

CAPITULO I

Resumen

Se elaboraron películas semiconductoras de ZnSe impurificadas con tierras raras por la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia y se estudiaron sus propiedades ópticas y estructurales con el propósito de evaluar su potencial aplicabilidad como capa ventana en celdas solares.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio de las propiedades ópticas y estructurales del semiconductor ZnSe impurificado con Erblio, el cual presenta propiedades ópticas substancialmente diferentes en relación al material puro. Las películas fueron crecidas mediante la técnica de erosión catódica por radiofrecuencia utilizando $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como dopante, permitiendo la incorporación del elemento Er al ZnSe. Los resultados obtenidos son comparados con los reportados en la literatura. El coeficiente de absorción fue obtenido mediante el análisis de los espectros de transmisión. El ancho de banda prohibida, E_g , se determinó a través del ajuste del coeficiente de absorción, obteniendo un valor de 2.3eV, que es el correspondiente al material puro. También se presentan los estudios estructurales que se realizaron por difracción de rayos X.

Introducción

Los avances tecnológicos en la detección y generación de señales ópticas para la adquisición de información y en la utilización de dispositivos optoelectrónicos han encaminado a la búsqueda de nuevos materiales con propiedades ópticas aplicables a la tecnología de punta que los hagan comercialmente accesibles mediante su fabricación por técnicas de bajo costo. Los materiales semiconductores permiten este gran desarrollo tecnológico y son utilizados también para la generación de energía.

Los propósitos de este trabajo es fabricar películas de ZnSe tipo *n* impurificadas con Erblio y estudiar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas para su posible aplicación como capa ventana para una heteroestructura del tipo *n*-ZnSe:Er/*p*-CuCdTeO, aleación cuaternaria que el Dr. Sergio Jiménez Sandoval adscrito a la unidad Querétaro del CINVESTAV ha desarrollado con éxito.

Previos trabajos reportan que el ZnSe es un material de apropiada conductividad eléctrica, pero las técnicas de crecimiento que utilizan son costosas, utilizan tratamientos por periodos prolongados o incorporan otro material dopante. Existen pocos estudios de películas delgadas de semiconductores dopados con tierras raras (TR). El propósito de utilizar como dopante al erbio (Er) es por su emisión en la región del infrarrojo (1.54 μm) con aplicaciones para fibras de telecomunicación y por su emisión en el verde (537nm y 558nm) con aplicaciones en dispositivos emisores de luz.

Es necesario reducir costos de fabricación de celdas solares y módulos fotovoltaicos. Esto puede lograrse mejorando la relación eficiencia/costo de las celdas solares, mediante la búsqueda de materiales alternativos que permitan fabricar celdas solares con eficiencias de conversión comparables a las de silicio, que es el material más usado en la actualidad y con el que se ha alcanzado eficiencia record de 24.7% mediante PERL¹.

El ZnSe es un material de un precio accesible y sobre todo amigable con el medio ambiente, por ello, la idea de trabajar con él, ya que es un material prometedor.

Justificación

El desarrollo de tecnología en el campo de energías alternativas es un área prioritaria en la investigación científica en la actualidad. En la Unidad Querétaro del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN se realizan diversos proyectos encaminados al desarrollo de dispositivos para la producción de energía eléctrica a partir de energías renovables, tales como la energía solar. En esta dirección, uno de los proyectos consiste en elaborar celdas fotovoltaicas utilizando tecnología de fabricación de aleaciones semiconductoras por la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia. Esta técnica de preparación de películas delgadas se utiliza hoy en día ampliamente en la industria para fabricar diversos tipos de recubrimientos. Como parte de dicho programa se ha planteado la fabricación de aleaciones semiconductoras del tipo ZnSe:A, donde A=Er, Yb son elementos pertenecientes al grupo de tierras raras. Las películas se fabricarán por erosión catódica y se buscarán las condiciones óptimas para producir películas con las características apropiadas para su uso en aplicaciones fotovoltaicas. Posteriormente, se analizarán sus propiedades estructurales, composición química, así como sus propiedades ópticas y eléctricas. En el CINVESTAV se cuenta con el equipamiento necesario para realizar tanto el crecimiento de las películas, como los estudios de sus propiedades.

Objetivo

Crear películas semiconductoras de ZnSe impurificadas con tierras raras por la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia y estudiar sus propiedades ópticas y de transporte de carga para evaluar su potencial aplicabilidad como capa ventana en celdas solares.

CAPÍTULO II Fundamento Teórico

2.1 Fuentes de energía.

Actualmente la producción de energía es a base de combustibles fósiles, esto significa que el desarrollo de la humanidad se basa en procesos energéticos que son poco eficientes, y sumando el uso desmedido, pronto traerán como consecuencia un desequilibrio ambiental.²

Se produce energía mediante la biomasa, la eólica, la energía solar, la energía oceánica y geotérmica y las aun no conocidas, tales formas de producción de energía tendrán un aumento en los próximos años. De aquí se deriva la importancia de producir fuentes alternas de energía. La directa, como la fotovoltaica y la fototérmica, o las indirectas, como la energía eólica y la maremotriz. Todas estas son formas de producción de energía que no contaminan a nuestro medio ambiente.

El efecto fotovoltaico, fenómeno observado por H. Becquerel en 1839 de obtener energía eléctrica a partir de la radiación ocurre cuando, al iluminar un material o dispositivo (celda solar), se producen voltaje y corriente, o sea potencia eléctrica entre sus extremos. Las celdas solares pueden ser procesadas en forma de monocristal ó de películas delgadas.

De lo anterior vemos la importancia de crecer películas delgadas semiconductoras, para materiales de celdas solares.

2.2 Materiales semiconductores.

2.2.1 Los átomos y sus propiedades químicas

Los átomos elementales son químicamente diferentes, debido particularmente al número de protones y electrones que los constituyen. El átomo de hidrógeno tiene un solo protón y un sólo electrón, mientras que el átomo de oxígeno tiene ocho protones y ocho electrones. Este último es más complejo que el primero porque los electrones deberán ordenarse en alguna forma alrededor del núcleo. Este acomodo electrónico también tiene mucho que ver con las propiedades químicas de los átomos.

Los electrones se mueven alrededor del núcleo, formando capas de mayor energía, aunque más alejadas cada vez. Además se ha observado que los electrones se acomodan en los diferentes niveles, de manera que en el último nivel no hay más de ocho electrones.

Así, en algunos átomos, el número de electrones en la última capa es sólo uno; en otros, es de dos; en otros, hay tres, y así sucesivamente, hasta un máximo de ocho, tal y como se va conformando. Aquellos átomos que siendo diferentes, tienen el mismo número de electrones en su último nivel de energía, llamada "nivel o capa de valencia", son parecidos en cuanto a sus propiedades químicas, lo que dio origen a la llamada tabla periódica de los elementos.

Los átomos con ocho electrones de valencia son inertes, como el Kriptón, por ejemplo, que tiene un total de 36 electrones arreglados de forma que en el primer nivel hay 2, en el siguiente 8, en el tercero 18, y 8 electrones de valencia en la última capa. En cambio, el oxígeno posee 6 electrones de valencia, lo que causa que sea bastante reactivo, pues tendrá la tendencia a alcanzar la inercia química "complementando" su última capa al aceptar de 2 electrones que le sean cedidos por otros átomos.

Los átomos pueden completar su última capa al enlazarse químicamente con otros, principalmente de tres maneras. La primera de ellas es el enlace tipo iónico, en el cual uno o más átomos al estar cerca de otro, sienten su influencia y ceden o aceptan los electrones de su última capa. Los que quedan ionizados positivamente, mientras que aquellos que reciben los electrones adquieren carga negativa; por lo tanto, se atraen eléctricamente formando así una molécula compuesta, Figura 2.1.

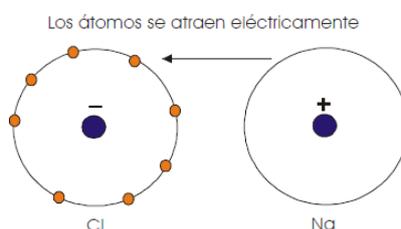


Figura 2.1. Representación esquemática del enlace entre átomos de cloro y sodio.

En el segundo tipo de enlace, denominado "covalente", ninguno de los átomos cede electrones, sino que más bien los comparten; es decir, una parte del tiempo pertenecen a un átomo y otra parte de tiempo a otro. Por ejemplo, se puede esperar que los átomos con cuatro electrones en su última capa (Carbono, Silicio, Germanio y

otros), al tener la misma probabilidad cada uno de ceder o de quedarse con sus respectivos electrones, tenderán a formar enlaces covalentes entre sí. Y el último tipo de enlace es el metálico, donde los electrones de valencia se encuentran deslocalizados en el material.

De ahí la importancia de la capa de valencia, pues ésta determina el tipo de enlace que tendrán los átomos con otros, y por lo tanto, también determina las propiedades químicas, e incluso eléctricas de los materiales.

2.2.2 Conductores, semiconductores y aislantes

Los átomos se enlazan entre sí, ya sea cediendo, aceptando o compartiendo los electrones de valencia de cada uno de los átomos que participan en los compuestos dados.

A diferencia de las sustancias químicas comunes como el agua, o incluso algunos compuestos orgánicos complejos, en donde se enlazan unos cuantos átomos entre sí para formar moléculas con muy poca interacción entre ellas, un cristal está formado por cadenas con millones de átomos en cada cm^3 , y todos ellos enlazados entre sí, y además colocados de manera muy regular en el interior del material; por ejemplo, la estructura de diversos semiconductores es la de átomos arreglados en pequeños cubos que se repiten uno detrás de otro en forma periódica, como se ilustra en la figura 2.2.

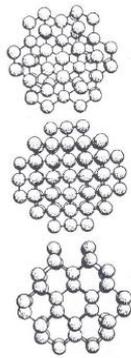


Figura 2.2. Modelo de la posición atómica en la estructura básica de un cristal de silicio, vista desde diferentes ángulos.

Así, tendremos prácticamente dos tipos de materiales cristalinos a bajas temperaturas, los conductores y los aislantes. Generalmente, los conductores se caracterizan porque los electrones de valencia, al sentir la influencia de todos los núcleos atómicos (cargados positivamente), se "liberan" de su propio átomo, y pueden moverse casi sin dificultad en el material, manteniéndose, por eso mismo, unidos a los átomos que lo

conforman. Claro es que al aplicar algún voltaje externo, estos electrones podrán ser arrastrados, por influencia del campo eléctrico, y producir corrientes eléctricas que fluyen a través del material, como observamos en los metales.

En un aislante los átomos comparten a sus electrones de valencia mediante enlaces covalentes que se extienden a lo largo de todo el material. En la figura 2.3 se observa que al aplicar algún voltaje no habrá electrones que puedan moverse libremente bajo su influencia, y por lo tanto no circulará corriente eléctrica alguna. Al aumentar la temperatura, los átomos tendrán mayor energía térmica, es decir vibrarán con mayor intensidad dentro del material, causando que ocasionalmente algunos electrones se dispersen por estas vibraciones, y se separen de los átomos a los que normalmente están ligados. La cantidad de electrones (en la unidad de volumen) que se liberan por efectos térmicos es pequeña, pero suficiente para que empiece a observarse una corriente al aplicar algún voltaje en el material. En ciertos cristales, llamados propiamente aislantes, la temperatura, mínima a la cual se observará este fenómeno deberá ser mucho mayor que aquellas a las que estamos acostumbrados en nuestra vida cotidiana. En cambio, en materiales tales como el silicio, podremos detectarlo a temperatura ambiente. Aún así, la resistencia eléctrica (mejor dicho, la resistividad) de un trozo de silicio es mucho mayor que la de un trozo similar de plata u oro, por lo que podemos decir que el silicio es sólo semiconductor

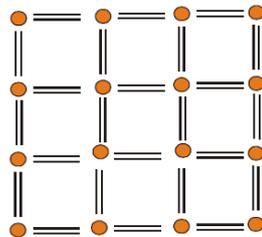


Figura 2.3. Representación en dos dimensiones del enlace covalente entre átomos con cuatro electrones de valencia tales como el silicio.

Cuando un enlace covalente se “rompe”, y un electrón se libera, queda un “hueco” en el lugar correspondiente; y éste también podrá moverse al aplicar un voltaje externo.

Supóngase que se aplica un voltaje con la polarización que se ilustra en la figura 2.4. Debido a la presencia de los huecos mencionados, los electrones de valencia que permanecen ligados, y vecinos al hueco, al sentir la influencia de la polarización podrán moverse hacia el lugar correspondiente, dejando a su vez un hueco en una nueva posición. En otras palabras, el hueco se moverá en sentido opuesto al que se

movió el electrón por efecto del campo eléctrico, es decir en un semiconductor, además de los electrones “libres” también habrá huecos “libres” con una carga eléctrica positiva y de la misma magnitud que la de los electrones, puesto que se mueven en sentido opuesto al aplicar voltajes externos.

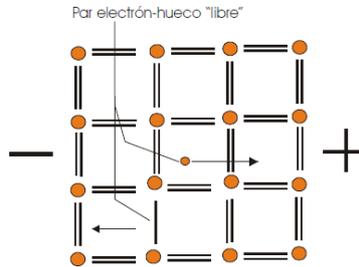


Figura 2.4. Representación esquemática del movimiento de huecos y electrones “libres” bajo la influencia de un potencial aplicado. Los electrones serán atraídos hacia el borne positivo y los huecos hacia el negativo.

Para visualizar esto de una manera sencilla, acostumbran usar diagramas de bandas, en donde se representa en forma esquemática todo lo anterior, figura 2.5. Se dice que los electrones en un semiconductor poseen bandas de energía permitidas asociadas ya sea con su estado ligado o libre dentro del semiconductor. Los electrones ligados tienen un rango de energías dentro de lo que llamamos la banda de valencia. Para poder liberar un electrón será necesario proporcionarle una cierta energía, la cual puede ser causada por las vibraciones térmicas de los átomos del cristal.

Cuando un electrón absorbe esta cantidad mínima de energía pasa, a ser un electrón “libre”, es decir, no ligado, y puede moverse con un rango de energías dentro de lo que llamamos banda de conducción. Lo anterior causa la aparición de huecos en la banda de valencia con carga positiva que también podrán moverse internamente, como explicamos antes.

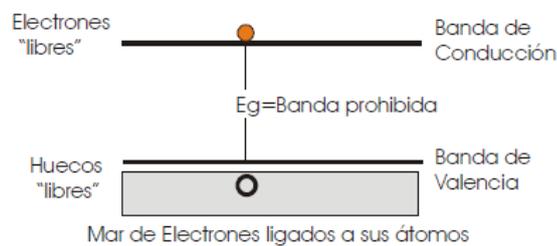


Figura 2.5. Representación esquemática del diagrama de bandas en un semiconductor. La energía que se requiere para que un electrón (ligado) pase desde la banda de valencia hasta la banda de conducción (libre), dejando un hueco (libre), se llama ancho de la banda prohibida.

Podemos visualizar el diagrama de bandas de un semiconductor como constituido por una banda de valencia y una banda de conducción, separadas por una banda de energías prohibidas de ancho (E_g). Cuando de alguna manera se le proporciona energía del orden de (E_g) a un electrón de valencia, éste pasa a la banda de conducción, dejando, un hueco en la banda de valencia,. Lo anterior significa que, si no se proporciona a los electrones de valencia una energía mayor o igual que E_g , no podrán generarse pares de electrones y hueco libres.

Idealmente los electrones no pueden tener energías entre la banda de valencia y la banda de conducción. Por eso se dice que existe una banda de energías prohibidas. Las bandas de energía permitidas y prohibidas provienen del hecho de que los átomos del cristal al interactuar con los electrones dan origen a bandas, en lugar de los niveles discretos que los electrones tienen en los átomos libres. Una forma de imaginar esto es que, al juntar los átomos dentro del cristal, los niveles de energía de sus electrones se “pegan” para formar bandas de energía permitidas. Cabe señalar que tal consideración es hecha para la última capa atómica en un cristal, es decir las bandas formadas por las capas atómicas internas no son tomadas en consideración.

Como todo fenómeno ondulatorio podemos asociar partículas, y por lo tanto las vibraciones atómicas de la red cristalina también se pueden comportar como partículas llamadas FONONES, de manera similar a los FOTONES de la radiación electromagnética.

Por lo tanto, ahora podemos visualizar fácilmente, con base en los diagramas de bandas, la existencia de conductores, semiconductores y aislantes, Figura 2.6.

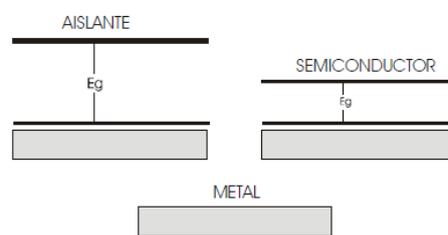


Figura 2.6. Representación esquemática de bandas de metales, aislantes y semiconductores.

En los metales la banda de valencia y de conducción se traslapan, es decir, el ancho de banda prohibido es nulo. En un aislante el ancho de la banda prohibida es muy grande comparada con la que se tiene en un semiconductor. Por eso, la cantidad de electrones excitados por fonones hacia la banda de conducción desde la banda de valencia es pequeña.

2.3 Propiedades del Seleniuro de Zinc (ZnSe)

El ZnSe es un material semiconductor del grupo II-VI, con una energía de la banda prohibida de 2.715 eV a 300K. Debido a esta propiedad física tiene aplicaciones en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos como diodos luminiscentes y láseres (que emiten luz en el rango verde-azul del espectro visible), células fotovoltaicas, pantallas láser, etc.³

Este semiconductor de tipo n tiene valores de:

Constante de red ($a=5.6687\text{Å}$),

Coefficiente de expansión térmica ($7 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$),

Electronegatividad (4.0eV). [2]

Punto de fusión: aprox. 1515 C at 1.8 atm.

Estructura cristalina tipo zinc blenda.

Transmisión óptica ~70% en el intervalo 0.5-22 μm .

Los cristales de ZnSe tienen una alta resistividad debido a la fuerte tendencia de auto-compensación de impurezas donadoras poco profundas por vacancias de Zinc.^{4,14}

2.4 Tierras raras

La serie de lantánidos es el grupo de elementos químicos que siguen al lantano en el grupo IIIA de la tabla periódica. Su distinción atómica es que ocupan el subnivel electrónico 4f. En un principio, sólo estos elementos con números atómicos 58 a 71 son lantánidos.

Los elementos lantánidos se conocían originalmente como las tierras raras debido a su presencia en las mezclas de óxidos. *No son elementos raros* (a excepción del prometio, que sólo tiene isótopos radiactivos) y su abundancia absoluta en la litósfera es relativamente alta.

Las tierras raras también se encuentran como elementos traza en minerales comunes formadores de rocas, en los cuales reemplazan a los iones mayores.

2.4.1 Erbio^{6,7}

El erbio es un elemento trivalente, maleable, relativamente estable en el aire y no se oxida tan rápidamente como otros metales de las tierras raras. Sus sales son rosadas y el elemento origina un característico espectro de absorción en el espectro visible, ultravioleta y cerca del infrarrojo. Su óxido es la erbia. Las propiedades del erbio están muy influenciadas por la cantidad y tipo de impurezas presentes. Los cristales o vidrios dopados con erbio pueden ser utilizados en amplificación óptica, en la que los iones de erbio son bombeados ópticamente alrededor de las longitudes de ondas de 980 nm o 1480 nm e irradian luz en longitudes de onda de 1550 nm. Este proceso puede ser utilizado para crear láseres y amplificadores ópticos. La longitud de onda de 1550 nm es especialmente importante para las comunicaciones ópticas porque las fibras ópticas normalizadas tienen pérdidas mínimas en esta longitud de onda.

Propiedades atómicas	Propiedades físicas	Información diversa
Masa atómica 167,259 u Radio atómico calculado 226 pm Configuración electrónica [Xe]6s ² 4f ¹² Estados de oxidación (óxido) 3 (básico) Estructura cristalina Hexagonal	Punto de fusión 1795 K (1522°C) Punto de ebullición 3136 K (2863°C)	Electronegatividad 1,24 (Pauling) Conductividad eléctrica 1,17 × 10 ⁶ m ⁻¹ · Ω ⁻¹ Módulo de Young 69,9 GPa

2.5 El proceso de Erosión Catódica⁴

La erosión catódica (en inglés “sputtering”) es un proceso mediante el cual, se bombardea una superficie determinada con partículas (átomos o iones) energizadas, provocando la erosión de dicha superficie, los átomos o moléculas que constituyen al material de dicha superficie podrán ser expulsados del material formando una pulverización del mismo. En figura 2.7 se puede observar una representación de este fenómeno.

Este material pulverizado al condensarse puede formar películas sobre substratos dentro de un sistema con una configuración adecuada; este proceso entre otras aplicaciones es uno de los más usados para el crecimiento de películas delgadas⁵.

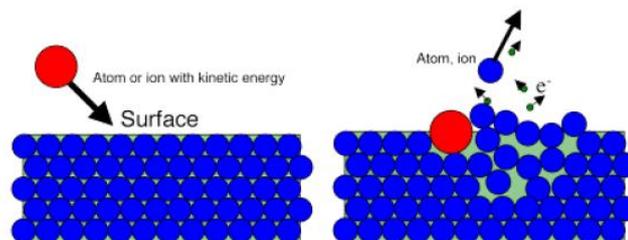


Fig. 2.7. Erosión de una superficie por iones.

Muchas personas piensan que el proceso de erosión catódica es de alguna manera una tecnología nueva. La aplicación a la industria de los semiconductores de la técnica de erosión catódica ha sido reciente y usada de manera extensiva sólo en los últimos 20 años; mientras que en otras industrias, esta tecnología está encontrando hasta ahora aplicaciones y se espera que encuentre más en el futuro. Puede ser sorprendente sin embargo, que este proceso fuera descubierto, hace más de 140 años por W.R. Grove.

Grove estudiaba, las que posteriormente serían llamadas las luces de neón, o los tubos de luz fluorescente. Él observó que una coloración oscura se formaba dentro de los tubos, justo a lados de los electrodos, y supuso de manera correcta, que algo del material de los electrodos era de alguna manera transferido a las paredes interiores del tubo. En ese momento había descubierto la erosión catódica.

Sin embargo se llevó medio siglo para que Goldstein presentara una evidencia completa de que el proceso de erosión catódica era causado por el continuo golpeteo de los iones positivos de la descarga sobre el cátodo.

Por otro lado, la primera observación que se tiene registrada de la erosión de las paredes de un tubo de vidrio, usando una fuente de excitación a alta frecuencia fue hecha en 1933 por Roberson y Clapp. Siguiendo esta investigación, científico Hay estableció que la remoción del material se debía al fenómeno de erosión catódica y que esto ocurría si la frecuencia era suficientemente alta. En 1957 Levitskii, diseñó sondas apropiadas e hizo mediciones de la energía de los iones, llevando a cabo estudios de descargas a alta frecuencia. Las sondas utilizadas por Levistkii eran electrodos con superficies internas metálicas.

En 1962 Anderson et al. siguiendo sugerencias anteriores hechas por Whener, mostraron como la aplicación de un voltaje a radiofrecuencia a las paredes externas del tubo de un sistema de erosión catódica asistido por emisión termoiónica, era un método eficiente para limpiar las paredes internas del tubo de vidrio; sugirió además que el mismo método podía implementarse para la obtención de películas delgadas aislantes.

Siguiendo esta idea, Davidse y Maise, desarrollaron un sistema para el crecimiento de películas aislantes sobre substratos relativamente grandes.

En la figura 2.8 se representa esquemáticamente el corte transversal de un sistema para el crecimiento de películas delgadas por erosión catódica, se conecta a una fuente de voltaje efectivo negativo (C.D. o C.A.). El portasubstrato se coloca enfrente del blanco, el cual puede ser aterrizado, conectado a un voltaje, estar libre, calentado, enfriado, o alguna combinación de estos casos. Se introduce un gas para proveer el medio en el cual la descarga luminosa se establece y se mantiene. La presión del gas va de un rango de unos pocos mTorr a 100 mTorr. El gas más comúnmente usado es el Argón.

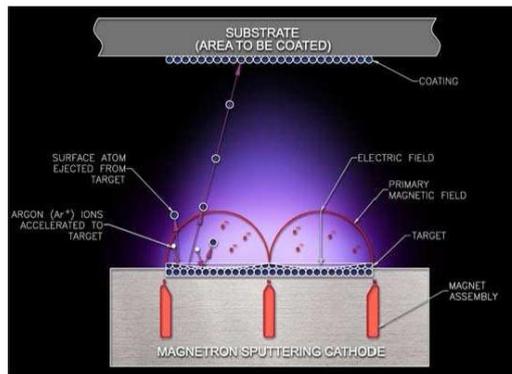


Fig. 2.8 Deposito de películas delgadas mediante la técnica de sputtering

Los fenómenos básicos que tienen lugar en el interior de la descarga luminiscente son: excitación, relajación, ionización, y recombinación. De estos fenómenos el más relevante para la erosión catódica es el de la ionización de los átomos neutros del gas introducido que es provocada por la colisión de electrones acelerados por la diferencia de potencial entre los electrodos con dichos átomos, ver figura 2.9.

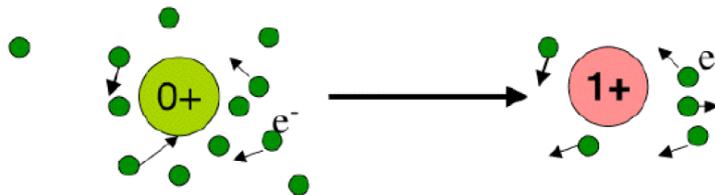


Fig. 2.9 Conversión de un átomo neutral en un ion por colisión de electrones en un plasma

Cuando la descarga luminosa comienza los iones positivos golpean al blanco y remueven principalmente átomos neutros por transferencia de momento y estos se condensan en películas delgadas sobre el sustrato.

2.5.1 Descargas luminiscentes C. D.

Consideremos un tubo de vidrio que contiene un gas a baja presión y en sus extremos se colocan dos electrodos a los cuales se les aplica un voltaje directo. Cuando el voltaje se aplica por vez primera se crea una pequeña corriente. Esto es debido a la presencia de un pequeño número de electrones e iones resultantes de una variedad de fuentes como por ejemplo la radiación cósmica.

Inicialmente la corriente es aproximadamente constante, debido a que toda la carga presente está en movimiento. Cuando el voltaje se incrementa lo necesario hay la suficiente energía para transmitirla a las partículas cargadas de tal manera que se

pueden producir más partículas cargadas por colisiones con los electrones (emisión de electrones secundarios) y con los átomos neutros del gas (producción de iones). A medida que la carga es creada la corriente se incrementa constantemente, pero el voltaje está limitado por la impedancia de salida de la fuente de poder. A este voltaje se le conoce como voltaje de descarga.

Finalmente la gran cantidad de colisiones provocan una avalancha de iones y electrones secundarios. Esto es, los iones golpean al cátodo, liberando electrones secundarios que a su vez forman más iones por colisión con los átomos neutros del gas. Estos iones regresan el cátodo, produciendo más electrones que en su momento producirán más iones, Cuando el número de electrones generado es justamente el necesario para producir suficientes iones que regeneren el mismo número de electrones, la descarga es autosustentable, el gas comienza a iluminarse, el voltaje cae y la corriente aumenta abruptamente.

Los iones que inciden sobre el cátodo dan origen, entre otros; a dos fenómenos fundamentales para el crecimiento de películas: la erosión del cátodo y la emisión de electrones secundarios. Estos últimos son esenciales para producir iones y mantener la descarga.

2.5.2 Descargas luminiscentes de corriente alterna a baja frecuencia (C.A.)

Las descargas luminiscentes de corriente alterna a baja frecuencia no son comúnmente usadas para la erosión. A frecuencias cerca de 50 kHz, los iones se mueven lo suficiente de tal manera que tienen tiempo para establecer una descarga tipo CD completa, en cada medio ciclo. Es decir el sistema se comporta como si tuviera dos cátodos, formándose una zona oscura en ambos electrodos.

2.5.3 Descargas luminiscentes con radiofrecuencia (R.F.)

A una radiofrecuencia (5-30 Mhz) los electrones oscilantes en la descarga luminiscente adquieren la suficiente energía para provocar colisiones con los átomos neutros del gas y ionizarlo, esto reduce la dependencia de la descarga de los electrones secundarios, por lo que se puede operar a voltajes más bajos, así como a menores presiones de gas, Como los voltajes R.F. pueden ser acoplados a través de cualquier tipo de impedancia, los electrodos no necesitan ser eléctricamente conductores.

2.5.4 Erosión de un solo electrodo

Para provocar la erosión en un solo electrodo (figura 2.10) en un sistema R.F., se ha demostrado que los electrodos a los que se va a colocar el blanco (electrodo a erosionar) deben de ser aislantes o tienen que estar acoplados capacitivamente al generador de radiofrecuencia, y que el área de dicho electrodo tiene que ser mucho más pequeña que el electrodo acoplado directamente (electrodo a tierra). La razón de esto es que el cociente del potencial (VC) entre el electrodo acoplado capacitivamente y el de la descarga, sobre el voltaje (VD) que se desarrolla entre la descarga y el electrodo acoplado directamente (a tierra) es:

$$VC/VD = (AD/AC)^4$$

donde AD y AC son las áreas de los electrodos directa y capacitivamente acoplados respectivamente. En la práctica, el electrodo acoplado directamente es el sistema a tierra incluyendo la base de la cámara, las paredes de ésta, etc. y es más grande que el área AC.



Fig. 2.10. Erosión de un solo electrodo en un sistema de R.F.

2.6 Técnicas de Caracterización ^{8,9,10,11,12}

Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de investigación fueron:

- Difracción de rayos X
- Espectroscopía Raman
- Micrográficas obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM)
- Espectroscopía Uv-Vis

2.6.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es la técnica más adecuada para identificar la estructura de todo tipo de materiales, pero especialmente cuando hablamos de láminas delgadas. Su utilidad es múltiple, se puede conocer de forma directa la estructura de un sólido y todas las propiedades derivadas de dicha estructura: distancia de enlace, ángulos entre átomos y la distribución electrónica en la molécula. Además se permite medir el grosor de las láminas y determinar el tamaño aproximado de los granos cristalinos. La difracción de rayos X es un método no destructivo que requiere una mínima cantidad de muestra para su uso.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos del material. Para observar la difracción en los sólidos debemos utilizar ondas cuya longitud de onda sean más o menos iguales a la distancia entre los átomos del material. La separación entre átomos en una red cristalina así como las dimensiones de los átomos son del orden de ángstrom (\AA), de ahí que tengamos que utilizar rayos X para estudiar los materiales. La longitud de onda de los rayos X utilizados para la difracción oscila entre 0.5 y 2.5 \AA . Para producir rayos X con largo de onda en este orden es necesario un voltaje de unos 35 KV.

La interferencia observada en los patrones de difracción de rayos X para un sólido ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en la figura 2.11. La radiación reflejada en un plano y la reflejada en los adyacentes diferirán en un factor de fase que depende de los distintos caminos recorridos.

La diferencia de camino recorrido por dos haces reflejados en planos adyacentes es $2d \cdot \sin\theta$, donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia. Para que estos haces interfieran constructivamente, dicha diferencia de camino debe ser igual a un número entero de longitudes de onda, condición conocida como la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta,$$

donde d es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices $\{hkl\}$, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y n representa un índice entero, conocido como el orden de la reflexión.

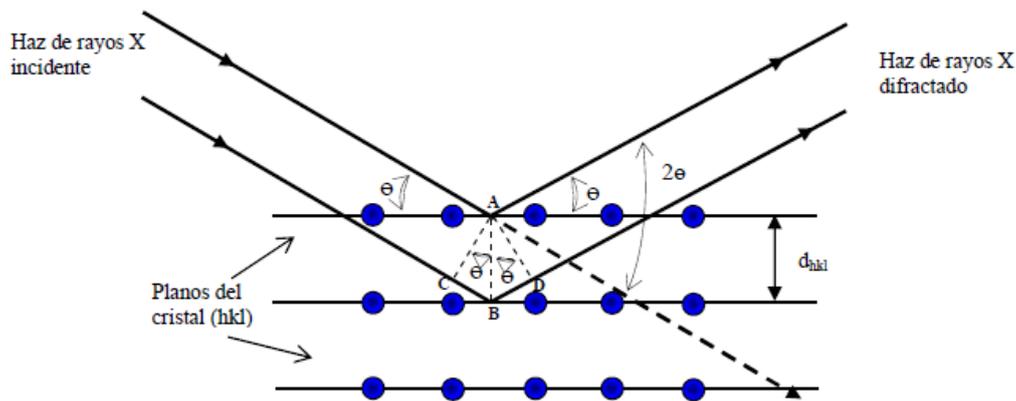


Figura 2.11: Difracción de los rayos X en los planos cristalinos de un sólido.

En las medidas de rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de estos diagramas nos permiten identificar el material que tenemos y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material.

Los espectros de difracción de un material cristalino también nos permiten determinar el tamaño de grano (L) a partir de la fórmula de Scherrer:

$$L = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta}$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, b es el ancho de línea y θ el ángulo de la misma. Además de la geometría habitual θ - 2θ , se pueden hacer barridos en los que se fija el ángulo 2θ y se barre en θ obteniéndose las conocidas como curvas "rocking" que nos permiten observar el espacio recíproco en la dirección paralela a la superficie.

2.6.2 Espectroscopía Raman

Entrega información de modos vibracionales de los cristales o moléculas mediante el análisis del "scattering" de fotones sobre la muestra. Este análisis se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, examinando la luz dispersada por la misma. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia, como resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma

frecuencia ν_0 no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno Raman son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones ocurren a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de energía molecular.

Cuando los fotones del haz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Planck) mucho mayor a la diferencia entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados. Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado ese fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- (a) Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; esto se denomina dispersión de Rayleigh.
- (b) Si el resultado de la interacción fotón molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos: Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que

después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes y si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} . La figura 2.13 representa como está formado el espectro Raman.

A temperatura ambiente el 99% de las moléculas se encuentran en el estado vibracional de menor energía y, por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti-Stokes. La diferencia entre la intensidad del efecto Stokes y el anti-Stokes hace que habitualmente se trabaje midiendo sólo el efecto Stokes y por comodidad se sitúa el resultado en la parte positiva del eje x.

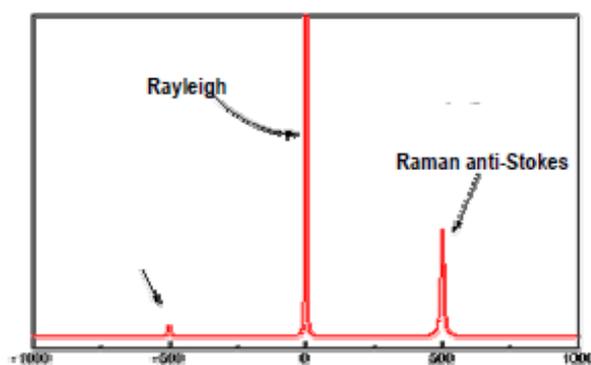


Figura 2.13 Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.

La espectroscopía Raman es una técnica que se realiza directamente sobre el material a analizar, y que tiene las ventajas frente a otras técnicas de caracterización de compuestos que no requiere ningún tipo de preparación y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis. Con esta técnica se puede analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos,

posibles fases de impurezas en los materiales y transiciones de fase originados por la temperatura. Además se pueden analizar materiales en cualquier estado.

2.6.3 Microscopio Electrónico de Barrido

El Microscopio electrónico de barrido (en inglés SEM “Scanning Electron Microscope”), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1931 por Ernst Ruska, nos da una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

2.6.4 Espectroscopía Uv-Vis

La espectroscopía ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas.

Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado.

2.6.4.1 Ley de Beer-Lambert

La espectrometría UV-Vis se utiliza con mayor frecuencia en forma cuantitativa para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución, usando la Ley de Beer-Lambert:

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L$$

donde A es la absorbancia medida, I_0 es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda, I es la intensidad de transmisión, L la longitud de ruta a través de la muestra, y c la concentración de las especies absorbentes. Para cada especie y longitud de onda, ϵ es una constante conocida como absorptividad molar o coeficiente de extinción. Esta constante es una propiedad fundamental molecular en un solvente dado, a una temperatura y presión particular, y tiene como unidades $1/M \cdot cm$ o, a menudo, $U/M \cdot cm$.

La absorbancia y extinción ϵ a veces son definidas en términos de logaritmo natural en lugar de logaritmo de base 10.

La ley de Beer-Lambert es útil para la caracterización de muchos compuestos, pero no sirve como relación universal para la concentración y absorción de todas las sustancias. En moléculas complejas de gran tamaño, como los tintes orgánicos (Xylenol Naranja o Rojo Neutro, por ejemplo), a veces se encuentra una relación polinómica de segundo orden entre la absorción y la concentración.

2.6.4.2 Espectrómetro ultravioleta-visible

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I₀). La relación I / I₀ se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia (A) se basa en la transmisión:

$$A = - \log (\%T)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de un solo haz (como el Spectronic 20), toda la luz pasa a través de la célula muestra. La debe medirse retirando la muestra. Este fue el primer diseño, y todavía está en uso en la enseñanza y laboratorios industriales.

En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos), y el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de un haz. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una célula transparente, conocida como cubeta. Las cubetas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta, L, en la Ley de Beer-Lambert. También se pueden usar tubos de ensayo como cubetas en algunos instrumentos. Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico.

El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles.

2.6.4.3 Espectro Ultravioleta-Visible

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible. Este espectro puede ser producido directamente con los espectrofotómetros más sofisticados, o bien pueden registrarse los datos de una sola longitud de onda con los instrumentos más simples. La longitud de onda se representa con el símbolo λ . Del mismo modo, para una determinada sustancia, puede hacerse un gráfico estándar del coeficiente de extinción (ϵ) frente a la longitud de onda (λ). Este gráfico estándar sería efectivamente "la concentración corregida" y, por tanto, independiente de la concentración. Para una sustancia determinada, la longitud de onda en la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se llama λ max, y se pronuncia "lambda-max".

Capítulo III Desarrollo Experimental

3.1 Preparación de los sustratos

El crecimiento de las películas delgadas de ZnSe se hará en sustratos de vidrio Corning y es conveniente limpiarlos, ya que, probablemente a su superficie estén adheridos contaminantes, grasa y polvo y esto puede afectar el proceso de crecimiento de una película, poca adherencia de la película al sustrato, defectos en su homogeneidad, entre otros.

Si se desea un crecimiento epitaxial (crecimiento de un cristal en forma ordenada sobre otro), se debe tener en cuenta que el sustrato debe tener una estructura y constantes de red lo más parecidas posible al material que se va a depositar para permitir el acomodo de los átomos de la película sobre sustrato y no se produzcan muchas deformaciones en la red cristalina de la muestra; el sustrato debe tener un punto de fusión más alto que la temperatura a la cual se va a depositar el material; los coeficientes de expansión termal del sustrato y la película deben ser similares para que la película no tenga fracturas o defectos cristalinos al enfriar el sustrato después de depositado el material y que el sustrato no debe reaccionar químicamente con el material de la película delgada.

La técnica utilizada para la limpieza de los sustratos de vidrio, se explican a continuación:

- Se lavaron con jabón especial y agua destilada.
- Para el desengrasado se colocaron en mezcla crómica (previamente elaborada) por 24 horas.
- Posteriormente se sometieron a un ataque químico basado en una mezcla de ácido nítrico a ebullición por 3 horas.
- Se enjuagaron con suficiente agua.
- Finalmente se almacenaron en un recipiente con alcohol.

3.2 Elaboración de los blancos

Durante la realización de este trabajo se pudieron haber utilizado blancos comerciales, pero su costo no es factible, así que se opta por la elaboración de los blancos

utilizando polvo del material a erosionar, el cual se compacta en un dado de acero inoxidable por una prensa hidráulica a una presión de 20, 000 Kg/cm². Figura 3.1

Para elaborar el blanco de ZnSe se utilizó polvo del material puro. La idea es dopar el material con el elemento lantánido Er, pero este solo lo encontramos en nitratos y sales.



Figura 3.1 Foto de la prensa hidráulica y dado para la elaboración de pastillas a partir de materiales en polvo.

Se elaboró un blanco de ZnSe puro con 15 gramos de polvo del material para las películas de ZnSe puro.

También se elaboró un blanco de ZnSe con 11 gramos de polvo de material puro y se incorporó Er(NO₃)₃·5H₂O en porcentaje atómico 3%,5%,7% y 12% para cada crecimiento.

3.3 Sistema de Erosión Catódica

El sistema de vacío utilizado para el crecimiento de los materiales es de radio frecuencia (RF) tipo magnetrón, marca INTERCOVAMEX, modelo V4. Figura 4.1 Consta de una cámara de acero inoxidable de 22 pulgadas de diámetro con un sistema de refrigeración y alta potencia de erosionada (hasta de 600watts). Figura 4.2

En esta cámara se pueden alcanzar presiones hasta de 10⁻⁶ Torr, utilizando para ello una bomba mecánica marca Alcatel, que permite hacer un pre-vacío del orden de 10⁻³, la cual esta acoplada a una bomba turbo-molecular marca Alcatel, la cual permite hacer un vacío del orden de 10⁻⁶ Torr. Esta bomba posee un controlador electrónico que indica las revoluciones por minuto, temperatura, tiempo de operación y permite programar parámetros como velocidad de operación, alarmas, etc. La presión se monitorea utilizando un manómetro Pirani hasta que la presión llega a 10⁻³ Torr y luego se utiliza un manómetro de cátodo frío para presiones de 10⁻³ a 10⁻⁶ Torr.



Figura 4.1. Sistema de Erosión catódica. Cámara de crecimiento y panel electrónico de control.

El sistema posee dos cañones los cuales son enfriados por un sistema de refrigeración con un flujo continuo de agua fría regulable. Necesario para que los cañones no sufran calentamiento y se dañen los imanes.

Posee dos fuentes de poder de radio frecuencia que pueden manejar hasta 600 watts de potencia, con sus respectivas redes de acoplamiento de impedancia que se calibran de manera automática o manual y sensores de voltaje de polarización, monitoreo de potencia directa y potencia reflejada.

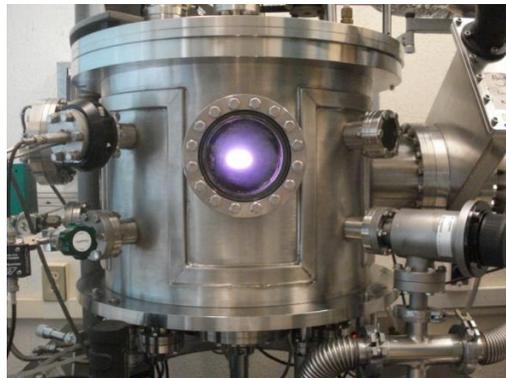


Figura 4.2. Cámara de deposición de acero inoxidable

Posee dos obturadores, que sirven para realizar una pre-erosión con el objeto de limpiar el blanco, removiendo átomos superficiales que están en contacto con el medio ambiente.

El flujo de gas introducido a la cámara de crecimiento es una variable muy importante para obtener películas de buena calidad, por lo que en el sputtering V4 es realizado por medio de válvulas electrónicas de alta precisión (MKS 247) que controlan el flujo de gas de acuerdo a las necesidades de depósito.

La temperatura de sustrato es otro de los parámetros que son determinantes para el crecimiento de películas delgadas. El equipo tiene un sistema de calentamiento que permite realizar depósitos a altas temperaturas de sustrato de hasta 700°C.

3.4 Procedimiento en la fabricación de películas delgadas

Después del tratamiento químico el sustrato se introduce a la cámara de crecimiento sobre el centro del calentador. Posteriormente se coloca el blanco en el cañón, el cual se alinea al sustrato y se mide la distancia entre el blanco y el sustrato, se cierra bien la cámara y se pone en vacío. El vacío se realiza primero con la bomba mecánica hasta alcanzar una presión dentro de la cámara de 10^{-3} y posteriormente se continúa con la bomba turbo-molecular hasta una presión de 10^{-6} .

Cuando la cámara ha llegado a un alto vacío, se enciende el calentador y se lleva hasta la temperatura deseada, se abre la válvula de Argón y se ajusta el flujo a 7 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto), se lleva la presión hasta el valor deseado. Finalmente se realiza la limpieza del blanco mediante desgaste, que consiste en subir una pieza metálica ("shutter") la cual protege el sustrato, y se enciende la fuente de poder de RF para realizar una pre-erosión de 3min aproximadamente.

Terminada la deposición se empieza a bajar lentamente la temperatura del calentador. Cuando el controlador del calentador marca una temperatura menor de 80 °C se apaga el calentador, se cierra el flujo de argón hacia la cámara, se rompe vacío y se saca la muestra, la cual es colocada en un empaque cerrado para evitar que se contamine.

Los equipos utilizados para la caracterización de las diferentes películas obtenidas por la técnica de erosión catódica, fueron los siguientes:

- Perfilómetro marca Dektak II: Para medir espesores.
- Difractómetro de rayos X marca D/max 2100 (radiación $\text{CuK}\alpha_1$ con $\lambda=1.5406\text{\AA}$): Para el análisis estructural.
- Espectrómetro marca Perkin-Elmer, modelo Lambda-2 (rango de 300 a 1100nm): Para el análisis de dispersión Raman.
- Microscopio electrónico de barrido marca Philips, modelo XL3 ESEM: Para obtener micrografías.

CAPITULO IV RESULTADOS

4.1 Análisis Estructural y óptico de las películas de ZnSe.

En la figura 4.1 se muestra una fotografía de las películas de ZnSe puro obtenidas por la técnica de erosión catódica, a temperatura ambiente, 200°C y 300°C. Puede observarse son de diferentes tonalidades que van de amarillo a naranja al aumentar el espesor. También puede apreciarse aros de distintas tonalidades que corresponden a diferentes espesores.

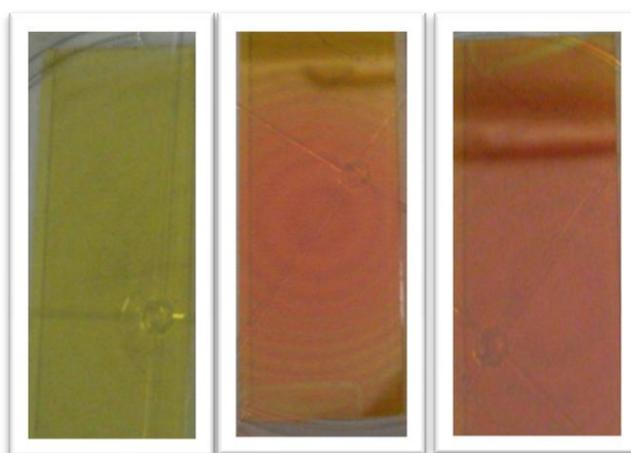


Fig. 4.1 Películas de ZnSe puro obtenidas por la técnica de RF sputtering.

4.1.1 Condiciones de Crecimiento

Las películas se elaboraron partir de un blanco de ZnSe hecho de polvo comprimido de 99.9% de pureza marca EPSI, las condiciones de crecimiento de cada película se muestran en la tabla 1. La mínima potencia (umbral) para que inicie el proceso de erosión es de 40 watts, después de iniciar el proceso de erosión y de que se estabilizara la temperatura y la presión dentro de la cámara, ya era posible aplicar la potencia de erosión.

Muestra	Composicion	Distancia cañon substrato cm	ϕ Ar sccm	Presión Ar (torr)		Potencia de erosión (watts)	Tiempo de Crecimiento	Temperatura del substrato °C
				Catodo frio	Baratron	Blanco de ZnSe		
M7	ZnSe Puro	6	7	2X10-3	19.4X10-3	50W	90 min	TA
M9	ZnSe Puro	6	7	3X10-3	18.9X10-3	50W	90 min	200
M10	ZnSe Puro	6	7	3X10-3	19.2X10-3	50W	90min	300

Tabla 1 Condiciones de crecimiento de películas de ZnSe puro.

4.1.2 Propiedades Estructurales

4.1.2.1 Difracción de Rayos X

En la figura 4.2 se muestran los patrones de difracción de las películas de ZnSe crecidas a temperatura ambiente, 200°C y 300°C. De estos patrones se puede ver que principalmente se tiene la fase hexagonal del ZnSe con una orientación preferencial en las direcciones cristalográficas (100) y (002). Y a medida que aumenta la temperatura se observa la presencia de picos de difracción en las direcciones (100) y (112).

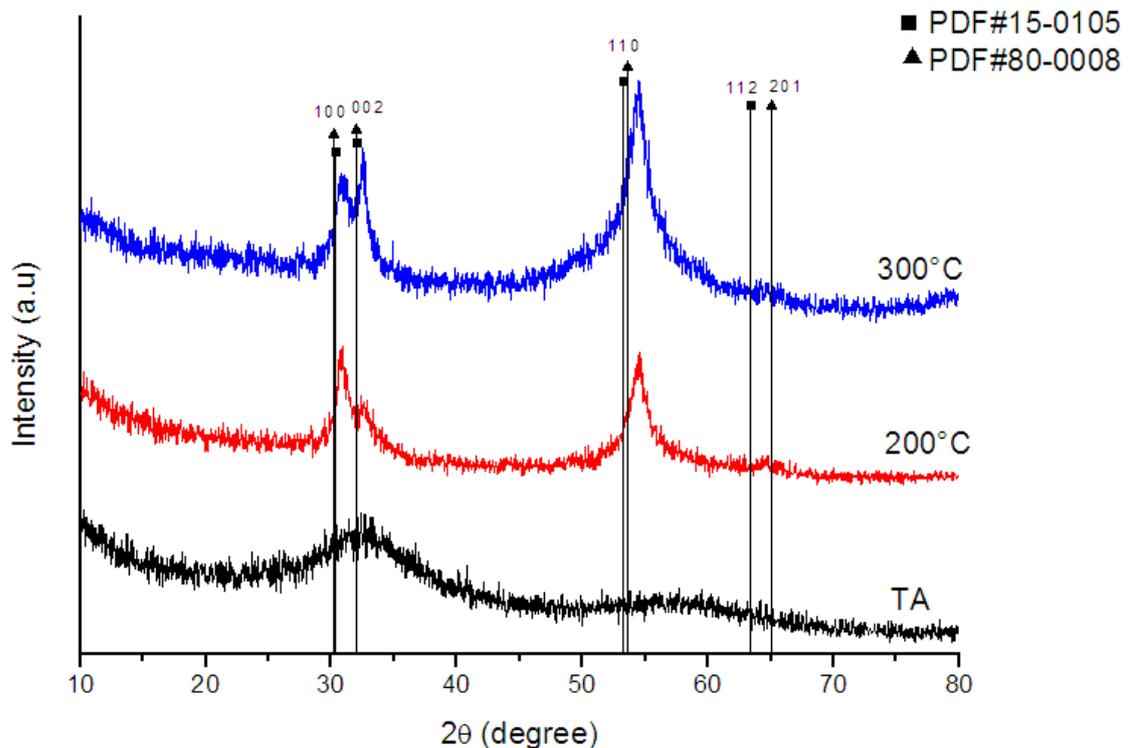


Fig. 4. 2 Difractogramas de Rayos X de películas de ZnSe crecidas a diferentes temperaturas de substrato.

4.1.3 Propiedades Ópticas

4.1.3.1 Espectroscopía Uv-Vis

Para estudiar las propiedades ópticas de las películas y obtener el valor de la banda prohibida se realizaron mediciones de transmisión óptica. En la figura 2.3 se muestran los espectros de transmisión óptica en la región UV-Vis de las películas de ZnSe a temperatura ambiente, 200°C y 300°C. Se observa un borde casi vertical de todas las películas, lo cual es una característica de ventana óptica del ZnSe. También se observa que conforme la temperatura aumenta existe un corrimiento de los espectros. En la figura 2.4 se muestran los valores de los espesores de cada película, los cuales tienen una dependencia de la temperatura de crecimiento. Los valores de E_g se obtuvieron a partir de las curvas de transmisión óptica usando un modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas, tabla 2.

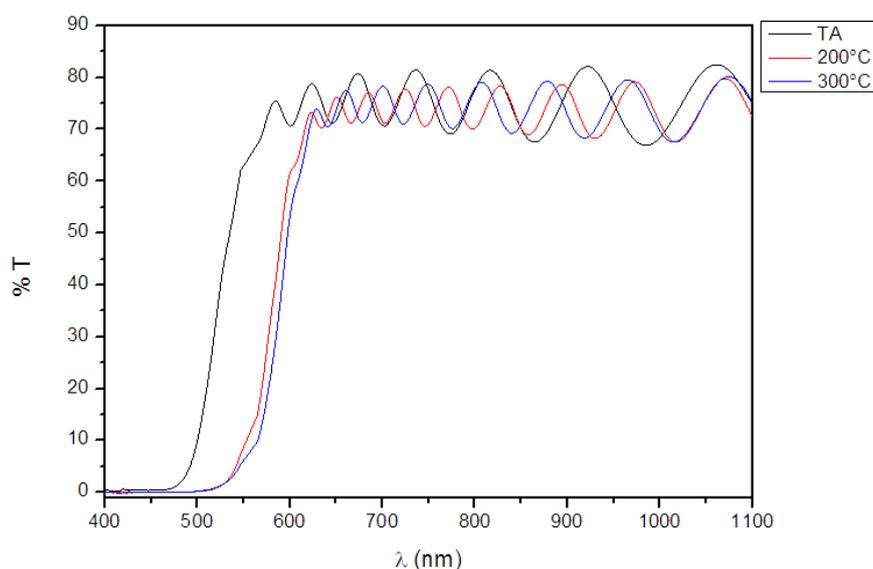


Fig. 4.3 Espectros de transmisión de películas de ZnSe a diferentes temperaturas de sustrato.

Muestra	Temperatura de Substrato °C	Espesor (nm)	E_g (eV)
M7	Temp Ambiente	1640	2.47
M9	200°C	2176	2.25
M10	300°C	2360	2.22

Tabla 2 Dependencia del espesor y de la banda prohibida de las películas de ZnSe respecto a la temperatura de sustrato.

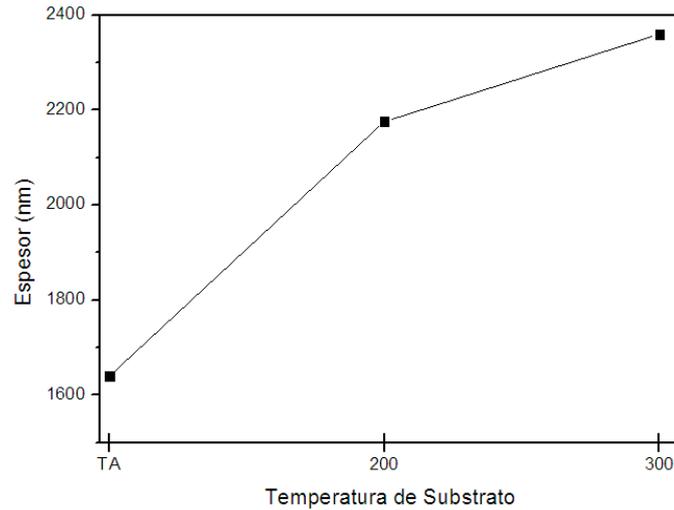


Fig. 4.4 Dependencia del espesor en función de la temperatura de sustrato.

Se ajustó una línea recta a los datos de E y $(\alpha h\nu)^2$ en un intervalo en el borde de absorción. La intersección de esta línea recta con el eje x, representa por la energía, da el valor para E_g , como se muestra en las figuras 5,6,7 para películas de ZnSe a diferentes temperaturas de sustrato. Los valores de E_g tienden a disminuir al incrementar la temperatura.

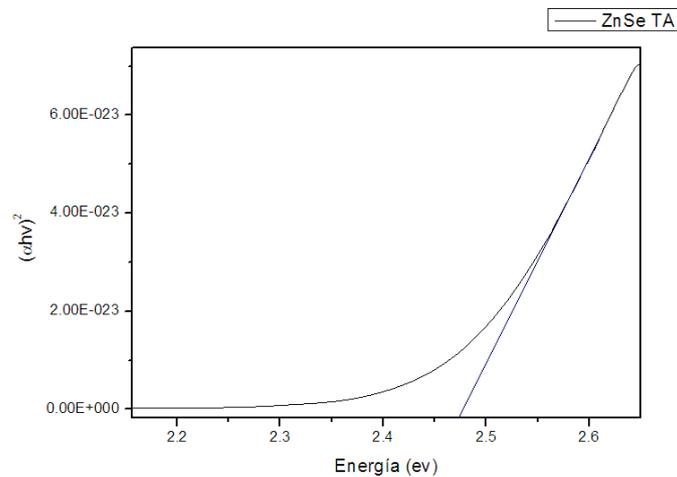


Fig. 4.5 Ajuste lineal para determinar el valor del ancho de banda prohibida, E_g . El ajuste mostrado corresponde a la película de ZnSe a temperatura ambiente.

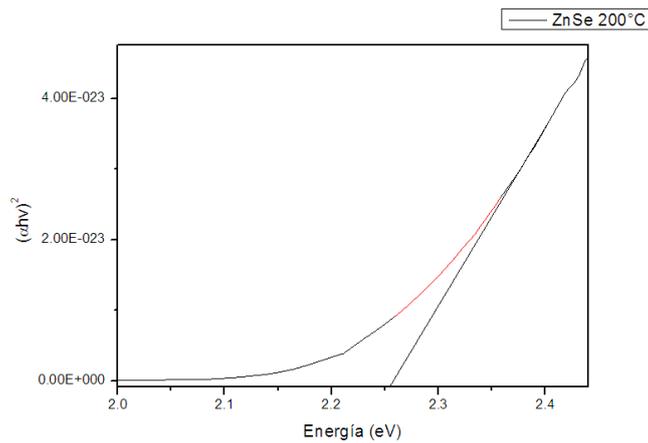


Fig. 4.6 Ajuste lineal correspondiente a la película de ZnSe a 200°C, para determinar el valor de E_g .

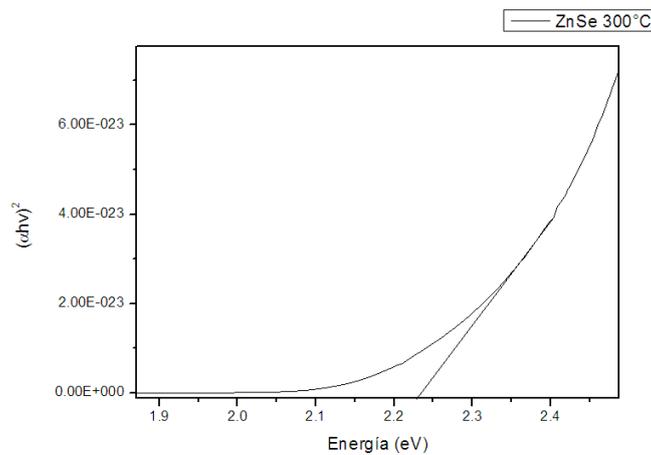


Fig. 4.7 Ajuste lineal correspondiente a la película de ZnSe a 300°C, para determinar el valor de E_g .

4.1.4 Espectroscopia Raman

Se realizó un estudio por espectroscopia Raman, usando dos fuentes de excitación laser, para poder establecer las propiedades vibracionales de red con esta técnica.

En la figura 4.8 se presentan los espectros Raman obtenidos con un laser de He-Ne ($\lambda=632.8\text{nm}$) de las películas de ZnSe crecidas a diferentes temperaturas de substrato, donde puede observarse un pico en 248.50cm^{-1} que corresponde al modo longitudinal del ZnSe. Lo cual coincide con los valores reportados en la literatura¹. En la figura 4.9 se utilizo un láser de Ar⁺ ($\lambda=514.5\text{nm}$) cuya energía de 2.54, cercana a la energía de la banda prohibida del ZnSe (2.7eV)^[2]. Los picos entre 0 y 200cm^{-1} son de origen instrumental.

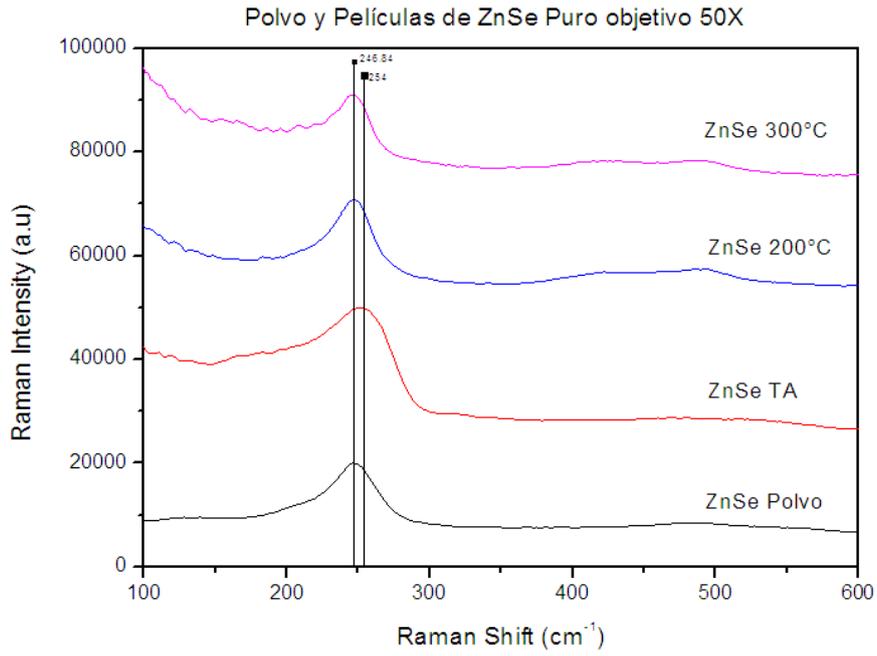


Fig. 4.8 Espectros Raman obtenidos con la línea de 632.8nm de un láser de He-Ne.

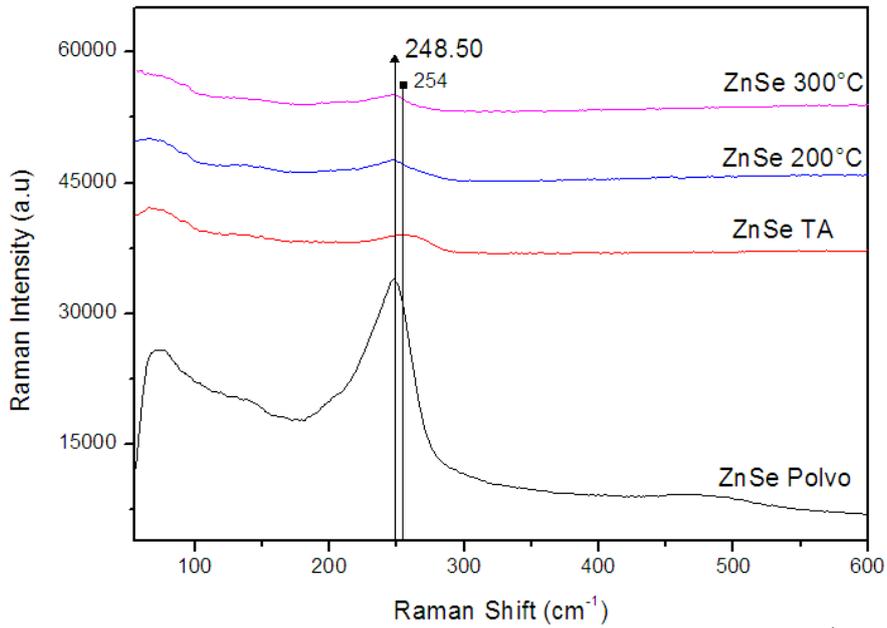


Fig. 4.9 Espectros Raman obtenidos con la línea de 514.5nm de un láser de Ar⁺

4.2. Análisis Estructural y óptico de las películas de ZnSe:Er(NO₃)₃5H₂O

En la figura 4.10 se muestra una fotografía representativa de dos películas de ZnSe:Er(NO₃)₃5H₂O obtenidas por la técnica de erosión catódica, la película más transparente corresponde a una muestra con mayor concentración de Er(NO₃)₃5H₂O.

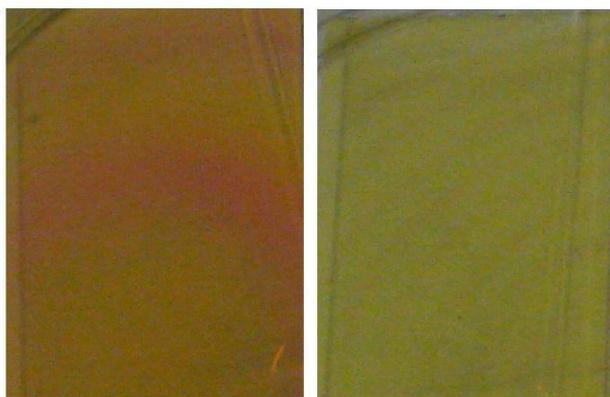


Fig. 4.10 Películas de ZnSe impurificadas con Er(NO₃)₃5H₂O

4.2.1 Condiciones de Crecimiento

Las películas se elaboraron partir de un blanco hecho de polvo comprimido compuesto por Selenuro de Zinc (ZnSe) y nitrato de erbio pentahidratado (Er[NO₃]₃5H₂O) a diferentes concentraciones. La potencia del blanco se mantuvo a 50W. Se aumentó la temperatura del sustrato de temperatura a 300°C en intervalos de 100°C. La presión de argón se mantuvo en el orden de 10⁻³, el flujo de Argón de 7sccm, la distancia cañón-sustrato 6cm y el tiempo de crecimiento fue de 2 1/2 horas. El tiempo de crecimiento se determinó para obtener películas con un espesor cercano a las de ZnSe puro. La impurificación del material consistió en incrementar la concentración de Er(NO₃)₃5H₂O en porcentaje atómico respecto al ZnSe (3%, 5%, 7% y 12%). En la tabla 3, se muestran a detalle las condiciones de crecimiento de la películas de ZnSe:Er(NO₃)₃5H₂O.

Muestra	Composicion nominal	Distancia cañon substrato cm	ϕ Ar sccm	Presión Ar (torr)				Potencia de erosión (watts)	Tiempo de Crecimiento	Temperatura del substrato °C
				Inicial		Final				
				Catodo frio	Baratron	Catodo frio	Baratron	Blanco de ZnSe		
M03_TA	ZnSe + 3% Er(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	6	7	5X10 ⁻³	19.9X10 ⁻³	3X10 ⁻³	19.6X10 ⁻³	50	150 min	TA
M03_2	ZnSe + 3% Er(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	6	7	1.9X10 ⁻²	36.7X10 ⁻³	3.6x10 ⁻³	24X10 ⁻³	50	90 min	200
M03_3	ZnSe + 3% Er(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	6	7	4X10 ⁻³	18.8X10 ⁻³	4X10 ⁻³	19.9x10 ⁻³	50	90min	300
M05_2	ZnSe + 5% Er(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	6	7	8X10 ⁻²	90x10 ⁻³	2.2X10 ⁻³	23.2X10 ⁻³	50	150 min	200
M05_3	ZnSe + 5% Er(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	6	7	5X10 ⁻³	19.4X10 ⁻³	4x10 ⁻³	19.2X10 ⁻³	50	150 min	300
M07_2	ZnSe + 7% Er(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	6	7	5X10 ⁻³	19X10 ⁻³	4.8x10 ⁻³	16.8x10 ⁻³	50	150 min	200
M07_3	ZnSe + 7% Er(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	6	7	8x10 ⁻³	19.8X10 ⁻³	5X10 ⁻³	19.3X10 ⁻³	50	150 min	300
M12_2	ZnSe + 12% Er(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	6	7	2x10 ⁻¹	200x10 ⁻³	5X10 ⁻³	19.4X10 ⁻³	50	150 min	200

Tabla 3 Condiciones de Crecimiento de películas delgadas de ZnSe:Er(NO₃)₃5H₂O.

4.2.2 Propiedades Estructurales

4.2.2 .1 Rayos X

En la figura 4.11 se muestran los difractogramas de rayos X de las películas de ZnSe:Er(NO₃)₃5H₂O. Se puede observar que se tiene la fase hexagonal con un corrimiento de θ debido a la incorporación de Er(NO₃)₃5H₂O, también con un aumento en intensidad de los picos ubicados en 36.75°, 39.95° y 41.91°. Y a medida que aumenta la concentración de nitrato de Erblio también van surgiendo picos en 55.32°, 66.05°, 74.03°.

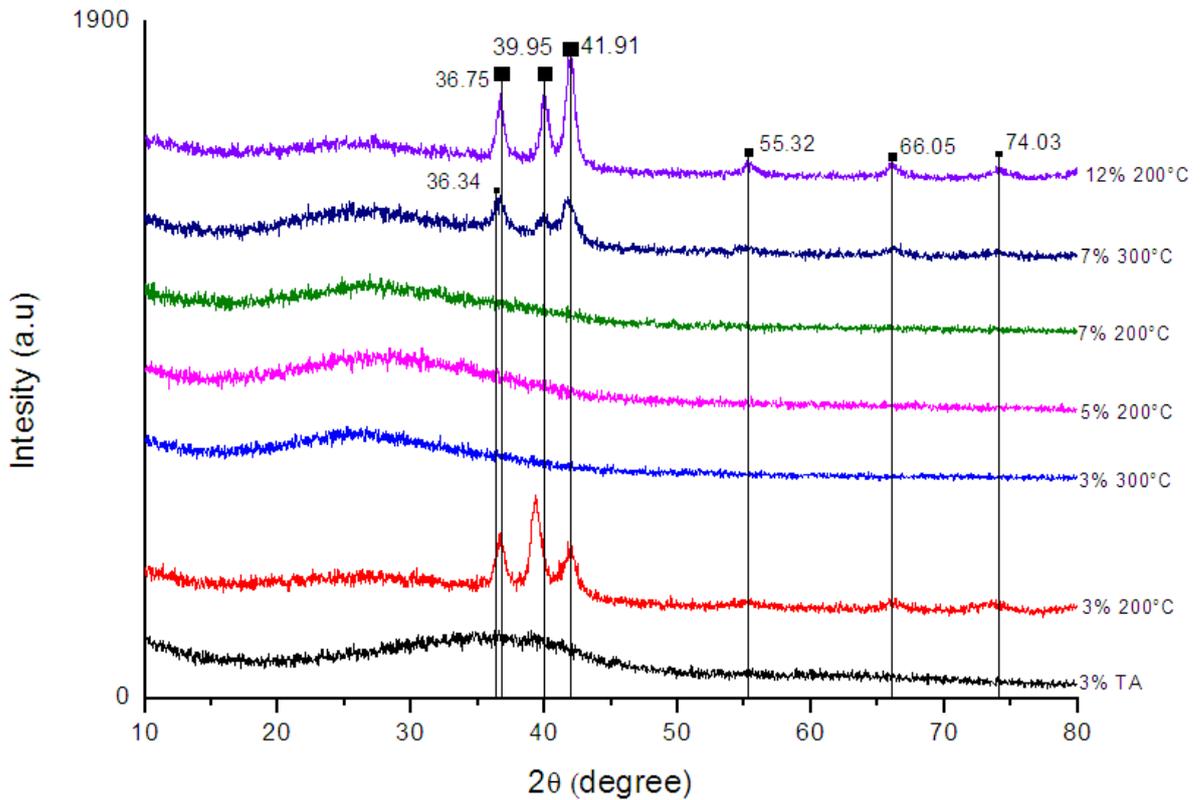


Fig. 4.11 Difractogramas de rayos X de películas de ZnSe con diferentes concentraciones de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4.2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Las películas se analizaron en el SEM (Scanning Electron Microscope) por medio de electrones secundarios y retrodispersos. En la figura 4.12 se presentan imágenes donde se puede observar cambios en la morfología conforme se aumenta la composición de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se puede también observar que el tamaño de grano aumenta al incorporarles $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A través de la micrografía obtenida del SEM se determinó el tamaño de grano de la película con mayor concentración de nitrato de Erblio, que en promedio es de 349.7nm. Figura 4.13

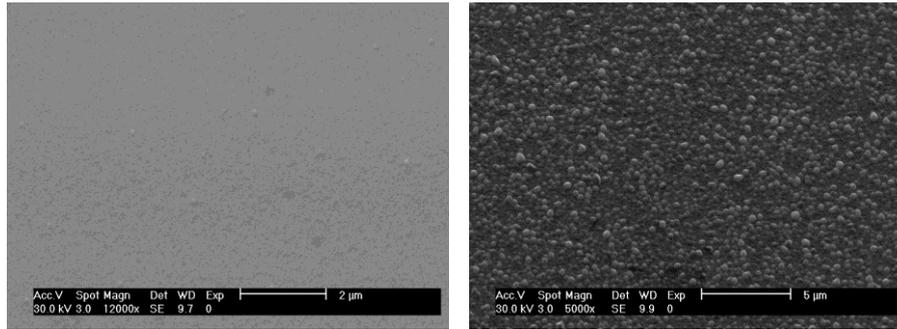


Fig. 4.12 Micrografías obtenidas por SEM para dos concentraciones en porcentaje atómico diferentes de películas de ZnSe:Er(NO₃)₃5H₂O. Izq. Película de ZnSe con 3%at de Er(NO₃)₃5H₂O. Der. Película de ZnSe con 7% de Er(NO₃)₃5H₂O.

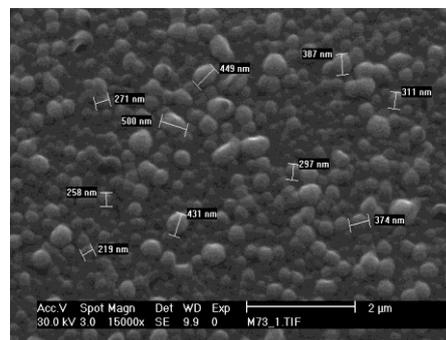


Fig. 4.23 Micrografía obtenida por SEM de una película de ZnSe con 7% at de Er(NO₃)₃5H₂O.

4.2.3 Propiedades Ópticas

4.2.3.1 Espectroscopia UV-Vis

En la figura 4.14 se muestran los espectros de transmisión de las películas de ZnSe:Er(NO₃)₃5H₂O, el borde de absorción abrupto que se observa en los espectros de transición de las películas de ZnSe puro no se mantiene al incorporarle Er(NO₃)₃5H₂O. Los valores de E_g obtenidos utilizando un modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas son mayores a los de ZnSe puro debido al dopaje, figura 4.15. En la figura 4.16 se observa el comportamiento del ancho de banda prohibida en función de la concentración del dopante. El aumento de E_g es favorable para la aplicación del ZnSe:Er(NO₃)₃5H₂O como capa ventana en una celda solar al permitir el paso de fotones más energéticos hacia la unión p-n.

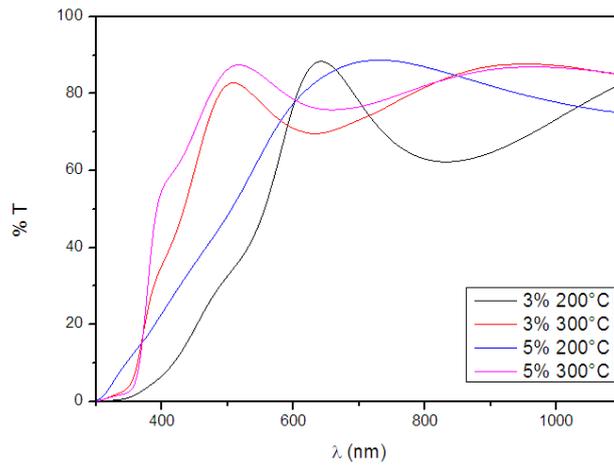


Fig. 4.34 Espectros de Transmisión de películas de $\text{ZnSe:Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

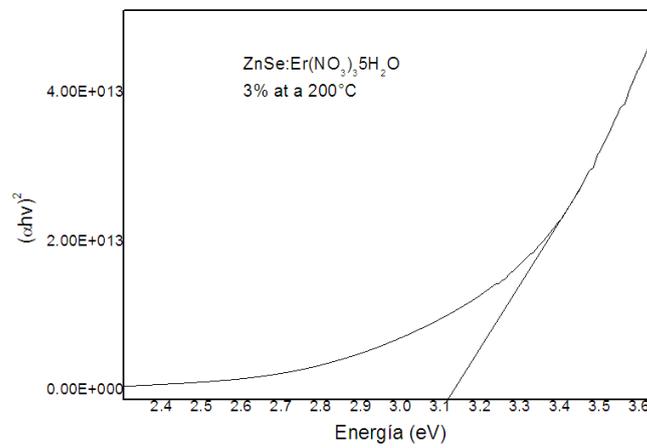


Fig. 4.45 Ajuste lineal correspondiente a la película de $\text{ZnSe:Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, para determinar el valor de E_g .

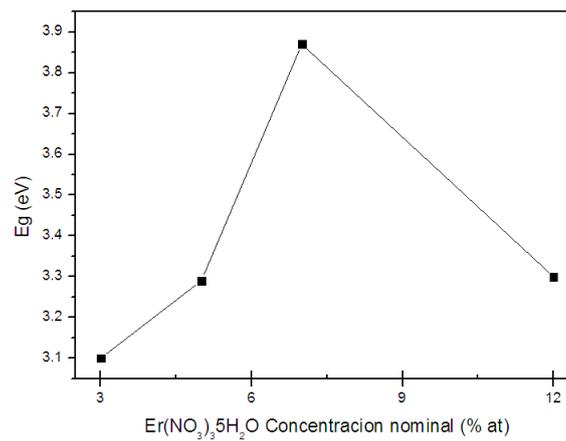


Fig. 4.5 Comportamiento de E_g en películas de ZnSe función de la concentración de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4.2.3.2 Raman

En la figura 4.17 se muestran los espectros Raman obtenidos al excitar las películas con laser He-Ne y en la figura 4.18 los espectros obtenidos al utilizar una fuente de excitación de un laser de Ar⁺ ($\lambda = 514.5\text{nm}$) obteniéndose condiciones cercanas a la resonancia, lo que permitió observar un primer armónico en las muestras de 7% y 12% atómico de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El pico en 254nm pertenece al modo (LO) del ZnSe, se observa también que al aumentar la concentración del dopante, disminuye su intensidad y se presenta el pico en 232.9nm. El pico en 249.76nm corresponde al modo óptico longitudinal del ZnSe y el pico en 439.32nm corresponde a el primer armónico de (LO). Los experimentos en modo de Raman resonante son apropiados para evaluar la calidad cristalina de las películas ya que está directamente asociada al número de armónicos observables¹.

En la figura 4.19 se presenta el espectro Raman del polvo de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ el cual presenta picos intensos en 1034 y 1049cm^{-1} los cuales se empiezan a observar en las películas de concentración mayor de 5%at de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, figura 18.

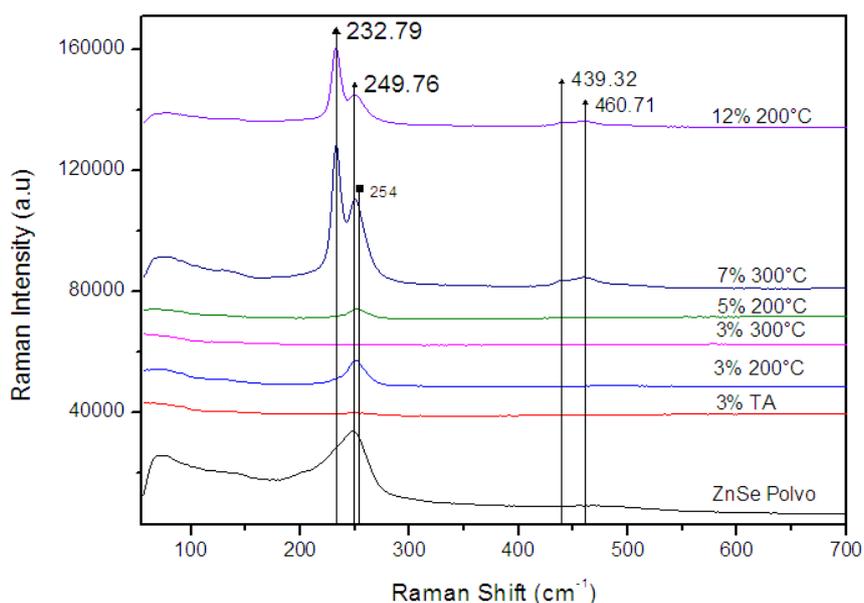


Fig. 4.17 Espectros Raman obtenidos con un láser de He-Ne de películas con diferentes concentraciones de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

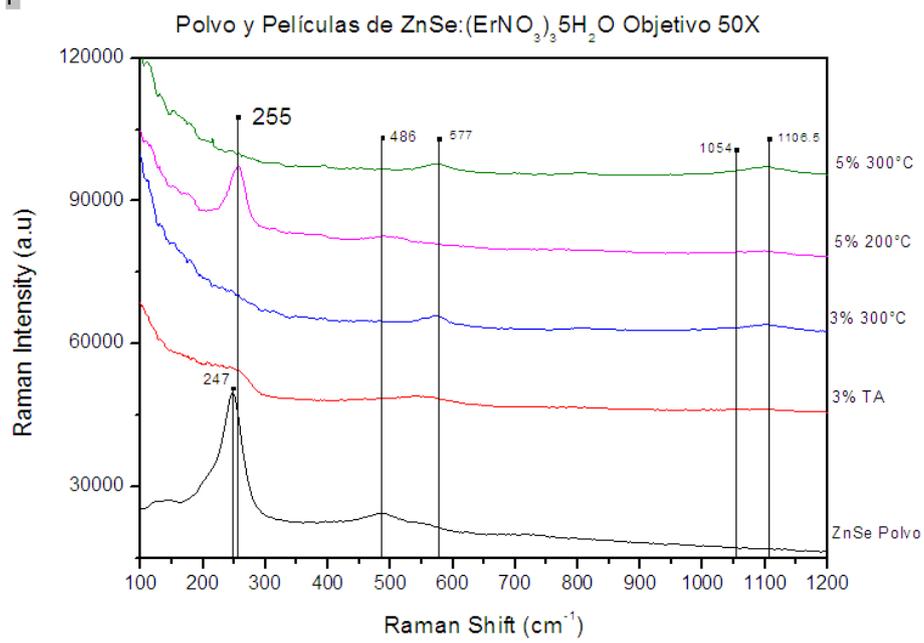


Fig. 4.68 Espectros Raman obtenidos con un láser de Ar de películas con diferentes concentraciones de Er(NO₃)₃5H₂O.

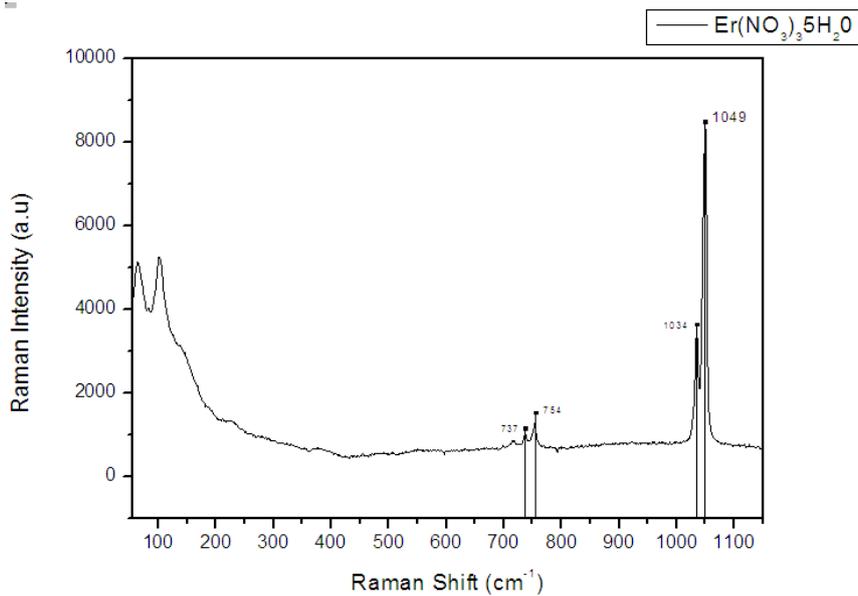


Fig. 4.79 Espectros Raman obtenidos con un láser de He-Ne de polvo de Er(NO₃)₃5H₂O.

Para conocer el espesor de las películas se fabricó un escalón a las mismas, cuya altura se midió por medio de un Perfilómetro. En la figura 4.20 se presentan los espesores obtenidos de cada una de las películas, las cuales son más delgadas que las de ZnSe puro a pesar que se crecieron bajo las mismas condiciones, este es uno más de los efectos provocados por la incorporación de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

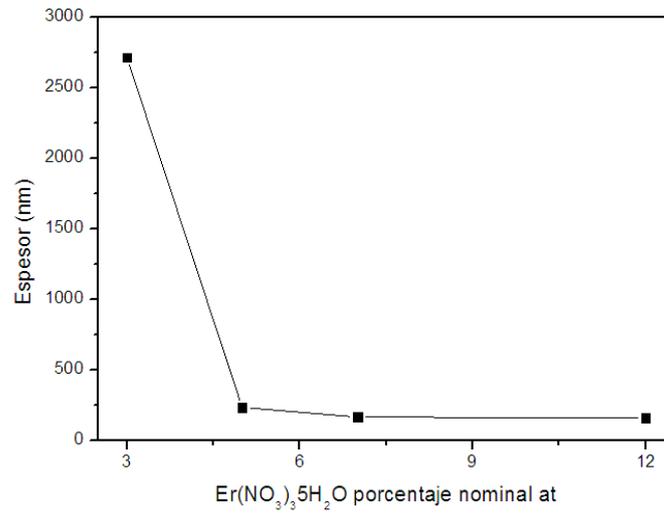


Fig. 20 Espesores de las películas de ZnSe:Er(NO₃)₃·5H₂O en relación al porcentaje atómico.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas de ZnSe puro con un espesor considerable para poderlas caracterizar, uniformes, con buena transparencia y con el tono característico amarillo-rojizo de este material.

Los estudios de Rayos X mostraron que la temperatura y la concentración de sustrato afectan la cristalinidad de las películas y el tamaño de grano. Y por los patrones de difracción de las películas se puede ver que principalmente se tiene la fase hexagonal del ZnSe.

Los espectros Raman obtenidos son similares, es decir, la respuesta de las películas de ZnSe fue la misma a pesar de utilizar dos diferentes fuentes de excitación, y se pudo observar el modo óptico principal (LO) del ZnSe cercano en 254cm^{-1} .

Las propiedades ópticas de las películas de ZnSe puro son buenas y no varían drásticamente al aumentar la temperatura, se obtuvo un valor de E_g de 2.3 eV, cercano al reportado en la literatura.

Se lograron obtener películas de ZnSe tipo *n* al incorporar $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como dopante. El análisis por difracción de rayos X mostró que la incorporación de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ genera un corrimiento de θ , y existen picos que aun no se relacionan con ninguna fase cristalina del ZnSe, por lo que aun no se determinó si al incorporarle el dopante, genera un efecto en transición de fase.

Los espectros Raman no muestran que existe una gran influencia del $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, porque al incrementar la concentración aparecen nuevos picos cercanos a los del nitrato de Erblio.

Se obtuvieron películas de ZnSe: $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con un espesor menor a las de ZnSe puro, más transparentes y con menor uniformidad. Las propiedades ópticas por espectroscopía de absorción en la región de UV-Vis, muestran que, el borde de absorción ya no se mantiene vertical, pero existe un corrimiento, lo cual es apropiado para que el material sea utilizado como capa ventana en aplicaciones fotovoltaicas, pues se incrementaría la densidad de radiación solar alcanzando la heterounión.

Los valores del ancho de banda prohibida en películas de ZnSe: $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ son favorables para el efecto de la aplicación.

Se obtuvieron películas de ZnSe: $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ resistivas y películas con estos valores altos de resistividad y de concentración de portadores no pueden ser utilizables en una heteroestructura solar, pero debido a los resultados obtenidos de la caracterización estructural y óptica se puede considerar prometedor el hecho de utilizar $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como dopante.

PERSPECTIVAS

El Selenuro de Zinc es un material prometedor en virtud de los resultados obtenidos de la caracterización óptica y estructural. El hecho de utilizar elementos pertenecientes a las tierras raras como dopantes es para reducir la resistividad de este material y para lograrlo y complementar los resultados obtenidos para poder presentar este material como material tipo n de una heteroestructura es necesario realizar la caracterización eléctrica correspondiente.

Debido a que las películas son muy resistivas es necesario someterlas a tratamientos térmicos, no es necesario que sean muy largos y de alta temperatura; ya que a 500°C durante 22 horas se han logrado obtener valores de resistividad del orden de $10^2\Omega\text{-cm}$ y concentraciones de portadores del orden de 10^{14}cm^{-3} [15]. Películas con estos valores de resistividad y de concentración de portadores pueden ser utilizadas en una heteroestructura fotovoltaica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Morales-Acevedo. Revista Mexicana de Física, ISSN 0035-001X, Vol. 50, Nº. 5, 2004, págs. 431-442
- [2] A. Morales Acevedo, La electricidad que viene del sol, Grupo Editorial Iberoamérica, 1996.
- [3] A.B Tribugo/M.C. Di Stefano/ H. Cánepa/E. Hereida/M.H Aguirre Calidad Cristalina del ZnSe obtenido por transporte químico con I₂
- [4] J. Rubín Sáenz. Crecimiento por erosión catódica de películas de n-ZnSe:Al.
- [5] Hugo Hernández Contreras. Tesis de Maestría: Procesamiento de películas delgadas por erosión catódica magnetoplanar "Sputtering", México, D.F. ,2001.
- [6] Los Alamos National Laboratory - Erbium [1] <http://periodic.lanl.gov/elements/68>.
- [7] *Guide to the Elements - Revised Edition*, Albert Stwertka, (Oxford University Press; 1998)
- [8] O. Castaño. *Síntesis y caracterización de láminas delgadas superconductoras de altas corrientes críticas de YBCO obtenidas por M.O.D.* Tesis M.S., Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona (2004).
- [9] Smith, W.F. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, 2^{da}. Edición, Edit Mc Graw-Hill (1993).
- [10] R. Pérez. *Procesado y optimización de Espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: Aplicación a la identificación de materiales pictóricos.* Tesis Dr., Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona (2005).
- [11] http://pcml.univ-lyon1.fr/activite_scientifique/raman/raman.html.
- [12] F.C. Jentoft, Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. 2004. [1]
- [13] Principios de Análisis Instrumental. D. Skoog, J. Holler, T. Nieman Editorial McGrawHill
- [14] Chris G.Van Walle: Phis. Stat. Sol (b) 229, 221-228 (2002)
- [15] G Z Zhong and F J Bryant 1982 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 15 705