peaks corresponding to 2H- SnS_2 and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and small peaks located around $2\theta = 12.8^\circ$ and 38° that corresponded to the Sn_2S_3 (see Fig. 8a). In Fig. 8b, there are peaks other than those which could be associated with the 4H- SnS_2 phase (polytype of the 2H- SnS_2 with double c axes), β -S, and metallic tin (JCPDS no. 21-1231, 34-0941, and 4-673, respectively). The last assignment was done because for $g = 1$, the deposited material was metallic tin (see Fig. 3b). The peak corresponding to 4H- SnS_2 at $2\theta = 29.2^\circ$ was only observed for $g > 0.72$, means that as g increases, the 2H is gradually transformed into the 4H structure. The reverse behavior has been observed for tin disulfide single crystal grown by chemical vapor transport.³⁰ Prominent peaks and their corresponding d values for the deposited thin films prepared using g values within the considered interval ($0.6 < g \leq 1$) are listed and compared in Table III. There is a small shift in all the diffraction peak positions with respect to the standard peak position considered in Tables II and III. This behavior is due to the fact that both SnS_2 and Sn_2S_3 compounds are grown along with SnCl_2 . Tables II and III also show that the crystalline g s for the 2H- SnS_2 phase, calculated using the peak at $2\theta = 15^\circ$, almost remains constant with a mean value of 12.8 nm for all g values except for $g > 0.75$ for which it is of the order of 28 nm. The latter is calculated using the peak at $2\theta = 29.2^\circ$. This difference in the crystalline grain size can be associated with the change in the size of the lattice parameters, because the deposited material is identified as the 4H- SnS_2 phase. The Sn_2S_3

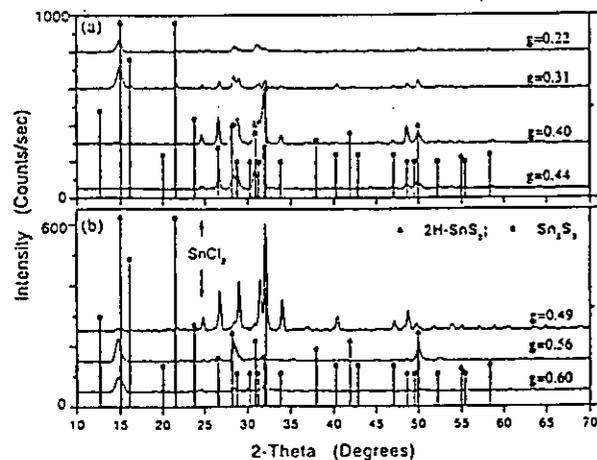


Figure 7. XRD patterns for samples prepared using discrete g values from 0.22 up to 0.6. These patterns show how the crystal structures are changing as g increases.

Table II. Prominent peak positions (2θ values) of XRD peaks, corresponding d-values, gs, lattice parameters, and their respective identification, for samples prepared with 0.2 < g ≤ 0.6.

g	Phase	Observation Sn _x S _y polycrystalline thin films (Strong peak positions)					Comparison 2H-SnS ₂ (JCPDS data file 23-677) Systemic Hexagonal; Lattice parameters: a = 3.649 Å; c = 5.899 Å				Comparison Sn ₂ S ₃ (JCPDS data file 14-619) Systemic Orthorhombic; Lattice parameters: a = 8.864 Å; b = 14.020 Å; c = 3.747 Å					
		Peak (2θ)	d-value (Å)	h/k/l	gs (nm)	Lattice parameters			Peak (2θ)	d-value (Å)	h/k/l	Peak (2θ)	d-value (Å)	h/k/l		
		a	b	c												
0.22	SnS ₂	14.89	5.932	100	12	3.638	—	5.932	15.029	5.89	100	(001)	—	—	—	—
	Sn ₂ S ₃	31.14	2.875	100	14	8.653	13.836	3.847	—	—	—	—	30.916	2.89	5	(310)
0.31	SnS ₂	14.98	5.921	100	13	3.638	—	5.921	15.029	5.89	100	(001)	—	—	—	—
	Sn ₂ S ₃	21.66	4.094	100	17	8.778	13.885	3.757	—	—	—	—	21.498	4.13	100	(130)
0.40	SnS ₂	28.36	3.144	100	13	3.637	—	5.806	28.199	3.162	30	(100)	—	—	—	—
	Sn ₂ S ₃	31.90	2.804	100	20	8.923	13.754	3.738	—	—	—	—	31.936	2.80	15	(211)
0.44	SnS ₂	28.37	3.143	100	13	3.629	—	5.80	28.199	3.162	30	(100)	—	—	—	—
	Sn ₂ S ₃	31.82	2.811	100	19	8.888	14.142	3.73	—	—	—	—	31.936	2.80	15	(211)
0.49	Sn ₂ S ₃	32.11	2.785	100	28	8.853	13.907	3.709	—	—	—	—	31.936	2.80	15	(211)
0.60	SnS ₂	14.73	6.012	100	13	3.638	—	6.012	15.029	5.89	100	(001)	—	—	—	—

compound did not show any preferential growth and the crystalline grain size calculated at the peak position considered shows an increasing trend as g increases up to 0.69, after that, the grain size tends to a value of 30 nm.

Surface morphology and composition.—Figure 9 shows typical SEM micrographs of Sn_xS_y thin films prepared using different g values. The surface appearance changes from smooth to rough as g increases. For g > 0.2, the micrographs show crystal grains comprised of randomly oriented wormlike structures or fibrils. The fibrils appeared to be larger for g > 0.6 than those for g < 0.6. This surface appearance could be related to the crystalline phase of the material: SnS₂ for g < 0.2 and a mixture of SnS₂ and Sn₂S₃ compounds with inclusion of crystallites of SnCl₂ for g > 0.2. A very smooth surface is obtained for the SnS₂ compound, while a rough surface is observed for the mixture. The latter could be attributed to the growth competition between the SnS₂ and Sn₂S₃ compounds, and the deposition of SnCl₂ occurring for g > 0.2. Similar features, like those

shown in Fig. 9 have been found also for Sn₂S thin film prepared by low temperature chemical precipitation, dip deposition, and cathodic electrodeposition.^{13,31,34}

The composition of the deposited Sn_xS_y thin films, determined by EDS analyses, can be used to determine the stoichiometry of the compound. The atomic percentage (atom %) of Sn, S, and Cl incorporated in the deposited material as a function of g are shown in Fig. 10. It can be seen that for g < 0.2 and for g = 0.6, the atomic percentage of Sn and S incorporated are almost in the ratio of Sn/S = 0.5, thus the stoichiometry of the thin films was found to be 1:2, which confirms the formation of the SnS₂ compound. This is in agreement with the compound identified by XRD. In the case of g = 0.09, it was found that the ratio Sn/S = 0.17, meaning that the deposited material has a significant Sn deficiency. Thus, the stoichiometry is of the form Sn_{1-x}S₂. On the other hand, it was not possible to define a unique stoichiometry for 0.2 < g < 0.95, except for 0.6, because the deposited material is formed by two compounds. The quantity of Sn incorporated remains almost constant with a value around 40 atom %, while the quantity of S is almost 55 atom %, then for g = 0.49 the ratio 40 atom % Sn to 55 atom % S is approximately in the ratio 2:3, that identifies the Sn₂S₃ compound. Also, it can be seen that there is chlorine incorporation in the deposited material for all the g values, except for g < 0.1.

The atom % of Cl shows a small increasing trend as g increases, and its maximum concentration is less than 5 atom % even for g = 1. There are two ways in which Cl can be incorporated in the deposited material: as a tin chloride related radical, as a SnCl₂-like compound as has been identified in XRD (see Fig. 7 and 8), or as an impurity replacing sulfur. The inclusion of atomic Cl in the deposited material as an impurity instead of sulfur (the ionic radius of chloride is less than that of the sulfide), or as a compound, could be responsible for the shift of the peak position of the XRD patterns shown in Fig. 6, 7, and 8, as well as for the deviation of the values in the lattice parameters of the deposited material.²⁹ In the case of SnS₂, the Cl incorporation could affect the electrical properties of the films, as has been shown in previous works.^{3,21} Although the Cl concentration found is small, the quantity of H₂ added to the reaction or the deposition conditions was not enough to leave a chlorine free Sn_xS_y network.

Formation process.—It was found that the precursor concentration, represented by g, affects the chemical composition of the deposited material, giving SnS₂ thin films for g < 0.2, and thin films with a mixture of Sn₂S₃ and SnS₂ for g > 0.2. In order to explain how

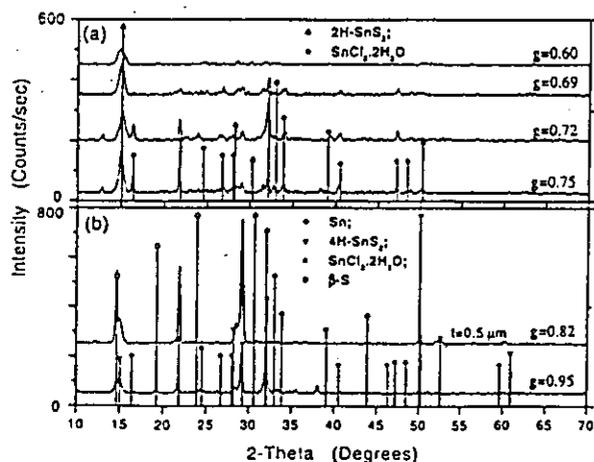


Figure 8. XRD patterns for samples prepared with g ≥ 0.6. The peak at 2θ ≈ 29.2° confirms the gradual transformation of the 2H-SnS₂ into the 4H-SnS₂ structure.

Table III. Prominent peak positions (2 θ values) of XRD peaks, corresponding d -values, g s, lattice parameters, and their respective identification for samples prepared with $g > 0.6$.

Observation Sn ₂ S ₃ polycrystalline thin films (Strong peak positions)											Comparison 2H-SnS ₂ (JCPDS data file 23-677) Systematic hexagonal; Lattice parameters: $a = 3.649 \text{ \AA}$; $c = 5.899 \text{ \AA}$				Comparison Sn ₂ S ₃ (JCPDS data file 14-619) Systematic Orthorhombic; Lattice parameters: $a = 8.864 \text{ \AA}$; $b = 14.020 \text{ \AA}$; $c = 3.747 \text{ \AA}$			
g	Phase	Peak (2 θ)	d -value (\AA)	$h/k/l$	g s (nm)	Lattice parameters			Peak (2 θ)	d -value (\AA)	$h/k/l$	(hkl)	Peak (2 θ)	d -value (\AA)	$h/k/l$	(hkl)		
						a	b	c										
0.69	SnS ₂	15.04	5.894	100	12	3.645	—	5.894	15.029	5.89	100	(001)	23.586	3.35	15	(111)		
	Sn ₂ S ₃	26.79	3.324	100	46	8.849	13.895	3.711	—	—	—	—	21.498	4.13	100	(130)		
0.72	SnS ₂	15.10	5.866	100	13	3.604	—	5.866	15.029	5.89	100	(001)	21.498	4.13	100	(130)		
	Sn ₂ S ₃	21.77	4.086	100	25	8.754	13.903	3.733	—	—	—	—	21.498	4.13	100	(130)		
0.75	SnS ₂	14.99	5.910	100	13	3.646	—	5.91	15.029	5.89	100	(001)	21.498	4.13	100	(130)		
	Sn ₂ S ₃	21.73	4.088	100	31	8.763	13.841	3.774	—	—	—	—	21.498	4.13	100	(130)		
											4H-SnS ₂ (JCPDS data file 21-231) Systematic Hexagonal; Lattice parameters: $a = 3.645 \text{ \AA}$; $c = 11.802 \text{ \AA}$				Sn ₂ S ₃ (JCPDS data file 14-619) Systematic Orthorhombic; Lattice parameters: $a = 8.864 \text{ \AA}$; $b = 14.020 \text{ \AA}$; $c = 3.747 \text{ \AA}$			
g	Phase	Peak (2 θ)	d -value (\AA)	$h/k/l$	g s (nm)	Lattice parameters			Peak (2 θ)	d -value (\AA)	$h/k/l$	(hkl)	Peak (2 θ)	d -value (\AA)	$h/k/l$	(hkl)		
						a	b	c										
0.82	SnS ₂	29.19	3.059	100	28	3.623	—	11.79	29.257	3.05	16	(101)	21.498	4.13	100	(130)		
	Sn ₂ S ₃	21.86	4.065	100	27	8.203	14.04	3.734	—	—	—	—	21.498	4.13	100	(130)		
0.95	SnS ₂	29.22	3.062	100	29	3.614	—	11.79	29.257	3.05	16	(101)	21.498	4.13	100	(130)		
	Sn ₂ S ₃	21.82	4.074	100	28	8.943	13.909	3.689	—	—	—	—	21.498	4.13	100	(130)		
											Sn (JCPDS data file 4-673) Systematic Tetragonal; Lattice parameters: $a = 5.831 \text{ \AA}$; $c = 3.182 \text{ \AA}$							
g	Phase	Peak (2 θ)	d -value (\AA)	$h/k/l$	g s (nm)	Lattice parameters			Peak (2 θ)	d -value (\AA)	$h/k/l$	(hkl)						
						a	b	c										
1.0	Sn	32.0	2.795	100	18	5.831	—	3.225	32.018	2.793	90	(101)						

the formation of these compounds occurs, it is supposed that all the molecules that are fed down to the chamber undergo a chemical reaction. Since all the processes were carried out in the low pressure regime, the primary decomposition products are radicals related with

H₂S, probably atomic and molecular sulfur, meanwhile, the SnCl₄ vapor reacts with H₂ and with those radicals generated by the H₂S decomposition mainly via ionic reactions. During the glow discharge of the gases SnCl₄, H₂S, and H₂, some of the processes pre-

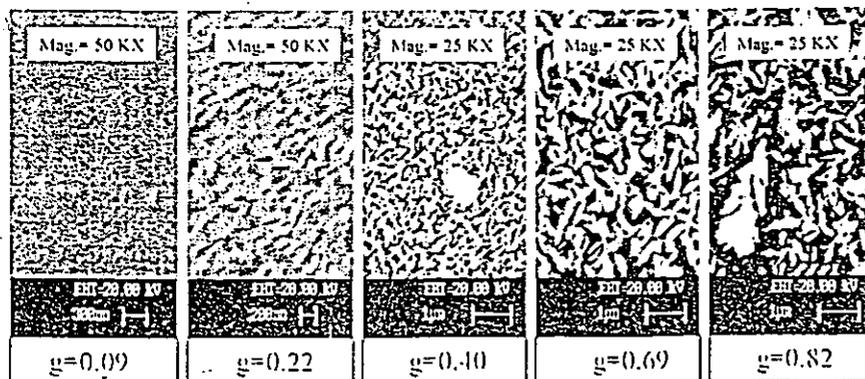


Figure 9. SEM micrographs showing the morphology of the Sn₂S₃ thin film compounds deposited at different g values. It is clear that the surface morphology changes from smooth to rough as g increases.

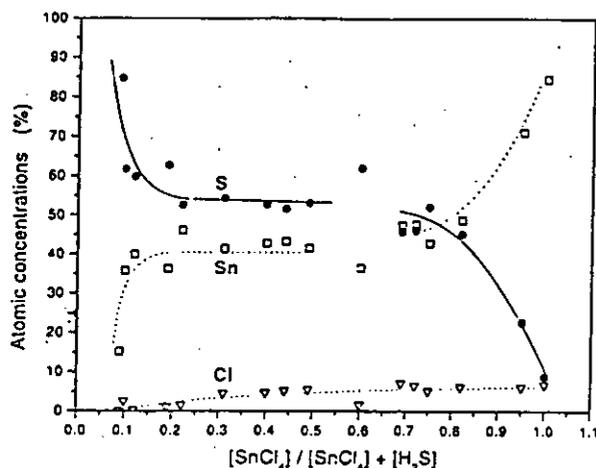
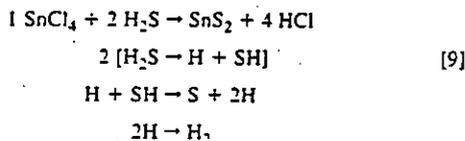


Figure 10. Sn, S, and Cl atomic concentrations incorporated at the thin films as a function of the precursor concentration.

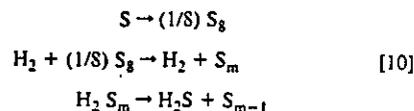
sented in Eq. 3 to 8 will produce the products and reactions represented in Table IV. Thus, the Sn_xS_y compound formation could be explained on the basis of the processes described below.

SnS_2 formation.—When $g \leq 0.2$, the atomic concentration of S inside the reaction chamber before starting the glow discharge is higher than that of Sn. For example, for $g = 0.2$, for each atom of tin there are four atoms of S, and the concentration of S increases as g decreases. This argument holds because it is well known that the mass flow rate measured in sccm is proportional to the number of molecules per minute that is flowing to the reaction chamber. The relationship is given by $1 \text{ sccm} = 2.69 \times 10^{19}$ molecules per minute.²⁵ Following the work by Engelken *et al.*,¹³ for growing thin films of tin disulfide, it is necessary to have one Sn^{2+} ion and 2S^{2-} ions to produce Reaction d in Table IV. Because Sn^{2+} could be formed by the reduction of SnCl_2 with H_2 , the Sn^{4+} ion is obtained by Reaction b in Table IV. Then, if all the SnCl_4 molecules produce the Sn^{4+} ions, there are more than twice as many atoms of S in the reaction chamber, for producing the S^{2-} ion to form the SnS_2 compound. The overall chemical reactions yielding the formation of SnS_2 thin films could be the following

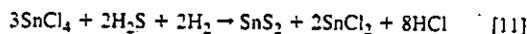


The H_2 molecules flowing inside the reaction chamber at a flow rate of 20 sccm are not represented in these balanced equations, but a cer-

tain number of them react with SnCl_4 to produce the above mentioned reactions. Since XRD patterns for $g < 0.2$ did not show evidence of atomic sulfur in the deposited thin film, there must exist another reaction path involved during the process besides the one represented in this equation. Thus, it was assumed that H_2S is generated during the glow discharge, after the initial dissociation of the inlet H_2S through the following reactions



This assumption is supported by Traus *et al.*,²⁶ These authors showed the production of H_2S from the dissociation of a mixture of $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ in a high pressure glow discharge. This process occurs when the relative concentration of H_2 in the mixture is higher than that of the H_2S by a factor of 2.33. In our case, the $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ ratio is higher than this value. Therefore, although the concentration of H_2S is higher than the concentration of SnCl_4 , it is possible to suppose that only 50% of the molecules of the hydrogen sulfide are involved in the reaction to produce the SnS_2 material, while the rest react in the way shown in Eq. 10. It was also found that for $g \approx 0.6$ the deposited material shows mainly the SnS_2 compound. Under this condition, before starting the glow discharge, the atomic concentration of Sn is 1.5 times that of S. Then it is expected that the following reaction takes place



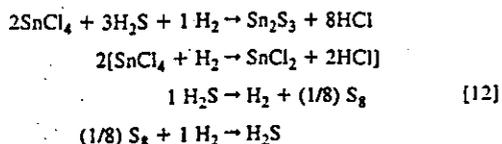
Though according to the stoichiometry of the reaction, only 10% of H_2 introduced to the chamber is required for the reaction shown in Eq. 11, it was observed that thin films of SnS_2 are formed only when an excess of H_2 is present. Equation 11 explains the presence of SnCl_2 in the deposited thin film. The XRD pattern for the samples prepared with $g = 0.6$ (see Fig. 7b) shows peaks attributed to $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Water molecules are attached to SnCl_2 because this compound absorbs water when the deposited thin films are exposed to the atmosphere.

Sn_2S_3 formation.—In the presence of S^{2-} and SnCl_2 molecules, the Sn_2S_3 compound can be formed through Reaction c in Table IV, requiring four molecules of SnCl_2 with three molecules of S to produce one molecule of Sn_2S_3 and two molecules of SnCl_4 .¹³ Regarding the effect of the concentration of the precursors on the structure and composition of the films (see Table II), the Sn_2S_3 compound was obtained only in the case of samples prepared with a g value around 0.5, where the atomic concentrations of S and Sn in the reaction chamber are the same before starting the glow. If it is assumed that all the SnCl_4 molecules are transformed to SnCl_2 , then only 75% of the atomic sulfur generated by the decomposition of the H_2S molecules is necessary for the chemical balance of Reaction c on Table IV. Under this condition, out of the 100% of the SnCl_4 molecules that are involved in this chemical reaction, 50% react with S to

Table IV. Precursors, by-products, and reactions that could take place in a PECVD process using SnCl_4 and H_2S compound like precursors for growing Sn_xS_y thin film materials.

Precursors and diluent	By-products	Reactions in the presence of hydrogen and/or sulfur
SnCl_4	$\text{SnCl}_2, \text{Cl}_2$; Sn, HCl	(a) SnCl_2 yields Sn^{2+} and Cl^- (b) Disproportionation of Sn^{2+} yields Sn^{4+} and Sn (c) SnCl_2 and S yields Sn_2S_3 and SnCl_4
H_2S	$\text{H}_2^+, \text{H}^+, \text{S}, \text{S}_2$; $\text{S}^{2-}, \text{S}_2^2-$	(d) Sn^{4+} and 2S^{2-} yields SnS_2 (e) Sn and S_m yields SnS_x and S_{m-x} (f) SnCl_2, S and H_2^+ yields SnS and HCl
H_2	H, H_2^+	(g) SnS and S yields SnS_2 (h) Sn_2S_3 and S yields SnS_2

form the Sn_2S_3 compound and the other 50% form SnCl_4 again. The overall reactions that could take place is given by



which can continue until the S concentration goes down. At this limit, the formation of SnCl_2 is expected. This explains the incorporation of SnCl_2 in the deposited material prepared for $g = 0.49$ (see Fig. 7b).

In the region of $0.2 < g < 0.5$, the atomic concentration of sulfur is higher than that of tin before starting the glow. During the glow, the chemical reaction represented in Eq. 12 takes place, but due to the fact that there are more S than Sn, part of the generated S are adsorbed on the growing Sn_2S_3 thin film surface yielding the formation of SnS_2 through the reaction



Thus, since not all of the Sn_2S_3 material is transformed into SnS_2 , the Sn_2S_3 - SnS_2 mixture may be produced. This explanation supports our results obtained for $0.2 < g < 0.49$ for which the deposited material presents both compounds.

In the case of $0.6 < g < 1$, the reaction chamber has more molecules of Sn than S. Then the following reactions could take place.

1. Reduction of SnCl_4 by H_2 giving SnCl_2 and HCl .
2. Decomposition of H_2S into H_2 and S_m through a reaction such as Eq. 10.

3. A reaction of SnCl_2 with S_m to form SnS_2 and by-products like SnCl_2 , HCl , H_2 , and S_{m-2} .

All these reactions take place until g goes to 1. Therefore, it is possible to obtain a solid thin film material formed by several compounds, mainly SnS_2 and SnCl_2 for $0.6 < g < 0.75$; and SnS_2 , S, SnCl_2 , and even metallic Sn for $g > 0.75$, as can be seen in Fig. 8a and b.

On the other hand, during the plasma process, tin ions (Sn^{4+} , Sn^{2+}) and atomic Sn, produced by the reduction of SnCl_4 , coexist at the same time with ions of sulfur (S^{2-}), and it is expected that SnS compound could be generated through Reaction f in Table IV. Nevertheless, XRD did not show evidence of this material in the deposited thin films. This observation does not exclude the formation of SnS. Perhaps the excess of S present will react with SnS to form SnS_2 in the same way as with Sn_2S_3 .¹³ Thus, the stoichiometry of the deposited film is shifted toward SnS_2 as has been shown in the present study.

Since there are several reactions that yield to different compounds in the range of g chosen in the present study, the dynamics of the growth process strongly depends on the concentrations of the precursors. Their effect would be reflected in R_d as well. Based on the results obtained and considering that the films are deposited by an atomic (molecular) growth process (typical in PECVD), it is possible to explain the behavior of R_d shown in Fig. 5, as follows.

Region I.—When the SnCl_4 concentration increases, the atomic concentration of Sn increases and more atoms of tin are available to form the SnS_2 compound; hence, R_d increases.

Region II.—Here two different materials are growing at the same time. The jump in R_d showed at the transition point around $g = 0.2$ can be explained by considering that the measured film thickness corresponds to both SnS_2 and Sn_2S_3 . In this region, more precursors of tin-bearing species are involved in the growth process because the SnCl_4 concentration increases. Thus a trend toward an increase in R_d is expected, but due to the growth competition between both compounds, the effect is not very pronounced.

Region III.—Here for specific values of g , a specific compound was obtained. For $g = 0.49$; the deposited material is Sn_2S_3 and the

measured film thickness corresponds only to this compound. Thus, a reduction in R_d from the previous value for g is expected. For $0.49 < g < 0.6$, the deposited material is mainly SnS_2 , and the measured film thickness corresponds to this compound. Thus, the value of R_d in this interval must be lower than the one found in the interval discussed for the case of Region II, but would follow the observed increasing trend due to the increase in the concentration of SnCl_4 .

Region IV.—In this region there is the formation of a mixture of different compounds as shown in Fig. 8. The deposition rate shows a small increasing trend due to the incorporation of several compounds.

All the data points shown in Fig. 5 are mean values with the corresponding standard deviation. If this is considered, then in region II, the deposition rate for both compounds is practically independent of the precursor concentrations. Solomon *et al.*³³ reported that, for $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ thin films prepared by the decomposition of a mixture of SiH_4 and CH_4 by PECVD, the deposition rate is independent of the silane concentration as a consequence of the low power regimen conditions (silane is decomposed by the plasma while methane is not). The conditions reported in this work are similar to that in Ref. 33, thus, a similar behavior is expected. Nevertheless, the chemical reactions are not the same for different precursors, and hence, distinct results may be obtained. This is evident in the case of other g regions for which the main compound deposited is SnS_2 . In those regions, a linear relationship between the deposition rate and the SnCl_4 concentrations may be obtained. Further work in this direction will be carried out in order to confirm this observation.

Conclusions

This work presents a systematic study on the deposition and structural properties of Sn_2S_3 thin film materials prepared by PECVD using SnCl_4 and H_2S as precursor materials and H_2 as diluent. It was found that a "low-pressure" regime for which the plasma decomposes H_2S does not decompose SnCl_4 . The chemical reactions used to explain the film formation were separated from the complicated chemistry of plasma owing to the difference in the decomposition thresholds between both precursors. In this regime g determines the relative chemical composition, the crystallinity, and the preferential growth of the deposited Sn_2S_3 thin films. These films are of polycrystalline nature for all the g values considered here. For $g < 0.2$, EDS measurements have shown that the deposited material is tin disulfide with a stoichiometry close to 1:2. XRD measurements show that this compound presents only the 2H-SnS_2 phase with a hexagonal structure showing a preferential growth along the [001] direction, and hence, the c axis is perpendicular to the plane of the substrate. All these films present a very smooth surface and high structural quality. For $g > 0.2$, XRD measurements show that the deposited material is a mixture of SnS_2 and Sn_2S_3 compounds. It was found that for $g = 0.49$ the deposited material is mainly Sn_2S_3 . The precursor concentrations do not affect the crystalline grain size of the SnS_2 compound. However, the deposition rate depends on the g value, because the deposited film is composed of different materials and phases. The maximum deposition rate found for the SnS_2 compound was 8 nm/min, while for films having the mixture of Sn_2S_3 - SnS_2 , it is of the order of 35 nm/min. On the other hand, it was found that the prepared thin films with $g > 0.1$ have chlorine incorporation, even though small. The hydrogen flow rate added during the process has a gettering type of action, reacting with the chlorine related species generated. However, this effect was not enough to avoid the Cl incorporation at the deposited thin films. More work is necessary to establish the deposition parameters for producing thin films without chlorine. Here, we found specific deposition conditions that lead the SnS_2 thin film grows with a columnar oriented growth along the c axes with a deposition rate of 8 nm/min. The crystal grain size of such films is 13 nm. Due to the fact that the SnS_2 thin films prepared under this condition had shown an n-type electrical conductivity, this work opens up the opportunity to use this material for building an n- SnS_2 /p- SnS heterojunction prepared completely by PECVD.

Acknowledgments

We wish to thank Leticia Baños (IIM-UNAM) for XRD analysis, and Jose Guzman (IIM-UNAM) for SEM and EDS analyses. One of the authors (A.S.-J.) is thankful to the PADEP-UNAM program for the financial support given through project no. 5338 in the initial stage of the work. CONACyT, Mexico, has supported this work under contract 3723-PA.

CONACyT (project 3723-PA) Mexico, and Universidad Nacional Autónoma de México assisted in meeting the publication costs of this article.

References

1. E. Mooser and W. B. Pearson, *Phys. Rev.*, **101**, 492 (1956).
2. G. Busch, C. Frohlich, and F. Hulliger, *Helv. Phys. Acta*, **34**, 359 (1961).
3. W. Albers, C. Hass, H. J. Vink, and J. D. Wasscher, *J. Appl. Phys. Suppl.*, **32**, 2220 (1961).
4. G. Valiukonis, D. A. Guseinova, G. Krivaite, and A. Sileica, *Phys. Status Solidi B*, **135**, 299 (1990).
5. M. T. S. Nair and P. K. Nair, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, 83 (1991).
6. N. Koteswara Reddy and K. T. Ramakrishna Reddy, in *Proceedings of the IEEE 26th Photovoltaic Specialist Conference*, 515 (1997).
7. G. Domingo, R. S. Itoga, and C. R. Kannewurf, *Phys. Rev.*, **143** (2), 536 (1997).
8. E. Schonert and W. Stetter, *J. Cryst. Growth*, **30**, 96 (1975).
9. T. Chattopadhyay, J. Pannetier, and H. G. von Schnering, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 879 (1986).
10. J. George and C. K. Valsala Kumari, *J. Cryst. Growth*, **63**, 233 (1982).
11. K. Kourtakos, J. DiCarlo, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *J. Solid State Chem.*, **76**, 186 (1988).
12. S. K. Arora, D. H. Patel, and M. K. Agarwal, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3979 (1994).
13. R. D. Engelken, H. E. McCloud, C. Lee, M. Slayton, and H. Ghoreishi, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2696 (1987).
14. M. T. S. Nair and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **6**, 132 (1991).
15. S. López and A. Ortíz, *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 1 (1994).
16. S. López, S. Granados, and A. Ortíz, *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 433 (1996).
17. N. Koteswara Reddy and K. T. Ramakrishna Reddy, *Thin Solid Films*, **325**, 4 (1998).
18. A. Ortíz, J. C. Alonso, M. Garcia, and J. Toriz, *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 243 (1996).
19. W. Albers, C. Hass, and F. van der Maesen, *J. Phys. Chem. Solids*, **15**, 306 (1960).
20. J. J. Lofersky, *J. Appl. Phys.*, **27**, 77 (1956).
21. M. Parenteau and C. Carbone, *Phys. Rev. B*, **41**, 5227 (1990).
22. R. Whitehouse and A. A. Balchin, *J. Cryst. Growth*, **47**, 203 (1979).
23. G. Said and P. A. Lee, *Phys. Status Solidi A*, **15**, 99 (1973).
24. M. A. Lieberman and A. L. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1994).
25. A. Von Engel, *Ionized Gases*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, U.K. (1965).
26. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71st ed., D. R. Lide, Editor, CRC Press, Boca Raton, FL (1991).
27. J. C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortíz, and V. Pankov, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 1 (1998).
28. I. Traus and H. Suhr, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **12**, 275 (1992).
29. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1954).
30. T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, and T. Kishi, *J. Mater. Sci.*, **26**, 5107 (1991).
31. S. C. Ray, M. K. Karanjai, and D. DasGupta, *Thin Solid Films*, **350**, 72 (1999).
32. C. Wang and R. G. Cheng, *Philos. Mag. B*, **53**, 183 (1986).
33. I. Solomon, M. P. Schmidt, and H. Tran-Quoc, *Phys. Rev. B*, **38**, 9895 (1988).
34. Z. Zainal, M. Z. Hussein, and A. Ghazali, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **40**, 347 (1996).
35. B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1980).
36. I. Trauss, H. Suhr, J. E. Harry, D. R. Evans, and E. Andrade, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **13**, 77 (1993).