
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS BASADAS EN EL ENLACE SE-SN PREPARADAS
POR ROCÍO PIROLÍTICO.”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

Fis. JORGE SERGIO NARRO RÍOS

Tutor: Dr. Aarón Sánchez Juárez



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Antes que cualquier cosa quiero agradecerle a mis padres, Jorge Sergio Narro Quezada y Victoria Eugenia Ríos Robles por darme la vida, el amor, la comida y la educación que han llevado a buen termino este esfuerzo. Por supuesto, a mis hermanas Fabiola y Viqui por acompañarme en este camino. A Joss por su amor y apoyo en este viaje de vida que compartimos.

A mi tutor Aarón Sánchez Juárez que me dió un proyecto, el cual embona con mis gustos por la investigación, siempre estuvo para resolver dudas y arreglar problemas, asi como para conseguir materiales, sin su apoyo yo seguiría tratando de terminar. A mi comité tutorial Armando Ortiz Rebollo, el cual también fue mi maestro en la facultad y del que aprendí mucho, que descance en Paz. Guillermo Santana por su tiempo y enseñanzas, las cuales sigo usando. Alicia Oliver que sin dudarlo me aceptó y me ayudó para llevar a buen termino este proyecto.

A todos mis amigos, de ellos he aprendido muchas cosas. Voy a intentar nombrarlos pero puede que se me vaya alguien, asi que no chillen si no estan en la lista, ya ven que se me va el avión: Jochi, Gian Luigi, Vero, Adrianita, Ara, Fercho, Iris, Julio, Alejandro, Leo, David, Moroco, Piochas (QDEP), Ray, Pedro, Serch, Armando, Cesar, Gerardo, Vlad, Avendaño, Henrik, Temilotzin, Esther, Gato, etc.

Al posgrado de Ciencia e Ingeniería en Materiales. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca que me otorgó. A la DGAPA por la beca de proyecto PAPIIT IN113409 que me fue otorgada.

Al Centro de investigación en Energía por proporcionar los espacios adecuados para desarrollar la investigación, dentro del centro quiero agradecerle a la Dra. Santhamma Nair por darnos el precursor selenourea sin el cual no habríamos podido hacer este proyecto, a Maria Luisa Ramón por los difractogramas de rayos x (XRD), y a José Campos por su ayuda en el laboratorio de fotovoltáicos. Del Instituto de Investigaciones en Materiales le agradezco a Carlos Flores por las fotografías de

microscopia de fuerza atómica (AFM). Del Instituto de Física al Dr. Dwight Acosta y a Carlos Magaña por su ayuda para la caracterización eléctrica de muestras muy resistivas.

¡Mi intención es hacer investigación que se aplique a la vida diaria y que sirva para ahorrar energía y mejorar el ambiente en el que vivimos! :)

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	5
HIPÓTESIS	5
CAPITULO I Descripción Fenomenológica del Proceso de Rocío Piroclítico	
I.1 Introducción	6
I.2 Aspectos Generales	6
I.3 Sistema de Rocío	8
I.4 Proceso de Atomización	12
I.5 Cinética del Transporte y Uniformidad del Depósito	12
I.6 Aspectos Químicos	15
I.7 Parámetros de Control	16
CAPITULO II Propiedades Eléctricas de los Semiconductores	
II.1 Introducción	18
II.2 Fundamentos Básicos	18
II.3 Población de Portadores en las Bandas	21
II.4 Concentración de Carga y Energía de Fermi	23
II.5 Conducción Eléctrica en Semiconductores	26
II.6 Efecto Hall	26

II.7	Movilidad en Cristales	30
II.8	Efecto del Espesor de las Películas Delgadas	31
CAPITULO III Propiedades Físicas de los Semiconductores		
III.1	Introducción	33
III.2	Microestructura de las Películas Delgadas	33
III.3	Conducción Eléctrica	36
III.4	Propiedades Ópticas	37
	III.4.1 Consideraciones Generales	37
	III.4.2 Absorción en Semiconductores	39
	III.4.3 Transmisión y Reflexión en Películas Delgadas	42
CAPITULO IV Selenuro de Estaño y Diselenuro de Estaño: Propiedades Físicas y Procesos de Elaboración en Películas Delgadas.		
IV.1	Introducción	44
IV.2	Estructura Cristalina y Constantes Físicas	44
	IV.2.1 SnSe	44
	IV.2.2 SnSe ₂	45
IV.3	Procesos de Elaboración para el SnSe y el SnSe ₂ en Película Delgada	46
IV.4	Estructura Cristalográfica del SnSe y el SnSe ₂ en Película Delgada	49
	IV.4.1 SnSe	49
	IV.4.2 SnSe ₂	50
IV.5	Propiedades Eléctricas del SnSe y el SnSe ₂ en Película Delgada	50
	IV.5.1 SnSe	51
	IV.5.2 SnSe ₂	52
IV.6	Propiedades Ópticas del SnSe y el SnSe ₂ en Película Delgada	53
	IV.6.1 SnSe	54

IV.6.2	SnSe ₂	55
IV.7	Técnicas de Caracterización	57
CAPITULO V Tecnología de Elaboración Para Películas Delgadas de SnSe y SnSe ₂ Mediante Rocío Pirolític		
V.1	Introducción	59
V.2	Sistema de Elaboración	59
V.3	La Solución Fuente	61
V.4	El Sustrato	63
V.5	Los Parámetros de Depósito	64
V.6	Equipo Usado en la Caracterización	65
CAPITULO VI Resultados Experimentales y Análisis		
VI.1	Propiedades Físicas	66
	VI.1.1 Razón de crecimiento	66
	VI.1.2 Análisis Estructural y Superficial	68
	VI.1.3 Tamaño y Altura de Grano	73
VI.2	Propiedades Ópticas	75
	VI.2.1 Transmitancia y Reflectancia Óptica	77
VI.3	Propiedades Eléctricas	79
	VI.3.1 Conductividad en función de la temperatura de Obtención	79
	VI.3.2 Concentración y Movilidad de portadores	80
VI.4	Aplicaciones	81
CONCLUSIONES		82
REFERENCIAS		84

RESUMEN

Se depositaron películas delgadas de selenuro de estaño (SnSe) y diselenuro de estaño (SnSe₂) sobre sustratos de vidrio usando rocío pirolítico ultrasónico. se usó SnCl₂ con una molaridad de 0.05m como precursor de estaño y n-n dimetilselenourea con una molaridad de 0.05m como precursor del selenio. la solución se llevó a cabo en agua desionizada y se utilizó argón como gas de arrastre. la tasa de flujo y el tiempo de deposición se mantuvieron constantes mientras que la temperatura fue el único parámetro variable y se movió desde 200 °C hasta 500 °C. Las caracterizaciones electricas, estructurales y ópticas se llevaron a cabo usando difracción de rayos x (XRD), Hall y Van Der Pauw, microscopía de fuerza atómica (AFM), perfilometría y espectrofotometría. La difracción de rayos x muestra la formación de películas delgadas policristalinas desde 270 °C , ésta se asoció con la carta de difracción JDPDF 38-1055 correspondiente al compuesto SnSe₂. Para 300 °C se encontraron varios picos de difracción que se identificaron con la tarjeta JDPDF 38-1055 correspondiente al SnSe₂, y con la tarjeta JDPDF 48-1224 correspondiente al compuesto SnSe. Para temperaturas hasta 500 °C se identificó al compuesto policristalino a través de la tarjeta JDPDF 48-1224 correspondiente al compuesto SnSe.

El AFM muestra que para películas obtenidas a 270 °C el tamaño de grano no es uniforme y el tamaño de grano promedio es de 142.5 nm. Para películas obtenidas a 300 °C el AFM mostró un tamaño de grano promedio de 171.6 nm, mientras que para películas obtenidas a 500 °C el tamaño de grano promedio fue de 198.8 nm.

Las propiedades electricas se hicieron a temperatura ambiente y fueron medidos por Efecto Hall y Van Der Pauw. Para películas delgadas de SnSe₂ obtenidas a 270 °C se encontró una conductividad de $2.72 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, una movilidad de $\mu = 382.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, y una densidad de portadores de carga de $4.487 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ y portadores tipo-n. Las películas obtenidas a 300 °C muestran una conductividad de $1.64 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, una movilidad de $\mu = 159.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una densidad de portadores de carga de $6.443 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Para las películas obtenidas a 500 °C se obtuvo una conductividad de $8.14 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, una

movilidad de $\mu=6857 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una densidad de portadores de carga de $4.54 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ y portadores tipo-p.

Al aplicar espectrofotometría en las películas más representativas de nuestras muestras se pudo calcular la brecha prohibida de energía, que para el caso de SnSe_2 obtenido a $270 \text{ }^\circ\text{C}$ es de 1.26 eV con transiciones indirectas. Para el caso de las películas obtenidas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente al compuesto SnSe la brecha prohibida calculada es de 1.31 eV con transiciones indirectas permitidas.

Los obtenidos indican que es posible, a partir de la misma solución precursora, obtener SnSe y SnSe_2 con propiedades con aplicaciones fotovoltaicas usando el sistema fabricado de Rocío Pirolítico Ultrasónico.

INTRODUCCIÓN

La tecnología de películas delgadas es una de las artes más antiguas y simultáneamente una de las nuevas ciencias. Las películas delgadas datan de la era de los metales, considerando la artesanía antigua de recubrimientos de oro, la cual se ha practicado continuamente por al menos cuatro milenios. Muchos ejemplos magníficos de estatuas, coronas reales y ataúdes han logrado sobrevivir intactos, atestiguando el nivel de habilidad adquirido.

La historia del golpeo de oro y el chapado está repleta de experimentación y desarrollo de procesos en diversas partes del mundo antiguo. Los practicantes estaban preocupados con la pureza y el costo del oro, la preparación de las superficies, la uniformidad de la película aplicada, la adhesión al sustrato, las reacciones entre y sobre el oro, mercurio, cobre, bronce (cobre-estaño), etc., procesos de seguridad, color, apariencia óptica, durabilidad del recubrimiento final y tecnologías de recubrimientos competitivas. Como se puede observar la tecnología de películas delgadas actual comparte estos mismos problemas genéricos.

En el siglo XX se dio un incremento dramático en el entendimiento de la naturaleza fundamental de los materiales, lo que ha llevado a un gran desarrollo de la ciencia y la ingeniería de materiales. Este periodo ha sido testigo de la aparición de materiales poliméricos, nucleares y electrónicos, nuevos roles para metales y cerámicos, y el desarrollo confiable para procesar estos materiales en bulto y en forma de películas delgadas.

La tecnología de películas delgadas avanza rápidamente para mantenerse a la par con las nuevas aplicaciones en semiconductores, óptica, tribología, dispositivos, decoración, tecnologías solares, medicina, etc. Las demandas del funcionamiento en virtualmente todos los tipos de materiales en película delgada están aumentando continuamente, para atender esta demanda, las estructuras y recubrimientos de películas delgadas se están volviendo más sofisticadas hacia características dirigidas. Súper redes, nanotubos, nano-laminados, compuestos, estructuras quirales y difusión en las barreras, por nombrar algunas, son usadas rutinariamente. Los procesos de deposición y tecnología

también están cambiando rápidamente para mantenerse a la par de los materiales de películas delgadas y sus aplicaciones. Los procesos convencionales de deposición para recubrimientos están siendo adaptados en nuevas geometrías para producir estructuras de películas delgadas con un mejor funcionamiento y propiedades que no se alcanzaban por métodos tradicionales. Las técnicas de caracterización también han mejorado [1].

Desde que el mercado para muchos tipos de productos de películas delgadas ha explotado, incluyendo fotovoltaicos, conversión de energía, eficiencia de energía, biomédica, farmacéutica y monitores de pantalla plana, la demanda por avances en tribología y resistencia a la corrosión también se ha incrementado. Se estima que el mercado global para recubrimientos ópticos de película delgada excedió los \$7,500 millones de dólares a mediados del 2010 [1]. Esto incluye componentes ópticos, telecomunicaciones, satinado de ventanas, aplicaciones decorativas de área grande, espejos para láseres, recubrimientos para la industria automotriz, aplicaciones oftálmicas y ventanas para la aviación. El mercado global para celdas solares incrementará para 2012 a \$32,000 millones de dólares [1] y para paneles solares de película delgada solamente se estima en \$8,300 millones para el 2030 [1]. En el 2008 existían, al menos, 50 compañías dedicadas a la venta de sistemas y aparatos fotovoltaicos de película delgada. El mercado de aparatos fotovoltaicos crecerá, solamente con el incremento de la demanda de energía renovable, aumento de la eficiencia de celdas orgánicas y transparentes, y sistemas de concentración solar de bajo costo. Adicionalmente, las aplicaciones en energía incluyen recubrimientos foto catalíticos, celdas de combustible de película delgada, baterías de litio de película delgada, generación de hidrógeno, recubrimientos electro-crómicos y termo-crómicos, y recubrimientos de control solar.

Por todo lo anteriormente mencionado la industria y la investigación sobre películas delgadas se encuentran en pleno desarrollo y tienen un enorme potencial, así que vale la pena invertir esfuerzos y recursos en este ramo altamente competitivo y con grandes remuneraciones ya sean de calidad de vida, así como económicas.

OBJETIVOS

- Construir un sistema de rocío pirolítico ultrasónico.
- Usar el sistema construido para elaborar películas delgadas de SnSe y SnSe₂ a partir de utilizar la temperatura como variable independiente y mantener los demás parámetros como constantes.
- Caracterizar las películas obtenidas ópticamente, físicamente y eléctricamente, y comparar los datos obtenidos con los de la literatura disponible.

HIPÓTESIS

Esperamos que se forman los compuestos antes mencionados al variar la temperatura y mantener los otros parámetros constantes, ya que al trabajar con estaño y azufre en un sistema de rocío pirolítico neumático se lograron obtener compuestos similares con condiciones similares.

Después de revisar la literatura relacionada con el tema llegamos a la conclusión de que las propiedades de los posibles compuestos a obtener dependen fuertemente del proceso de obtención, por lo que no esperamos valores en particular.

CAPITULO I

DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA DEL PROCESO DE ROCÍO PIROLÍTICO

I.1 INTRODUCCIÓN

Existe una gran variedad de técnicas utilizadas para hacer películas delgadas. El proceso de depósito de una película delgada involucra tres etapas: (i) la creación de especies atómicas, moleculares ó iónicas; (ii) el transporte de las especies a través de un medio; y (iii) la condensación de las especies sobre un sustrato. Dependiendo de si el vapor de las especies se creó mediante procesos físicos, químicos o electroquímicos, se pueden clasificar las técnicas de depósito como: (1) depósito de vapor físico (PVD); (2) depósito de vapor químico (CVD); (3) quimiplastia o crecimiento en solución; y (4) depósito electroquímico (ECD) [2]. La técnica adecuada para realizar el recubrimiento de película delgada depende de la precisión del espesor, aplicación o área de recubrimiento. Dentro de la técnica CVD se encuentra la técnica de rocío químico pirolítico, la cual debido a su proceso ofrece ciertas ventajas, tales como: simplicidad, bajo costo relativo, la capacidad para producir películas en áreas grandes con espesor uniforme y sin necesidad de usar sistemas de vacío.

I.2 ASPECTOS GENERALES

La técnica de rocío pirolítico es un proceso mediante el cual se generan películas delgadas a partir del rocío de una aerosol de una solución atomizada, usualmente acuosa, la cual contiene sales solubles de los átomos constituyentes del compuesto deseado, sobre un sustrato mantenido a altas temperaturas. La temperatura del sustrato proporciona la energía térmica necesaria para realizar la descomposición endotérmica de la solución y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes, seguida por una sinterización y recristalización de los cúmulos cristalinos, obteniendo como resultado una película delgada uniforme. Los reactivos químicos se seleccionan de tal manera que los productos, con excepción del compuesto deseado, sean volátiles a la temperatura del depósito [3]. Al

hablar de atomización debemos entenderla como la desintegración de un líquido en gotas finas [4], para este propósito se puede utilizar una cabeza pulverizadora o bien un dispositivo ultrasónico y un gas portador, el cual puede jugar o no un papel activo en la reacción pirolítica [5, 6]. Esta técnica fue usada por primera vez por Chamberlin y Skarman en 1966 para el depósito de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) para su aplicación en celdas solares [7].

Además del requerimiento de homogeneidad en el momentum y tamaño de las gotas, que es exigido en los sistemas de rocío pirolítico, esta técnica tiene asociadas algunas variables experimentales que se deben de tomar en cuenta, tales como: las propiedades químicas de las soluciones de partida, la temperatura del sustrato, las propiedades físico-químicas del sustrato, y el medio ambiente donde se realiza el proceso. Las primeras tres variables están interrelacionadas, de modo que éstas en su conjunto se eligen dependiendo del material en preparación [8].

A continuación se presenta una breve discusión acerca de los requerimientos que deben satisfacer estas variables experimentales:

- **Propiedades químicas de las soluciones.** Las soluciones precursoras deben ser químicamente estables (libres de fases sólidas precipitadas) y los reactivos químicos ahí contenidos deben proporcionar las especies iónicas que formarán parte del material en preparación. Normalmente, estas especies aparecen en forma de complejos químicos cuya naturaleza depende de los reactivos y del solvente. Así, los reactivos y el solvente son elegidos bajo el criterio de que los complejos químicos formados sean susceptibles de descomponerse a una temperatura de sustrato dada y que los productos secundarios y el solvente mismo sean volátiles a esa misma temperatura [8].
- **Temperatura del sustrato.** La temperatura del sustrato determina la dinámica de evaporación y descomposición pirolítica de los componentes químicos en solución, y también, la serie de procesos antes descritos que conducen a la formación de la película. De modo que su valor óptimo es función de la composición de las soluciones precursoras, del tamaño y momentum de las gotas y, en cierta medida, de las propiedades físico-químicas del sustrato [8].

- **Propiedades físico-químicas del sustrato.** El sustrato debe ser químicamente inerte ante el proceso de pirólisis, es decir, sus componentes no deben participar en las reacciones químicas que ocurren durante la formación del material. También, es deseable que su coeficiente de expansión térmica sea compatible con el correspondiente al material en preparación [8].
- **Medio ambiente.** El medio ambiente donde se realiza el rocío no es en sí una variable experimental relacionada a esta técnica, pero su naturaleza llega a determinar las propiedades físico químicas de las películas debido a que algunas partículas del medio pueden quedar atrapadas en las mismas. Es por eso, que el proceso debe realizarse en una cámara cerrada con una atmósfera inerte preferentemente [8].

I.3 SISTEMA DE ROCÍO

En la figura I.1 y I.2 se muestran dos diagramas esquemáticos del sistema de rocío pirolítico. El diagrama de la figura I.1 es el más conocido y utilizado, teniendo como elemento principal la cabeza pulverizadora que es el lugar a donde llega, a través de controladores de flujo, la solución que contiene a los precursores y el gas portador que proporciona la fuerza necesaria para atomizar a la solución y rociarla en un sustrato caliente. El efecto pulverizador es debido a la acción cortante del gas portador y por el cual el proceso recibe el nombre de rocío pirolítico neumático.

El diagrama de la figura I.2 corresponde a un sistema de rocío tipo Pyrosol[®], el cual se diseñó, construyó y utilizó en esta investigación. En él, la solución es atomizada remotamente por una pastilla ultrasónica y las gotas finas resultantes son trasladadas por un gas portador hasta el sustrato. A diferencia del sistema de rocío tipo Pyrosol común, el sistema se diseñó para que los gases formados en el proceso pirolítico sean debidamente desechados a la atmósfera después de pasarlos por medio de una reacción química en un burbujeador. La razón de este confinamiento se debe a que se puede formar ácido selenhídrico, y demás contaminantes que deben ser debidamente neutralizados.

El confinamiento consistió en colocar un tubo de acero maquinado, resistente a los ácidos, rodeando la cama de estaño líquido que es donde se colocan los sustratos y el

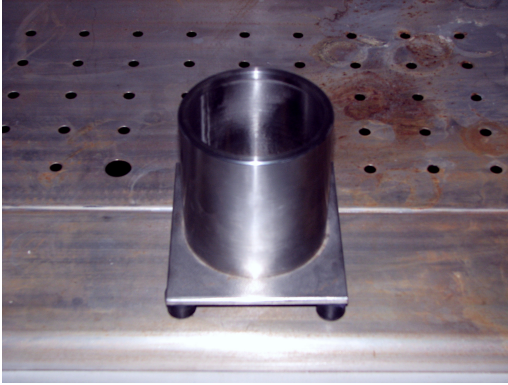
cono de vidrio Pirex que sirve para trasladar el vapor de la solución al reactor. Este tubo de acero sella usando juntas de nitrilo entre las partes del sistema, y tiene salidas de gases de $\frac{1}{4}$ de pulgada cada 90° para evitar que se formen flujos no laminares que llevarían a un depósito deficiente.

La temperatura se mantiene constante a cierto valor predeterminado utilizando un controlador de temperatura. Para lograr temperaturas más uniformes en el sustrato se utiliza un baño de estaño en fase líquida. En el sistema fabricado en nuestra investigación, el área de rocío está delimitada por un tubo en forma cónica, la razón de la forma es para lograr que el flujo atomizado del precursor sea lo más laminar posible y para obtener una sección más amplia. La circulación laminar puede favorecer una buena homogeneidad debido a la ausencia de gradientes de concentración [9].

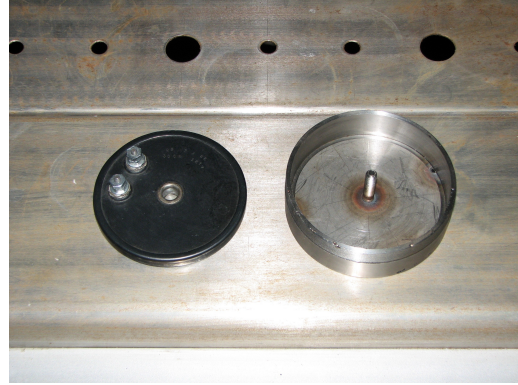
La geometría cónica parece ser la mejor para la obtención de flujos laminares ya que la conicidad es un factor determinante para las características del flujo [10]. Mas allá de un ángulo crítico en el cono puede aparecer flujo turbulento (el ángulo del cono está definido como el ángulo entre dos paredes opuestas por el diámetro). El valor de este ángulo crítico se encuentra entre los 10° y 15° [10], por lo que el ángulo que se utilizó para construir el cono del aparato diseñado se encuentra entre los 12° y 14° .

En el Figura I.2, la cual corresponde al sistema creado y ensamblado, se observa una entrada adicional de gas a lo largo del eje del cono, esta entrada permite acentuar el movimiento descendente del aerosol, independientemente del gas inyectado para transportar el precursor previamente atomizado. Se pueden, de esta manera, ajustar los valores de estos dos flujos para evitar que la niebla se aplaste contra la pared del cono. En cada caso el flujo de aerosol a través del tubo no debe ser inferior a 3 l/min, ni superior a 7 l/min, por el riesgo de alterar el comportamiento laminar [10].

En la siguiente página se muestran fotografías del sistema de rocío pirolítico ultrasónico fabricado y montado en este trabajo.



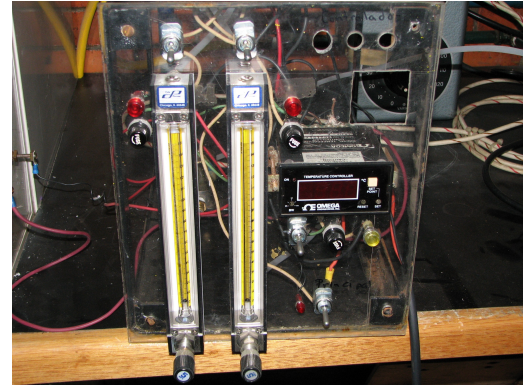
Base de la tina de estaño



Tina de estaño y resistencia calentadora



Acoplamiento hermético de base y campana



Controles del sistema



Sistema del proceso de rocío pirolítico ultrasónico

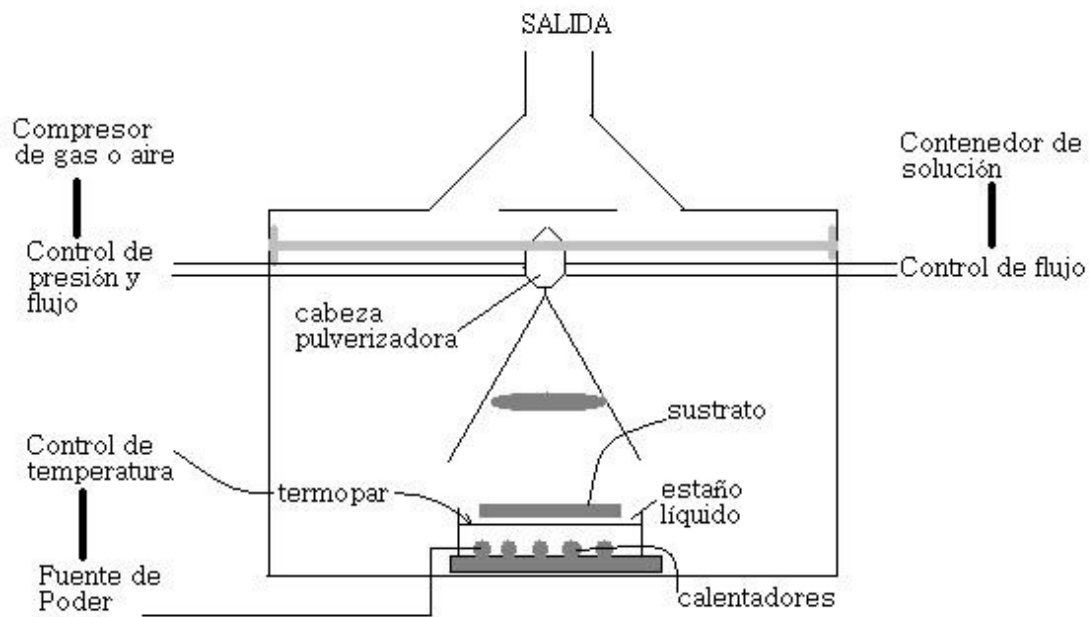


Fig. I.1: Diagrama esquematizado de un sistema de rocío pirolítico

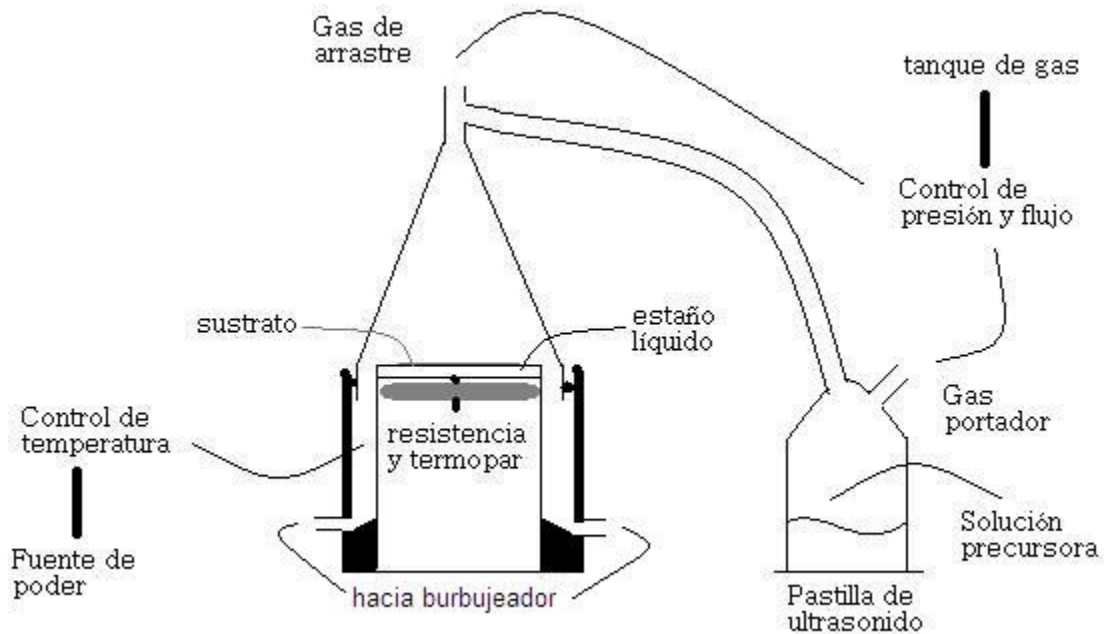


Fig. I.2 Diagrama esquematizado del sistema de rocío pirolítico ultrasónico fabricado.

I.4 PROCESO DE ATOMIZACIÓN

El fenómeno más importante en la técnica de rocío pirolítico es la atomización de la solución, en el caso de este trabajo, la transformación de ésta en gotas pequeñas por medio de ultrasonido formando así un aerosol. En la atomización ultrasónica se producen gotas de la solución cuando ondas de sonido de alta frecuencia y potencia se aplican sobre el líquido. Éste puede presentarse en grandes volúmenes en un contenedor. Un reflector cóncavo de cierta forma puede colocarse al fondo del líquido para generar ondas de sonido de alta frecuencia propagándose hacia arriba de éste. El líquido sobre el transductor acústico puede formar una capa ondulada. Si la fuerza de las ondas es suficientemente grande para sobreponerse a las fuerzas de tensión superficial del líquido, se expulsarán gotitas de las crestas de la ondulación en la superficie del líquido. El tamaño de la gotita resultante depende de la ondulación de la longitud de onda la cual es determinada por la frecuencia de vibración.

Los atomizadores ultrasónicos pueden ser de baja frecuencia (entre 20 KHz y 100 KHz) o de alta frecuencia (arriba de 3 MHz) [4]. Los atomizadores ultrasónicos de alta frecuencia se caracterizan por un bajo rendimiento de procesamiento y tamaño de gotas finas, y frecuentemente son usados como nebulizadores para inhalación en aplicaciones médicas. El aparato que se utilizó como atomizador ultrasónico en nuestro sistema, debido a las propiedades antes mencionadas, es un nebulizador de inhalación. El tamaño de gotas producidas en el intervalo de frecuencia de 10 KHz a 1000 KHz es aproximadamente de 3 a 50 μm [11]. Generalmente, el tamaño de las gotitas usando atomizadores ultrasónicos se encuentran en el intervalo desde submicrómetros hasta unos cientos de micrómetros.

I.5 CINÉTICA DE TRANSPORTE Y UNIFORMIDAD DEL DEPÓSITO

Una de las principales preocupaciones en los depósitos en fase vapor es el concerniente al transporte del aerosol. Es importante que el transporte de flujo de aerosol hacia la superficie a recubrir sea lo más uniforme posible. Con el fin de comprender mejor el problema podemos dividir el proceso de depósito químico por vapor en dos fenómenos bien definidos: 1) el transporte de especies hacia la superficie a recubrir y la

evacuación de los productos de la reacción; 2) la reacción de las especies sobre la superficie a recubrir. La uniformidad del índice de crecimiento depende, en la mayoría de los casos, de la importancia relativa y la uniformidad de sus dos fenómenos sobre la superficie a recubrirse.

La velocidad de la reacción sobre la superficie a recubrir depende sensiblemente de la temperatura, ésta está dada por la relación de Arrhenius para una composición constante y se escribe como:

$$\log(v) = A - B/T$$

donde “v” es la velocidad de la reacción, “T” es la temperatura absoluta, “A” y “B” son dos coeficientes a determinar. La velocidad de la reacción es también función de la presión parcial de las especies y de los productos de la reacción sobre la superficie.

Cuando el transporte del vapor es rápido con relación a la velocidad de la reacción, el gradiente de concentración perpendicular a la superficie a recubrir es pequeño y el proceso está controlado únicamente por la cinética de la reacción. A medida que la temperatura aumenta la difusión interna de especies y de productos de la reacción en fase gaseosa se convierte en un factor limitante, el gradiente de concentración perpendicular a la superficie a recubrir aumenta apreciablemente y la concentración de las especies sobre la superficie y de los productos de la reacción tiende al equilibrio. El proceso ahora depende mucho menos de la temperatura y es limitado por la difusión o por el transporte de masa.

La presencia de los gradientes de concentración en dirección perpendicular al sustrato es importante ya que puede perjudicar la homogeneidad del depósito. Por esta razón, se debe mantener la temperatura estable y la fase gaseosa en el reactor para obtener una distribución homogénea en toda la superficie a recubrir.

En lo que respecta a la uniformidad del depósito debido al cambio de temperatura a continuación se muestra en la Fig. I.3 la siguiente clasificación de procesos [12].

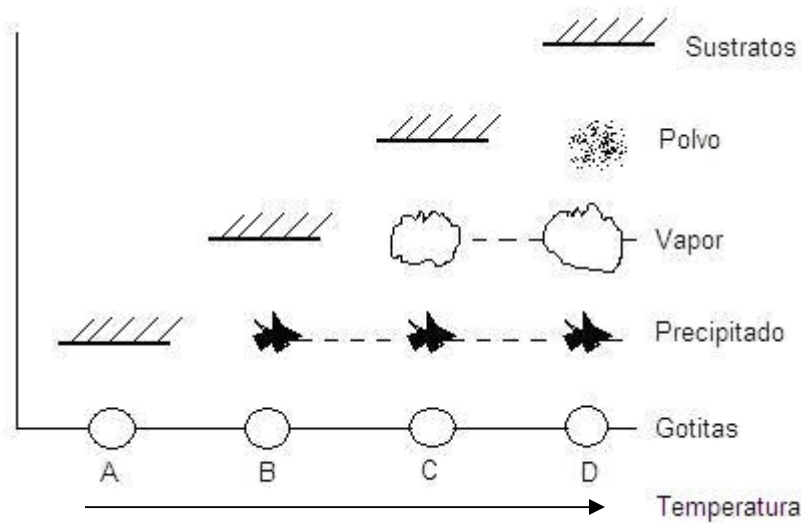


Fig. I.3 Proceso de depósito en función de la temperatura.

En el proceso A, las gotitas salpican sobre el sustrato, se vaporiza y deja un precipitado seco en donde ocurre la descomposición.

En el proceso B, el solvente se evapora antes de que la gotita alcance la superficie y el precipitado afecta la superficie donde ocurre la descomposición.

En el proceso C, el solvente se evapora cuando la gotita se acerca al sustrato, después el sólido se sublima y el vapor se difunde sobre la superficie de éste. De esta manera, las moléculas de los compuestos usados interaccionan entre sí mediante procesos de absorción, difusión superficial y reacción; permitiendo de esta manera la nucleación y el crecimiento de una película delgada en donde los residuos de los compuestos se evaporan y se difunden fuera de la superficie. Este proceso es lo que se conoce como depósito por vapor químico (CVD).

En el proceso D, la reacción completa se lleva a cabo antes de llegar al sustrato. En este caso, los compuestos a reaccionar pueden condensarse y formar micro-cristales que llegan al sustrato en forma de polvo, creándose un material con porosidades.

I.6 ASPECTOS QUÍMICOS

El método utilizado para la elaboración de películas delgadas define el tipo de precursores utilizados, ya que las propiedades como la presión, temperatura, etcétera cambian. Las películas delgadas basadas en estaño y selenio no son la excepción, a continuación se hará un breve recuento de los precursores utilizados con distintos métodos.

En el método conocido como electro-deposición los precursores más utilizados para formar una película delgada de SnSe han sido SnCl_2 como fuente de estaño y SeO_2 como fuente de selenio [13]. Para el método del depósito por vapor químico a presión atmosférica (APCVD) se han utilizado SnCl_4 para la fuente de estaño y $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ para el selenio [14]. En el caso de evaporación reactiva se utilizan los elementos más puros posibles y se evaporan [15]. Para el depósito por vapor químico órgano metálico (MOCVD), se han utilizado como precursores $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ como fuente de estaño, H_2Se como fuente de selenio y $[\text{Sn}\{(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}\}_2(\text{i-Se})]_2$ como fuente de ambos [16].

Las sustancias químicas utilizadas en el proceso de rocío pirolítico deben de satisfacer ciertas condiciones. Los precursores deben ser solubles, ya sea en alcohol o en agua, dependiendo en que se preparará la solución. Otra condición es que la solución debe evaporarse y dejar solo a los precursores en forma de vapor sobre el sustrato, de otra manera afectará la reacción deseada. Después de la reacción, también los residuos de las sustancias precursoras deben ser volátiles bajo la temperatura de trabajo. El solvente más utilizado es el agua ya que, para el caso de los óxidos metálicos, actúa como un muy buen agente oxidante. La mezcla de alcohol y agua también es muy utilizada y tiene la ventaja de proporcionar una reacción pirolítica beneficiada. Se ha probado que bajo condiciones de preparación equivalentes, las películas delgadas elaboradas con solventes a base de alcohol, presentan propiedades opto-electrónicas mejores y requieren de temperaturas menores que las elaboradas en soluciones basadas en agua [16].

Debe hacerse notar que durante el proceso de crecimiento existen varias reacciones químicas intermedias muy complejas. En la mayoría de los materiales, se conoce muy poco acerca de las reacciones y existe la necesidad de investigar más

profundamente debido a que la calidad de la película por impurificaciones de residuos atrapados depende de este proceso.

Películas de seleniuros metálicos se han obtenido con compuestos tales como la selenourea u otros compuestos de selenio parecidos como N-N-dimetil selenourea, que en nuestro caso es el compuesto precursor. Las reacciones correspondientes son:

- $\text{SnCl}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{NCSeNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnSe} + (\text{CH}_3)_3\text{N}_2\text{H}_2\text{CO} + 2\text{HCl}$
- $\text{SnCl}_2 + 2(\text{CH}_3)_2\text{NCSeNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnSe}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{CO}_2$

Películas de seleniuros con otros elementos como Zn, Cu, In, Ag, Ga, Sb, Pb y Sn se han obtenido al utilizar reacciones pirolíticas similares. No ha sido posible obtener películas de telurio debido a que las sales orgánicas de telurio son extremadamente inestables y difíciles de sintetizar.

Se ha encontrado que, por sus características eléctricas y la existencia de una brecha de energía entre las bandas de conducción y valencia, los seleniuros de metal, como el que aquí se estudia, son materiales semiconductores [3].

I.7 PARÁMETROS DE CONTROL

Los parámetros de control más importantes para el sistema de rocío pirolítico ultrasónico descrito en I.3 son: la temperatura y el tipo de sustrato, la composición y molaridad de la solución, las tasas de flujo de gas y de solución en fase vapor, la concentración de la solución precursora en fase vapor y la tasa de depósito. Debido a que el proceso de rocío pirolítico involucra evaporación y reacciones endotérmicas y éstas son fuertemente dependientes de la temperatura del sustrato, se puede decir que este parámetro es el más importante, ya que también afecta en gran medida la calidad de la película depositada.

Los precursores utilizados en el método de rocío pirolítico son los que fijan la temperatura mínima necesaria para elaborar la película y está determinada por la temperatura de descomposición de la sal reactante en la reacción pirolítica. A temperaturas bajas la reacción suele ser lenta, esto se debe a que las gotas de rocío no tienen tiempo suficiente para que la reacción pirolítica se lleve a cabo. Cuando el sustrato se encuentra a altas temperaturas se producen películas más finas, homogéneas y con

buena adherencia. A temperaturas aun mayores, la reevaporación de especies aniónicas puede ocurrir llevando a depósitos ricos en metal.

En general, el proceso de rocío pirolítico afecta la superficie del sustrato. Cuando se quiere que el sustrato no forme parte de las reacciones pirolíticas es recomendable utilizar sustratos neutros como el vidrio, cuarzo, cerámicas o sustratos recubiertos apropiadamente con óxidos/nitruros/carboxílicos.

Algunos iones alcalinos como Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Mg^{2+} contenidos en sustratos químicamente inactivos pueden incorporarse a las películas, esta posibilidad aumenta junto con la temperatura y puede afectar las propiedades eléctricas.

La tasa de crecimiento se ve afectada por el tipo y la topografía del sustrato, así como de su temperatura, la naturaleza química, la solución del rocío y sus aditivos y los parámetros del rocío determinan fuertemente la tasa de crecimiento.

CAPITULO II

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS SEMICONDUCTORES

II.1 INTRODUCCIÓN

En libros de texto de física del estado sólido usualmente se define a un semiconductor como un material con una resistividad eléctrica en el intervalo de 10^{-2} a $10^9 \Omega \text{ cm}$. Alternativamente, puede definirse como un material con una brecha de energía desde poco más de 0 hasta 4 eV. Materiales con una brecha de energía de cero son conocidos como metales o semi-metales, mientras que aquellos con una brecha mayor a 4 eV. son conocidos como aislantes. Sin embargo, es más aceptado establecer que un semiconductor es aquel material cuya conducción eléctrica está térmicamente activada. También es conocido que el comportamiento eléctrico de un mismo semiconductor depende de su estado cristalino, de su espesor y de las impurezas, dependiendo del proceso utilizado se pueden formar semiconductores monocristalinos, policristalinos, amorfos, en forma pura o con impurezas y espesores desde decenas de micras hasta décimas de micra (películas delgadas). Para entender el proceso de conducción eléctrica en semiconductores en película delgada, es necesario analizar el comportamiento eléctrico de sólidos cristalinos.

En este capítulo se establecerán, con base en los fundamentos básicos de la física del estado sólido, los aspectos teóricos necesarios para conocer y entender las propiedades electrónicas de los semiconductores que nos llevarán a explicar estas mismas para el caso de películas delgadas.

II.2 FUNDAMENTOS BÁSICOS

La materia está hecha de átomos, dependiendo de cómo se interrelacionan éstos se forman sólidos, líquidos o gases. Se podría decir que en el caso de los sólidos, cada átomo tiene un lugar definido, esto le da rigidez al arreglo. Hay muchas maneras de arreglar los átomos, cuando se tiene un arreglo periódico de átomos se dice que se tiene

un sólido cristalino; si no existe periodicidad en el arreglo se dice que se tiene un sólido amorfo.

En general, un sólido cristalino puede estar formado por un solo cristal, por lo que se le llama monocristal; si el sólido esta formado por más cristales, es decir, pequeñas unidades cristalinas que tienen orientaciones distintas entre si y separadas por fronteras de grano, entonces se les llama policristales.

Otra forma de dividir los elementos, sustancias o compuestos es por su capacidad de conducir electricidad, estos se pueden agrupar en tres: metales, semiconductores y aislantes. Debido a que el objeto de nuestro estudio es sólido, se analizará la manera en que los electrones se mueven en el material.

Una de las aproximaciones utilizadas para calcular la energía de los electrones en los semiconductores es separar los electrones en dos grupos: electrones de valencia y electrones de conducción. Los electrones de valencia son aquellos en los orbitales llenos como por ejemplo $1s^2$, $2s^2$ y $2p^6$ en el caso del silicio. Estos electrones de valencia están mayormente localizados alrededor del núcleo, así que pueden colocarse “juntos” y formar núcleos iónicos.

La siguiente aproximación es la de Born-Oppenheimer. Los iones son mucho más pesados que los electrones, por lo que se mueven mucho más lento, como consecuencia de esto, el ion es esencialmente estacionario con respecto al electrón.

Debido al principio de exclusión de Pauli, el cual dice que no se pueden tener dos electrones o más con los mismos números atómicos principales, se generan dos bandas de energía, la primera es la banda de energía generada por los electrones de valencia y la segunda banda es generada por los electrones de conducción. La banda de valencia tiene menor energía que la de conducción debido a que los electrones en la primera banda tienen menor energía cinética. La diferencia de energía entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se conoce como brecha de energía prohibida (E_g) ya que ningún electrón de un material puro puede estar en esas posiciones debido a la cuantización de la energía. En la Fig. II.1 se muestra un esquema de la estructura de bandas simplificado, donde el eje vertical corresponde a la energía de los electrones y el eje horizontal es la posición en el espacio recíproco (K) de los electrones.

Existe una relación muy importante entre las propiedades de los semiconductores y la orientación y propiedades de los planos cristalinos en la superficie. Un método conveniente para definir varios planos en un cristal es usar los índices de Miller. Para determinar los índices primero se debe encontrar la intersección entre el plano y los tres ejes base en términos de las constantes de red, después se toma el recíproco de estos números y se simplifica hasta obtener el menor número entero. Los índices de Miller se encuentran en el espacio recíproco ya que de esta forma se simplifica el cálculo en los cristales. La celda unitaria de una red recíproca puede representarse por la celda recíproca de Wigner-Seitz, esta celda se llama la primera zona de Brillouin.

Usando el teorema de Bloch, para un potencial y una red periódica, se llega a la conclusión de que se puede reducir cualquier momento \mathbf{k} en el espacio recíproco a un punto en la zona de Brillouin, donde cualquier estado energético puede ser etiquetado en el esquema reducido de la zona. Por esta razón, se pueden tener estructuras de bandas energéticas que representan la energía del cristal.

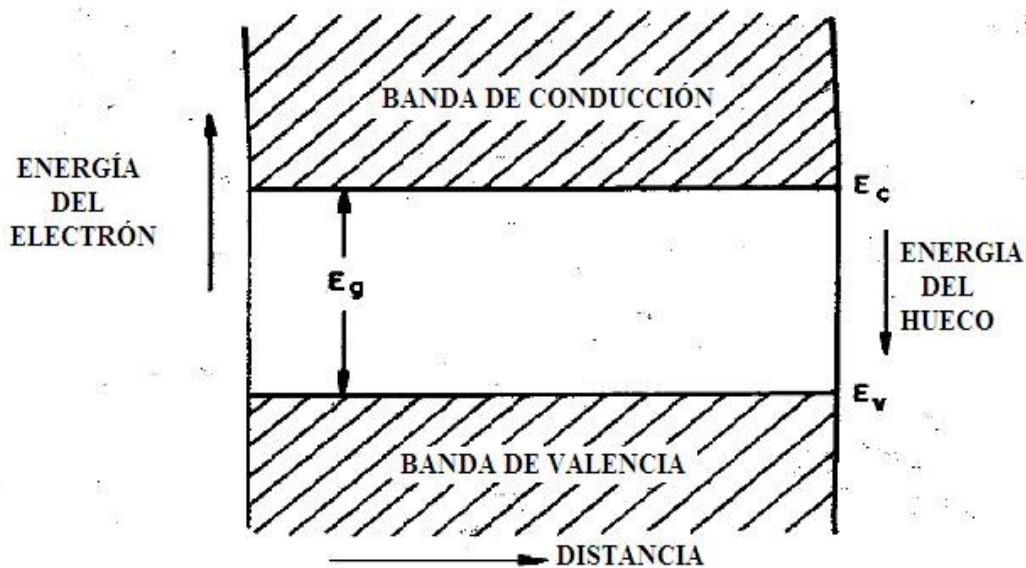


Fig. II.1 Diagrama simplificado de bandas energéticas de un semiconductor.

En un sólido semiconductor la banda de valencia es la banda en la que todos los estados electrónicos están ocupados por los electrones de valencia a $T=0\text{ K}$, mientras que la banda de conducción esta completamente vacía. En equilibrio termodinámico, los

electrones siempre ocupan los niveles de energía más bajos, al ir aumentando la energía en forma de calor, los electrones comienzan a tener más energía cinética y a “saltar” a estados energéticos de mayor energía, estos normalmente se encuentran en la banda de conducción donde se mueven como partículas casi libres. Al abandonar la banda de valencia, los electrones dejan enlaces incompletos que se comportan como cargas positivas a las que se les llaman huecos. Los huecos en la banda de valencia y los electrones en la banda de conducción contribuyen a la conductividad del material. Estos, al hacer que los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia se muevan, pueden producir una corriente eléctrica al aplicar un campo eléctrico externo.

Dependiendo del tamaño de la brecha prohibida, un material puede catalogarse como conductor, semiconductor o aislante. La medición del ancho de la brecha se hace a $T= 0 \text{ K}$ a manera de no tomar en cuenta las contribuciones de energía térmica de cada sistema. Los conductores no tienen brecha prohibida ya que la banda de conducción y la banda de valencia están traslapadas, por lo que se distinguen por su alta conductividad eléctrica, sin embargo, su conductividad decrece mientras la temperatura aumenta. Los semiconductores tienen una brecha prohibida desde 0.1 hasta 3.5 eV aproximadamente y a diferencia de los conductores, los semiconductores aumentan su capacidad de conducir a medida que la temperatura aumenta; los aislantes desde energías de 3.6 eV en adelante, al igual que los semiconductores la brecha prohibida de energía disminuye a medida que la temperatura aumenta debido a la mayor energía cinética a los electrones.

II.3 POBLACIÓN DE PORTADORES EN LAS BANDAS

Los dos tipos de portadores de carga que hay en un semiconductor son los electrones “libres” (con mayor energía y sin enlaces de valencia) y los electrones confinados en la banda de valencia que brincan de su estado a un estado vacío contiguo, esto es lo mismo que si un hueco se moviera, a los huecos se les asocia carga positiva.

Consideremos el caso de un semiconductor intrínseco (cristalino puro). El número de electrones (en la banda de conducción) está dado por el número total de estados $N(E)$ multiplicado por la ocupación $F(E)$, integrado sobre la banda de conducción,

$$n = \int_{E_C}^{\infty} N(E) F(E, T) dE \quad (\text{II.1})$$

La densidad de estados $N(E)$ se puede aproximar por la densidad cerca del fondo de la banda de conducción, para temperaturas y densidades suficientemente bajas.

$$N(E) = Mc \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_{de}^{3/2} (E - E_C)^{1/2}}{\hbar^3} \quad (\text{II.2})$$

Mc es el número de mínimos equivalentes en la banda de conducción, E_C es la energía mínima de la banda de conducción y m_{de} es la masa efectiva para los electrones:

$$m_{de} = (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3} \quad (\text{II.3})$$

donde m_1^* , m_2^* y m_3^* son las masas efectivas a lo largo de los ejes principales de la superficie energética elipsoidal, esta masa la adquiere al moverse en el cristal. La ocupación depende fuertemente de la temperatura y de la energía, y es representada por la función de distribución de Fermi-Dirac

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_F)/kT)}, \quad (\text{II.4})$$

donde E_F es la energía de Fermi que representa el nivel de energía cuya probabilidad de ocupación para una $T \neq 0$ tiene un valor aproximado a 0.6, k es la constante de Boltzmann.

La integral de la eq. II.1 puede evaluarse para obtener que [17]

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_{de} kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right), \quad (\text{II.5})$$

la cantidad de electrones transferida por excitación térmica a la banda de conducción deja, en la banda de valencia, una cantidad de huecos cuya concentración p esta dada por la expresión

$$p = 2 \frac{(2\pi m_{dh} kT)^{3/2}}{h^2} \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right). \quad (\text{II.6})$$

donde m_{dh} es la masa efectiva en la banda de valencia la cual es distinta a la masa efectiva de los electrones. Si la masa efectiva del hueco no difiere mucho de la masa efectiva del electrón, se observa que el nivel de Fermi cae en el centro de la banda de energías prohibidas. Si multiplicamos las ecuaciones (II.5) y (II.6) se obtiene que

$$np = B \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) = n_i^2, \quad (\text{II.7})$$

la cual es conocida como la ley de acción de masas, en donde B es una constante y $E_g = E_C - E_V$ el cual es la brecha de energías prohibidas. De esta última expresión se observa que el producto np en un semiconductor puro solo depende de la temperatura.

II.4 CONCENTRACIÓN DE CARGA Y ENERGÍA DE FERMI

La energía de Fermi para un semiconductor intrínseco se encuentra muy cerca de la mitad de la brecha prohibida de energía (E_g). En la figura II.2 (a) se representa esta situación mostrando esquemáticamente, desde la izquierda hacia la derecha el diagrama de bandas simplificado, la densidad de estados $N(E)$, la distribución de la función de Fermi-Dirac $F(E)$, y las concentraciones de carga. Las áreas sombreadas en la banda de conducción y en la de valencia representan electrones y huecos, y su número es el mismo ($n=p=n_i$).

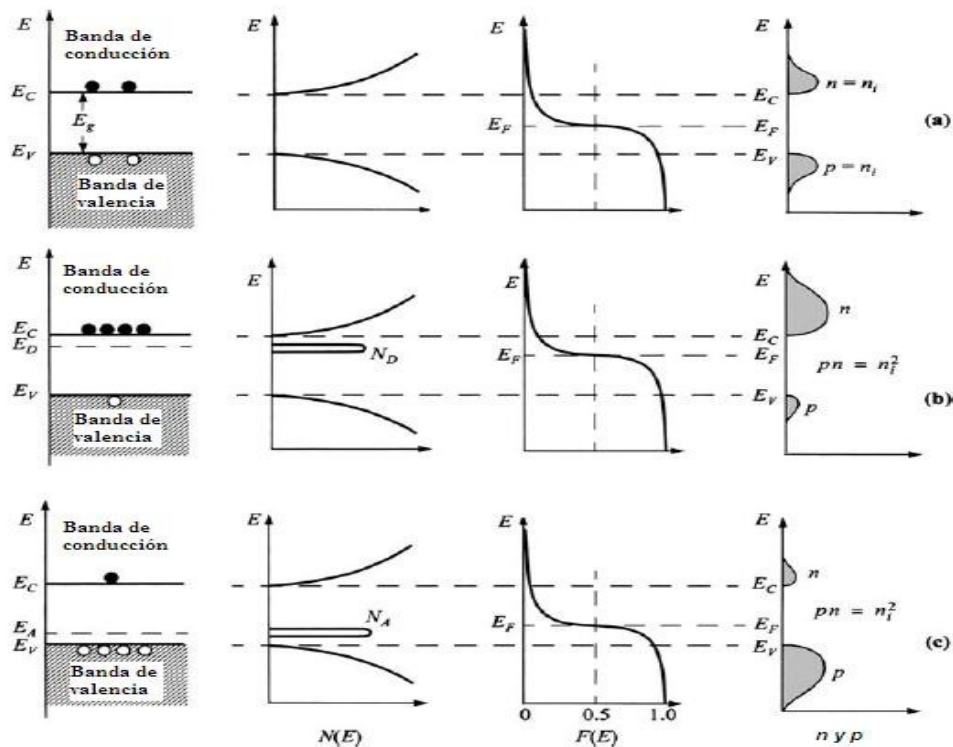


Fig. II.2 Diagrama esquemático de bandas, densidad de estados, distribución de Fermi-Dirac, concentración de cargas para semiconductores en equilibrio térmico (a) intrínseco, (b) tipo-n, (c) tipo-p.

Cuando son introducidas impurificaciones a cristales semiconductores, dependiendo de nivel energético de la impurificación y la temperatura de la red, no todas las impurificaciones son necesariamente ionizadas. La concentración ionizada para donadores esta dada por:

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D \exp\left[\frac{(E_F - E_D)}{kT}\right]} \quad (\text{II.8})$$

donde g_D es el nivel de degeneración del estado base de la impurificación donadora e igual a 2 porque el nivel donador puede aceptar cualquier spin (o puede no tener electrones).

Si se cumple la condición de una ionización completa, es decir, que todas las impurificaciones donadoras sean ionizadas a temperatura ambiente y que además provea el mismo número de electrones en la banda de conducción, podemos escribir la densidad electrónica como:

$$n = N_D \quad (\text{II.9})$$

En la figura II.2 (b) se ilustra como el nivel del donador E_D es medido con respecto al fondo de la banda de conducción. De las dos ecuaciones anteriores obtenemos el nivel de Fermi en términos de la densidad efectiva de estados N_C y de la concentración de donadores N_D :

$$E_C - E_F = kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (\text{II.10})$$

Cuando se añade una concentración de impurificacionesceptoras N_A a un cristal semiconductor, se puede escribir una expresión similar para los aceptores ionizados:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A \exp\left[\frac{(E_A - E_F)}{kT}\right]} \quad (\text{II.11})$$

donde el factor de degeneración del estado base g_A es 4 para los niveles aceptores. El valor es 4 porque en la mayoría de los semiconductores cada nivel impurificado del aceptor puede aceptar un hueco de cualquier spin y el nivel de la impurificación esta doblemente degenerado como resultado de dos bandas de valencia degeneradas en $k=0$.

En el caso que no se tenga una ionización completa, la energía de Fermi (E_F) puede calcularse al graficar n y N_D^+ , el punto en donde las dos curvas se cruzan determina la posición de E_F . En la figura II.3 se observa el método gráfico para el silicio.

Similarmente al caso anterior, si existe una ionización completa entonces sucede que:

$$p = N_A \quad (II.12)$$

donde N_A es la concentración de aceptores, y podemos obtener el nivel de Fermi correspondiente usando las dos ecuaciones anteriores:

$$E_F - E_V = kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (II.13)$$

Y al igual que en el caso anterior, si la ionización no es completa se deben utilizar métodos gráficos para conocer la energía de Fermi.

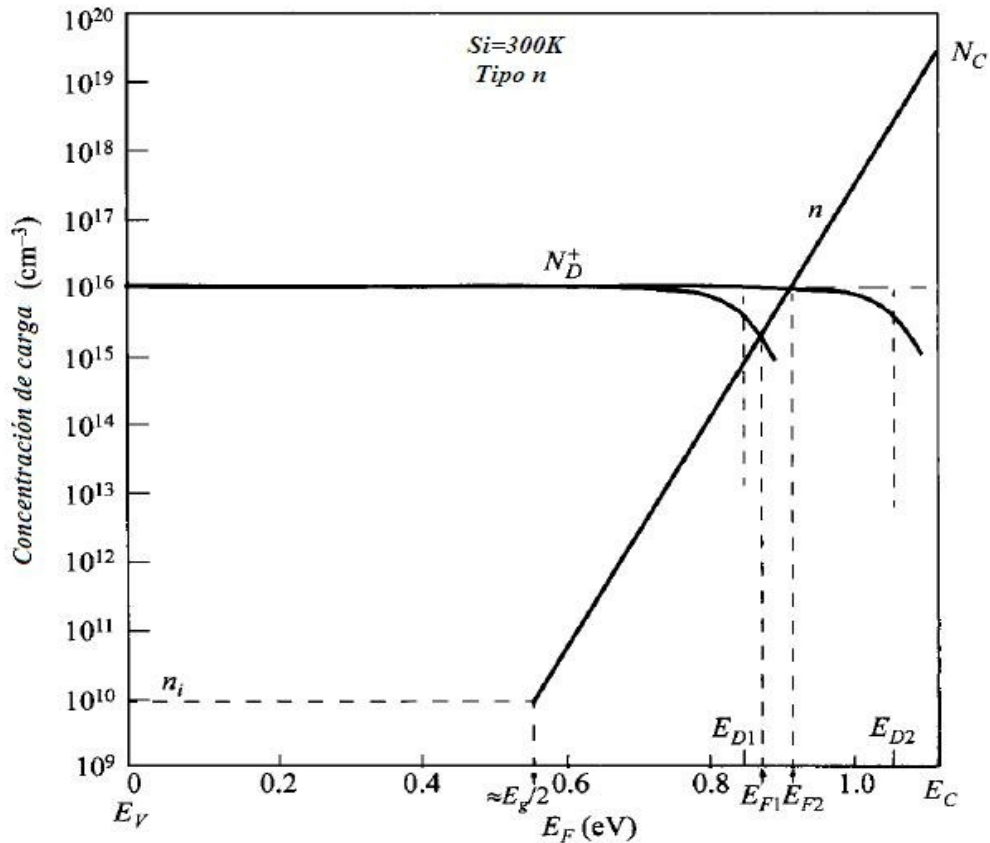


Fig. II.3 Método gráfico para determinar el nivel de la energía de Fermi y la concentración electrónica n , cuando la ionización no es completa.

II.5 CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN SEMICONDUCTORES

Para que exista conducción eléctrica en cualquier material, este debe de tener cargas eléctricas libres para moverse cuando se le aplica un campo eléctrico \mathbf{E} . Cuando los campos eléctricos son bajos la *velocidad de deriva* \mathbf{v}_d es proporcional a la fuerza del campo eléctrico \mathbf{E} y la constante de proporcionalidad se define como la *movilidad del portador* y se representa como μ y sus unidades son $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Por lo tanto, la velocidad de deriva se calcula usando la siguiente ecuación [17]:

$$\mathbf{v}_d = \mu \mathbf{E}. \quad (\text{II.14})$$

El número de portadores de carga así como su movilidad afectarán la movilidad de la corriente eléctrica cuando se aplica un campo eléctrico \mathbf{E} . Para semiconductores con electrones y huecos como portadores de carga, la corriente de deriva bajo un campo eléctrico aplicado esta dado por:

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \sigma \mathbf{E} \\ &= \mathbf{q} (\mu_n n + \mu_p p) \mathbf{E}, \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

donde σ es la conductividad

$$\sigma = 1/\rho = (\mu_n n + \mu_p p) \quad (\text{II.16})$$

y ρ es la resistividad. Para el caso de un material intrínseco donde $n = p = n_i$, la conductividad esta dada por

$$\sigma_i = \mathbf{q} n_i (\mu_n + \mu_p). \quad (\text{II.17})$$

II.6 EFECTO HALL Y VAN DER PAUW

La medida en la resistividad solo arroja el producto de la movilidad por la concentración de carga, pero es imposible calcular cada parámetro por separado. Para calcular cada parámetro el método más común es usar el efecto Hall. Este efecto es usado en la práctica para medir ciertas propiedades de los semiconductores como la concentración de carga, la movilidad (μ) y el tipo de portadores (n o p).

Si se tiene la interacción de una partícula cargada, que se mueve con una velocidad \mathbf{v} , con un campo magnético de inducción magnética \mathbf{B} , esta cumple la Ley de Lorentz que nos dice que, si una partícula cargada se mueve, por ejemplo, en la dirección X de un sistema cartesiano y se aplica un campo magnético de inducción \mathbf{B} en dirección

del eje Z, entonces la partícula experimentará una fuerza en dirección del eje Y cuya magnitud F esta dada por:

$$F = qv_x \times B_z . \quad (\text{II.18})$$

Si se tiene un semiconductor homogéneo de forma rectangular como el de la Fig. II.4, al que se le aplica una diferencia de potencial V en los extremos, es decir, se le aplica un campo eléctrico externo E , entonces habrá una corriente I , que circula en la misma dirección del campo eléctrico aplicado, lo que resulta en una densidad de corriente con magnitud J dada por

$$J = \frac{I}{dw} \quad (\text{II.19})$$

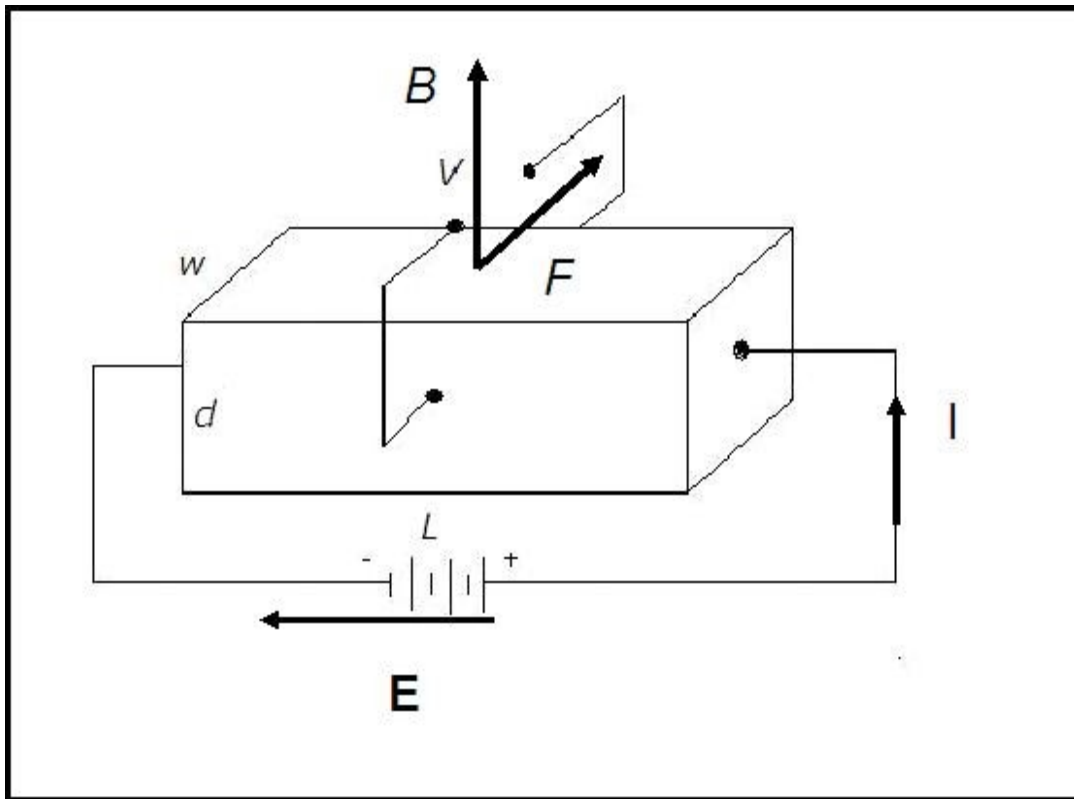


Fig. II.4 Disposición básica para medir concentración de carga usando el efecto Hall.

La resistencia eléctrica es una medida macroscópica que depende de las dimensiones del semiconductor y de la resistividad ρ , de éste. La resistividad de un material se define como el recíproco de la conductividad, es decir,

$$\rho = 1/\sigma, \quad (\text{II.20a})$$

y la relación entre la resistencia y la resistividad esta dada por

$$R = \rho L/wd, \quad (\text{II.20b})$$

siendo (Ωcm) las unidades para ρ .

La resistividad también se puede medir con el método de Van Der Pauw . En este caso dos contactos adyacentes como 2 y 3 mostrados en la Figura II.5 son usados como contactos de corriente (I_{23}), mientras que los otros dos contactos son usados para medir la caída del voltaje (V_{14}). La resistencia resultante se define como $R_{41, 23}$:

$$R_{41,23} = |V_{41}|/I_{23}.$$

Se hace otra medición en la cual la corriente es mandada a través de los contactos 1 y 3, y el voltaje es medido a través de los contactos 2 y 4. De la resistencia resultante $R_{24, 13}$ junto con $R_{41, 23}$ la resistividad ρ se puede calcular de la siguiente manera:

$$\rho = [\pi d(R_{24, 13} + R_{41, 23})f] / 2 \ln 2$$

donde f es un factor que depende de la división de $R_{24, 13}/ R_{41, 23}$.

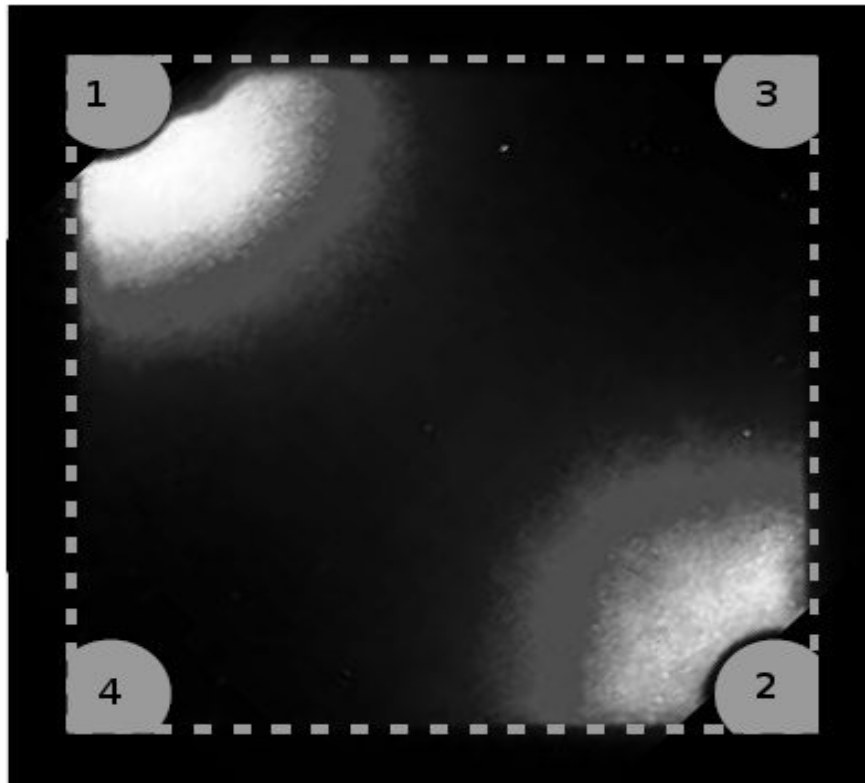


Figura II.5. Esquema de contactos en el método de Van Der Pauw para películas delgadas.

Si la velocidad de los portadores de carga es perpendicular al campo magnético, entonces estos sufrirán una desviación en dirección del vector $v \times B$, moviéndose y acumulándose, lo que origina una separación espacial de cargas el cual crea un campo eléctrico E_h que aumenta hasta que se equilibre con la fuerza de Lorentz. Esto hace que aparezca una diferencia de potencial V_H que comúnmente recibe el nombre de voltaje de Hall. En estado estacionario las fuerzas tienen la misma magnitud. Para un semiconductor extrínseco se tiene que

$$qE_H = qvB \quad (II.21)$$

Si w es el ancho del semiconductor, entonces $E_H = V_H/w$, que al sustituirlo en la ecuación anterior obtenemos

$$V_H = vBw = \frac{JBw}{qp} = R_H JBw, \quad (II.22)$$

donde R_H es el coeficiente de Hall y está dado por

$$R_H = \frac{r_H}{qp} \quad p \gg n \quad (II.23a)$$

$$R_H = -\frac{r_H}{qn} \quad n \gg p \quad (II.23b)$$

con el factor de Hall

$$r_H = \frac{\langle \tau_m^2 \rangle}{\langle \tau_m \rangle^2}. \quad (II.24)$$

Además la concentración de carga y el tipo de portadores de carga se pueden obtener directamente desde la medición del efecto Hall, brindando la información del tipo de portador de carga dominante y r_H es conocido.

Las ecuaciones II.23a y II.23b asumen que la conducción es solo por un tipo de portador de carga, una solución más general es

$$R_H = \frac{r_H}{q} \frac{\mu_p^2 p - \mu_n^2 n}{(\mu_p p + \mu_n n)^2} \quad (II.25)$$

Se observa que el signo de R_H y además V_H revela el tipo de portadores de carga mayoritarios en la muestra semiconductor.

II.7 MOVILIDAD EN CRISTALES

En el régimen de campos eléctricos pequeños la velocidad de deriva es proporcional al campo eléctrico. La movilidad se definió en la ec. II.14, y es un número negativo para electrones y positivo para huecos. Sin embargo, el valor numérico es usualmente dado como un número positivo para ambos portadores de carga.

Para semiconductores no polares, como el Ge y el Si, la presencia de fonones acústicos e impurificaciones ionizadas resulta en dispersión de cargas que afecta significativamente la movilidad. La movilidad desde la interacción de fonones acústicos con la red se denomina con la letra μ_i .

La movilidad de las impurificaciones ionizadas μ_i se puede describir con la siguiente ecuación

$$\mu_i = \frac{64 \sqrt{\pi} \epsilon_s^2 (2kT)^{3/2}}{N_I q^3 m^{1/2}} \left[\ln \left[1 + \left(\frac{12 \pi \epsilon_s kT}{q^2 N_I^{1/3}} \right)^2 \right] \right]^{-1} \propto \frac{T^{3/2}}{N_I m^{1/2}}, \quad (\text{II.26})$$

donde N_I es la densidad de impurificaciones ionizadas. Se espera que la movilidad decrezca con la masa efectiva pero que aumente con la temperatura porque las cargas con velocidad térmica mayor sufren una menor desviación por la dispersión de Coulomb. La movilidad combinada, la cual incluye los dos mecanismos antes mencionados, esta dada por la regla de Matthiessen.

$$\mu = \left(\frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_i} \right)^{-1} \quad (\text{II.27})$$

Además de los mecanismos de dispersión discutidos anteriormente, otros mecanismos también afectan la movilidad. Por ejemplo, la dispersión dentro de un valle en el cual un electrón es dispersado dentro de un elipsoide de energía y solo fonones de longitudes de onda largas están involucrados. Otro ejemplo es la dispersión entre valles en la cual el electrón es dispersado desde la vecindad de un mínimo hacia la vecindad de otro mínimo y un fonón energético esta involucrado. Para semiconductores polares como el GaAs la dispersión de fonones ópticos polares es significativa.

Cualitativamente, desde que la movilidad es controlada por la dispersión puede ser relacionada con el tiempo libre medio τ_m o por el camino libre medio λ_m por

$$\mu = \frac{q\tau_m}{m} = \frac{q\lambda_m}{\sqrt{3kTm}}. \quad (\text{II.28})$$

El último término usa la relación

$$\lambda_m = v_{th} \tau_m \quad (\text{II.29})$$

donde v_{th} es la velocidad térmica dada por

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (\text{II.30})$$

II.8 EFECTO DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Cuando el transporte de carga ocurre a través de películas delgadas, estas están sujetas a una dispersión considerable, debido a las fronteras de la superficie además de la dispersión normal en el bulto. La movilidad efectiva de los portadores de carga se reduce, debajo del valor del bulto porque la dispersión adicional aumenta los efectos del tamaño de la conductividad.

La movilidad de los portadores de carga en una película delgada policristalina podría disminuir debido a la dispersión experimentada en la superficie, si sucede que el espesor de la película semiconductor, o el tamaño de los cristales es comparable con el camino libre medio λ_m del portador. Si suponemos que los bordes de las bandas de energía son planas hasta la superficie de la película y la densidad de portadores n , es uniforme en toda la película delgada e igual al valor en el bulto n_b , además si τ_b 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 bulto se caracteriza por el tiempo de relajación τ_b (usualmente del orden de 10^{-12} s.). Si las dispersiones en el bulto y en la superficie son aditivos, entonces el tiempo de relajación total τ_T , esta dado aproximadamente por [5]

$$\frac{1}{\tau_T} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_b}, \quad (\text{II.31})$$

donde τ_T puede ser estimado como

$$\tau_T = \frac{d}{v_z} = \left(\frac{d}{l}\right) \tau_v \quad (\text{II.32})$$

siendo d la distancia media de un portador desde la superficie (espesor de la muestra) y v_z la velocidad promedio. De esta manera, la movilidad en la película μ_F , esta dada en términos de la movilidad en el bulto μ_b , mediante la relación

$$\mu_F = \frac{\mu_b}{1 + \frac{l}{d}} \approx \mu_b \left(1 - \frac{l}{d}\right) \quad (\text{II.33})$$

Por lo tanto, la movilidad promedio decrece conforme el espesor de la película decrece y se aproxima al valor del bulto para $l/d \ll 1$. Recordemos que la ecuación anterior solo es válida para películas gruesas en la aproximación de bandas planas y para películas delgadas en las cuales t sea pequeña comparada con la longitud efectiva de Debye L_D . Para un semiconductor intrínseco,

$$L_D = \left[4\pi\epsilon k T e^2 (n_b + p_b)\right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II.34})$$

donde ϵ es la constante dieléctrica estática, n_b y p_b son las densidades de las cargas negativa y positiva respectivamente.

CAPITULO III

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS SEMICONDUCTORES

III.1 INTRODUCCIÓN

Un semiconductor se define como un material con una brecha prohibida de energía de entre poco más de cero hasta 3.5 eV. y de acuerdo a sus propiedades físicas, esta brecha puede variar. Existen semiconductores sin un acomodo periódico de sus átomos, a los cuales se les conoce como amorfos, así como acomodados periódicos a corto plazo y a largo plazo que se les conoce como policristales y monocristales respectivamente. Los semiconductores cristalinos suelen ser mejores conductores, ya que sus átomos están acomodados de manera que es más fácil lograr que los portadores de carga se muevan en él.

En este capítulo se analizarán las propiedades estructurales y optoelectrónicas de los semiconductores, tomando como base los fundamentos descritos en el capítulo II.

III.2 MICROESTRUCTURA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Normalmente los procesos físicos básicos de las películas delgadas semiconductoras están dados por interacciones ópticas así como por su cristalinidad, la cual se relaciona directamente con la conductividad del semiconductor, y a su vez esta depende fuertemente del proceso de elaboración y de los parámetros inherentes al mismo. Por esta razón es importante conocer primero cómo es que crece el material en película delgada, lo que determina la micro estructura en función del proceso utilizado. Después, estudiar la influencia del proceso de obtención en las propiedades eléctricas y ópticas de las películas generadas.

Para crear y crecer una película delgada sobre un sustrato, lo primero que se debe hacer es tener los constituyentes de esta y colocarlos sobre el sustrato de manera que se forme el compuesto deseado utilizando un proceso físico o químico. Para el caso de especies en su fase de vapor, estas llegan a la superficie del sustrato donde pierden su energía cinética y son absorbidas sobre la superficie. El movimiento superficial de estas

especies depende de algunos parámetros como la energía de la especie en su fase vapor, la tasa de arribo, energías de activación para los procesos de absorción y adsorción, la topografía y naturaleza del sustrato, por último, la temperatura del sustrato.

El crecimiento de una película delgada puede llevarse a cabo mediante uno de los tres modos siguientes: (a) crecimiento capa por capa, esto llega a ocurrir cuando la movilidad de las especies adsorbidas es pequeña, o cuando la saturación es muy baja y se usan sustratos cristalinos y al alto vacío; (b) crecimiento capa por capa que después se transforma en una semilla tridimensional; y (c) crecimiento tridimensional partiendo de un núcleo discreto. Este último es el que más se observa en películas delgadas con crecimiento preferencial, y sucede en los casos cuando los centros de nucleación son pequeños y la movilidad es grande. De manera simplificada, se podría decir que, el crecimiento tomó lugar a partir de puntos de nucleación, ya sea en la dirección lateral (paralela al plano del sustrato) como perpendicular a la película. El número de granos y su tamaño están determinados principalmente por la densidad de los centros de nucleación y los procesos de sinterizado y recristalización.

Cuando las especies de partida se dan en forma de vapor, la primera etapa de crecimiento de la película delgada corresponde a la nucleación y a su condensación sobre la superficie del sustrato. Se forman islas donde el crecimiento es tridimensional, y estas crecen hasta que se unen con sus vecinos. El crecimiento después, depende del punto de fusión del material y de la temperatura del depósito. Un punto de fusión muy alto, tal como el Cr, Be, Si y Ge, o combinaciones de materiales que tienen altas energías de formación, forman películas delgadas con crecimiento columnar. Esto también se debe a que la movilidad de estos átomos es limitada. Un punto de fusión bajo, evita el crecimiento columnar durante el tiempo de depósito, debido a una auto-difusión de la superficie superior correspondiendo a una relajación estructural importante. El crecimiento se hace entonces en forma de nódulos. Sobre los granos que crecen hay una formación de semillas que se desarrollan dando lugar a nuevos granos donde la orientación preferencial es diferente, por lo que hay apilamientos de éstos con diferentes orientaciones. En la Figura III.1 se muestra una representación idealizada de las primeras etapas del crecimiento de una película delgada.

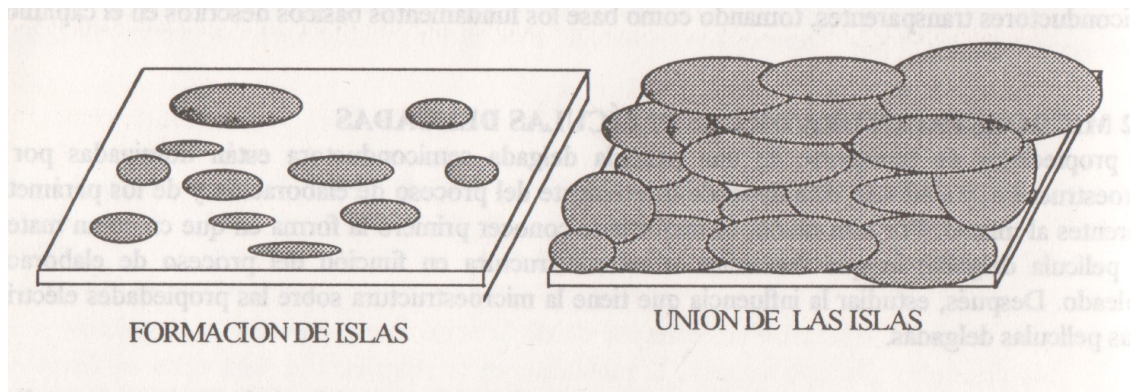


Figura III.1 Crecimiento inicial de una película delgada a través de la fase de vapor.

La temperatura del sustrato es un parámetro muy importante en la forma en que crece la película, ya que determina las movilidades superficiales de los átomos y moléculas adsorbidas influenciando la adherencia de éstos. Al elevar la temperatura de la superficie se provoca el aumento de transferencia de masa, lo cual hace que se formen cristales de mayor tamaño. Debido a lo anterior, las películas más densas con microestructura columnar pronunciada se obtienen a temperaturas del sustrato altas.

Los defectos cristalinos en las películas delgadas comúnmente se deben a la ausencia de un crecimiento preferencial con granos que no se unieron, por lo que, entre un grano y otro no hay ningún tipo de orden, lo que crea fuertes constricciones. Por lo anterior, podríamos decir que la policristalinidad de las películas delgadas se debe a un arreglo bastante complejo de pequeños cristales con diferentes orientaciones y separados entre ellos por fronteras de grano. Esta es la gran diferencia entre un monocristal y un policristal, ya que los monocristales no tienen fronteras de grano, por lo que, tienen mucho menos trampas para los portadores de carga, lo que hace que su banda prohibida sea mayor que la de un semiconductor policristalino.

Las películas delgadas elaboradas por el proceso de rocío pirolítico son policristalinas, ya que de cada gotita depositada sobre el sustrato existe formación de cúmulos tipo disco con traslape, sinterizado y recrystalización, la cual, da lugar a la formación de muchos cristalitas con diferente crecimiento preferencial y un tamaño de grano pequeño. Los parámetros del depósito determinan la movilidad y, por lo tanto, la microestructura de la película delgada. Como resultado del modo de crecimiento, las

películas obtenidas por este proceso suelen ser mecánicamente duras, sin hoyos, con buena adherencia al sustrato y estables hasta la temperatura de elaboración.

III.3 CONDUCCIÓN ELÉCTRICA

La conducción eléctrica de un material en forma de bulto comparado con una película delgada varía fuertemente debido a varias razones que a continuación se enumeran [18].

1. Efectos de tamaño o fenómenos que surgen debido a las pequeñas dimensiones utilizadas. Algunos ejemplos de esto pueden ser dispersión en la superficie y tunelaje mecánico cuántico de los portadores de carga.
2. El método de preparación de la película. Dependiendo de las condiciones empleadas, variando los grados de perfección del cristal, la concentración de defectos estructurales y electrónicos, densidad de dislocaciones, la morfología de los granos, la densidad de trampas electrónicas, etc. resultan en un cambio dramático en las propiedades.
3. Efectos de electrodo. Frecuentemente el sustrato y el subsecuente depósito de película conductora se convierte en los electrodos de la película en cuestión que queda en medio. En general, las películas aislantes no pueden considerarse aparte de los electrodos que están en contacto con su superficie. La respuesta eléctrica de las estructuras que contienen películas aislantes (I), u óxidos(O) entre metales (MIM), semiconductores (SOS), o electrodos mezclados (MIS, MOS) está fuertemente influenciada por el material de los electrodos ya sean semiconductores o algún metal específico. La adhesión interfacial, el stress, la inter difusión, impurificaciones absorbidas o incorporadas son algunos de los factores que pueden alterar el carácter del transporte de carga en una interfase.
4. El grado de continuidad de la película. Los mecanismos de conducción en películas con estructuras tipo islas difieren de aquellos en películas continuas.
5. Existencia de un fenómeno de conducción por un campo eléctrico alto. Voltajes moderados aplicados sobre dimensiones muy pequeñas logran hacer efectos de campo alto fácilmente accesibles en películas.

6. Alta reactividad química. Las películas son susceptibles a envejecimiento o cambios en las propiedades eléctricas dependientes del tiempo debido a la corrosión, absorción de vapor de agua, oxidación atmosférica y sulfidización y reacciones en estado sólido a bajas temperaturas.

Las razones anteriormente enumeradas hacen que la conducción eléctrica en una película delgada difiera a la de un material en bulto y, podemos observar que la mayor parte, esta directamente relacionada con propiedades físicas adquiridas por el tipo de proceso elegido para hacerlas y crecerlas.

III. 4 PROPIEDADES ÓPTICAS

El concepto unificado que engloba todas las propiedades ópticas es la interacción de la radiación electromagnética con los electrones de un material. Basado en lo anterior, podemos interpretar las propiedades ópticas por lo que sabemos de la estructura electrónica y como es afectada por la estructura atómica, enlaces, impurificaciones y defectos. En esta sección se muestran modelos típicos para describir la interacción de fenómenos ópticos como la transmisión, reflexión y absorción de luz en sólidos y, en particular, en películas delgadas.

III.4.1 Consideraciones Generales

La velocidad de la luz en un material se reduce, en comparación con su velocidad en el vacío, por un factor conocido como índice de refracción, n . En ausencia de cualquier proceso de absorción, el índice de refracción se define como

$$n = \left(\epsilon_r \mu_r \right)^{\left(\frac{1}{2} \right)} \quad \text{(III.1)}$$

La constante dieléctrica en el vacío es conocida por la letra ϵ_r , mientras que la permeabilidad magnética se conoce como μ_r para la frecuencia de la radiación involucrada. La radiación electromagnética se propaga diferente en un material que en el vacío debido a la presencia de cargas. Como resultado, existe un cambio en la velocidad de onda y la intensidad de la radiación descrita por un índice de refracción complejo

$$n = n - ik \quad \text{(III.2)}$$

La letra n es el índice de refracción real y k es el índice de absorción, que también es conocido como el coeficiente de extinción. La porción espacial dependiente del campo eléctrico de una onda propagándose en la dirección x se puede expresar como

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{i2\pi nx}{\lambda}\right) = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{2\pi kx}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{i2\pi nx}{\lambda}\right), \quad (\text{III.3})$$

donde ε_0 es la amplitud del campo y λ es la longitud de onda. En el vacío, el índice de refracción es la unidad y la velocidad de la onda es c conocida como la velocidad de la luz. En un medio, estas cantidades son n y c/n respectivamente. La función real de la ecuación III.3 representa la atenuación de la onda debido a algún proceso de absorción dentro del material. Por otro lado, la parte imaginaria de la exponencial de la ecuación III.3 contiene a n y muestra la propagación sin absorción. Todos los materiales exhiben en distinta proporción estos dos atributos interrelacionados de n . Por ejemplo, en los metales de alta absorción n es pequeña comparada con k . Por otro lado, las películas dieléctricas usadas con propósitos ópticos son altamente no absorbentes, por lo que k es muy inferior a n . Multiplicando ε por su complejo conjugado $I \propto \varepsilon \varepsilon^*$, lleva a la conocida expresión para la atenuación de la intensidad

$$I = I_0 \exp - \alpha x . \quad (\text{III.4})$$

El coeficiente de absorción α del material, describe la manera en que la intensidad luminosa dentro del material disminuye al aumentar la distancia, esto se debe a la absorción de la intensidad luminosa por el material, y esta relacionada con el índice de extinción mediante la siguiente expresión

$$\alpha = 2\omega k c = 4\pi k \lambda . \quad (\text{III.5})$$

La constante c es la velocidad de la luz y la longitud de onda de la radiación incidente es λ .

Del total de la energía de radiación incidente sobre un objeto, una fracción R es reflejada desde la superficie y otra fracción T es transmitida a través de la superficie al material. La fracción que sobra se pierde por un proceso de absorción electrónica A y por dispersión S en las imperfecciones de la superficie y el volumen. La aspereza de la superficie, las fronteras internas y la densidad de fluctuaciones debido a la porosidad,

hoyos, micro grietas e impurificaciones son fuentes de dispersión. Sumando las distintas contribuciones se obtiene que

$$R+T+A+S=1 \quad (\text{III.6})$$

La Reflectancia R para la luz pasando a través de un medio de índice refractivo n_0 cruzando normalmente sobre una película transparente de índice n_1 se define como

$$R=\left(\frac{n_1-n_0}{n_1+n_0}\right)^2. \quad (\text{III.7})$$

Si la película absorbe con un índice de absorción k_1 entonces,

$$R=\frac{(n_0-n_1)^2+k_1^2}{(n_0+n_1)^2+k_1^2}. \quad (\text{III.8})$$

En los semiconductores, los valores de n y de k generalmente no son independientes entre ellos, pero están conectados por la teoría electromagnética a través de la llamada relación de dispersión.

$$n^2-k^2=\frac{\epsilon_1-n_c q^2}{m\epsilon_0 \omega(\omega^2+\gamma^2)}. \quad (\text{III.9})$$

$$2nk=\frac{\gamma n_c q^2}{m\epsilon_0 \omega(\omega^2+\gamma^2)}. \quad (\text{III.10})$$

Donde ϵ_0 y ϵ_1 son las constantes dieléctricas del vacío y del sólido respectivamente, n_c es la concentración de carga en la banda de conducción, m es la masa efectiva de los portadores de carga, q es la carga electrónica ω es la frecuencia angular de la radiación de longitud de onda λ incidente y el recíproco del tiempo de relajación de las cargas es γ . Básicamente y esta relacionada inversamente a la conductividad eléctrica

III.4.2 Absorción en Semiconductores

En los semiconductores, se puede observar un decrecimiento rápido de la absorción en la longitud de onda crítica λ_c , la cual se define como

$$\lambda_c=hcE_g. \quad (\text{III.11})$$

La magnitud de la brecha de energía E_g entre la banda de valencia y conducción gobierna el valor de la longitud de onda crítica λ_c . Para longitudes de onda mayores a λ_c , los semiconductores son esencialmente transparentes porque no existe ningún mecanismo que excite a los electrones de transición. Sin embargo, para longitudes de onda menores a λ_c , los electrones pueden ser estimulados hacia la banda de conducción, además, las cargas libres generadas pueden absorber cuantos de energía y ocupar niveles de estados excitados en el continuo de los estados en las bandas de conducción.

Cerca del borde de absorción, el cual corresponde a longitudes de onda muy cercanas a λ_c , el coeficiente de absorción se puede expresar como

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^\gamma \quad (\text{III.12})$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón y γ una constante. Existen dos tipos de transiciones banda-banda: permitida y prohibida. Para materiales con brecha de energía directa las transiciones ocurren mayormente entre dos bandas del mismo valor de k como en las transiciones (a) y (b) en la Figura III.2. Las transiciones directas permitidas pueden ocurrir para cualquier valor de k mientras que para las prohibidas solo pueden ocurrir para $k \neq 0$. En la aproximación de un electrón, γ es igual a $1/2$ y $3/2$ para transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente. Para $k = 0$ la brecha de energía esta definida solo para transiciones directas ($\gamma=1/2$) y, además es usada para determinar la brecha de energía experimentalmente. Para transiciones indirectas, como la mostrada en la figura III.2 (c), deben existir fonones en la transición debido a la conservación del momento. En estas transiciones, los fonones (con energía E_p) son emitidos o absorbidos, y el coeficiente de absorción es modificado por

$$\alpha \propto (h\nu - E_g \pm E_p)^\gamma . \quad (\text{III.13})$$

En este caso, la constante γ es igual a 2 y 3 para transiciones indirectas permitidas y prohibidas respectivamente.

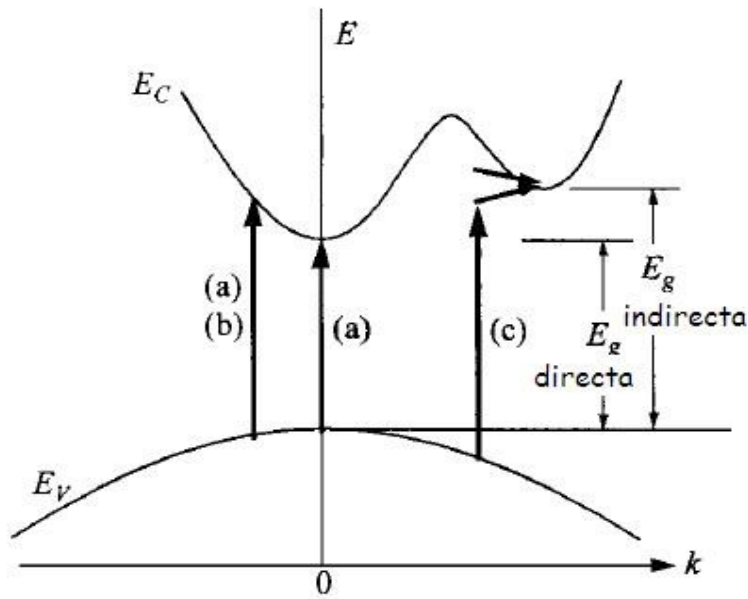


Fig. III.2. Transiciones ópticas: transiciones directas (a) permitidas, (b) prohibidas; las transiciones indirectas (c) incluyen absorción (flecha hacia arriba) y emisión (flecha hacia abajo) de fonones.

Se pueden formar excitones, los cuales son pares electrón-hueco enlazados y se mueven a través de la red cristalina como una unidad, estos pueden generar un aumento en los picos de absorción y escalones en los niveles de energía dentro de las bandas. Debido a que se forma un escalón dentro de la brecha prohibida, la energía del fotón requerida para que exista absorción es menor que la energía de esta. Para $h\nu \leq E_g$ la absorción se fusiona continuamente con la absorción fundamental. Cuando $h\nu > E_g$ las bandas de mayor energía participan en el proceso de transición y se forman estructuras complicadas de bandas que se reflejan en el coeficiente de absorción.

En dispositivos fotónicos la longitud de onda de operación es normalmente λ_c (LEDs y láseres) o menores a λ_c (fotodetectores y celdas solares). En estas últimas aplicaciones es esencial que los fotones sean absorbidos para que el dispositivo funcione. Lo opuesto es requerido para semiconductores que se usarán en aplicaciones como recubrimientos ópticos, donde la transparencia es esencial.

III.4.3 Transmisión y Reflexión en Películas Delgadas

Como se dijo en las consideraciones generales, cualquier onda electromagnética interactuará con un material sólido y existirá un intercambio de energía, por lo que la intensidad de la onda será atenuada, esta interacción y sus parámetros se definen en las ecuaciones III.4 y III.5.

Considerando un material con un espesor d y si la intensidad luminosa I_0 incide sobre una de las caras del material e $I(d)$ es la intensidad saliendo por la otra cara, entonces se tiene que

$$\frac{I(d)}{I_0} = T = \exp(-\alpha d) \quad (\text{III.14})$$

proporciona el porcentaje de luz transmitida a través del material. la transmisión, coeficiente de transmisión o transmitancia óptica del material comúnmente se denota con la letra T .

Por otro lado, si la intensidad luminosa del rayo reflejado en la superficie del material es I_R , entonces la reflexión, o coeficiente de reflexión, o reflectancia óptica del material denotada por la letra R es

$$\frac{I_R}{I_0} = R . \quad (\text{III.15})$$

Considerando el caso más general de incidencia de radiación electromagnética sobre un cuerpo sólido se puede establecer una relación entre R y T . La ley de Lambert-Bouguer dice que [6]

$$I(x) = I_0(1 - R) \exp(-\alpha x) , \quad (\text{III.16})$$

para un espesor d se tendrá que

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d) . \quad (\text{III.17})$$

El coeficiente de absorción α es función de la longitud de onda λ , por lo que T y R también lo son. La variación de T y R con respecto a λ se les conoce como espectro de transmisión y reflexión, respectivamente.

Para el caso de una película delgada con un espesor d e índice de refracción n_f depositada sobre un sustrato isotrópico, grueso y con un índice de refracción n_s . Se tienen dos tipos de interfases, la primera esta formada por el medio ambiente con un índice de

refracción n_0 y la película delgada con índice de refracción n_f ; y la segunda formada entre la película delgada con índice n_f y el sustrato con un índice n_s . En caso de tener reflexiones múltiples en ambas interfaces y tomando $n_0=1$ se tiene que, si se considera una onda electromagnética plana en el espectro visible de longitud de onda λ que incide sobre la película a un ángulo ϕ , la luz reflejada experimentará un cambio de fase δ dado por

$$\delta = d(2\pi/\lambda)n_f \cos \phi, \quad (\text{III.18})$$

usando esta ecuación podemos dar el valor de la transmitancia y de la reflectancia:

$$R = \frac{(1+n_f^2)(n_f^2+n_s^2) - 4n_s n_f^2 + (1-n_f^2)(n_f^2-n_s^2)\cos 2\delta}{(1+n_f^2)(n_f^2+n_s^2) + 4n_s n_f^2 + (1-n_f^2)(n_f^2-n_s^2)\cos 2\delta}, \quad (\text{III.19})$$

$$T = \frac{8n_f^2 n_s^2}{(1+n_f^2)(n_f^2+n_s^2) + 4n_s n_f^2 + (1-n_f^2)(n_f^2-n_s^2)\cos 2\delta}. \quad (\text{III.20})$$

Si la absorción en la película es alta, por lo que se pueden despreciar reflexiones múltiples y los índices de refracción son números complejos, entonces T se puede expresar como

$$T = (1-R_1)(1-R_2)\exp(-\alpha d) \quad (\text{III.21})$$

donde α es el coeficiente de absorción definida en la ecuación (III.5). La ecuación (III.21) puede simplificarse más para obtener

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T}\right), \quad (\text{III.22})$$

de esta manera puede calcularse el coeficiente de absorción α de las dos interfaces conociendo R y T .

CAPITULO IV

SELENIURO DE ESTAÑO Y DISELENIURO DE ESTAÑO: PROPIEDADES FÍSICAS Y PROCESOS DE ELABORACIÓN EN PELÍCULA DELGADA.

IV.1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos basados en estaño y selenio se han estudiado en los últimos años debido a que se han encontrado propiedades interesantes en estos, las cuales son muy útiles en la manufactura de celdas solares, así como en sensores de gas, dispositivos interruptores de memoria, etc.

En este capítulo se resumirán las propiedades físicas del SnSe y SnSe₂ y los procesos de elaboración en película delgada, así como las propiedades optoelectrónicas de los materiales. También se dará un enfoque de las técnicas más comunes de caracterización para películas delgadas.

IV.2 ESTRUCTURA CRISTALINA Y CONSTANTES FÍSICAS

IV.2.1 SnSe

El seleniuro de estaño cristaliza en una red ortorrómbica [19] donde los iones de estaño se encuentran intercalados con respecto a los iones de selenio. En la figura IV.1 se muestra el orden de los elementos.

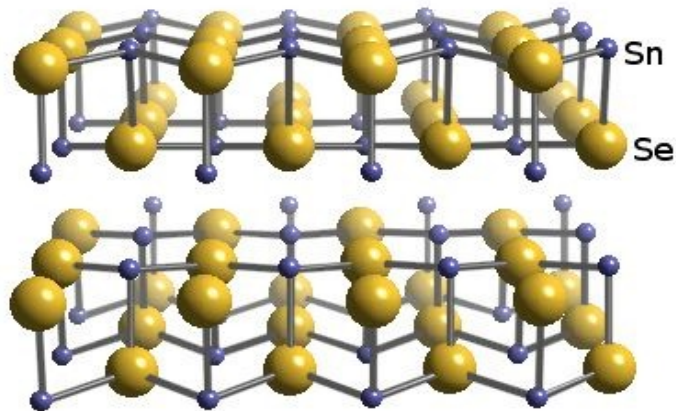


Fig. IV.1 Ilustración en 3-D de la estructura cristalina del SnSe.

En la red ortorrómbica los parámetros de red son $a = 11.57 \text{ \AA}$ $b = 4.19 \text{ \AA}$ $c = 4.46 \text{ \AA}$. En ambas redes se cumple que los ángulos son $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La densidad es de 6.179 gr/cm^3 , su peso molecular es de 197.67 gr y su punto de fusión es de $861 \text{ }^\circ\text{C}$. El seleniuro de estaño es un semiconductor con portadores de carga tipo-p que a temperatura ambiente tiene un ancho de banda entre 1.2 y 1.7 eV , una resistividad muy alta y es de color gris acero.

IV.2.2 SnSe₂

El diseleniuro de estaño tiene una estructura cristalina como el CdI₂, tipo C6 la cual corresponde a una celda compacta hexagonal [20]. También se ha encontrado que puede tener una estructura cúbica (Ficha No. 38-1055) aunque esta es menos común. Esencialmente la estructura hexagonal esta compuesta de planos compactos hexagonales del calcogenuro X interpolado con los planos de los átomos del metal M, la cual da una secuencia de apilamiento X-M-X o M-X-M en la dirección c de la celda unitaria. Los átomos del metal M ocupan las intersecciones de los planos X del empacamiento compacto de tal manera que están rodeados por átomos 6X como vecinos cercanos en una configuración octaédrica. En la figura IV.2 se muestra la red perteneciente al SnSe₂.

En la red hexagonal los parámetros de red son $a = b = 3.81 \text{ \AA}$ y $c = 6.14 \text{ \AA}$ y los ángulos entre ellos son $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. La densidad es de 5 gr/cm^3 , su peso molecular es de 276.63 gr y su punto de fusión es de $650 \text{ }^\circ\text{C}$. El diseleniuro de estaño es un semiconductor con portadores de carga tipo-n que a temperatura ambiente tiene un ancho de banda entre 1.0 y 1.5 eV , una resistividad alta y es de color café rojizo.

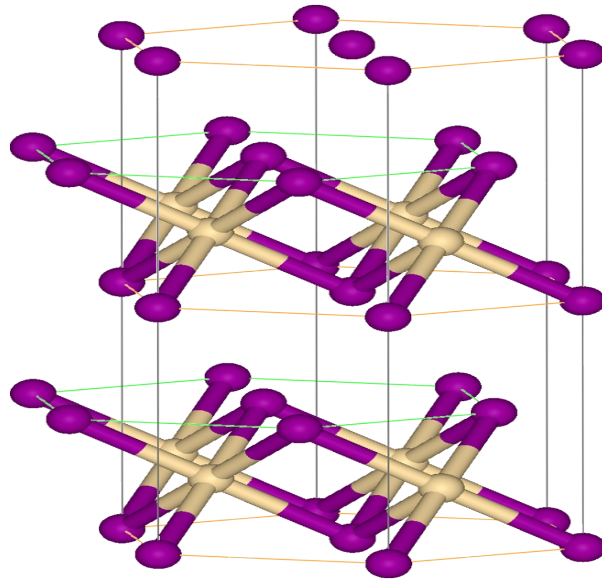


Fig. IV.2 Ilustración en 3-D de la estructura cristalina del SnSe_2 .

IV.3 PROCESOS DE ELABORACIÓN PARA EL SnSe Y SnSe_2 EN PELÍCULA DELGADA

Las películas delgadas de SnSe han sido descritas ampliamente en la literatura, utilizando métodos para formarlos y crecerlos como: baño químico [21, 22], electro-deposición [23], deposición de películas atómicas (ALD) [24], deposición por láser pulsado (PLD) [25], rocío pirolítico [26]. En el caso del SnSe_2 se han preparado películas delgadas policristalinas por evaporación térmica convencional usando Sn y Se , o polvo de SnSe_2 [27], evaporación en vacío [28], deposición por láser pulsado [29] así como rocío pirolítico [30]. Comúnmente, el seleniuro de estaño y el diseleniuro de estaño se han preparado variando la concentración de los precursores, y se han podido obtener estos compuestos. Las propiedades opto electrónicas de las películas delgadas obtenidas

dependen en gran medida del proceso utilizado para obtenerlas, así como de los parámetros que se utilizaron en la elaboración.

Dentro de los procesos utilizados para elaborar películas delgadas, se pueden hacer dos grandes divisiones, los procesos físicos y los procesos químicos. A continuación se agrupan y se describen los procesos por los cuales se obtienen películas delgadas de SnSe y SnSe₂.

Procesos Físicos

Evaporación en vacío: Es un proceso en el cual la evaporación se lleva a cabo en el vacío donde casi no hay más gas alrededor. Los átomos en fase vapor escapan en línea recta una distancia específica hasta que chocan con estructuras en la cámara de vacío o átomos residuales en fase gaseosa. La evaporación es causada por un calentamiento o por el paso de corriente en el material fuente. Los cristales estudiados fueron preparados por el método de Bridgmann-Stock-barger. Las muestras preparadas son gruesas (algunos mm) y fácilmente divisibles.

Deposición por láser pulsado (PLD): Es un proceso en el cual un láser pulsado de alta potencia abla una pequeña cantidad de material de un blanco sólido cuando el haz del láser se enfoca sobre una pequeña área y es absorbido por la superficie del blanco. La energía absorbida es utilizada para abla el blanco. Durante la ablación los enlaces químicos de las moléculas en el blanco se rompen y parte del material es evaporado en cierta dirección. El material evaporado resultante está compuesto de iones, moléculas, átomos neutros y radicales libres del material del blanco en sus estados base y excitados. Estos después absorben una gran cantidad de energía del haz del láser produciendo una expansión de plasma caliente. Este plasma entonces, es expandido lejos del blanco con cierta velocidad de distribución en las partículas en dirección hacia delante del haz. Finalmente, el plasma se condensa en un sustrato, que en este caso fue litio, colocado en el ángulo opuesto del blanco, formando una película delgada de SnSe o SnSe₂.

Procesos Químicos

Baño químico: Es el proceso de elaboración de películas delgadas más barato que se conoce. Es un proceso lento por el cual se facilita una mejor orientación de la cristalinidad con una estructura de grano mejorada. Dependiendo de las condiciones del depósito el crecimiento de la película puede tomar lugar por una condensación ion-ion o por la absorción de partículas coloidales desde la solución hacia los sustratos. Z Zainal y colaboradores [21] depositaron sobre sustratos de vidrio impurificado con indio (In-SnO_2) sobre un medio alcalino utilizando selenosulfato de sodio y cloruro de estaño en agua desionizada, obteniendo películas de SnSe . Para el caso de K Bindu y colaboradores [22] depositaron sobre vidrio recubierto con ZnS y utilizaron Na_2SeSO_3 para hacer una capa de Se . Después se recocieron a 250°C y se evaporó Sn puro en una cámara de vacío, a continuación se horneó la muestra en un ambiente de N_2 y dependiendo del tiempo de recocido se obtuvieron grosores desde 150nm hasta 300nm .

Deposición de películas atómicas (ALD): Es un proceso auto limitante, donde hay una secuencia química superficial que deposita películas delgadas en los sustratos de varias composiciones. El crecimiento del proceso ALD es auto limitado y basado en reacciones en la superficie con lo que se logra controles de deposición de escala atómica. Al mantener los precursores separados mientras se realiza el proceso de recubrimiento se logran controlar películas atómicas mono capas de hasta 0.1 \AA de espesor. V E Drozd y colaboradores [24] utilizaron Et_4Sn y H_2Se como precursores y a 350°C crecieron partículas esféricas de $100\text{-}200 \text{ nm}$ de diámetro cubriendo completamente el sustrato (silicio, cuarzo y mica) en una monocapa.

Electro-deposición: Produce un recubrimiento en un sustrato conductor desde una dispersión de partículas coloidales. La pieza a ser recubierta esta inmersa en una dispersión acuosa la cual disocia en partículas coloidales de carga negativa y cationes. Un campo eléctrico es aplicado con la fuente como ánodo, las partículas coloidales son transportadas al ánodo donde se depositan y forman una película. B. Subramanian y colaboradores [23] utilizaron sustratos de vidrio recubierto con óxido de estaño y el baño de deposición con un pH ácido que contenía SnCl_2 y SeO_2 como precursores a una

temperatura de 55 °C, se recocieron a 200°C durante 30 min., obteniendo películas policristalinas con red tipo ortorrómbica.

Rocío pirolítico: Este proceso requiere de una solución donde los precursores, normalmente orgánicos, se encuentran diluidos en un solvente, el cual suele ser agua, alcohol o una mezcla de ambos. El solvente es convertido en vapor ya sea por un esfuerzo cortante o por ultrasonido, ese vapor es llevado o rociado sobre un sustrato que se encuentra a una temperatura fijada con anterioridad. Sobre el sustrato se da la pirólisis de los precursores y después una reacción endotérmica para formar el nuevo compuesto deseado. L. Amalraj y colaboradores [30] usaron SnCl₄ y selenio como precursores disueltos en una solución de agua desionizada y alcohol isopropílico en una relación 1:3, sobre sustratos de vidrio y una temperatura de 250 °C obteniendo películas amorfas de SnSe₂. R. Mariappan y colaboradores [26] usaron como precursores SnCl₂ y M SeO₂ diluidos en agua desionizada, se utilizaron sustratos de vidrio y se varió la temperatura desde 250°C hasta 400°C con pasos de 50 grados, encontrando que a 350 °C se formó la mejor película cristalina. Las películas obtenidas son de SnSe con estructura ortorrómbica.

IV.4 ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA DEL SnSe Y SnSe₂ EN PELÍCULA DELGADA.

IV.4.1 SnSe

Las películas delgadas de SnSe tienen la estructura cristalográfica ortorrómbica y se componen de cristales con un tamaño de grano desde 25nm hasta 200 nm.

El SnSe en película delgada elaborado por baño químico posee una orientación preferencial paralela con respecto a la superficie del sustrato y es observada en los planos (400) así como también en (200) y (800), el grado de orientación preferencial, depende de los parámetros del depósito [21, 22].

Las películas elaboradas por electro-deposición [23] muestran una naturaleza policristalina y presentan una fuerte orientación preferencial a lo largo de las direcciones [210] y [402].

En el caso de las películas elaboradas por el proceso de deposición de películas atómicas (ALD) se encontró que se podían formar películas donde se cubre toda el área en una película atómica. Las películas tienen forma esférica y tienen un diámetro aproximado de 200nm [24].

Para las películas obtenidas por deposición por láser pulsado se encontró que se tiene crecimiento preferencial en los planos (040) y (131) [25].

Para el proceso conocido como rocío pirolítico se encontró que se tiene crecimiento preferencial en los planos (111), (131), (002/200), (151) y (240) respectivamente [26]. El crecimiento de los granos así como su morfología y el crecimiento preferencial dependen de los parámetros del depósito.

IV.4.2 SnSe₂

Usando el proceso de evaporación térmica convencional [27] se encontró que las películas delgadas de SnSe₂ son policristalinas y tienen un crecimiento preferencial para los planos (001), (003) y (004).

Para el proceso de deposición por láser pulsado se partió del compuesto en bulto el cual tenía una composición amorfa coexistiendo con fases cristalinas con una estructura hexagonal compacta (ficha No. 23-0602) y con una estructura cúbica (ficha No. 38-1055). Al aplicarle el proceso de deposición por láser pulsado se obtuvieron películas delgadas con partes amorfas y partes con estructura hexagonal compacta. El tamaño promedio del cristal para la estructura cristalina es de 26.5 ± 0.5 nm.

Para el caso del proceso conocido como rocío pirolítico se encontró un crecimiento preferencial del plano (001), (101) y (003). Se observó también la formación de granos con forma esférica y un tamaño promedio de grano de 233 nm.

IV.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL SnSe Y SnSe₂ EN PELÍCULA DELGADA.

En general las propiedades de los semiconductores policristalinos son diferentes a la de los monocristalinos a causa de las diferencias micro estructurales. La diferencia fundamental entre un monocristal y un policristal es la presencia de un gran número de

cristales separados entre si por las fronteras de grano que definen barreras de potencial asociadas a ellas. Las perturbaciones afectan más las propiedades eléctricas que las ópticas ya que la estructura de bandas en el interior de los cristales permanece intacta pero la conducción de portadores de carga sobre los cristales se ve atenuada por las fronteras de grano.

A continuación se presentará una revisión de las propiedades eléctricas del SnSe y del SnSe₂ por distintos procesos.

IV.5.1 SnSe

Para el caso de películas delgadas de SnSe se encontró en la literatura que pueden conducir electricidad por electrones [22] tanto como por huecos [21, 23]. También se ha encontrado que las películas de SnSe pueden tener una alta cristalinidad y baja resistividad, o por el contrario una alta resistividad, por lo que se puede inferir que, el proceso para obtener las películas delgadas incide fuertemente en las propiedades eléctricas.

En películas delgadas policristalinas a bajas temperaturas, además de la conductividad de bulto los efectos de fronteras de grano deben ser considerados. D. Pathinettam Padiyan y colaboradores [31] midieron la conductividad a bajas temperaturas y usando distintos métodos encontraron que el efecto de frontera de grano es despreciable. Después analizaron la conductividad por “saltos” encontrando que a bajas temperaturas todos los estados que son trampas están llenos por lo que la conducción ocurre por un intervalo variable de “saltos” en los estados localizados en el nivel de Fermi. En la figura IV.3 se grafica $\ln(\sigma T^{1/2})$ vs. $T^{-1/4}$. En el intervalo de temperatura de 158 a 198 K se encontró una línea recta, la cual indica la validación del mecanismo de conducción por saltos. De 300 a 585 K Biljana Pejova y colaboradores encontraron que el transporte de carga se da por un mecanismo de emisión termoiónica [31].

Debido a que la brecha de energía prohibida del SnSe se encuentra dentro del intervalo de energía que el sol puede dar, vale la pena calcular su fotoconductividad. La fotocorriente se obtiene al sustraer la corriente oscura del total de corriente medida. Pathinettam Padiyan y colaboradores [32] encontraron que la corriente oscura, así como

la fotocorriente aumenta linealmente con el voltaje en la región de 0 a 30V. La fotocorriente aumenta con el aumento del nivel de iluminación y se debe a la generación de un número mayor de portadores de carga libres.

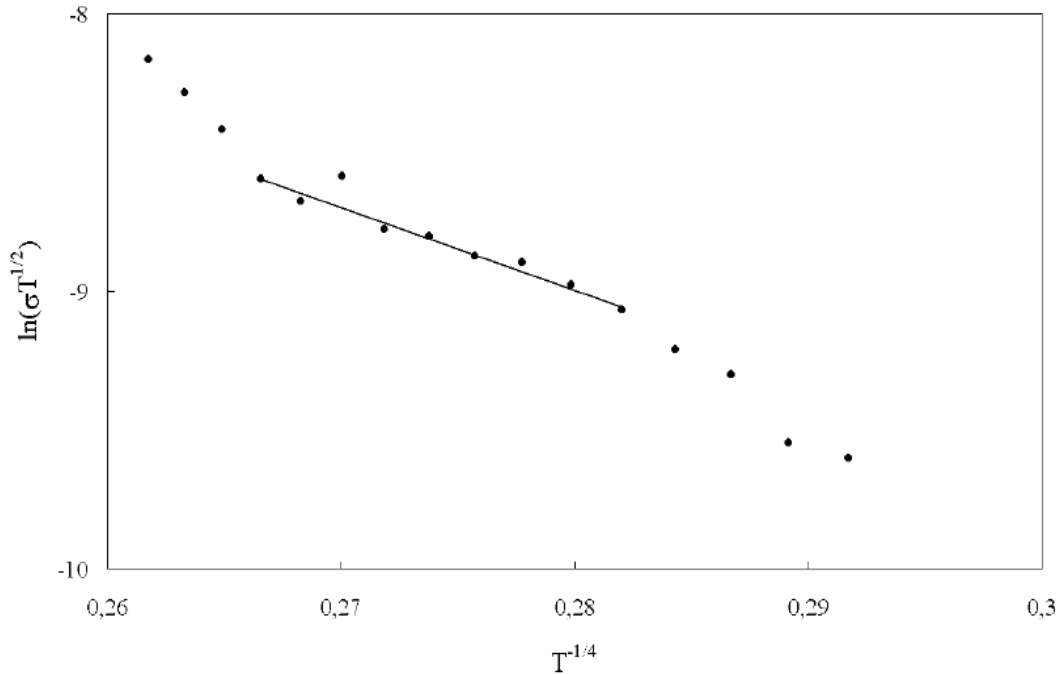


Fig. IV.3 Muestra de la conductividad por saltos en películas delgadas de SnSe.

IV.5.2 SnSe₂

En el caso de las películas delgadas de SnSe₂ se encontró en la literatura consultada que el tipo de portadores de carga corresponden a electrones los cuales son portadores tipo-n [20, 22, 27, 30]. Sin embargo, se encontró que los portadores de carga al crecer monocristales por la técnica de Bridgeman son tipo-p [20]. La resistividad reportada para este compuesto en películas delgadas va desde 10 [29] hasta $2 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ [27], por lo que se puede observar que el intervalo de valores de resistividad es muy amplio, y se puede inferir que el proceso utilizado para obtener películas delgadas de SnSe₂, es determinante para las propiedades eléctricas.

S Asanabe midió la resistividad del SnSe₂ desde 100 K hasta 800 K [33] y encontró que a los 700 K la resistividad cae abruptamente, lo cual es común en los

semiconductores, esto indica el inicio de la conducción intrínseca. En la figura IV.4 se muestra la resistividad contra el inverso de la temperatura y el coeficiente de Hall.

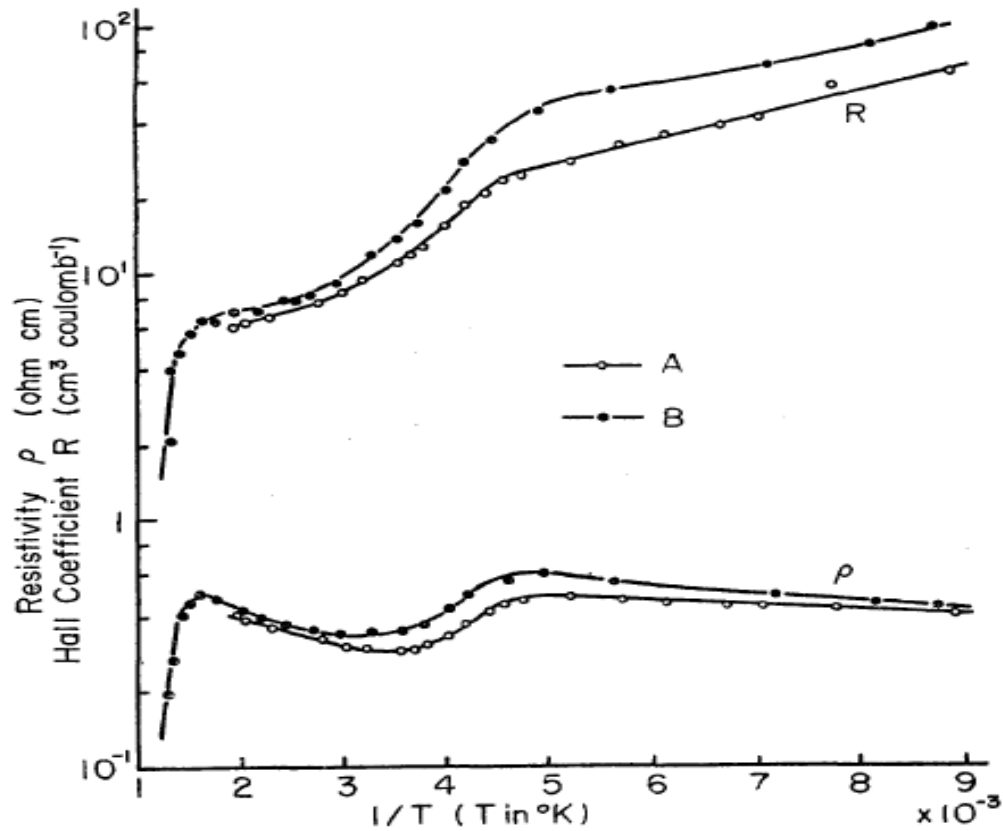


Fig. IV.4 Resistividad y coeficiente de Hall versus T absoluta inversa de un cristal de SnSe₂.

IV.6 PROPIEDADES ÓPTICAS DEL SnSe Y SnSe₂ EN PELÍCULA DELGADA

Las propiedades ópticas de las películas delgadas se encuentran fuertemente relacionadas con su espesor, ya que al variar este parámetro también varían parámetros como la transmitancia, la cual es crucial para conocer la brecha óptica prohibida del semiconductor. Otro factor importante que impacta a las propiedades ópticas de una película delgada semiconductor es el proceso por la cual se obtiene, por lo que al utilizar distintos procesos para obtener una película del mismo compuesto, se espera que sus propiedades ópticas no sean idénticas.

IV.6.1 SnSe

R. Mariappan y colaboradores [26] usaron el proceso de rocío pirolítico para obtener películas delgadas de SnSe, en las cuales midieron la transmitancia y calcularon el coeficiente de absorción α para estimar la banda de energía prohibida. Al graficar la $h\nu$ vs. $(\alpha h\nu)^2$ encontraron que el valor de la brecha prohibida es de 1.08 eV. y que la banda es directa. En la Fig. IV.5 se muestra la gráfica.

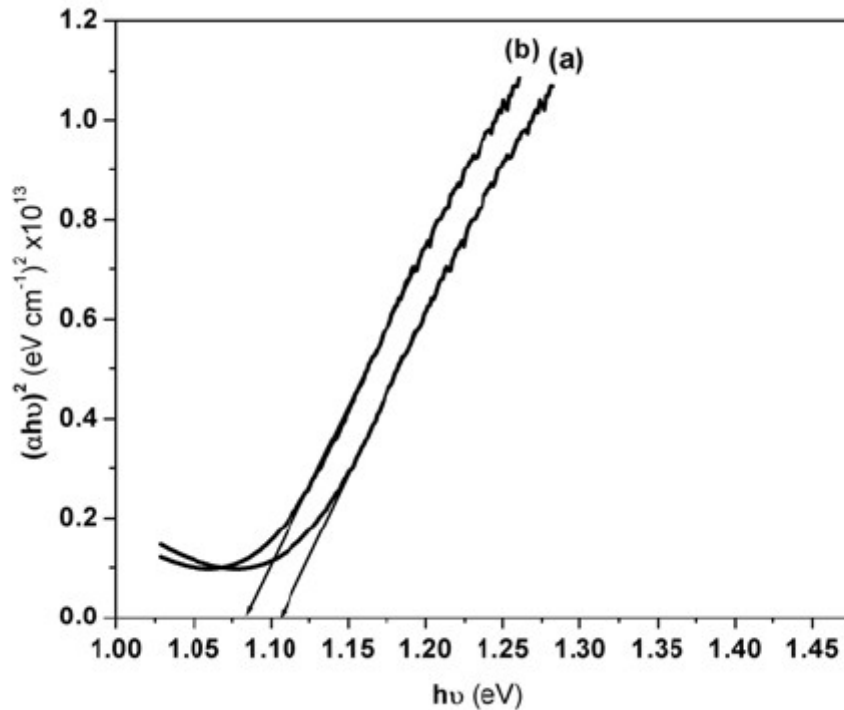


Fig. IV.5 Gráfica de $h\nu$ vs. $(\alpha h\nu)^2$ de películas delgadas de SnSe por el proceso de rocío pirolítico depositadas a (a) 400 °C y (b) 350 °C.

D. Pathinettam y colaboradores [31] usaron depósito por vacío y midieron la transmitancia y el grosor de este compuesto, y usando la relación entre la energía y el coeficiente de absorción encontraron que la banda de energía prohibida se encuentra en 1.26 eV y que las transiciones son permitidas y directas desde la parte más alta de la banda de valencia hasta la parte más baja de la banda de conducción. En la Fig. IV.6 se muestra la gráfica de $h\nu$ vs. $(\alpha h\nu)^2$.

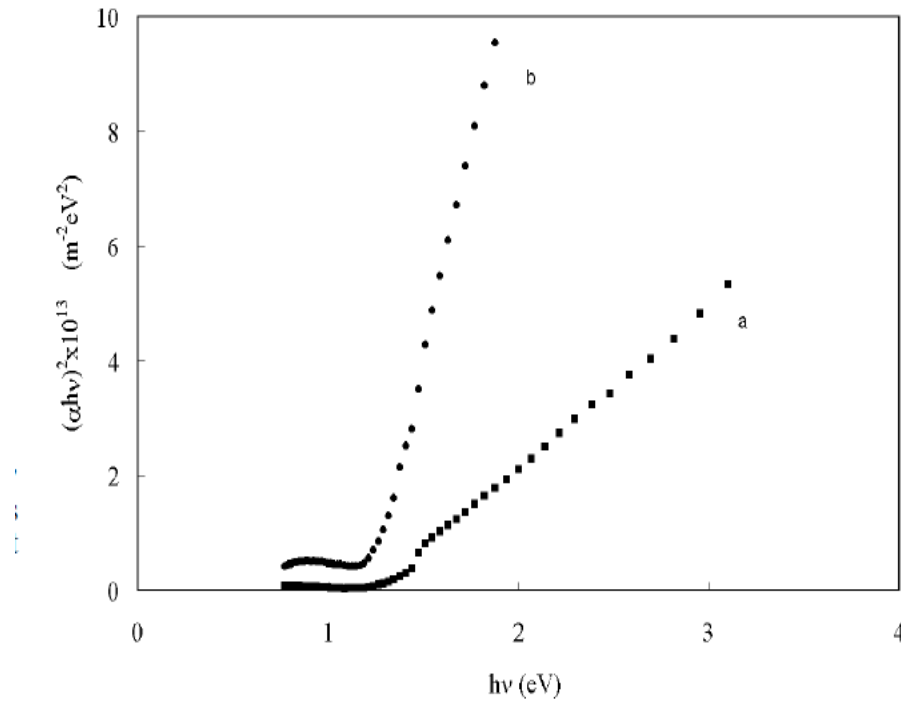


Fig. IV.6 Grafica de $(\alpha hv)^2$ vs. hv para el SnSe donde (a) muestra sin hornear. (b) muestra hornada a 300 °C.

IV.6.2 SnSe₂

L Amalraj y colaboradores [30] usaron el proceso de rocío pirolítico para depositar películas de SnSe₂ y midieron su transmitancia y usando la ecuación de Bardeen

$$(\alpha hv)^n = (hv - E_g) \quad \text{IV.1}$$

calcularon el coeficiente de absorción, usando $n = 2$ y $n = 2/3$ para transiciones directas y prohibidas respectivamente, y observaron que la gráfica que mejor encaja es para transiciones directas encontrando que la brecha de energías prohibidas (E_g) es igual a 1.48 eV. La Fig. IV.7 muestra la gráfica de hv vs. $(\alpha hv)^2$.

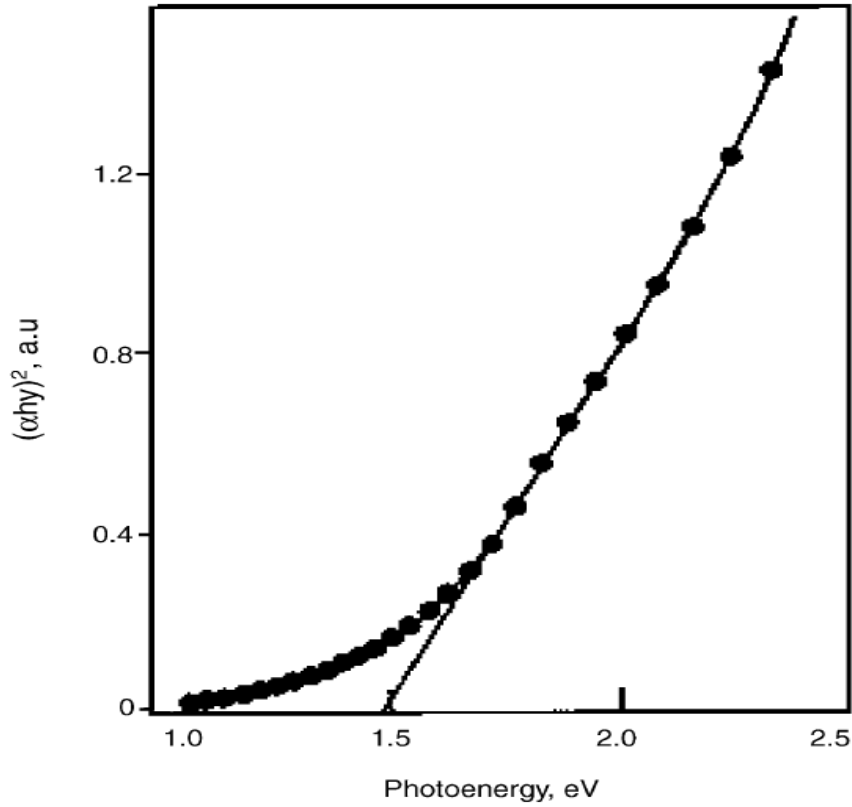


Fig. IV.7. Grafica de $(\alpha hv)^2$ vs. hv para el SnSe_2 .

K. Bindu y P. K. Nair usaron el proceso de baño químico para depositar películas de Se y al calentarse en vacío en contacto con películas de Sn lograron formar películas de SnSe_2 [22], a las películas obtenidas les midieron la transmitancia y la reflectancia. Se pueden corregir los datos experimentales de la transmitancia óptica al tomar en cuenta: (i) pérdida por la superficie frontal solamente. (ii) para valores de R despreciables o (iii) pérdida por múltiples reflexiones dentro de la película. Los coeficientes de absorción para los tres casos los calcularon de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100 - R}{T} \right) \quad (\text{i})$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (\text{ii})$$

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

En la Fig. IV.8 se muestra la gráfica $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs. $h\nu$ usando el coeficiente de absorción calculado de la manera (ii), el cual dio la mejor línea recta al graficarlo contra la energía. Encontraron que el tipo de conducción es debido a transiciones directas prohibidas.

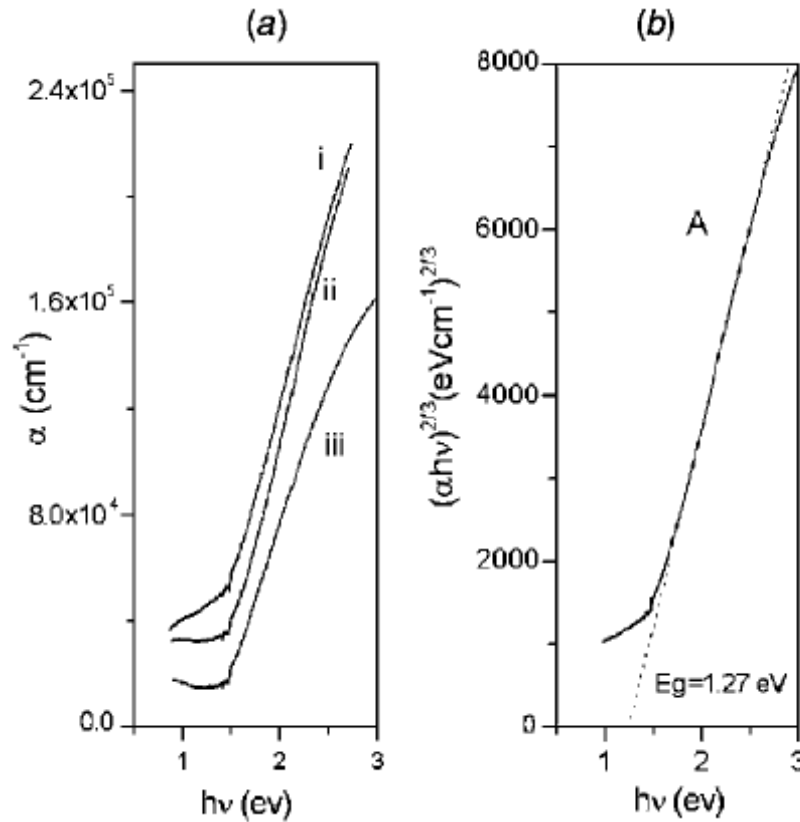


Fig. IV.8 (a) Coeficiente de absorción óptica evaluado para SnSe₂ por los tres métodos. (b) Análisis de la brecha óptica de energía para SnSe₂.

IV.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En las secciones anteriores se han proporcionado valores de los parámetros optoelectrónicos del SnSe y del SnSe₂ que fueron obtenidos a través de diferentes técnicas para medir o caracterizar. Las caracterizaciones más comunes son:

a) Caracterización eléctrica: Medición tradicional de la resistencia del material usada comúnmente para medir la resistencia superficial y la resistencia de capa o de cuadro.

b) Caracterización electrónica: Usada para medir la resistividad, movilidad de portadores y la concentración de portadores.

c) Caracterización óptica: Medición tradicional de la transmitancia y reflectancia desde el UV-VIS hasta el cercano infrarrojo para conocer las constantes ópticas del material y sus posibles aplicaciones.

d) Caracterización topográfica: Observación superficial utilizando microscopia óptica y de barrido electrónico, microscopía de fuerza atómica, medición tradicional de difracción de rayos X y medición tradicional de transmisión electrónica.

Por otra parte, las mediciones de fotoconductividad a temperatura ambiente y a presión atmosférica se pueden realizar, usando la caracterización eléctrica. El espesor de las películas delgadas se puede obtener, usando los valores de transmisión y reflexión, que se generan a través de la caracterización óptica, también como utilizando perfilómetros u otros aparatos especialmente diseñados para medir espesores.

CAPITULO V

TECNOLOGIA DE ELABORACIÓN PARA PELÍCULAS DELGADAS DE SnSe Y SnSe₂ MEDIANTE ROCÍO PIROLÍTICO

V.1 INTRODUCCIÓN.

Se ha encontrado que los compuestos de la forma SnSe_x pueden usarse como aleaciones de cambio de fase para aplicaciones de memoria electrónica, aplicaciones fotovoltaicas, sensores de gases, etc. El ancho de banda prohibida para el SnSe es de alrededor de 1.2 a 1.7 eV dependiendo de la técnica utilizada para su generación. En el caso del SnSe₂ se encontró que la banda prohibida se encuentra entre 1.0 a 1.5 eV. El SnSe_x puede elaborarse mediante procesos fisicoquímicos que han dado lugar a estructuras monocristalinas y policristalinas. Puede obtenerse el material en bulto o en forma de película delgada. Las técnicas de elaboración más utilizadas han sido: técnica de Brigman, ablación láser, evaporación térmica, baño químico y pirólisis.

En este capítulo describimos la técnica usada para la elaboración de las películas delgadas de SnSe_x, las características de los compuestos fuente y de la solución fuente, así como de los parámetros de depósito.

V.2 SISTEMA DE ELABORACIÓN.

Se escogió el proceso de rocío pirolítico debido a su sencillez, sin embargo, debido a que la N-N dimetilselenourea es un compuesto que puede dañar la salud, además de que puede ser reactivo con el aire y formar ácido selenhídrico, se debieron realizar cambios en el sistema y se construyó un sistema de rocío pirolítico confinado, el cual no deja salir ningún vapor y aquellos resultantes son neutralizados en un burbujeador.

El sistema de rocío es del tipo pyrosol, es decir, se usa un nebulizador ultrasónico para convertir la solución precursora en pequeñas gotas que forman una nube y de ahí ser transportadas por argón hasta la cámara de reacción. El nebulizador ultrasónico es marca Yuehua modelo WH-802 y tiene una capacidad de 200 ml, el vapor es transportado por

gas argón y dirigido hacia la cama de estaño utilizando dos flujómetros marca Cole-Parmer que incluyen una válvula reguladora de flujo con tubos: a) N044-40 con esfera de acero, para trasladar el vapor del nebulizador con capacidad de 45227 ml/min con una precisión de 218.2 ml/min; b) N102-05 con esfera de carbono, para dirigir el vapor hacia la cama de estaño dentro de la campana con una capacidad de 10830 ml/min y con una precisión de 54.1 ml/min. El calentamiento se realiza en una tina cilíndrica de 8.5cm de diámetro por 0.4mm de altura, de acero inoxidable, la cual contiene estaño que se funde al elevar la temperatura de un calentador circular de 300 watts a 127 volts. Se utiliza un controlador de temperatura de la marca Omega Engineering, Inc. modelo CN310 junto con un termopar tipo K, con una precisión del 5%. Se tiene también una válvula de solenoide que opera a 120 VAC, con la cual se abre y cierra el flujo de argón sin necesidad de mover las válvulas reguladoras de los flujómetros. El argón proviene de un tanque de 30 ks el cual tiene una válvula manual conectado a un regulador con manómetro, con el cual regula la presión con mucho mayor exactitud, hasta que la línea llega a la válvula de solenoide.

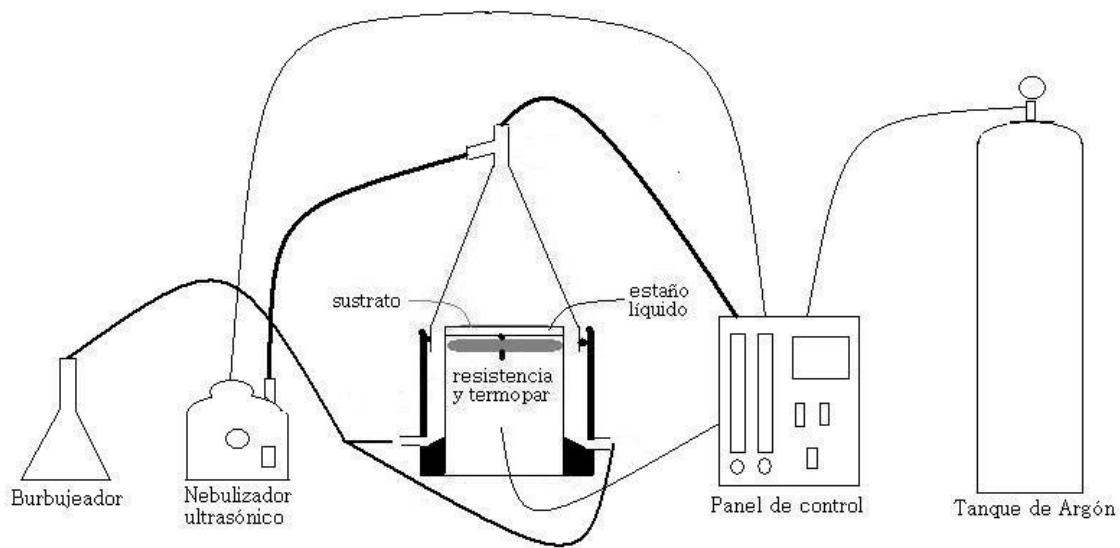


Figura V.1 Diagrama esquemático del sistema de rocío pirolítico

V.3 LA SOLUCIÓN FUENTE

La solución fuente es primordial para obtener películas delgadas de buena calidad debido a que contribuye a fijar las condiciones de la reacción química así como los procesos del depósito. Al escoger una solución fuente se debe buscar el compromiso óptimo entre el compuesto fuente o precursor y el solvente. En particular, se debe cumplir:

1. Una buena compatibilidad entre el solvente y el soluto, es decir, el soluto debe ser capaz de disolverse completamente en el solvente.
2. Estabilidad química de la solución preparada a temperatura ambiente y presión atmosférica.
3. La temperatura de evaporación del solvente y la temperatura de sublimación del compuesto fuente deben ser menores que la temperatura de reacción en el proceso de rocío pirolítico.

Debido a que el proceso de rocío pirolítico se basa en la pirolisis de un compuesto, es decir, en la descomposición de los compuestos precursores, por razones cinéticas es necesario que el solvente sea capaz de disociar a los precursores para promover la formación del compuesto deseado.

El solvente más usado en el proceso de rocío pirolítico es el agua, ya que satisface las cualidades requeridas para lograr una descomposición completa de los precursores. Los alcoholes mezclados con agua son otro tipo de solvente utilizado en el proceso de rocío pirolítico, el agua se agrega para obtener concentraciones altas del compuesto fuente o precursor, con lo que se asegura la disociación de los solutos en una misma mezcla de disolución. El agua y los alcoholes satisfacen en general las condiciones de disociación y, la elección de uno u otro o una mezcla de ambos dependerá de las propiedades del sistema de rocío pirolítico y del producto de solubilidad del compuesto fuente y del solvente.

Se realizaron pruebas con el equipo de ultrasonido para saber la mezcla exacta de agua y alcohol a la cual se podía atomizar. Se encontró que solo a muy pequeñas proporciones de alcohol en el agua es posible nebulizar la solución, por esta razón, se optó en utilizar solamente agua desionizada como solvente.

Debido al éxito para obtener películas de sulfuro de estaño y disulfuro de estaño por el proceso de rocío pirolítico, utilizando N-N dimetiltiourea y dicloruro de estaño como compuestos fuente, se eligió la N-N dimetilselenourea ((CH₃)₂NCS₂NH₂) que en adelante se identificará como DMSeU y el dicloruro de estaño (SnCl₂) para elaborar SnSe y SnSe₂. El DMSeU se oxida fácilmente al entrar en contacto con el agua por lo que se debe utilizar sulfito de sodio (Na₂SO₃) para evitar una rápida oxidación. Las propiedades físicas de la DMSeU se muestran en la tabla V.1 y las del sulfito de sodio en la tabla V.2.

TABLA V.1

Propiedades físicas del N-N dimetilselenourea

Peso molecular	151.07 gr
Estado físico	Pequeños cristales café rojizos
Densidad	
Punto de fusión	168-170 °C
Solubilidad en 50 ml de agua	Insoluble

TABLA V.2

Propiedades físicas del sulfito de sodio

Peso molecular	126.04 gr
Estado físico	Pequeños cristales color blanco
Densidad	2,633 g/cm ³
Punto de fusión	33.4 °C
Solubilidad en 50 ml de agua	67.8 g/cm ³

Para preparar el DMSeU se toma 50ml de agua desionizada como solvente, en el cual se disuelve 0.063gr de sulfito de sodio para obtener una concentración 0.01M, después se agregan 0.375gr de DMSeU para obtener una concentración de 0.05M. Todas las mediciones de peso fueron hechas en una balanza analítica marca OHAUS Corporation modelo Voyager con una precisión de 0.1 mg.

El dicloruro de estaño no es soluble en agua, por lo que, para preparar la solución se agregan 0.564gr a 50 ml de agua desionizada, se calienta y se agita 10 min a 60 °C aproximadamente. Después se agrega 0.5 ml de HCl para cambiar el ph de la solución y volverla soluble. En la tabla V.3 se muestran las propiedades físicas del dicloruro de estaño.

TABLA V.3

Propiedades físicas de dicloruro de estaño.

Peso molecular	225.646
Estado físico	Pequeños cristales blancos
Densidad	2.71 gr/cm ³
Punto de fusión	37°C
Solubilidad en 50 ml de agua	Soluble al aumentar el ph del agua

V.4 EL SUSTRATO

Debido a la experiencia previa satisfactoria con los sustratos de vidrio tipo portaobjetos y al hecho de que probablemente las películas delgadas que se obtendrán puedan ser útiles en aplicaciones fotovoltaicas, se escogieron los sustratos antes mencionados.

Desde un punto de vista óptico, el vidrio es un material que satisface los requerimientos de alta transmitancia en el espectro visible ($T > 90\%$), por lo que su transparencia permite realizar, en las estructuras vidrio-película estudios que proporcionen las propiedades ópticas de la película depositada sobre ellos. Sin embargo, el vidrio a temperaturas elevadas (mayores a 500°C) difunde alcalinos como K y Na que provienen del vidrio, por lo que se debe evitar trabajar a estas temperaturas.

Los sustratos utilizados fueron portaobjetos de la marca Corning los cuales fueron cortados a un tamaño de 2.0cm x 1.0cm. Posteriormente se limpiaron siguiendo un procedimiento estándar:

1. Inmersión en una solución detergente y agitación ultrasónica.
2. Enjuague por inmersión en agua destilada y agitación ultrasónica.
3. Inmersión en Tricloroetileno y agitación ultrasónica.
4. Enjuague en agua destilada y agitación ultrasónica.

5. Inmersión en acetona y agitación ultrasónica.
6. Enjuague en agua desionizada y agitación ultrasónica.
7. Inmersión en metanol, y al momento de usarse, eliminación del metanol mediante aire limpio a presión.

V.5 LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO

Los parámetros de depósito a controlar son: concentración molar de los compuestos fuente, concentración de vapor, tasa de flujo del gas de arrastre y del gas direccionador, temperatura del sustrato y tiempo del depósito.

- Concentración molar: Para garantizar una disolución completa del DMS₂U y del SnCl₂ (solutos) en el agua desionizada (solvente) la concentración utilizada fue de 0.05M en cada caso. Para el DMS₂U se diluyó previamente Na₂SO₃ en el soluto con una concentración del 0.01M y después se agregó el compuesto deseado. Para el SnCl₂ se agregó al soluto y se calentó a 60°C agitándolo aproximadamente 10min, después de agregó 0.5ml de HCl.
- Concentración de vapor: La concentración se fijó en la mitad del nebulizador para evitar aumentar la presión demasiado y para obtener suficiente vapor sobre los sustratos.
- Gas portador: Se utilizó argón, a presión atmosférica, ya que se buscó solo transportar la solución fuente y que no interactuara en el proceso de pirólisis y reacción.
- Presión del gas portador: La presión de trabajo del gas portador esta controlada por una válvula manual en el tanque, conectada a un regulador con manómetro y después a una válvula de solenoide que a su vez esta conectada a dos flujómetros, los cuales controlan la presión del gas portador y del gas que da dirección al vapor hacia los sustratos. Se encontró que trabajando a una presión de 14.7 psi, se logra tener suficiente fuerza para arrastrar satisfactoriamente el vapor.
- Tasas de flujo del gas: Se tienen dos tasas de flujo de gas, la primera es la tasa de flujo del gas portador que es de 3425 ml/min, y la segunda es la tasa de flujo del

gas que da dirección al vapor precursor hacia los sustratos, y es de 541 ml/min. Se utilizaron estas tasas debido a que el flujo de gas mostraba menor turbulencia, lo cual influye directamente en la calidad de las películas depositadas.

- Temperatura del sustrato: Ésta se varió desde 200 hasta 500 °C en pasos de 50 °C.
- Tiempo de depósito: Se varió dependiendo de la temperatura, ya que ésta es directamente proporcional a la tasa de crecimiento y se buscó obtener espesores de entre 0.1µm hasta 0.25µm.

V.6 EQUIPO USADO EN LA CARACTERIZACIÓN

Las películas delgadas obtenidas se sometieron a caracterizaciones ópticas, estructurales y eléctricas. Se utilizaron diferentes equipos para este propósito que, a continuación se describen:

Caracterización estructural:

- Equipo de Rayos X marca SIEMENS modelo D-500; $\lambda = 1.5406\text{Å}$
- Microscopio de Fuerza Atómica marca JEOL modelo JSPM-4210

Caracterización óptica:

- Espectrofotómetro de doble haz marca Jasco modelo V-570 con una precisión en la longitud de onda de ± 10.0 nm en la región 190-2500 nm; y en T de $\pm 0.5\%$
- Perfilómetro marca Veeco modelo DekTak 150 con una resolución vertical de 1Å (a un intervalo de 6.55 µm)

Caracterización eléctrica:

- Picoamperímetro-Fuente de voltaje marca Hewlett-Packard modelo 4140B
- Electrómetro marca Keithley modelo 619
- Fuente de voltaje programable marca Keithley modelo 230
- Controlador HALL, VAN DER PAUW marca MMR Technologies Inc. modelo H-50

CAPITULO VI

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos y su respectivo análisis en el caso de las propiedades físicas (superficie, orientación cristalografica y tamaño de grano), ópticas (índice de refracción, transmitancia, reflectancia y coeficiente de absorción) y eléctricas (conductividad, movilidad, concentración de portadores) de las películas obtenidas.

VI.1 PROPIEDADES FÍSICAS

Para una película delgada es muy importante la superficie, ya que esta es el área de interacción con el medio que la rodea. Para analizar la superficie, textura y tamaño promedio de grano de las películas delgadas de SnSe y SnSe₂ utilizamos microscopia de fuerza atómica (AFM), y para conocer la orientación cristalográfica de estas usamos difracción de rayos X (XRD).

VI.1.1 Razón de Crecimiento

Un dato muy importante de las propiedades físicas de una película delgada es la forma en que crece, es decir, su cinética de crecimiento. Esta depende fuertemente de los parámetros del depósito como la tasa de flujo del gas portador, el tipo de solvente empleado, la temperatura del sustrato, la solución de partida, etc.

Para el caso de esta investigación se midió el espesor de las películas con un equipo diseñado especialmente para esto llamado perfilómetro. Para conocer el espesor de la película depositada en esta investigación, se tapó una parte del sustrato con un cubre objetos mientras se rociaba, esto generó un escalón que fué medido, en varias ocasiones y en distintos puntos de cada sustrato con un perfilómetro y se promediaron los resultados obtenidos en cada película delgada medida. A continuación se muestra la Tabla VI.1 que contiene los resultados de la razón de crecimiento de las películas obtenidos en función de la temperatura.

	Temperatura (°C)	Espesor (nm)	Razón de crecimiento (nm/min)
1	200	50	1.25
2	270	38	1.9
3	300	215	7.17
4	400	151	5.81
5	450	240	21.82
6	500	224	20.36

Tabla VI.1 Espesor obtenido al promediar varias lecturas del perfilómetro para cada película delgada.

Para conocer cómo es que crece la película, se utiliza la ecuación de Arrheius la cual, al utilizar la razón de crecimiento, es decir, el espesor de la película entre el tiempo de depósito, muestra gráficamente la cinética de crecimiento:

$$G=G_0 \exp(-E/KT)$$

donde E es la energía de activación del proceso y el factor G_0 depende de la tasa de flujo de gas y de la solución.

En la Figura VI.1 se muestra la razón de crecimiento en función de la temperatura de elaboración, y como era de esperarse, muestra un comportamiento exponencial. Para la Figura VI.2 se graficó $\ln G$ en función del inverso de la temperatura y se obtuvo una recta con pendiente negativa.

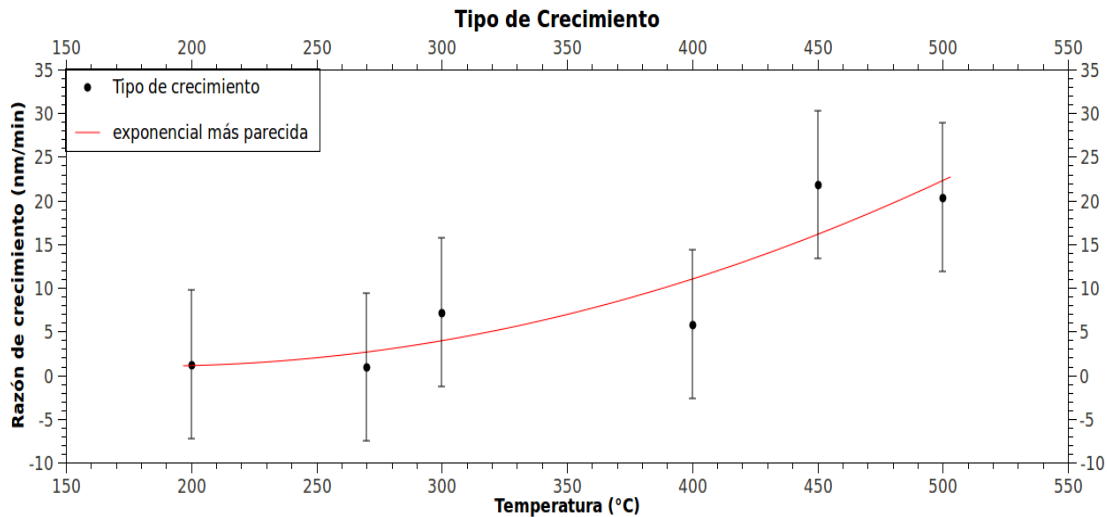


Figura VI.1 Razón de crecimiento en función de la temperatura

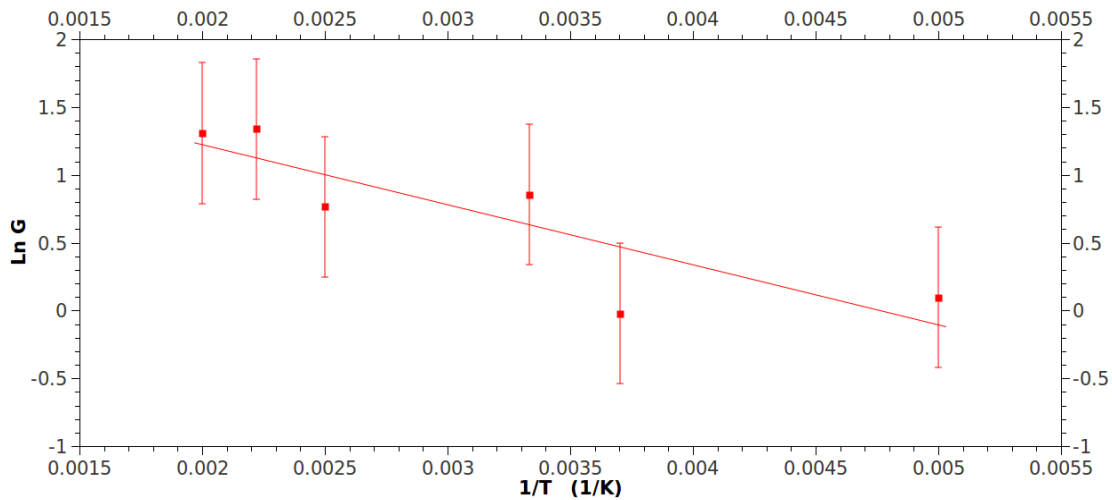


Figura VI.2 Razón de crecimiento para películas de SnSe y SnSe₂.

En la Figura VI.2 se observa que el comportamiento es lineal y corresponde a un crecimiento controlado cinéticamente [18]. Aunque también se observa que para temperaturas altas, la pendiente tiende a cero, lo que significa que el crecimiento de las películas está limitado por difusión [18], esto es debido a que la interdifusión de los elementos que reaccionan y sus productos de reacción en fase gaseosa se ven limitados, en la superficie de la película sucede que la concentración de los reactantes y los productos de la reacción tienden juntos a un equilibrio y el proceso se hace menos dependiente de la temperatura.

VI.1.2 Análisis Estructural y Superficial

Primero se elaboraron películas delgadas fijando las variables como la tasa de flujo del gas, tasa de flujo del gas de arrastre, tiempo de depósito, molaridad y concentración, y se usó como variable independiente la temperatura con un intervalo desde 200 °C hasta 500 °C. Para conocer que tipo de compuesto se obtuvo y, en el caso de ser policristalino que estructura atómica posee, se aplicó XRD sobre las muestras. En la figura VI.1 se muestran los difractogramas obtenidos en función de la temperatura de depósito, comenzando con 200 °C y terminando con 500 °C.

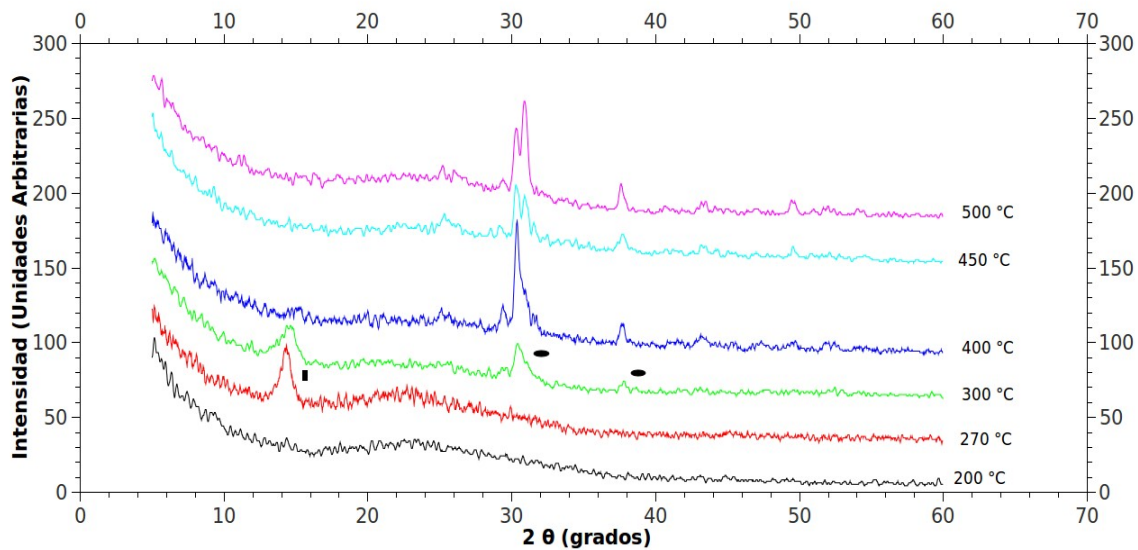


Figura VI.3 Difractogramas de rayos X aplicados a películas delgadas de distintas temperaturas. El rectángulo corresponde a un pico de SnSe₂ y la elipse a picos de SnSe.

En la figura anterior, se observa que la película depositada a 200 °C es amorfa ya que no presenta ningún pico de difracción. En la película depositada a 270 °C se observa un pico de difracción, por lo que la muestra fue comparada con la tarjeta de difracción de polvos (PDF por sus siglas en inglés) que más parecido tuviera, lo obtenido se muestra en la Figura VI.4. Para el difractograma de la película depositada a 300 °C se observa la formación de más picos, por lo que la muestra se comparó con distintas tarjetas PDF y lo obtenido se muestra en la Figura VI.5. Los difractogramas obtenidos desde los 300 °C hasta 500 °C muestran picos de difracción muy similares, y para el caso del difractograma hecho a la película delgada obtenida a 500 °C se observa que los picos más alejados se observan con mayor claridad, por lo que los cristales formados en esta película podrían estar mejor definidos. El difractograma hecho a la película depositada a 500 °C se comparó con las tarjetas PDF y el resultado se muestra en en la Figura VI.6, donde también se observa un corrimiento a la izquierda por parte del difractograma con respecto a la tarjeta de identificación, lo que significa que los granos son mayores a la celda unitaria conocida y se puede observar que el pico de difracción correspondiente a la dirección (111) creció más de lo esperado con respecto a la tarjeta por lo que se observa

un crecimiento preferencial en esta dirección. Por lo anterior podemos decir que a 270 °C se forma SnSe₂ policristalino, para temperaturas de 300 °C se forman ambos compuestos y para temperaturas mayores se forma SnSe.

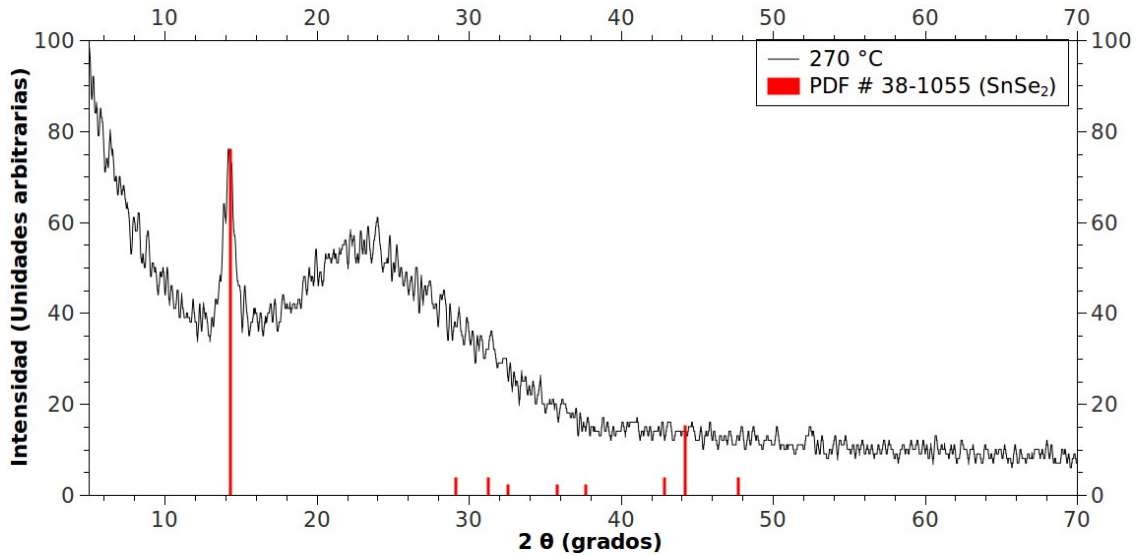


Figura VI.4 Difractograma de una película obtenida a 270 °C y comparado con una tarjeta de SnSe₂.

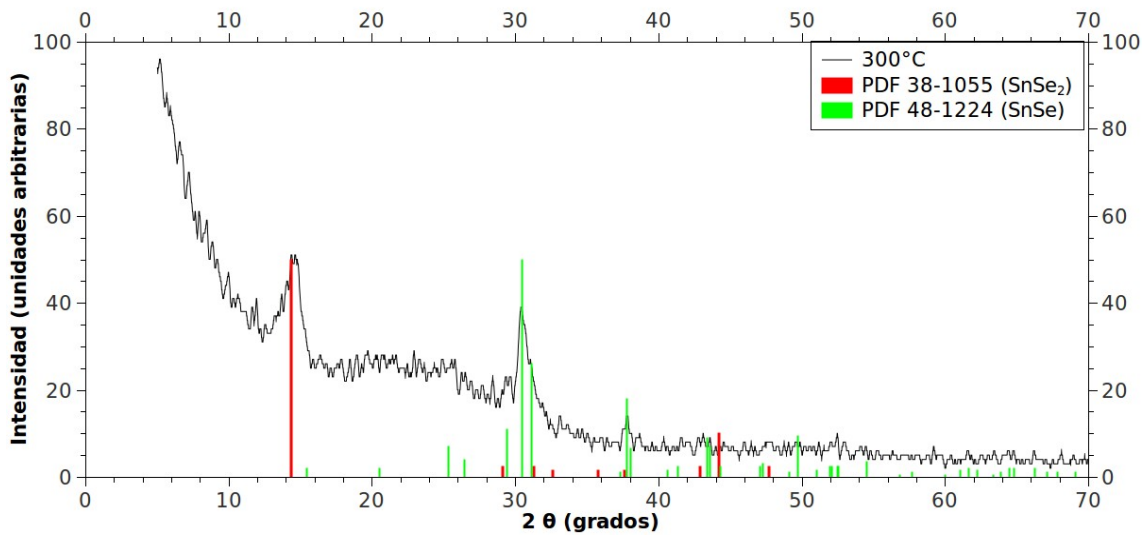


Figura VI.5 Difractograma de la película obtenida a 300 °C comparada con las tarjetas PDF correspondientes.

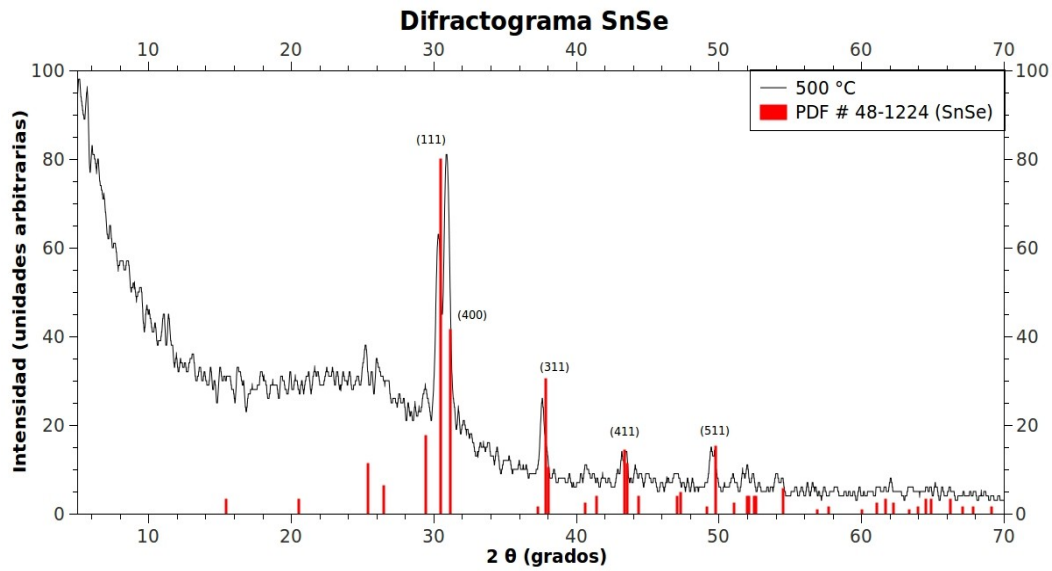


Figura VI.6 Difractograma de la película obtenida a 500 °C y comparada con la tarjeta PDF más adecuada.

A las películas previamente identificadas mediante difracción de rayos x, se les realizó microscopía de fuerza atómica para conocer la superficie de estas. A continuación se muestran los resultados obtenidos en este estudio.

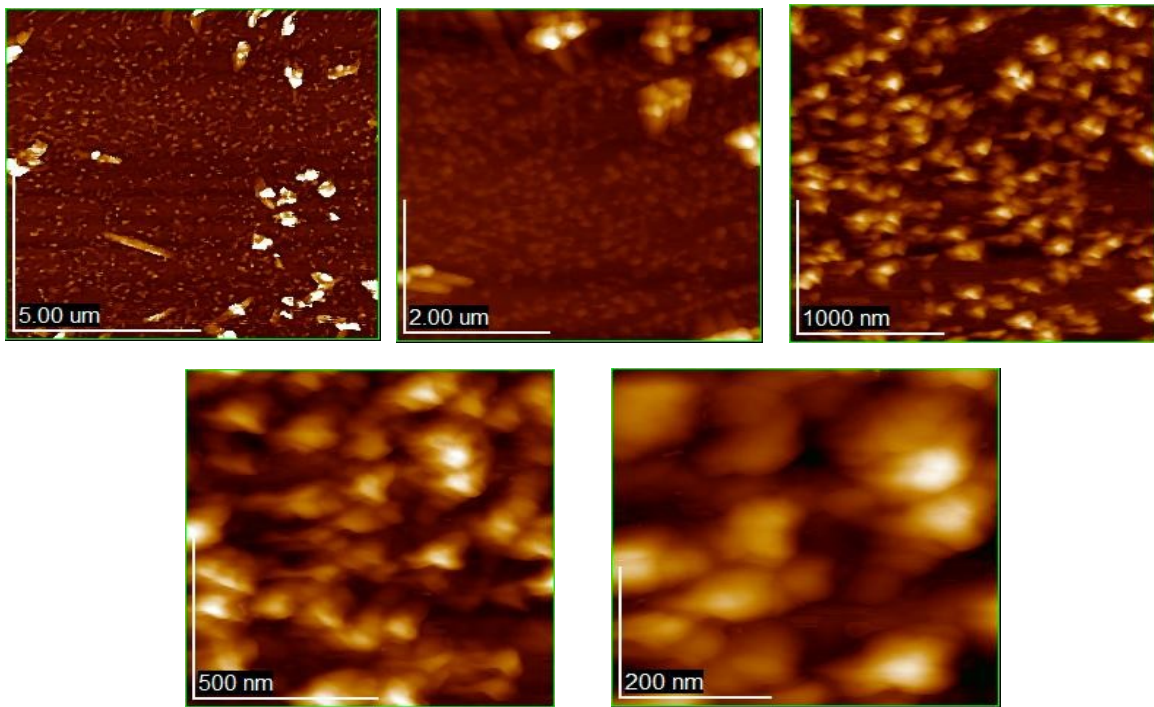


Figura VI.7 Fotografías de la topografía de la película obtenida a 270 °C con diferentes acercamientos.

En las microfotografías englobadas en la Figura VI.7 que corresponde a una película delgada obtenida a 270°C y que fue identificada como el compuesto SnSe₂, se puede observar que el tamaño promedio de los granos es pequeño, esto puede deberse a que la temperatura es poco elevada por lo que la mayoría de los granos no creció. Para el caso de las microfotografías englobadas en la Figura VI.8 se observa un tamaño promedio de grano mayor, lo cual concuerda con el aumento de la temperatura en la obtención de las películas delgadas, en esta muestra se encontró que coexisten dos compuestos en la película y fue obtenida a 300 °C. Para el caso de las microfotografías englobadas en la Figura VI.9 y que corresponden a una película delgada obtenida a 500 °C, se observa que el tamaño promedio de grano es mayor. Se logra identificar un crecimiento direccionado en las microfotografías de los tres compuestos, siendo más notorio el caso de la película obtenida a 500 °C.

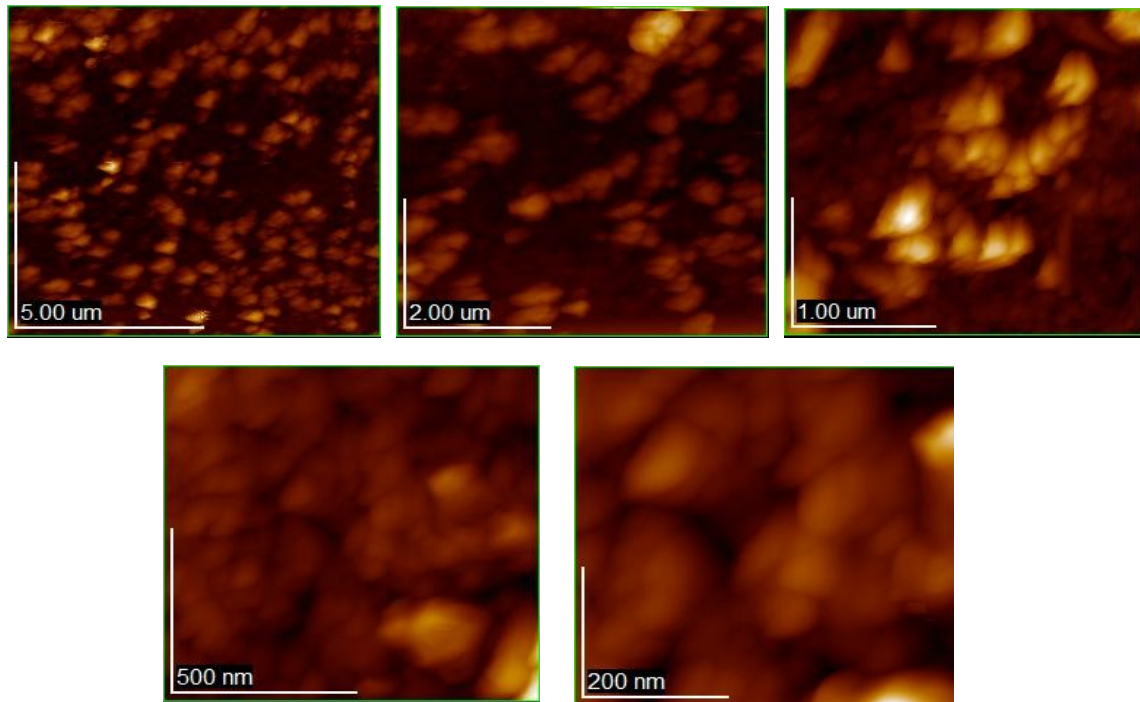


Figura VI.8 Microfotografías obtenidas por AFM de películas delgadas obtenidas a 300 °C y que corresponden a los compuestos de SnSe y SnSe₂.

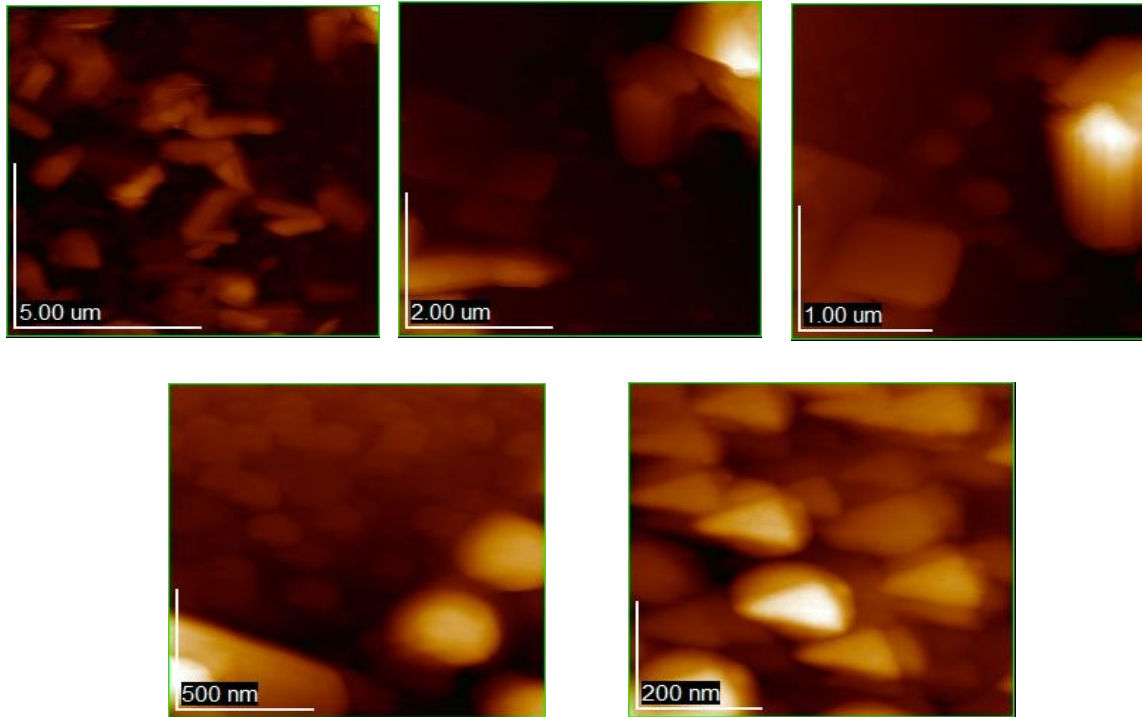


Figura VI.9 Microfotografías obtenidas por AFM de películas delgadas obtenidas a 500 °C y que corresponde al compuesto SnSe.

VI.1.3 Tamaño y altura de grano

El método que se utilizó para calcular el tamaño de grano es ampliamente conocido y utilizado. Consiste en trazar líneas con el mismo largo sobre una fotografía y contar cuantos granos cruza la línea, después se promedia el número de granos y se divide el tamaño de la fotografía entre el número de granos. En cada microfotografía se deben trazar al menos 10 líneas para que el resultado sea más confiable. En el caso de las muestras medidas se observaron en las micrografías que los granos dejan espacios entre sí, esto podría significar que existen granos muy pequeños en estos sitios, por lo que en la micrografía no se aprecian. Para el caso de las muestras analizadas en este trabajo se utilizaron las microfotografías de 10 μm en los tres casos. En la tabla VI.2 se muestran los resultados obtenidos por el método antes descrito.

Un método para conocer el tamaño de grano cristalino, que es el grano que difracta rayos-x en una dirección particular al ser bombardeado por estos, es utilizando la relación de Scherrer que es la siguiente:

$$D=0.9\lambda/L\cos\theta$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación, que para este caso tiene un valor de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, L es el ancho del pico medido a la mitad de su intensidad y θ el ángulo de difracción. Los difractogramas suelen tener varios picos de difracción por lo que, el tamaño de grano se calcula considerando la contribución relativa de cada pico. En la Figura VI.10 se muestra la gráfica de la relación de Scherrer en función de la temperatura, la cual muestra un crecimiento casi lineal conforme aumenta la temperatura del sustrato.

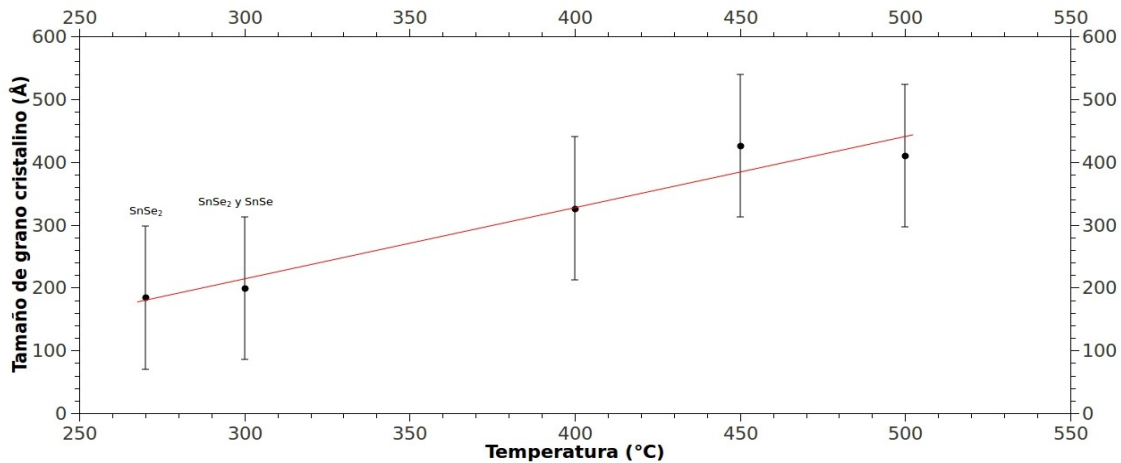


Figura VI.10 Tamaño de grano cristalino en función de la temperatura del sustrato.

Para conocer la altura de los granos y la forma en que crecieron solo se debe graficar las microfotografías obtenidas por AFM en tres dimensiones (3D) para poder apreciarse mejor. En la Figura VI.11 se muestra la proyección en 3D del SnSe y el SnSe₂ con la respectiva altura.

Tamaño de grano promedio para microfotografías de 10 μm			
	270 °C	300 °C	500 °C
Promedio de cuentas	19.2 \pm 4.2	9.6 \pm 3.6	5.9 \pm 2.1
Tamaño promedio de grano (Å)	520 \pm 150	1040 \pm 630	1690 \pm 940

Tabla VI.2 Tamaño de grano promedio obtenido por microfotografías para las muestras de 270 °C, 300 °C y 500 °C.

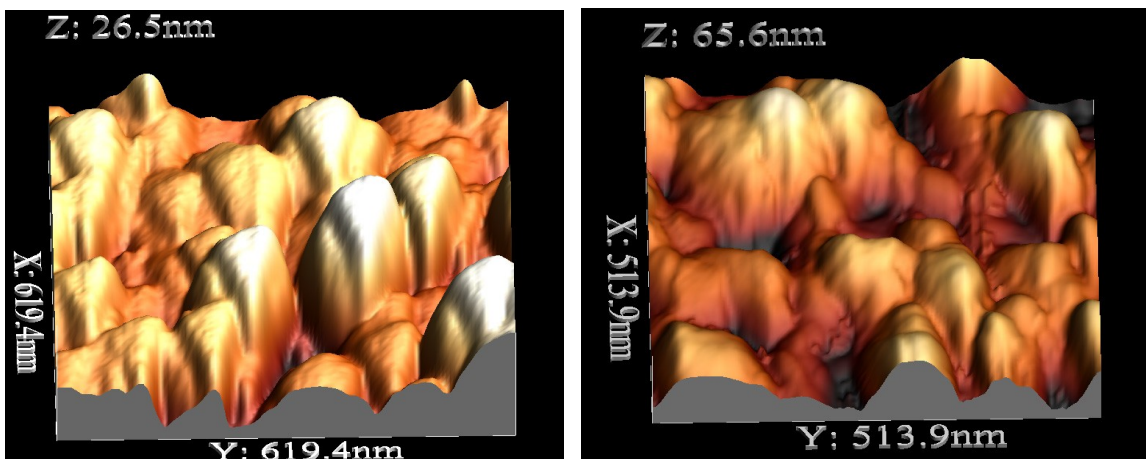


Figura VI.11 De derecha a izquierda se observa la proyección en 3D del compuesto SnSe_2 correspondiente a $270\text{ }^\circ\text{C}$ y el SnSe correspondiente a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

VI.2 PROPIEDADES ÓPTICAS

En esta sección se analizarán las propiedades ópticas de las películas delgadas depositadas para los parámetros que se fijaron en un principio. Para conocer estas propiedades se realizaron medidas de transmisión y reflexión óptica, desde el ultravioleta hasta el cercano infrarrojo (250 nm hasta 2500 nm), usando como referencia el aire.

VI.2.1 Transmitancia y Reflectancia Óptica.

La medición de la transmitancia y la reflectancia óptica es muy importante ya que utilizando estos datos podemos calcular la brecha prohibida del compuesto obtenido, esta es muy importante para saber que utilidades tienen las películas delgadas obtenidas.

En la Figura VI.11 se muestran los resultados al medir la transmitancia en función de la longitud de onda de las películas delgadas obtenidas al cambiar la temperatura del sustrato. Se puede observar que, a medida que la temperatura de los sustratos aumenta, la transmitancia disminuye, lo que implica que se obtiene un compuesto diferente al aumentar la temperatura, lo cual esta de acuerdo con lo obtenido por los rayos x. Las películas obtenidas correspondientes al compuesto SnSe_2 tienen una mayor transmitancia y espesor. Por otro lado se observa que las películas obtenidas correspondientes al

compuesto SnSe tienden a ser más opacas, por lo que su transmitancia es menor y, en este trabajo el espesor fue menor.

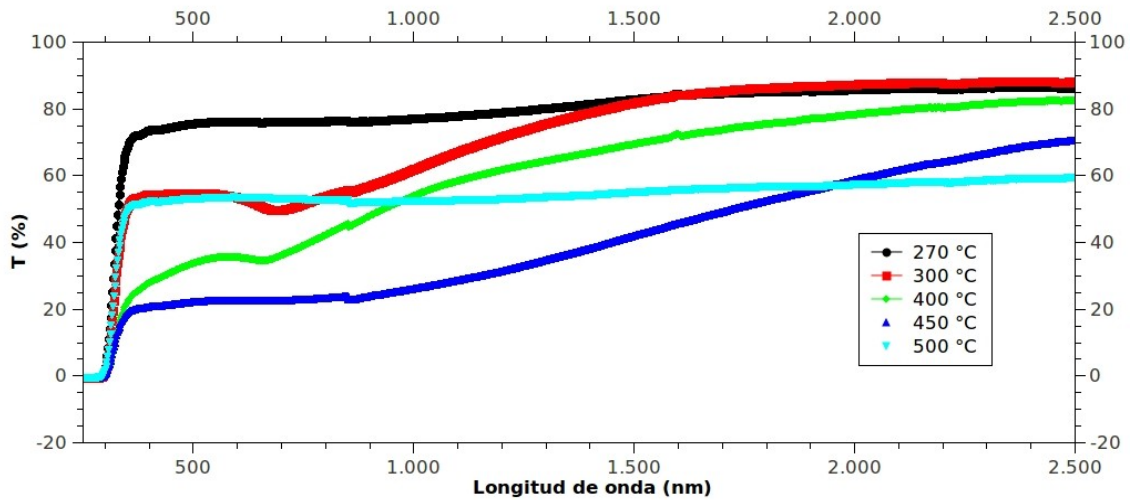


Figura VI.II Espectros de transmisión óptica sobre películas delgadas obtenidas desde 270 °C hasta 500 °C.

En la Figura VI.12 se observa la reflectancia medida sobre las películas delgadas obtenidas a distintas temperaturas. Se puede observar que la reflectancia no rebasa el 10% para ningún caso, lo que nos indica que las películas son opacas.

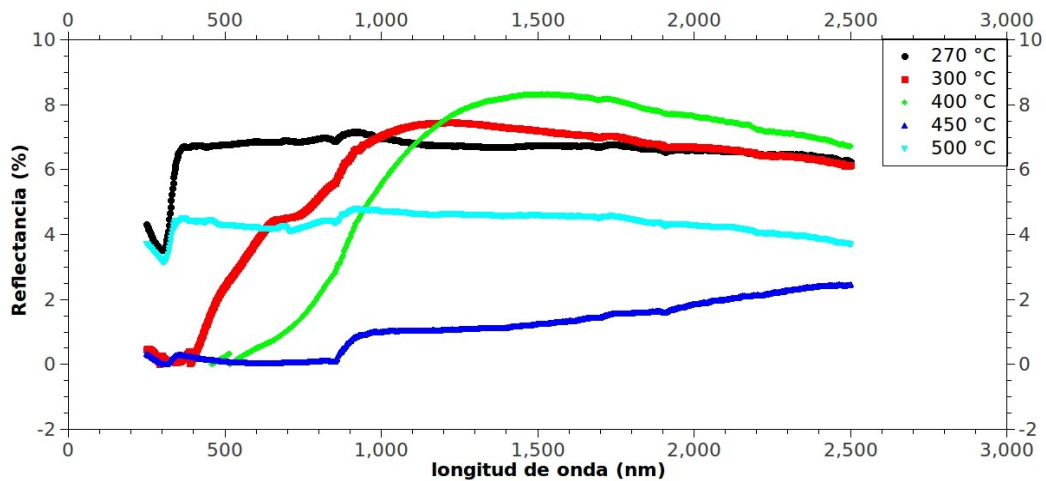


Figura VI.12 Espectro de Reflección óptica sobre películas delgadas obtenidas desde 270 °C hasta 500 °C.

Para saber que tipo de transiciones presenta el SnSe₂, se calcularon los coeficientes de absorción utilizando las ecuaciones IV.i, IV.ii y IV.iii donde se calcula el coeficiente para una reflexión, R despreciable y muchas reflexiones respectivamente. Se encontró que para R despreciable el comportamiento de la curva es lineal durante un intervalo mayor de energía, por lo que se tomó a este como el indicado para calcular el coeficiente de absorción y la brecha de energía.

Después de comparar y escoger cual de los modelos se mantiene lineal por un intervalo mayor de energía, se grafica el coeficiente de absorción multiplicado por la energía y elevado a cierta potencia para saber que tipo de transiciones de energía tiene y así calcular la brecha prohibida del SnSe₂. En la Figura VI.14 se muestra la gráfica del calculo de E_g para una transición indirecta permitida. Se encontró que el SnSe₂ presenta transiciones indirectas y la brecha prohibida calculada es 1.26 eV el cual es muy cercano a valores antes calculados. Las brechas de energía obtenidas anteriormente por distintos grupos y procesos fueron, para transiciones directas: 1.48 eV [30], 1.62 eV [19], 1.97 eV [20], 1.27 eV [22]. Para transiciones indirectas: 0.97 [19] y 1.3 eV [20]. Con lo que se puede observar una semejanza significativa con lo reportado por B. L. Evans y colaboradores.

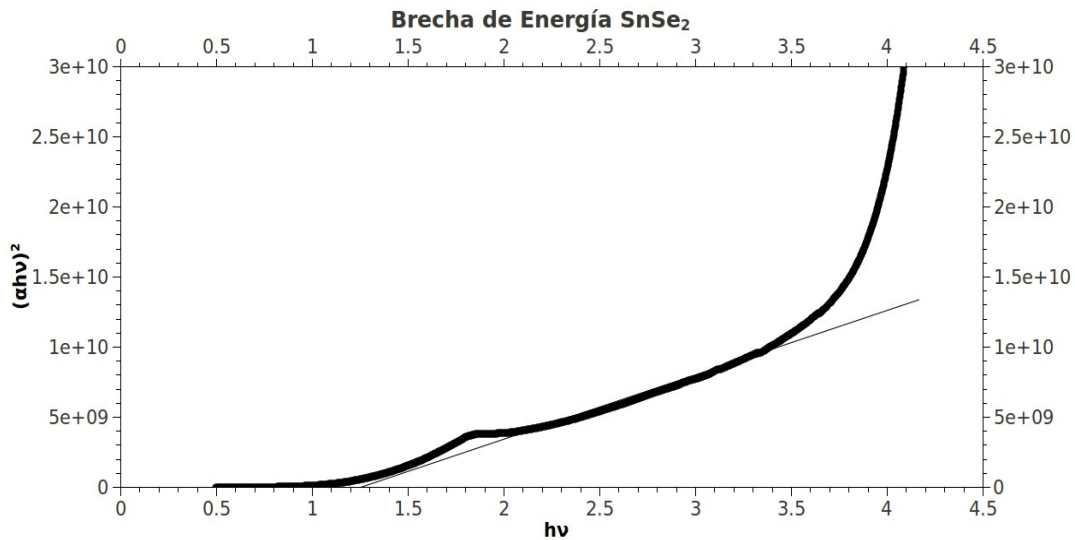


Figura VI.14 Calculo de la brecha de energía del SnSe₂ para una transición indirecta permitida.

Para el caso del SnSe que comenzó a formarse desde los 300 °C y hasta 500 °C se observó, al graficar y comparar los tipos de transiciones que el que mejor se adecua es para una transición indirecta permitida, con un exponente de dos.

En la Figura VI.16 se observa la brecha de energía prohibida calculada para una transición indirecta permitida.

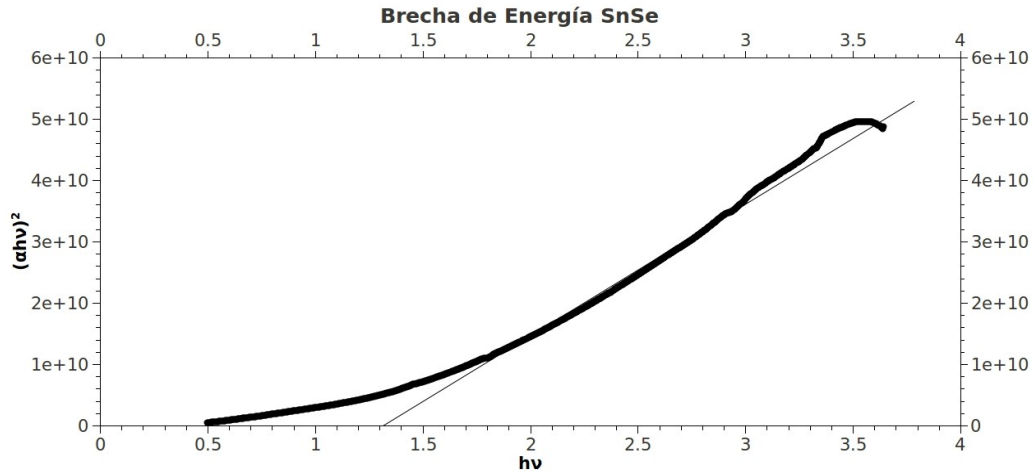


Figura VI.16 Cálculo de la brecha de energía del SnSe para una transición indirecta permitida.

Se encontró que el SnSe presenta transiciones indirectas permitidas con una brecha prohibida calculada de 1.31 eV, este valor, aunque se encuentra cercano a otros publicados, varía hasta en 0.3 eV con respecto a las transiciones indirectas, sin embargo para el caso de las transiciones directas reportadas, se observa una mayor concordancia. Las brechas obtenidas por distintos grupos y procesos se nombran a continuación con el objeto de comparar nuestros resultados obtenidos con los ya existentes. Para el caso de brechas de transición directa se tienen los siguientes valores: 1.25 eV [21], 1.03 eV [22], 1.08 eV [26] y 1.26 [31]. Para el caso de brechas indirectas se tienen los siguientes valores: 0.9 eV [19] y 1.05 [23]. Existe una brecha de 1.15 eV [24] donde no se especifica el tipo de transición.

VI.3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Para conocer las propiedades eléctricas de las películas delgadas elaboradas se llevaron a cabo varios experimentos y mediciones basados, en su mayor parte, en la obtención de la resistencia eléctrica como el método de Van der Pauw [34, 35].

El método de Van der Pauw [34, 35] permite conocer la resistividad de la capa semiconductor, sin importar la forma geométrica de ésta. Para aplicar este método se colocan en los bordes de la película cuatro puntos de contacto ohmico, de manera que formen un rectángulo o cuadrado. El método aplica una corriente de control I en dos puntos adyacentes, es decir, en un punto sale la corriente y en el otro se mide, mientras que en los otros dos puntos se mide la caída del potencial V , esta caída en el potencial es proporcional a la resistividad de la película, se repite el procedimiento anterior variando los puntos y se obtiene un resultado. La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM F76-08 por sus siglas en inglés y norma), propuso este método como procedimiento estándar para medir la resistividad de materiales, también para medir el coeficiente de hall y la movilidad en semiconductores, con la modalidad de hacer cuatro permutaciones cíclicas y dos alternativas para proporcionar corriente[36].

Para medir las características eléctricas en este trabajo, utilizamos el método anteriormente descrito, por lo que después de obtener las películas delgadas se cortaron los sustratos con una geometría rectangular de 1 cm x 1.5 cm, después se montaron en el equipo mencionado en el capítulo IV y se llevaron a cabo las mediciones a temperatura ambiente.

VI.3.1 Conductividad en función de la temperatura de obtención

En la Tabla VI.3 se muestran los valores de la conductividad eléctrica en función de la temperatura del sustrato a la que las películas fueron obtenidas. Se observa que al aumentar la temperatura, la conductividad disminuye y el comportamiento resulta casi lineal. Los resultados encontrados están dentro del intervalo de lo esperado, ya que B.L. Evans y colaboradores [20] encontraron que la conductividad de sus muestras fue de $3.57 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ y $9.09 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, pertenecientes al SnSe_2 que en este trabajo se identificó como la muestra obtenida a 270 °C, sin embargo ellos trabajaron con monocristales y en

el caso de este trabajo se obtuvieron policristales, que probablemente tienen trampas y existe recombinación, lo cual hace que la conductividad disminuya. D.A. Hady y colaboradores [27] obtuvieron para el SnSe₂ una conductividad de $5 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. L. Amalraj y colaboradores [30] reportaron una conductividad de $7.87 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ las cuales, son menores a la reportada en este trabajo, por lo que se infiere que la conductividad en este tipo de semiconductores esta fuertemente relacionada con los parámetros de depósito y con el proceso de obtención del mismo. Para el caso del SnSe, que en este trabajo se identificó desde los 400 °C hasta los 500 °C, P.K. Nair y colaboradores [22] encontraron que la conductividad fue de $8.33 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ el cual difiere en hasta cuatro ordenes de magnitud con los resultados obtenidos en este trabajo. Se reportaron trabajos con una alta resistividad, así como con una muy baja resistividad, por lo que esto refuerza nuestro dicho anterior.

VI.3.2 Concentración y movilidad de portadores.

Para medir la concentración de portadores y la movilidad de estos, a temperatura ambiente se usó el efecto Hall. Se colocaron contactos pintados de plata en las esquinas de las películas delgadas sobre vidrio previamente obtenidas y se colocaron en el aparato mencionado en el capítulo IV. Por dos contactos opuestos se inyectó una corriente de control I, y por los otros dos se midió el potencial V que debió caer. Después se aplicó un campo magnético B, perpendicular a la película y saliendo de ella, mientras se aplicaba el campo y la corriente I, se midió la caída en el potencial V, y se variaron los puntos de salida y medición. Posteriormente se invirtió el campo magnético y se volvió a realizar el mismo procedimiento. Con este procedimiento se pudo obtener el valor de la movilidad para un campo magnético constante y el tipo de portadores en las películas.

En la Tabla VI.3 se muestran los resultados obtenidos, comparados con la temperatura del sustrato al obtener las películas. Se observa que la movilidad disminuye hasta los 300 °C donde se obtuvieron SnSe y SnSe₂, esta podría ser la causa de la disminución, ya que al tener solo el SnSe la movilidad aumenta mientras aumenta la temperatura. Se omitieron los signos que nos da el tipo de portador, para poder comparar los resultados con mayor facilidad. En el caso del tipo de portadores, se debe tomar en

cuenta que en cada una de las películas obtenidas existen ambos tipos de portadores, sin embargo, al aumentar la resistividad, los huecos se mueven con mayor dificultad por lo que, al medir el efecto Hall es más probable obtener electrones que huecos, por lo que, si se obtienen ambos tipos de portadores en una muestra muy resistiva se le debe dar prioridad a los huecos.

Temperatura (°C)	Compuesto	Conductividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Densidad de portadores (cm^{-3})	Tipo de portador
200	amorfo	2.42×10^{-2}	3762	4.022×10^{13}	huecos
270	SnSe ₂	2.72×10^{-2}	382.5	4.487×10^{14}	electrones
300	SnSe ₂ y SnSe	1.64×10^{-2}	159.2	6.443×10^{14}	huecos
400	SnSe	Muestra muy resistiva			
450	SnSe	5.64×10^{-3}	3221	1.09×10^{13}	huecos
500	SnSe	8.14×10^{-4}	6857	4.54×10^{12}	huecos

Tabla VI.3 Propiedades eléctricas de los compuestos SnSe y SnSe₂ obtenidos mediante el proceso de rocío pirolítico ultrasónico.

VI.4 APLICACIONES

Con base en los resultados de las propiedades ópticas, eléctricas y físicas de estos materiales creemos que, se deben mejorar los resultados de las propiedades ópticas para obtener las brechas de energía esperadas. Basados en los resultados de las propiedades eléctricas, se cree que los compuestos obtenidos podrían usarse para formar una celda fotovoltaica con los compuestos SnSe y SnSe₂.

Con lo anterior se muestra solo uno de los múltiples usos que podrían tener estos materiales, que también se han usado como detectores, materiales con memoria, etc.

CONCLUSIONES

De las actividades realizadas en el desarrollo del presente trabajo y como resultado de estudiar muchas de las propiedades de estos compuestos se puede concluir que:

a) El equipo que se creó y armó cumplió con lo esperado, sin embargo, después de experimentar problemas de fugas por presión en el nebulizador ultrasónico, haremos mejoras en la extracción del gas al colocar una bomba de diafragma, así como al cambiar el sistema de sellado entre la campana y la cama de estaño. Este sistema puede ser compatible con otras tecnologías para la elaboración de películas delgadas, por lo que se podrían hacer sistemas híbridos para generar tecnología que requiera de capas múltiples.

b) Al analizar el crecimiento en función de la temperatura del sustrato se puede inferir que, para los parámetros utilizados, al aumentar la temperatura del sustrato la razón de crecimiento aumenta hasta que, al llegar a una temperatura de entre 450 °C y 500 °C la razón disminuye, por lo que se puede deducir que el crecimiento es controlado cinéticamente hasta este intervalo en donde el crecimiento es difusivo. Por lo que la combinación de tasas de flujo y la concentración molar juegan un papel importante en el crecimiento. Por lo anterior se puede concluir que el tipo de crecimiento así como el tipo de compuesto obtenido sobre vidrio, mediante el proceso de RP, depende de la temperatura del sustrato, las tasas de flujo del gas y de la solución, así como de la concentración en la nube trasladada a la cámara de reacción.

c) Las propiedades cristalográficas del material elaborado muestran las siguientes características. Para temperaturas de 200 °C se encontró que existía una película delgada amorfa, por lo que no se pudo concluir el tipo de compuesto. Para la temperatura de 270 °C se obtuvo material policristalino que se identificó con el SnSe₂ y no se pudo comprobar algún tipo de crecimiento preferencial, debido a que el ruido del vidrio dificultó la observación de más de un pico de difracción. A 300 °C se obtuvo una mezcla de compuestos policristalinos de SnSe y SnSe₂ con mayor presencia del segundo

compuesto. Para temperaturas desde 400 °C a 500 °C se formó SnSe, el cual usando los difractogramas, se encontró que para 500 °C se obtuvieron los picos de difracción más claros. También se observó un crecimiento preferencial para la dirección (111) y un corrimiento a la izquierda respecto de la tarjeta, lo que indica que el tamaño de la celda unitaria es mayor respecto a los reportados en la misma. Con respecto al tamaño de grano cristalino se observa que este crece a medida que aumenta la temperatura del sustrato esto probablemente se deba a que existe mayor energía para formar nuevos cristales y crecer.

d) Las propiedades físicas observadas directamente en las películas delgadas mostraron que, al aumentar la temperatura del sustrato, en el intervalo de 400 °C a 500 °C, las películas obtenidas tenían poca adherencia y polvo sobre la superficie, por lo que se cree que se formó el compuesto antes de llegar al sustrato. Para trabajos posteriores se recomienda usar una molaridad de 0.1 M, para evitar la formación de porosidades y aumentar la adherencia al sustrato.

e) El análisis para las propiedades ópticas mostró varias complicaciones debido a la porosidad de las muestras. Con respecto al coeficiente de absorción y a la brecha de energía, los valores obtenidos mostraron valores cercanos a los reportados, sin embargo, se esperaba una brecha de energía menor en el caso del SnSe. Se recomienda, para trabajos futuros, mejorar la calidad óptica de las películas delgadas para poder ser utilizadas con distintos fines. Como en el inciso anterior creemos que al aumentar la molaridad mejorarán las propiedades ópticas al disminuir la porosidad sobre el sustrato.

f) Las características eléctricas muestran un comportamiento dentro de lo esperado ya que al comparar los resultados obtenidos con los consultados, llegamos a la conclusión de que estos varían fuertemente dependiendo del proceso de obtención de las películas y de los parámetros utilizados. Para el caso del SnSe la conductividad fue tipo-p y para el caso del SnSe₂ la conductividad fue tipo-n.

REFERENCIAS

- [1] Peter M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Tercera edición. Editorial Elsevier. Estados Unidos de America, Washington 2010.
- [2] R.D. Engelken, H.E. McCloud, C. Lee, M. Slayton, H. Ghoreishi. Journal of Electrochemistry Society. Vol. 134 (1987) 2696.
- [3] M.M. Nassary. Journal of Alloys and Compounds 398 (2005) 21-25.
- [4] Huimin Liu. Science and Engineering of droplets. Publicaciones Noyes. Estados Unidos de América, Nueva Jersey (2000).
- [5] K.L. Chopra and S.R. Das. Thin Film Solar Cells. Prensa Plenum. Estados Unidos de América, Nueva York (1983).
- [6] K.L. Chopra, R. C. Kainthala, D.K. Pandya, y A. P. Thakoor. Physics of Thin Film Vol. 12, Prensa Academic, Estados Unidos de América, Nueva York (1982).
- [7] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy. Physics B 368 (2005) 25-31
- [8] Mauricio Ortega Lopez. Tesis Doctoral: “*Preparación de películas de CdS, ZnO, CdO y CuInS₂ por Técnicas Químicas para su uso en Aplicación en Celdas Solares*”. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, México, D.F. (1999).
- [9] Arturo Tiburcio Silver. Tesis Doctoral: “*Contribution a L’Elaboration et a la Caracterisation D’Oxydes Semiconducteurs Transparents en Couche Mince Obtenus par Pyrolyse d’un Aerosol Genere par Ultrasons: L’Oxyde de Zinc dope a L’Indum*”. L’Insitut National Polytechnique de Grenoble. Francia, Grenoble (1989).
- [10] K Matsumoto, K Itoh, T. Tabuchi, R. Tsunoda. J.Cryst. Growth, V. 77 (1986), p. 151.
- [11] Lee, K. W., Putnam, A. A., Gieseke, J. A., Golovin, M. N., and Hale, J. A.. Spray Nozzle Designs for Agricultural Aviation Applications. NASA-CR- 159702 (1979)
- [12] J.C. Vigúí y J. Spitz. J. Electrochem. Society. 122, 585-588 (1975).
- [13] B. Subramanian, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, M. J. Chockalingam. Thin Solid Films, 357 (1999). 119-124
- [14] N. Boscher, C. Carmalt, R. Palgrave, I Parkin. Thin Solid Films, 516 (2008) 4750–4757.

- [15] K. J. John, B. Pradeep, E. Mathal. *Journal of Material Science*, 29 (1994) 1581-1583
- [16] Ilya S. Chuprakov y Klaus-Hermann Dahmen. *Chem. Mater.* 1998, 10, 3467-3470
- [17] Simon M. Sze y Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. Editorial Wiley-Interscience. 3ª Edición. Estados Unidos de América, Nueva Jersey (2006).
- [18] Milton Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. Prensa Academic. Reino Unido, Londres (1992).
- [19] O. Madelung, R. Poerschke, *Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1992) p. 42.
- [20] B.L. Evans, R.A. Hazelwood. Optical and electrical properties of SnSe₂. *Brit. J. Appl. Phys.*, v22 p1507 (1969).
- [21] Z. Zainal, N. Saravanan, K. Anuar, M.Z. Hussein, W.M.M. Yunus, Chemical bath deposition of tin selenide thin films. *Mater. Sci. Eng., B, Solid-State Mater. Adv. Technol.* **107** (2004) 181.
- [22] K Bindu y P K Nair. Semiconducting tin selenide thin films prepared by heating Se Sn layers. *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004) 1348–1353
- [23] B. Subramanian, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, M.J. Chockalingam, Electrodeposition of Sn, Se, SnSe and the material properties of SnSe films. *Thin Solid Films* **357** (1999) 119.
- [24] V E Drozd, I O Nikiforova, V B Bogevolnov, A M Yafyasov, E O Filatova y D Papazoglou. ALD synthesis of SnSe layers and nanostructures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 125306 (5pp).
- [25] M.Z. Xue, J. Yao, S.C. Cheng, Z.W. Fu. Lithium Electrochemistry of a Novel SnSe Thin-Film Anode. *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 270.
- [26] R. Mariappan, M. Ragavendar, G. Gowrisankar. Growth and Characterization of SnSe Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *Chalcogenide Letters*. **7**, (2010) 211 – 216.
- [27] D.A. Hady, H. Soliman, A. El-Shazly, M.S. Mahmoud. Electrical properties of SnSe₂ thin films; *Vacuum* **52** (1999) 375.
- [28] Y. Bertrand, G. Leveque, C. Raisin, F. Levy. Optical properties of SnSe₂, and SnS₂.

- J. Phys. C. Solid State Phys. **12** (1979) 2907.
- [29] M. Popescu, F. Sava, A. L'orinczi, G. Socol, I.N. Mihailescu, A. Tomescu, C. Simion. Structure, properties and gas sensing effect of SnSe₂ films prepared by pulsed laser deposition method. Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 1865–1869.
- [30] L. Amalraj, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja. Preparation and characterization of tin diselenide thin film by spray pyrolysis technique. Materials Research Bulletin 39 (2004) 2193–2201.
- [31] Bijana Pejova y Atanas Tanusevski. A Study of Photophysics, Photoelectrical Properties, and Photoconductivity Relaxation Dynamics in the Case of Nanocrystalline Tin(II) Selenide Thin Films. J. Phys. Chem. C 112, (2008) 3525-3537.
- [32] D. Pathinettam Padiyan, A. Marikani, K. R. Murali. Electrical and Photoelectrical Properties of Vacuum Deposited SnSe Thin Films. Cryst. Res. Technol. **35** (2000) 8949–957.
- [33] Sizuo Asanabe. Semiconducting Properties of SnSe₂ y GeSe₂. J. Phys. Soc. Japan **16** (1961) 1789.
- [34] L.J. Van der Pauw. Philips Res. Repts. **13**, 1 (1958).
- [35] L.J. Van der Pauw. Philips Tech. Rev. **20**, 220 (1959).
- [36] “Annual Book of ASTM Standards”. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, Pa. USA (1974).