

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**EFECTO DE LA TEMPERATURA DE
RECOCIDO SOBRE LAS
PROPIEDADES ÓPTICAS Y
ESTRUCTURALES DE PELÍCULAS
DELGADAS DE GaSb DEPOSITADAS
POR DC MAGNETRON SPUTTERING**

Norma Diana Sarmiento Cruz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de física
Bogotá, Colombia
2017

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE RECOCIDO SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES DE PELÍCULAS DELGADAS DE GaSb DEPOSITADAS POR DC MAGNETRON SPUTTERING

Norma Diana Sarmiento Cruz

Trabajo final presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias Física

Director:
Ph.D. Anderson Dussan Cuenca

Línea de Investigación:
Fabricación de Dispositivos Nanoestructurados con Aplicaciones Tecnológicas
Grupo de Investigación:
Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2018

A Dios, fuente y dador de sabiduría, dueño de todas las cosas, rey de amor, quien siempre ha estado y estará a mi lado a pesar de mis fallos. A Él le debo esta maravillosa oportunidad de crecer personal e intelectualmente.

Al apoyo incondicional y amoroso de mis padres Cecilia Cruz y Adriano Sarmiento quienes desde el comienzo de este proceso estuvieron a mi lado brindando fortaleza con sus sabias palabras, con el ejemplo de su tesón y constancia y el auxilio material, igualmente necesario.

Al profesor Anderson Dussan, excelente persona, gran docente y honesto en palabras y hechos quien fue admirable y muy sincero desde el momento en que manifesté el deseo de formar parte de su grupo.

A mis hermanos Orlando, César y sobre todo mi hermana Janeth, quien con su cariño y oración me ayudó a convertir en realidad el sueño de realizar esta maestría en esta gran Universidad.

Agradecimientos

A Dios por brindarme la maravillosa oportunidad de enriquecer mis conocimientos y por su eterna presencia a mi lado.

A mis padres, fieles apoyos en todo instante.

A la Universidad Nacional de Colombia por haberme permitido estudiar en sus insignes aulas, un sueño por mucho tiempo soñado.

Al profesor Anderson Dussan y a todos los integrantes de su estupendo grupo de Materiales Nanoestructurados y su Aplicaciones, quienes convirtieron en más de una ocasión, el quehacer diario y arduo de estudio en momentos agradables y de gran aprendizaje.

A todos, mil y mil gracias.

Resumen

Conocer las características estructurales y ópticas de determinados semiconductores es un factor importante para la fabricación de dispositivos con el fin de saber sus propiedades y mejorar la eficiencia de los mismos. El semiconductor fabricado y caracterizado en este trabajo, el Antimoniuro de Galio, GaSb, es ampliamente conocido en el campo de los semiconductores por diversas aplicaciones y por tal motivo en este proyecto se depositaron películas delgadas de GaSb a través del método de pulverización catódica, bajo diferentes parámetros de síntesis, entre ellos el tiempo de depósito (5min y 15min) y la temperatura de recocido (de 300°C a 350°C). Para ello a las películas delgadas de les realizaron estudios de Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para la identificación de fases y estructura del cristal y se midió igualmente la transmitancia y reflectancia para identificar las constantes ópticas (índice de refracción, Gap óptico y coeficiente de absorción). Se pudo observar que tanto la temperatura de recocido como el tiempo de depósito influyen en las propiedades estudiadas, logrando mejorar la cristalización del material y su capacidad de absorción de la luz bien sea al aumentar la temperatura de recocido y/o el tiempo de depósito.

Palabras clave: DC magnetron Sputtering, Semiconductor binario, GaSb, propiedades ópticas, propiedades estructurales

Abstract

Knowing structural and optical features of certain semiconductors is an important factor for devices manufacture, with the aim of learning their properties and improves their efficiency. The Galium Antimonide, GaSb is the semiconductor manufactured and characterized in this thesis, it is widely known in the field of semiconductors for its various applications, therefore in this project, thin films of GaSb were deposited through the method of cathodic sputtering, carried out under different parameters of synthesis, including settle time (5min and 15min) and annealing temperature (from 300° C to 350° C). To this effect, X-ray diffraction (XRD) studies were carried out to the thin films for identifying the stages and structure of the crystal and the transmittance and reflectance were measured to identify the optical counters (refractive index, optical Gap and absorption coefficient). It was observed that both, the annealing temperature and the deposition time influence the properties studied, achieving to improve the material crystallization and its ability to absorb light, either by increasing the annealing temperature and / or the storage time.

Keywords: DC magnetron Sputtering, binary Semiconductor, GaSb, optical properties, structural properties

Contenido

Resumen	V
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	1
Bibliografía	4
1. Marco Teórico	3
1.1 Antimoniuro de Galio. Propiedades y aplicaciones.....	3
1.1.1 Semiconductores.....	3
1.1.2 Antimoniuro de Galio - GaSb	4
1.2 Técnica de depósito del GaSb.....	5
1.2.1 Síntesis de películas delgadas	5
1.2.2 Síntesis por pulverización catódica asistida por magnetrón	5
Bibliografía	8
2. Métodos y Técnicas Experimentales	9
2.1 Métodos y técnicas para la caracterización estructural	9
2.1.1 Difracción de rayos X.....	9
2.1.2 Instrumento de medición.....	11
2.1.3 Método Rietveld	12
2.2 Métodos y técnicas para la caracterización óptica	13
2.2.1 Técnica Uv-Vis-NIR.....	14
2.2.2 Método de Swanepoel.....	18
2.2.3 Método de Bhattacharyya.....	21
Bibliografía	22
3. Desarrollo Experimental	25
3.1 Aspectos de la fabricación de las películas de GaSb	25
3.1.1 Proceso de limpieza de los sustratos	25
3.1.2 Descripción de la técnica de depósito.....	25
3.2 Caracterización estructural por el método de difracción de rayos x. (XRD).....	27
4. Resultados y análisis	29
4.1 Caracterización estructural.....	29
4.2 Caracterización óptica	33
Bibliografía	39

5. Conclusiones y recomendaciones	42
5.1 Conclusiones	42
5.2 Recomendaciones.....	42
5.3 Publicaciones.....	43
6. Anexo A. Artículo producto de este trabajo.....	¡Error! Marcador no definido.

Lista de figuras

Gráfica 1.1 Diagrama ilustrativo sobre el concepto de bandas de conducción en materiales conductores, semiconductores y aislantes [1]. E_g representa la separación energética de las bandas.	4
Grafica 1.2 Estructura cristalina de a) Blenda de Zinc y b) Arsenurio de Galio [2]	5
Grafica 2.1 Esquema del tubo de rayos X [1].....	10
Grafica 2.2 Esquema del fenómeno de difracción de rayos X en un cristal. Cfr [6].....	11
Gráfica 2.3. Fotografía del equipo XRD con los elementos básicos del difractómetro	11
Gráfica 2.4 Esquema de la geometría y funcionamiento del difractómetro [3].....	11
Grafica 2.5 Fotografía del equipo espectrofotómetro Uv-Vis/NIR del Departamento de Física, facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.....	14
Gráfica 2.6 Imagen en bloque del proceso de espectrofotometría Uv-Vis/NIR. [4]	15
Gráfica 2.7 Formas de interacción de la radiación con la materia [5].....	16
Gráfica 2.8 Espectro de transmitancia en función de la longitud de onda, donde se evidencian las franjas de interferencia, regiones de transmitancia y envolventes T_M y T_m , la región donde el sustrato es considerado transparente T_s y la curva de transmitancia libre de interferencias T_a . Es un espectro simulado [12].....	19
Gráfica 3.1 Sistema para la fabricación de muestras por método DC magnetron Sputtering, con dispositivo de controles	26
Grafica 3.2 Esquema de la ubicación de los sustratos en el portamuestras o máscara	26
Gráfica 3.3 Fotografía de una película de GaSb sobre sustrato de vidrio	27
Gráfica 4.1 Patrón XRD para muestras de GaSb con tiempo de depósito 15 min y variando temperatura de recocido. Se evidencia la presencia de las fases de GaSb e ITO a medida que la T_r aumenta.	29
Grafica 4.2 Patrón XRD para muestra de GaSb variando el tiempo de depósito	31
Grafica 4.3 Estructura cristalina de la muestra con tiempo de recocido 350°C y 15min de depósito	32
Grafica 4.4 Espectro de transmitancia para a) muestras de GaSb sometidas a diferentes temperaturas de recocido y 15 minutos de depósito y b) compuesto de GaSb variando tiempo de depósito. (Temperatura de recocido: 350°C).....	33
Grafica 4.5 Espectros de reflectancia en función de la longitud de onda para muestras de GaSb. a) fabricadas variando la temperatura de recocido y b) películas con diferentes tiempos de depósito	34
Grafica 4.6 Micrografías SEM de perfil de las películas delgadas de GaSb. a) GaSb/ITO. 350°C de recocido. 15min de depósito. b) GaSb/vidrio. 300°C de recocido y 15min de depósito. c) GaSb/vidrio a 350°C de recocido y 5min de depósito	35

Gráfica 4.7: Curvas de $ah\nu^2$ vs $h\nu$ para muestras de GaSb para los parámetros a) tiempo de depósito. b) sin recocer, c) y d) temperatura de recocido de 300°C y 350°C respectivamente. El corte de la extrapolación del segmento rectilíneo de la curva (línea punteada) indica el valor del ancho de la brecha prohibida. 36

Grafica 4.8 Índice de refracción en función de la longitud de onda para muestras de GaSb/vidrio a. Variando temperatura de recocido y b. según tiempo de depósito 38

Lista de tablas

Tabla 3.1 Parámetros de síntesis de las películas de GaSb depositadas por DC magnetron Sputtering	26
Tabla 4.1 Valores reportados del sistema cristalino, fases y parámetros de red presentes en las muestras de GaSb depositadas sobre sustratos de ITO y vidrio	32
Tabla 4.2 Valores de la energía del Gap, índice de refracción y coeficiente de absorción para las muestras de GaSb depositadas según parámetros de variación de temperatura de recocido y tiempo de depósito.....	38

Introducción

El amplio campo de aplicaciones de los semiconductores y el interés por el estudio de las propiedades ópticas de estos materiales es conocido por sectores industriales, de desarrollo tecnológico, de investigación, etc. Entre ellas, las células solares, que convierten la energía luminosa en energía eléctrica, y los diodos emisores de luz (LEDs) que se utilizan corrientemente en las pantallas de relojes digitales y calculadoras. [1].

A partir de 1950, los dispositivos semiconductores, conocidos también como dispositivos de estado sólido, remplazaron los tubos electrónicos de la industria tradicional. Por la enorme reducción de tamaño, consumo de energía y costo, acompañada de una mayor durabilidad y confiabilidad, los dispositivos semiconductores significaron un cambio revolucionario en las telecomunicaciones, la computación, el almacenamiento de información, etc [1]. Desde entonces, mucho se ha avanzado en la fabricación y utilización de semiconductores siempre con el interés de optimizar su funcionamiento y conocer y analizar aún más sus propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales, entre otras; dichas características influyen en el rendimiento de los dispositivos en los que son empleados

Actualmente el desarrollo del estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus aplicaciones representa un avance tecnológico en la fabricación de dispositivos eléctricos que han aportado al desarrollo tecnológico de la sociedad. [2] Desde hace algunos años han surgido investigaciones en el ámbito de la tecnología y con el paso de los años son cada vez más numerosos los proyectos que se promueven en orden a profundizar más en las propiedades de los semiconductores y nuevos materiales con el fin de perfeccionarlos y poder aplicarlos en diferentes ámbitos de la industria. Dentro de este campo existen los dispositivos de procedencia binaria que por su estructura se asemejan a los semiconductores intrínsecos como el Germanio y el Silicio: el Arseniuro de Galio, el Arseniuro de Aluminio, el Arseniuro de Indio, entre otros. El antimoniuro de Galio es de igual forma un semiconductor binario que se suele utilizar para fabricar dispositivos optoelectrónicos que trabajen en el rango de longitudes de onda en la región del infrarrojo, como detectores o células termofotovoltaicas, como base de convertidores fotovoltaicos de eficiencia [3]. De ahí la importancia del estudio de las propiedades estructurales y ópticas, además de la fabricación de este semiconductor, objetivo primordial del presente trabajo.

En la literatura se han reportado métodos de fabricación de películas delgadas de GaSb por diversas técnicas de depósito bien sea químicas o de horneado. En los mismos se realiza el análisis de las propiedades estructurales que se ven afectadas entre otras cosas por el tiempo de depósito, temperatura de recocido y equipos empleados para la obtención de dichas muestras, etc. [4,5,6]. El estudio de la estructura de los semiconductores sometidos a temperaturas de recocido es muy importante debido a que las propiedades de transporte de los mismos mejoran cuando se someten

a recocido, igualmente el rendimiento de los dispositivos en los que se emplean los semiconductores a base de GaSb o GaAs. [7]

Otros documentos hacen referencia al uso de GaSb como sustrato que al ser dopado con otros elementos tales como el silicio (Si) o telurio (Te), las propiedades ópticas y eléctricas del material cambian, mejorando su rendimiento [8,9] y convirtiéndolo en un material muy usado en dispositivos. [10,11,12]

En la literatura no se reporta artículos relacionados con el crecimiento de GaSb sobre sustratos de vidrio empleando el método de pulverización catódica asistida por magnetron. Otros métodos y técnicas se han llevado a cabo tales como procesos químicos y de horneado [9,10] o también empleando el método de pulverización catódica pero cuyo sustrato es la película de GaSb [12,13,14].

Se puede afirmar entonces que este trabajo en el que se fabrican las películas delgadas de GaSb para su posterior caracterización estructural y óptica puede aportar y ampliar el campo de las investigaciones de este compuesto que permiten su uso también como sustrato similar a las obleas de GaSb.

En este trabajo se realizó la fabricación de películas delgadas de GaSb y tras el análisis mediante medidas de XRD y transmitancia espectral de las muestras fabricadas hemos encontrado que con el aumento de la temperatura de recocido y tiempo de depósito, la cristalización del material mejora. Estos resultados podrán ser tenidos en cuenta en la fabricación de LED, láseres y celdas termofotovoltaicas y también como sustratos, pues es de esperar que haga que los dispositivos sean más versátiles y su rendimiento sea óptimo. [13,14,15].

Bibliografía

- [1] Pinochet, J. Los Semiconductores y sus Aplicaciones. Pontificia Universidad Católica de Chile. Facultad de Física. Física de Sólidos. Santiago, Diciembre 2001.
- [2] P. Jorge. Los Semiconductores y sus Aplicaciones. Pontificia Universidad Católica de Chile. Facultad de Física. Física de Sólidos. 2001.
- [3] Del Valle Carlos Algora. Convertidor fotovoltaico de alta eficiencia para intensidades luminosas elevadas fabricado con tecnología optoelectrónica. Universidad Politecnica De Madrid. 2001.
- [4] Various methods for the growth of GaSb single crystals (V. Setakova, B. Stepanek, J. Setak)
- [5] A.A. Ebnalwaled. On the conduction mechanism of p-type GaSb bulk crystal Physics Department, Faculty of Science, South Valley University. 2010.
- [6] Morphological studies of annealed GaAs and GaSb surfaces by micro-Raman spectroscopy and EDX microanalysis. (C.E.M. Campos, P.S. Pizani).
- [7] Ryuto Machida, Ryusuke Toda, Sachie Fujikawa, Shinsuke Hara, Issei Watanabe and Hiroki I. Fujishiro. Effect of low-temperature-grown GaSb layer on formation of high-density and small GaSb islands on Si(100) substrate. *Phys. Status Solidi B* 253, No. 4, 648–653 (2016) / DOI 10.1002/pssb.201552486.
- [8] B. M. José. Obtención y caracterización del semiconductor poroso Antimoniuro de Galio con impurezas de Telurio. Tesis. Centro de Investigación en ciencia y tecnología aplicada, Instituto Politécnico Nacional. Chile. 2007.
- [9] Z.C. Fenga, F.C. Houa, J.B. Webbb, Z.X. Shenc, E. Ruslid, I.T. Fergusone, W. Luf Optical investigation of GaSb thin films grown on GaAs by metalorganic magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. Volume 516, Issue 16, 30 June 2008, Pages 5493–5497.
- [10] SÁNCHEZ, J. Dirigido por Francisco Villuendas Yuste. Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente. Universidad de Zaragoza. Departamento de Física Aplicada.
- [11] Vidya Jadhav, Surface modifications caused by a swift heavy ion irradiation on crystalline p-type gallium antimonide Department of Physics, University of Mumbai, Vidyanagari Campus, Mumbai 400 098, India.
- [12] Ramón G. M. Introducción al método de Rietveld. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México. Septiembre de 2007
- [13] K. Möller, L. Töben, et al. In-situ monitoring and analysis of GaSb (100) substrate deoxidation. Hahn-Meinter-Institute. Berlin, Germany. 2004.
- [14] P. Dhamodharan C. Manoharan, M. Bououdina, R. Venkadachalopathy, S. Ramalingam. Al-doped ZnO thin films grown onto ITO substrates as photoanode in dye sensitized solar cell. 2016.
- [15] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Vol. 16, p. 1214-1222, (1983).

1. Marco Teórico

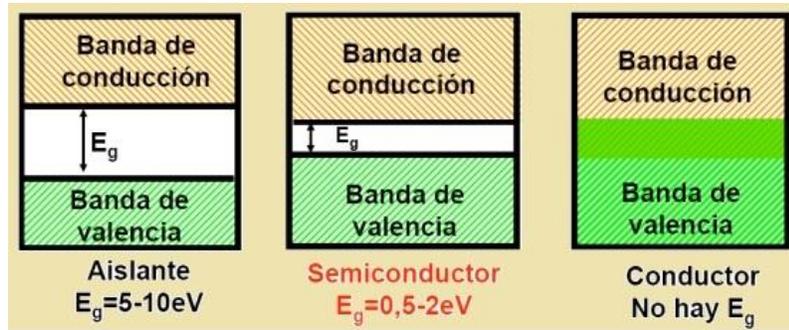
La fabricación de películas delgadas por diversos métodos es una práctica ya frecuente debido a la gran aplicación de los semiconductores en dispositivos eléctricos, fotovoltaicos entre otros. En este trabajo se fabricaron muestras de GaSb, que como veremos requiere de un conocimiento de los elementos que constituyen este compuesto y la forma adecuada de depositarlos y optimizar su rendimiento.

1.1 Antimoniuro de Galio. Propiedades y aplicaciones

La fabricación de películas delgadas requiere del conocimiento de las propiedades que se desea cumplan dichos dispositivos, por lo cual es importante conocer las características de los materiales a emplear, los cuidados en la manipulación de los mismos y las condiciones bajo las cuales se debe trabajar. A continuación definiremos conceptos fundamentales que ayudarán a la comprensión de los objetivos que persigue el presente documento.

1.1.1 Semiconductores

Por sus propiedades electrofísicas, todos los cuerpos en la naturaleza se caracterizan como conductores, semiconductores y aislantes. Cuando los átomos se unen formando una estructura cristalina, los niveles energéticos de cada uno de ellos se desdoblan, se desplazan ligeramente de su posición en un átomo aislado. Al tener una gran cantidad de átomos, el desdoblamiento origina la formación de bandas de energía. La distribución de los electrones en las bandas ocupadas de mayor energía determinan las propiedades electrónicas del material. [1] En los conductores, los electrones más alejados del núcleo adquieren libertad de movimiento en el interior del sólido. Estas partículas son las encargadas del transporte de la carga eléctrica. A temperaturas cercanas al cero absoluto, algunos metales adquieren una conductividad infinita, es decir, la resistencia al flujo de carga se hace cero. Estos son conocidos como superconductores. Ejemplos de conductores más usados en electrónica tenemos el cobre (Cu), la plata (Ag) y el aluminio (Al). Los aislantes, por el contrario tienen los electrones firmemente adheridos a sus átomos y por tanto no poseen electrones libres para el transporte de carga eléctrica. Estos materiales también son llamados dieléctricos y entre ellos está el vidrio, el caucho, la cerámica, etc. En el punto intermedio entre los buenos conductores y los aislantes están los semiconductores, de gran aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos. Los semiconductores en condiciones normales se pueden comportar como dieléctricos pero bajo ciertas circunstancias sus propiedades conductoras pueden ser alteradas ya sea mediante cambios en su composición o mediante cambios de temperatura o sometiéndolos a iluminación. [2] Esta clasificación de los materiales también se puede realizar desde el punto de vista del transporte electrónico, teniendo en cuenta la cantidad de energía que se necesita para que los electrones del nivel de valencia lleguen al nivel de conducción. La siguiente gráfica esquematiza esta última clasificación en los tres tipos de materiales.



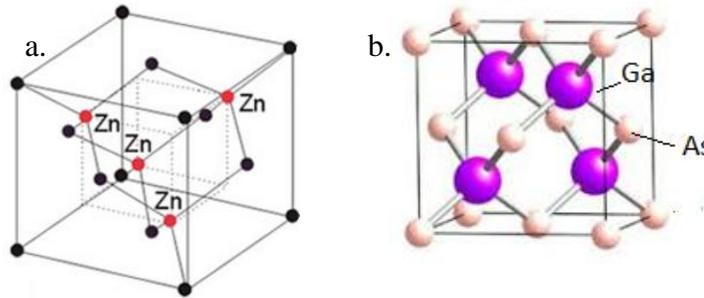
Gráfica 1.1 Diagrama ilustrativo sobre el concepto de bandas de conducción en materiales conductores, semiconductores y aislantes [1]. E_g representa la separación energética de las bandas.

En los materiales semiconductores puros, situación que se presenta a temperatura absoluta, la última banda de electrones, denominada banda de valencia, está completamente llena, mientras que la banda inmediatamente superior, denominada banda de conducción está completamente vacía. A temperaturas distintas a cero la conductividad de un semiconductor no es nula debido a la presencia de electrones en la banda de conducción y de agujeros (huecos) en la banda de valencia. A éstos se les conocen como semiconductores intrínsecos y en ellos las bandas de valencia y de conducción se encuentran separadas por una barrera de energía más pequeña (comparada con la del diamante) de aproximadamente 1eV (1,1eV para el Si y 0,7eV para el Ge) [1]. Un semiconductor es por tanto un sólido cuyos electrones se distribuyen en dos bandas de energía separadas por una brecha de energía prohibida (E_g). La banda inferior corresponde a los electrones que participan de la unión de los átomos, generalmente covalente y en la banda superior se encuentran los electrones que participan de las corrientes eléctricas. Esto se puede lograr por excitación térmica, por el movimiento térmico de los portadores de carga, o puede lograrse mediante la irradiación de fotones que entreguen la energía suficiente para superar la banda de energía prohibida. En cualquiera de estos procesos se crean pares de portadores de carga: electrones (negativos, tipo n) y huecos (positivos, tipo p). Otra manera de lograr conductividad no nula es por el agregado de impurezas en el material. [3]. A estos semiconductores a los que se les ha agregado impurezas, es decir, que se han dopado, se les denomina semiconductores extrínsecos. Si por el proceso de dopaje se introduce en un material semiconductor algún tipo de átomo trivalente (indio o aluminio), los tres electrones de valencia se unen covalentemente con el material y dejan un agujero o hueco en el cuarto enlace y por tanto el material se denomina tipo p. Si la impureza es tal que aporta cinco electrones (arsénico) cuatro de los cuales se unen mientras que el restante electrón queda libre para moverse en la banda de conducción, es tipo n. [1] Pero enfoquémonos en el semiconductor que es objetivo de este trabajo: El Antimoniuro de Galio (GaSb).

1.1.2 Antimoniuro de Galio - GaSb

El antimonio es un metaloide, con propiedades intermedias entre metales y no metales. Su estado en forma natural es sólido, de aspecto gris plateado, con número atómico 51, grupo 15, periodo 5, de masa atómica $121,76\text{ u} \pm 0,0010\text{ u}$ y 5 electrones en la banda de valencia. El Galio por su parte es un metal del bloque p, situado junto a los metaloides. En su forma natural es sólido. Pertenece al grupo 13, de periodo 4 y con 3 electrones en la banda de valencia. [7] Estos dos elementos se pueden unir mediante enlace covalente para dar origen al semiconductor Antimoniuro de Galio (GaSb). Por los aportes de los electrones en sus bandas de valencia, el GaSb es un semiconductor binario tipo p, del grupo III-V, que se caracteriza por tener una banda prohibida de 0,72eV a 300K. Como veremos en el capítulo experimental, es un cristal que posee una estructura tipo Blenda de Zinc que esencialmente está formada por dos celdas: una cubica centrada en la cara (fcc) y otra

cubica simple rotada en la parte interna de la fcc. La Gráfica 1.2 representa la estructura Sulfuro de Zinc y la estructura cristalina Blenda de Zinc para el GaAs. [1]



Grafica 1.2 Estructura cristalina de a) Blenda de Zinc y b) Arsenurio de Galio [2]

El GaSb es además un material interesante debido a sus características inusuales que pueden facilitar su uso en dispositivos basados en semiconductores, tales como diodos láser y fotodetectores, en los cuales es muy empleado debido a su pequeña banda prohibida que coincide con las fibras de sílice utilizadas en comunicaciones ópticas. Además, es también un muy buen sustrato para dispositivos semiconductores integrados, dado que su parámetro de red ($6,09\text{\AA}$) está muy cerca del parámetro de red de otros semiconductores como InAs, GaAlAs y CdTe que depositados sobre GaSb permite una interacción coherente de la estructura cristalina de éste en la película, debido principalmente a que el sustrato tendrá una estructura cristalina y parámetro de red similares a los de la película o de lo contrario, no se dará el crecimiento epitaxial deseado. [4]. Otra de las aplicaciones más prometedoras de GaSb está en el desarrollo de células termofotovoltaicas basadas en materiales de GaSb en configuraciones de película delgada. Desde el punto de vista del dispositivo, las estructuras basadas en GaSb han mostrado ser de gran aplicación en diodos láser con voltaje de umbral bajo, dispositivos de alta frecuencia y superredes con características ópticas y de transporte. [5]

1.2 Técnica de depósito del GaSb

1.2.1 Síntesis de películas delgadas

Desde que surgió el interés por la fabricación de películas delgadas de uno o dos elementos se han venido desarrollando diversos métodos de depósito tales como baño químico (CBD, Chemical Bath Deposition), Chemical Vapor Deposition (CVD), Evaporación Térmica, Electron Beam Evaporation, Rotación o Spin-Coating y Sputtering, entre otras [8]. Existen incluso métodos con nombre propio como el método horizontal de Bridgman, Piper-Polish y Czochralski [9]. Como indica el nombre del proyecto, las películas delgadas de GaSb de este trabajo fueron fabricadas por el método de DC magnetron Sputtering que tiene grandes ventajas por la calidad de las muestras, la optimización en el tiempo de depósito, entre otras.

1.2.2 Síntesis por pulverización catódica asistida por magnetrón

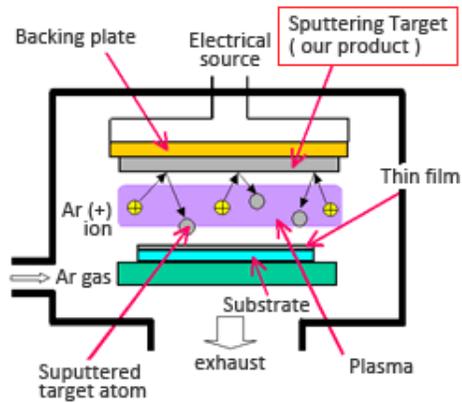
La fabricación de las películas delgadas de GaSb del presente proyecto se realizó mediante el método DC Magnetron Sputtering o pulverización Catódica asistida por campo magnético. Éste consiste esencialmente en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo bombardeando

con iones de Argón los átomos de su superficie. Se emplea un blanco del material que va a ser depositado como cátodo en la descarga luminosa. El material es transportado desde éste hasta el sustrato donde se forman las películas. De esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones, utilizando descargas de gases nobles.

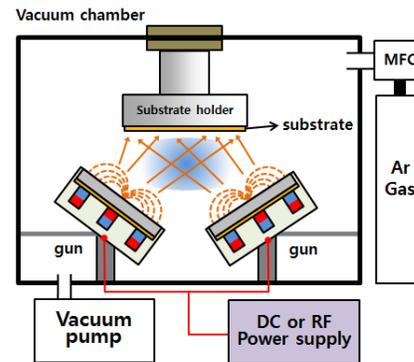
En la técnica de Sputtering se emplea una cámara de vacío con un ánodo y un cátodo en su interior en los que, al producirse una descarga eléctrica en un ambiente de baja presión controlada por el suministro de un gas residual, los átomos de dicho gas se ionizan y chocan contra el cátodo en el cual es colocado el blanco del material que se desea depositar, y que experimenta desintegración por efecto de las moléculas ionizadas. Se produce después el fenómeno de pulverización catódica que consiste en la formación de una nube de los átomos que se desprendieron del blanco y que se ubica en las superficies circundantes generando el plasma dentro de la cámara de vacío. Algunos de los átomos se quedan en la superficie y otros se dirigen a los electrodos por efecto de la colisión con las moléculas del gas. Los átomos libres viajan hasta alcanzar la superficie del sustrato y comienza el proceso de crecimiento de la capa dependiendo de ciertos parámetros tales como tasa de depósito, temperatura del sustrato, presión y composición del gas y composición del blanco. El gas Argón es empleado en el proceso debido a que es un gas abundante, pesado, con un número atómico alto, poco reactivo y con un bajo potencial de ionización. [5].

Por otro lado, si el blanco es conductor, se usa una fuente directa (DC), en tanto que si éste es poco conductor, se emplea radiofrecuencia (RF). Las ventajas de esta última técnica radican en que los átomos ionizados son mejor direccionados hacia el blanco. Sin embargo en este trabajo no se usó debido a que la distancia entre el blanco y el sustrato es pequeña, lo que implica que es suficiente la aplicación de la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo para producir el plasma y llevar los átomos de GaSb hacia la muestra.

El depósito de películas por Sputtering se puede realizar mediante diversos sistemas y métodos tales como DC diodo, Rf diodo, magnetron e ion-beam Sputtering. Sin embargo, para aumentar las tasas del sistema Sputtering, se emplean configuraciones de bobinas, alcanzando una disminución de la presión y aumento de las tasas de depósito, lo cual indica que la presencia del campo magnético en la región del plasma optimiza la formación de la película. En este sistema se emplea un dispositivo con imanes que, combinados con el campo eléctrico interior presente en los dos electrodos, provocan que los electrones realicen trayectorias helicoidales, produciendo trayectorias más largas que no existiesen sin el campo magnético. Esta nueva distancia que recorren los electrones provoca un aumento en los choques con los átomos del gas residual, permitiendo disminuir la presión de trabajo en rangos de 10^{-5} torr. Otra de las bondades del uso de magnetron es el incremento de la densidad del plasma, provocando el aumento de la corriente en el blanco e incrementando la cantidad de material depositado [6].



Grafica 1.3 Esquema en bloque del proceso de Sputtering [3]



Grafica 1.4 Esquema del equipo DC Magnetron Sputtering [4]

La gráfica 1.3 corresponde a un diagrama en bloque del proceso de Sputtering en el que se puede observar esencialmente el gas ionizado, el plasma y los átomos del material que son dirigidos hacia el sustrato, ubicado en la parte inferior. La gráfica 1.4 esquematiza las principales componentes del equipo de fabricación de muestras: la cámara de vacío, el gas inerte, los magnetrones, la fuente de potencial y el sustrato. [6]

Bibliografía

- [1]. K. V. Shalíмова. Física de los semiconductores. Ed. Mir. Moscú. 1975
- [2] http://www.coimbroweb.com/documentos/lineas/1.2_propiedadelectrica_material.pdf
- [3] Guerra, L. F. Conductores, semiconductores y aislantes. condsemicondais2_27505.pdf.
- [4] Vidya Jadhav, Surface modifications caused by a swift heavy ion irradiation on crystalline p-type gallium antimonide Department of Physics, University of Mumbai, Vidyanagari Campus, Mumbai 400 098, India.
- [5] Ramón G. M. Introducción al método de Rietveld. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México. Septiembre de 2007
- [6] SÁNCHEZ, J. Dirigido por Francisco Villuendas Yuste. Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente. Universidad de Zaragoza. Departamento de Física Aplicada.
- [7] CSIC, Departamento de cristalografía y biología estructural <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>
- [8] Técnicas de depósito y caracterización de películas delgadas. Capítulo 2.
- [9] C.E.M. de Oliveira, M.M.G. de Carvalho. A simple technique for Czochralski growth of GaSb single crystals from scum-free melt. Journal of Crystal Growth 151 (1995) 9-12.

Graficas

- [1] <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/wp-content/uploads/2016/02/Quantum1.jpg>
- [2] <http://slideplayer.es/slide/1697545/> y <http://chemistryoxide.blogspot.com.co/2013/09/blog-post.html>
- [3]. <http://www.kobelcokaken.co.jp/target/english/index.html>
- [4]. <http://marriott.tistory.com/97>

2. Métodos y Técnicas Experimentales

Las propiedades eléctricas y mecánicas de una película delgada están relacionadas con su estructura, por lo que el proceso de caracterización y análisis estructural es un área muy importante en Ciencia de Materiales. Existen diferentes técnicas para la caracterización estructural: difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM, FEM), dispersión de haz de iones, resonancia magnética y espectroscopia óptica, reflectividad de rayos-X (XRR), difracción de rayos-X de incidencia rasante, (GIDRX) y difracción de haz rasante (GID). A partir de estas técnicas se pueden determinar propiedades importantes de la estructura de películas delgadas no sólo porque permiten conocer la composición de un material cualitativamente, sino también determinar, mediante algunas de ellas cuantitativamente, parámetros asociados con su estructura atómica. La difracción de rayos-X es el método más común para la determinación de la estructura cristalina de los materiales que, acompañado del posterior refinamiento a partir de los datos obtenidos, arroja los resultados correspondientes a fases presentes, estructura y tamaño del cristal. Veamos una descripción de los métodos empleados.

2.1 Métodos y técnicas para la caracterización estructural

2.1.1 Difracción de rayos X

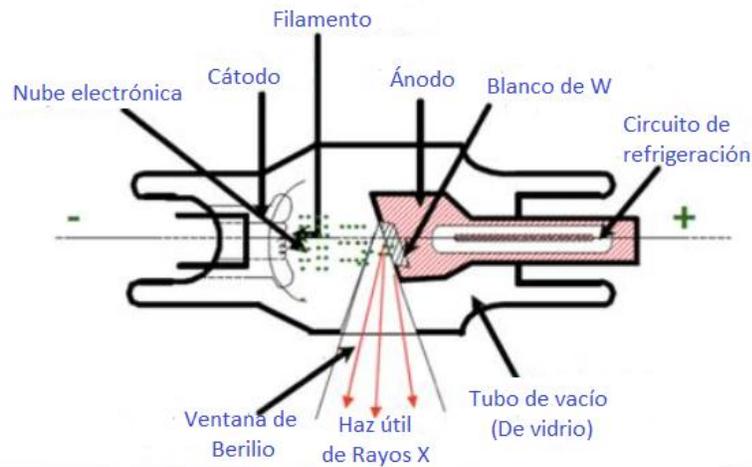
La difracción de rayos X o comúnmente conocida como XRD por sus siglas en inglés (X-ray Diffraction), es uno de los fenómenos físicos que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con una sustancia cristalina o policristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg (2.1), que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1) [1]$$

Esta relación establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción. En ella, n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\sin\theta$ menor o igual que 1. La irradiación empleada son los rayos X. Éstos son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. Su unidad de medida es el angstrom (Å), (10^{-10} m) y los que son usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å. Se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se

obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X (gráfica 2.1), que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje entre los electrodos dirige los electrones hacia el ánodo, o blanco, y al golpear sobre él con una elevada velocidad producen rayos X en el punto de impacto, que se irradian en todas direcciones. La mayor parte de la energía cinética de los electrones que golpean el blanco se convierte en calor y únicamente menos de un 1% se transforma en rayos X. [3]

Esencialmente la difracción de rayos X es como sigue: En el tubo de rayos X (gráfica 2.1), un haz de electrones (nube electrónica) es desacelerado al chocar con un blanco metálico (ánodo). A raíz de esto, un electrón sale del blanco, generando una vacancia la cual es ocupada por un electrón de un nivel superior emitiendo un fotón de determinada energía. El haz pasa a través de una ranura que lo orienta hacia la muestra, que al incidir sobre un plano de la red cristalina del material produce difracción de rayos X. Los rayos son difractados por el monocromador (rendijas) y posteriormente son detectados por el contador que permite ampliar la radiación que incide sobre él para ser registrado y así obtener el patrón de difracción.



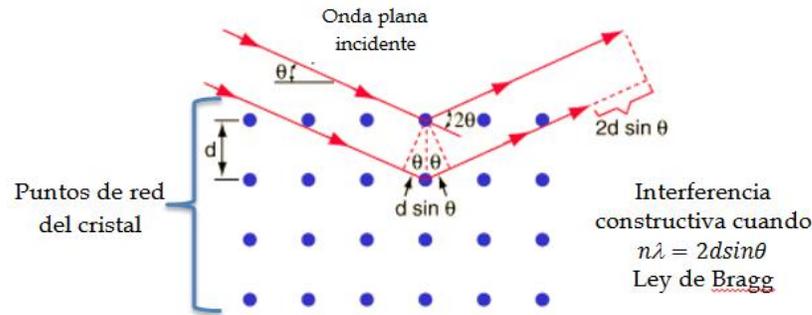
Gráfica 2.1 Esquema del tubo de rayos X [1]

La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

1. Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía: constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción). Otros fotones son dispersados con una pequeña pérdida de energía: constituyen la radiación Compton con λ ligeramente mayor que la radiación incidente.
2. Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre el blanco y su energía incrementa la energía cinética de la muestra. Además la energía de un fotón de rayos X puede arrancar un electrón de las capas internas de un átomo en la muestra. Este átomo puede volver a su estado de mínima energía emitiendo un fotón con una longitud de onda característica de ese elemento: fluorescencia.

La gráfica 2.2, muestra una sección en un cristal con sus átomos dispuestos en un conjunto de planos paralelos, perpendicular al plano del dibujo y separados por una distancia d . Asumimos que un haz de rayos X perfectamente monocromáticos y paralelos de longitud de onda λ inciden sobre

el cristal a un ángulo θ , llamado ángulo de Bragg, donde θ se mide entre el haz incidente y los planos del cristal considerados.[2]



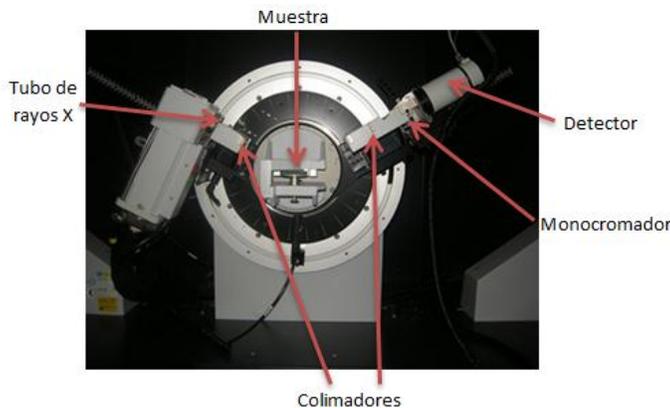
Grafica 2.2 Esquema del fenómeno de difracción de rayos X en un cristal. Cfr [6]

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda (Interferencia constructiva). Puesto que un cristal está compuesto de un gran número de celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X. [3]

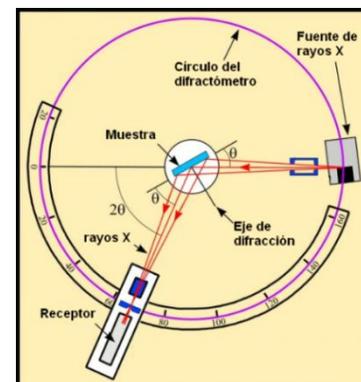
La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados. Los rayos dispersados estarán completamente en fase si cumplen la ley de Bragg. (Ec. 2.1).

2.1.2 Instrumento de medición

Para realizar las medidas de difracción de rayos X se utiliza un difractómetro (Gráficas 2.3 y 2.4) que consta de un generador que alimenta el tubo de rayos X, el cual se compone de una fuente de electrones (cátodo) y la fuente de rayos X (ánodo), un porta muestras, un monocromador, un detector y un sistema de enfriamiento del tubo.



Gráfica 2.3. Fotografía del equipo XRD con los elementos básicos del difractómetro



Gráfica 2.4 Esquema de la geometría y funcionamiento del difractómetro [3]

El proceso de caracterización en el difractómetro (Gráfica 2.4), inicia ubicando la muestra cristalina sólida o en polvo sobre el portamuestras, el cual puede girar alrededor de un eje O perpendicular al plano del dibujo. Los rayos X divergen desde la fuente y son difractados por la muestra para formar un haz difractado convergente que focaliza en una rendija y luego ingresa al contador. El monocromador aísla las radiaciones de longitud de onda deseada que inciden o se reflejan desde el conjunto y se usa para obtener luz monocromática. Está constituido por las rendijas de entrada y salida, colimadores y el elemento de dispersión. El colimador se ubica entre la rendija de entrada y salida. Es una lente que lleva el haz de luz que entra con una determinada longitud de onda hacia un prisma el cual separa todas las longitudes de onda de ese haz y la longitud deseada se dirige hacia otra lente que direcciona ese haz hacia la rendija de salida. El difractómetro posee dos rendijas especiales que definen y coliman los haces incidente y difractado, los cuales a partir del haz divergente obtienen un haz paralelo, es decir, homogenizan las trayectorias o rayos que, emitidos por la fuente, salen en todas direcciones y obtienen un conjunto de rayos o partículas con las mismas propiedades. En cuanto a la rendija receptora y el contador se soportan en un carril que puede girar alrededor del eje O y cuya posición angular 2θ puede ser leída sobre la escala graduada. Los soportes del portamuestras y el detector están acoplados mecánicamente de tal forma que una rotación del contador a través de $2x$ grados es acompañada por la rotación de la muestra a través de x grados. Un motor produce el movimiento del contador a velocidad angular constante. El funcionamiento de un difractómetro de rayos X, se basa en el Principio de focalización de BRAGG-BRENTANO. Este principio establece que para cualquier posición del sistema de detección de rayos X, el diafragma receptor del sistema de detección y el diafragma de entrada (o el foco del tubo de rayos X), están siempre localizados sobre un círculo denominado círculo difractométrico. La muestra se monta de manera que pueda rotar y su superficie se ubica en el eje de rotación de la muestra que es concéntrico al eje de rotación del sistema detector. El haz primario divergente que incide sobre los planos difractantes de la red, bajo un ángulo de Bragg θ , es difractado bajo el mismo ángulo, y debido al acoplamiento mecánico del portamuestras con el sistema de detección, los planos difractantes de la red siempre son tangentes a un círculo de focalización centrado sobre la normal a la muestra y que pasa a través del receptor y el diafragma de entrada. El círculo de focalización no es de tamaño constante sino que incrementa su radio cuando el ángulo de difracción 2θ disminuye, para dos posibles reflexiones. [4]

Una vez descrito el proceso de análisis de la muestra mediante la difracción de rayos X, se procede a explicar el método de refinamiento empleado para caracterizar estructuralmente las muestras. En este trabajo se utiliza el método Rietveld, el cual nos permite obtener los parámetros cristalinos tales como la constante de red, fases presentes y el tamaño y estructura del cristal.

2.1.3 Método Rietveld

Esta técnica de refinamiento de estructuras cristalinas consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de rayos X, utilizando el método de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste de ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos), factores microestructurales (concentración, tamaño del cristal, microdeformaciones) y factores instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra). La ecuación 2.2 involucra los factores que se incluyen en el refinamiento, donde y_{ci} es la intensidad del patrón calculado en el punto de observación $2\theta_i$ y

estará dada por una superposición de contribuciones de todos los picos de difracción en el ángulo considerado.

$$y_{ci} = S \sum_i L_i |F_i|^2 \phi(2\theta_k - 2\theta_i) P_i A + y_{bi} \quad (2.2)$$

Las variables en la ecuación 2.2 significan lo siguiente: S es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, la eficiencia del detector y el arreglo óptico dispuesto en el equipo; L_k agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad; F_i es el factor de estructura (incluye los factores de temperatura de los diferentes átomos); $\phi(2\theta_k - 2\theta_i)$ es la función de forma de los picos, centrada en el ángulo $2\theta_k$ de Bragg; P_i describe la textura; A es el factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción (constante en la geometría de Bragg-Brentano) y finalmente y_{bi} es la intensidad del fondo en la posición $2\theta_i$. Los índices k e i recorren, respectivamente, los picos de difracción y los puntos del patrón. Naturalmente, la contribución del pico con máximo en $2\theta_k$ sólo es apreciable en posiciones cercanas a este máximo. En los programas habituales, esta contribución se desprecia más allá de unas pocas veces la anchura de los picos.

La idea general del refinamiento por mínimos cuadrados es como sigue. Se calcula el residuo

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.3)$$

En esta expresión y_i son las intensidades de los picos en el patrón de XRD experimentales y W_i corresponde a los pesos respectivos dados a estas intensidades. Generalmente se adopta el criterio $W_i = 1/y_i$, y y_i es la intensidad observada (experimental) en el paso i -ésimo del difractograma. La cantidad S_y es una complicada función de todos los parámetros que dan lugar al patrón y_{ci} . El problema es, entonces, encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros, de manera que S_y adopte el mínimo valor posible. [5] A grandes rasgos, el procedimiento inicia realizando un ajuste por Gaussianas y Lorentzianas a partir de los resultados obtenidos en la caracterización de XRD. Luego se realiza el refinamiento de los factores, se hace una comparación entre las muestras experimentales con bases teóricas, las cuales se obtuvieron de síntesis muy específicas, cuyos resultados se compilan en unas fichas PDF (Powder Diffraction Files). En este paso se obtienen las fases presentes en el material y los parámetros de red, que es el objetivo del proceso. Mayor información y aspectos detallados pueden ser obtenidos a partir de numerosos reportes [5,6]

Para realizar el refinamiento Rietveld existen diferentes programas. Hay software libres, licenciados y gratuitos, algunos de ellos como Powder Cell, GSAS (General Structure Analysis System), XPEGUI. El que empleado aquí para la caracterización estructural del GaSb es el X'pert HighScore (plus) de Panalytical, que es un software licenciado.

2.2 Métodos y técnicas para la caracterización óptica

Las propiedades ópticas de un material determinan las características de la luz que pasa a través de él. Las principales son el índice de refracción, el coeficiente de absorción y el Gap óptico. Dichas propiedades dependen directamente de la frecuencia de la luz incidente. Los materiales semiconductores tienen un borde brusco en su coeficiente de absorción ya que la luz que tiene una energía por debajo de la banda prohibida no tiene energía suficiente para excitar un electrón a la banda de conducción desde la banda de valencia y en consecuencia la luz no se absorbe. De ahí que la energía del Gap de tales materiales está relacionada con el índice de refracción, pues en la

zona del espectro visible e infrarrojo cercano, el índice de refracción de los semiconductores está determinado principalmente por las transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción [13]. Estas características son importantes para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, de ahí que es uno de los objetivos del presente trabajo. Describamos, entonces, las técnicas y métodos de caracterización óptica de las películas delgadas de GaSb.

2.2.1 Técnica Uv-Vis-NIR

La Espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la Espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas.

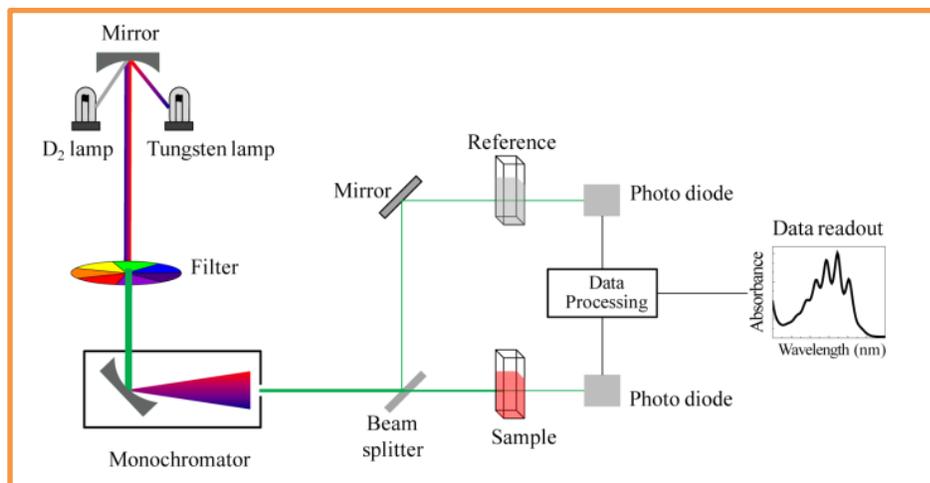
La espectroscopía NIR está basada en la absorción de la radiación a longitudes de onda entre 800 y 2700 nm. En esta zona del espectro electromagnético el proceso de absorción es debido a presencia de sobretonos, es decir transiciones vibracionales desde el estado fundamental a estados superiores excitados, (donde las frecuencias son 2ν , 3ν , y ν , es la frecuencia de la absorción fundamental), y bandas de combinación que resultan del acoplamiento de dos bandas ν_1 y ν_2 para dar lugar a una nueva banda de frecuencia $\nu = \nu_1 + \nu_2$, originados por transiciones vibracionales intensas que se producen a longitudes de onda mayores [16].

Los espectros NIR están dominados por la presencia de bandas anchas de baja intensidad lo que restringe su uso a muestras sólidas y líquidas. [2,5]. Por lo tanto la manera más adecuada de analizar las características ópticas de las muestras es mediante la técnica de espectrofotometría en el rango Ultravioleta-Visible e infrarrojo Cercano, con sus siglas en inglés UV-Vis NIR.

El instrumento empleado es un espectrofotómetro (Gráficas 2.5 y 2.6) que tiene la capacidad de proyectar un haz de luz monocromática a través de una muestra y medir la cantidad de luz absorbida. Esto nos va a permitir obtener información de la naturaleza de la película e indirectamente saber la cantidad de sustancia presente. El espectrofotómetro está compuesto básicamente de una fuente de luz, un monocromador, un compartimento para la muestra, el detector, fotodetectores y celdas.



Grafica 2.5 Fotografía del equipo espectrofotómetro Uv-Vis/NIR del Departamento de Física, facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá



Gráfica 2.6 Imagen en bloque del proceso de espectrofotometría Uv-Vis/NIR. [4]

La gráfica 2.6 es un esquema en bloque del espectrofotómetro cuyas características son: una pequeña celda de Sílice donde se colocan las muestras en solución; una fuente de radiación que consiste de la combinación de una lámpara de descarga de deuterio para el rango de longitudes de onda UV, y una lámpara de Tungsteno para el rango de longitudes de onda visible y ondas cortas del infrarrojo cercano; un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción; un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas y un registrador o sistema de lectura de datos. [4] En una celda de referencia está sólo el solvente. Cuando la luz pasa simultáneamente por la celda de muestra y la celda de referencia, el espectrómetro compara la luz que atraviesa por la muestra con la que pasa por la celda de referencia. La radiación transmitida es detectada y el aparato obtiene el espectro de absorción al barrer la longitud de onda de la luz.

El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda λ comprende entre 190 y 800nm. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV. [8]

Por lo tanto el espectrómetro nos permite comparar la radiación absorbida o transmitida por la muestra con una de referencia. Algunos de estos fenómenos que se dan en la interacción del rayo electromagnético con la muestra o material se describen a continuación.

✓ Transmitancia Espectral

Inicialmente, cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda I_o incide perpendicularmente sobre un compuesto que absorbe luz, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente I_a y dejará pasar el resto I_t , de forma que se cumple $I_o = I_a + I_t$. Por tanto los fenómenos que se pueden dar son:

✓ Transmitancia

Es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado una muestra y la cantidad de luz que incidió sobre ella y se representa normalmente en porcentaje.

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} 100\% \quad (2.4)$$

La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra; sin embargo, en la práctica se emplea, en lugar del valor de transmitancia, el de absorbancia, ya que la relación entre la luz incidente y la luz transmitida es inversa y logarítmica, mientras que la relación entre ésta y la transmitancia es directamente proporcional.

✓ Absorbancia

Se afirma que cuando la radiación atraviesa un material ocurre disipación o pérdida de energía por la excitación de un electrón de un estado de menor energía a uno de mayor energía y produciendo el fenómeno de absorción. La absorbancia A es por tanto un concepto que está más relacionado con la muestra, puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como

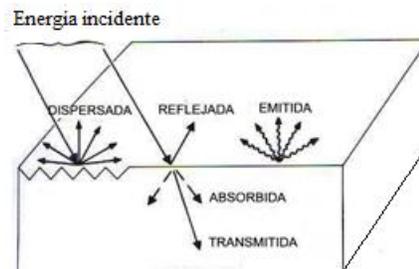
$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0} \quad [4] \quad (2.5)$$

El espectro de absorción se caracteriza por transiciones posibles entre estados de menor y mayor energía la cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz del cromóforo y la concentración de éste.

Describo ahora al significado de algunas propiedades ópticas y la relación que existe entre ellas.

✓ Propiedades ópticas de los sólidos (Generalidades)

Se sabe que cuando una onda electromagnética incide sobre un material ocurren algunos fenómenos importantes como la reflexión, la absorción y la transmisión, como se muestra en la Gráfica 2.7.



Gráfica 2.7 Formas de interacción de la radiación con la materia [5]

Estos fenómenos ópticos de reflexión, propagación o absorción y transmisión pueden ser cuantificados por un número de parámetros que determinan las propiedades del medio. La reflexión en las superficies es descrita por el coeficiente de reflexión. Está relacionada por la razón

entre la potencia reflejada y la potencia incidente en la superficie. El coeficiente de transmisión o transmitividad T también está definido como la razón entre la potencia transmitida y la potencia incidente. Si no hay absorción o dispersión, entonces, por la conservación de la energía se cumple que $R + T = I$, donde R es la reflectancia. La propagación del rayo a través del medio se describe por el índice de refracción n mediante la relación $n = c/v$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío y v la velocidad de la luz en determinado medio. Éste depende de la frecuencia del rayo de luz. Tal efecto se llama dispersión. En materiales incoloros y transparentes, la dispersión es pequeña en la región del espectro visible y tiene sentido hablar del índice de refracción del material. Para cuantificar la absorción de la luz por un medio óptico se realiza por medio del coeficiente de absorción α que se define como la fracción de potencia absorbida en unidad de longitud del medio. Una de las leyes que predice el efecto del recorrido de la radiación a través de un sistema sobre la fracción de la radiación que es absorbida es la Ley de Lambert-Bouguer. Utilizando radiaciones paralelas y monocromáticas (de una sola frecuencia) y medios absorbentes de diferente grosor, Lambert llegó a la conclusión de que cada capa de igual grosor absorbe una fracción idéntica de la radiación que la atraviesa. Cuando un rayo paralelo de radiación monocromática de potencia radiante I , atraviesa un medio absorbente, la disminución dI de potencia en cada capa dl de medio puede calcularse matemáticamente mediante la siguiente ecuación:

$$-\frac{dI}{dl} = \alpha I \quad (2.6)$$

Donde α es una constante de proporcionalidad y el signo menos se debe a que hay disminución en la potencia radiante. Esta ecuación también puede escribirse de la forma

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dl \quad (2.7)$$

Lo cual indica que la radiación incidente es proporcional a la distancia l que atraviesa la radiación. Si se llama I_0 la potencia inicial incidente y I_t a la potencia radiante transmitida e integrando la expresión se obtiene

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -\alpha l \quad (2.8)$$

La expresión $\frac{I_t}{I_0}$ se denomina transmitancia, como definimos anteriormente. Reescribiendo la ecuación 2.8 tenemos que

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (2.9)$$

Que indica que un aumento lineal del recorrido de la radiación se refleja en una disminución exponencial de la transmitancia. Con el fin de evitar el uso de exponenciales, se puede convertir el logaritmo neperiano (Ec. 2.8) en decimal de la siguiente forma

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \frac{\alpha l}{2,303} \quad (2.10)$$

Combinando esta ley con la ley de Beer que establece que la cantidad de luz absorbida A es proporcional a la concentración del medio absorbente, que expresada en forma logarítmica es

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \alpha c \quad (2.11)$$

donde c es la concentración del soluto y α es el coeficiente de absorción, llegamos a la expresión

$$\log \frac{I_0}{I_t} = A = \frac{\alpha l}{2.303} \quad (2.12) \quad [10]$$

Mediante esta expresión se calcula el coeficiente de absorción α , conocidos el grosor l de la película y los valores experimentales A de la absorbancia, como veremos en el capítulo 4. Finalmente, el coeficiente de absorción depende de la frecuencia y las transiciones que ocurren y se dan con la condición de que $E = h\nu \geq E_g$ donde E_g es la banda prohibida o Gap, es decir la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia o también la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde su estado ligado a un estado libre que le permita participar en la conducción.

Una de las formas más utilizadas para determinar la brecha de energía prohibida para semiconductores es la relación de Tauc.

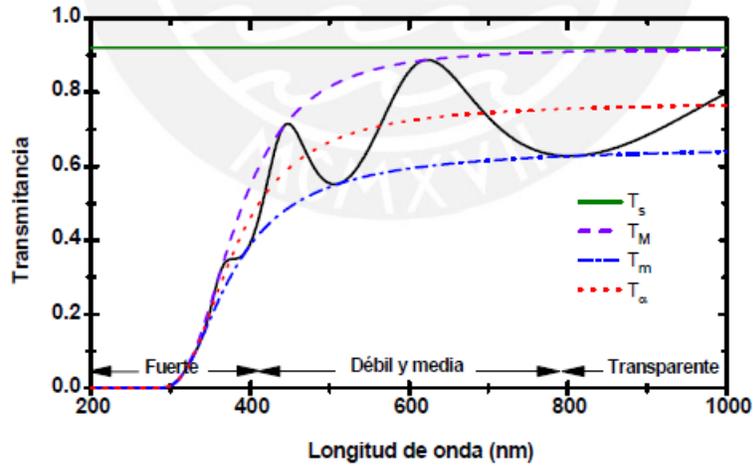
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^r \quad (2.13)$$

Donde el valor de r depende de las transiciones posibles entre los estados de mayor y menor energía. Para el caso de bandas parabólicas, el tipo de transición es directa permitida y por tanto el valor de r es $\frac{1}{2}$. Así, al graficar $\sqrt{\alpha h\nu}$ en función de $h\nu$, se puede calcular el gap de energía, hallando el punto de intersección de la línea recta con el eje de energía del fotón incidente.

Algunas de estas constantes ópticas, se obtuvieron en el presente trabajo tomando como punto de partida el método de Swanepoel cuyos aspectos básicos se describen a continuación.

2.2.2 Método de Swanepoel

Mediante este método se pueden determinar las propiedades ópticas de películas delgadas. [9] Es frecuentemente empleado para calcular el índice de refracción, n , el espesor, d , el coeficiente de absorción, α , el coeficiente de extinción, k y la brecha de energía prohibida óptica, E_g , de películas delgadas a partir de las envolventes del espectro de transmitancia en función de la longitud de onda. La gráfica 2.8 es un espectro típico de una muestra semiconductor, a partir de las envolventes de máximos y mínimos, T_M y T_m respectivamente. Si el espesor de la película depositada es uniforme, ésta da origen a franjas de interferencia en el espectro y es a través de éstas que se obtienen las constantes ópticas de la misma de acuerdo al modelo. [12].



Gráfica 2.8 Espectro de transmitancia en función de la longitud de onda, donde se evidencian las franjas de interferencia, regiones de transmitancia y envolventes T_M y T_m , la región donde el sustrato es considerado transparente T_s y la curva de transmitancia libre de interferencias T_α . Es un espectro simulado [12].

El método de Swanepoel toma como referente inicial una película delgada sobre un sustrato transparente que se supone tiene un espesor d y un índice de refracción complejo $\eta = n - ik$, en el que n corresponde a la parte real del índice de refracción de la película y k es el coeficiente de extinción que puede ser expresado en términos del coeficiente de absorción α a través de la ecuación 2.14.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (2.14)$$

λ son los valores de la longitud de onda de las medidas en la muestra. El sustrato tiene un espesor mayor que el de la película y se supone que posee un índice de refracción s y un coeficiente de absorción $\alpha_s = 0$. El índice de refracción del aire circundante es $n_o = 1$.

Con el fin de hacer más fácil los cálculos, Swanepoel, divide el espectro en cuatro regiones: Una región transparente donde $\alpha = 0$ y la transmisión se encuentra determinada por η y s a través de las reflexiones múltiples, una región de absorción débil donde α es pequeño pero la transmisión empieza a reducirse, la región de absorción media donde α es grande y la transmisión disminuye debido a α , y la región de absorción fuerte, donde la transmisión disminuye drásticamente debido exclusivamente a la acción de α . [9](Gráfica 2.8).

La ecuación que describe la transmisión del sistema bajo la aproximación $k = 0$ es:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (2.15)$$

Donde

$$A = 16n^2s$$

$$B = (n + 1)^3(n + s^2)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2)$$

$$\varphi = \frac{4\pi d}{\lambda}$$

$$x = e^{-\alpha d}$$

Las envolventes son construidas mediante interpolación de los puntos extremos de las franjas de interferencia y se describen con las ecuaciones 2.16 y 2.17.

$$T_M = \frac{Ax}{B-Cx+Dx^2} \quad (2.16)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B+Cx+Dx^2} \quad (2.17)$$

En las ecuaciones asociadas a 2.15, n es el índice de refracción de la película delgada, s es el índice de refracción del sustrato, d es el espesor de la película, a es el coeficiente de absorción y k es el coeficiente de extinción.

En general, el procedimiento consiste en un método iterativo que empieza con la construcción de las envolventes de los máximos y mínimos de interferencia en el espectro de transmitancia y se determinan a través de éstas y por interpolación los valores tanto de los máximos T_M como de los mínimos T_m de interferencia. Una vez obtenidos estos valores, se considera que en las zonas de baja absorción $k = 0$, que resulta ser una aproximación válida en la mayor parte de la región espectral presentada en la Gráfica 2.8 y por tanto las ecuaciones 2.15 se transforman en las ecuaciones 2.16 y 2.17 que son representativas de los extremos de las franjas de interferencia, continuas en λ . [9]

Empleando la diferencia de los recíprocos de las medidas de transmitancia máxima y mínima Swanepoel obtiene una expresión para calcular el índice de refracción en función de la longitud de onda.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (2.18)$$

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

$$N = 2s \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (2.20)$$

El índice de refracción en función de λ , se obtiene empleando la ecuación de Cauchy, (2.21), graficando n en función de $\frac{1}{\lambda^2}$, en cuya gráfica se obtiene una línea recta con ciertas constantes a y b , las cuales se utilizan para calcular el índice de refracción para todo el rango de medida de transmitancia.

$$n = \frac{a}{\lambda^2} + b \quad (2.21) \quad [13]$$

Una vez obtenido el índice de refracción se procede a calcular el espesor d de la película mediante la ecuación

$$2nd = m\lambda \quad (2.22)$$

entre dos máximo (o mínimos) adyacentes con índices n_1 y n_2 y longitud de onda λ_1 y λ_2 respectivamente. El espesor de la película tiene la siguiente expresión

$$d = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2} \right) \quad (2.23)$$

Debido a que esta ecuación puede presentar errores en el índice de refracción, Sweneapoel corrige el cálculo del espesor graficando los puntos $\frac{l}{2}$ en función de $\frac{n}{\lambda}$ y aproximando dicha gráfica a una línea recta con pendiente $2d$ e intercepto en el punto m_1 . (Ec. 2.24)

$$\frac{l}{2} = 2d \left(\frac{n}{\lambda} \right) - m_1, l= 1,2,3, \dots [14] (2.24)$$

2.2.3 Método de Bhattacharyya

Cuando en las medidas de transmitancia espectral en función de la longitud de onda no se presentan franjas de interferencia, es decir, es una curva suave sin presencia de máximos o mínimos, se emplea el modelo de Bhattacharyya [11]. Este modelo hace uso de las ecuaciones de Kramer-Króning y los aportes del modelo de Sweneapoel [11]. Es un método iterativo que inicia empleando las ecuaciones K.K para relacionar el índice de refracción $n(\lambda)$ con el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$. La dependencia entre el coeficiente de extinción y la longitud de onda viene dada por

$$k(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)\lambda}{4\pi} (2.25)$$

La relación entre las partes real e imaginaria de las constantes dieléctricas se relacionan con el índice de refracción y el coeficiente de extinción por medio de la relación

$$\varepsilon_1 = n^2(\lambda) - k^2(\lambda) (2.26)$$

Finalmente, se tiene que tener en cuenta la ecuación de Sweneapoel (2.15) para la transmisión óptica de una película delgada. Para poder aplicar este modelo solo se necesita conocer la curva de transmitancia en función de la longitud de onda. [12]. De la misma forma que se ha definido los valores de las variables en las ecuaciones de Swanepoel es posible identificarlas para el método de Bhattacharyya y se describen a continuación.

$$T = \frac{Ax}{B-Cx+Dx^2} (2.27)$$

Con

$$A = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2](n+1)(n+s^2) + k^2]$$

$$C = 2[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k(s^2 + 1)]\cos\varphi$$

$$- 2k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]\sen\varphi$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2](n-1)(n-s^2) + k^2]$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad x = e^{-\alpha d} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Éste, al igual que el método de Swanepoel, es iterativo y solo requiere del espectro de transmitancia en función de la longitud de onda para poder llevarse a cabo y calcular las constantes ópticas enunciadas.[12]

Bibliografía

- [1] <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm>.
- [2] Aplicaciones de la Difracción de rayos X. Apuntes y ejercicios.
- [3]. J.B. Rodriguez , et al. X-ray diffraction study of GaSb grown by molecular beam epitaxy on silicon substrates. France. 2015.
- [4] Abril D. N., Bárcena R. A., Fernández R. E., Galván C. A., Jorrín N. J., Peinado P. J., Meléndez-Valdés F. T., Túnez F. I. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Campus Universitario de Rabanales. Córdoba.
- [5] Ramón G. M. Introducción al método de Rietveld. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México. Septiembre de 2007.
- [6]. Jin Fan. Material Properties of MBE Grown ZnTe, GaSb and Their Heterostructures for Optoelectronic Device Applications. ARIZONA STATE UNIVERSITY. December 2012.
- [7]. Servicios Técnicos de Investigación. Espectroscopía ultravioleta visible, Universidad de Alicante.
- [8]. Vidya Jadhav, S.K. Dubey, R.L. Dubey, A.D. Yadav, D. Kanjilal. Structural and optical studies of GaSb implanted with iron ions. India. 2009.
- [9] F. Mesa, V. Ballesteros, A. Dussan. Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu₃BiS₃ a través del método de Wolfe. Univ. Sci. 2014, Vol. 19 (2): 123-131. doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.ccop.
- [10] Pastén, N. Calorimetría y ley de Lambert y Beer. Universidad Pedro de Valdivia. F. de salud.
- [11]. S.R. Bhattacharyya, R.N. Gayen, R. Paul, A.K. Pal. Determination of optical constants of thin films from transmittance trace. Department of Instrumentation Science, USIC Building, Jadavpur University, Calcutta-700 032, India. 2009.
- [12]. Otálora B. D. M. Estudio de propiedades eléctricas y ópticas de recubrimientos nanoestructuradas de bismuto y óxido de bismuto. Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. Facultad de ciencias. Maestría en ciencias – física. Bogotá, Colombia. 2014.
- [13]. Síntesis y caracterización morfológica, óptica y estructural de películas delgadas de compuestos ternarios y cuaternarios de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. Cap. 5. Resultados y conclusiones.
- [14]. R. Swanenpoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, p. 1214-1222, (1983).
- [15] Universidad de Valencia, España. Lección 2. Lección 9. Propiedades ópticas de los semiconductores. <https://www.uv.es/electfis/ef/Propsc.pdf>
- [16] Germán Fernández. Espectroscopía del infrarrojo. www.químicaorgánica.org.

Gráficas

- [1] <https://diagnosticouem.wikispaces.com/aparato+de+rayos+X>
- [2] http://www.cicata.ipn.mx/OfertaEducativa/MTA/RecInfraestructura/Paginas/Equipo_Difrac
- [3] <http://www-atmo.at.fcen.uba.ar/satelite/curso/satelite/satuno/radiacion.htm>
- [4] <http://wikivisually.com/lang-pt/wiki/Espectrofot%C3%B4metro>
- [5] <http://www-atmo.at.fcen.uba.ar/satelite/curso/satelite/satuno/radiacion.htm>
- [6] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/quantum/bragg.html>

3. Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen los procesos llevados a cabo en la fabricación y caracterización de las películas delgadas semiconductoras de GaSb. En él se resumen la técnica de depósito y la forma como se llevaron a cabo los métodos de caracterización estructural y óptica.

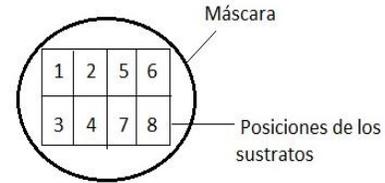
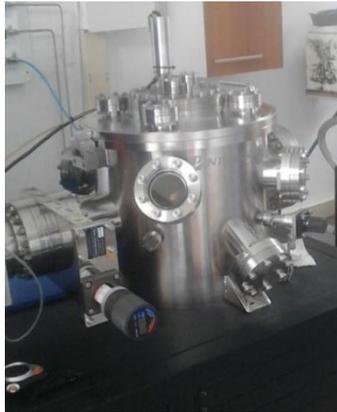
3.1 Aspectos de la fabricación de las películas de GaSb

3.1.1 Proceso de limpieza de los sustratos

Los vidrios empleados para depositar las películas delgadas de GaSb son de portaobjetos vidrio tipo Soda Lime, los cuales fueron sometidos a un proceso de desengrase que consistió esencialmente en introducirlos inicialmente en una mezcla al 1% por peso de Alconox y colocados en ultrasonido durante 5 minutos. Posteriormente son sometidos a enjuague con agua destilada a unos 70°C u 80°C y se secan con nitrógeno. Son revisados minuciosamente y si es necesario se repite el proceso para aquellos que queden con señales de impurezas o polvo. Una vez limpios, son colocados en una cámara de vacío, para luego ser empleados en el depósito de las muestras.

3.1.2 Descripción de la técnica de depósito

La fabricación y procesos de recocido de películas delgadas de GaSb mediante el método DC Magnetron Sputtering descrito en el capítulo 1 se llevó a cabo de la siguiente forma. Se emplea como blanco GaSb (Ga, 36.5 Wt%; Sb, 63.5 Wt%) con una pureza del 99.99%. El equipo para sintetizar las muestras consiste básicamente en una cámara de vacío provista de dos magnetrones sobre los que se colocan los blancos, en este caso de GaSb y otro blanco. Sin embargo sólo se habilita el blanco de la muestra binaria GaSb. El equipo también cuenta con una válvula para generar el vacío dentro de la cámara conectada a un sistema de bombas de extracción y el portamuestras, donde se colocan los vidrios o sustratos para depositar la película. El proceso se inicia disponiendo los vidrios en el portamuestras que se encuentra en la parte inferior de la tapa de la cámara (Gráfica 3.1) a una distancia de $7.0 \pm 0,5\text{cm}$ del blanco, teniendo en cuenta un orden determinado. (Gráfica 3.2)



Gráfica 3.2 Esquema de la ubicación de los sustratos en el portamuestras o máscara

Gráfica 3.1 Sistema para la fabricación de muestras por método DC magnetron Sputtering, con dispositivo de controles

Inicia el proceso de depósito cerrando la cámara de vacío y encendiendo la bomba mecánica hasta que la cámara alcance presión de $2,5 \times 10^{-2}$ Torr. Una vez alcanzado el vacío, se enciende la bomba turbomolecular con el fin de llegar a alto vacío a presión de aproximadamente 10^{-6} Torr. Se inicia la purga en un estado de bajo vacío, limpiando la cámara con nitrógeno de alta pureza (N2 99.999%), durante 3 minutos después del cual se retorna nuevamente a alto vacío. Se enciende la fuente para elevar la temperatura de los sustratos hasta 250°C y se introduce el gas Argón de alta pureza (Ar 99.999%) que va a generar el plasma, sin habilitar el blanco, con el fin de limpiar el ambiente de posibles partículas de oxígeno o nitrógeno (Todo esto se realiza en condición de alto vacío). Comienza el depósito de GaSb. El blanco utilizado de GaSb tiene un diámetro de 3 pulgadas y un recubrimiento de cobre al respaldo. Para llevar a cabo los depósitos con temperatura de recocido se seleccionaron los valores deseados, proceso que se prolongó por dos horas. Los parámetros de síntesis reportan en la siguiente tabla.

Tabla 3.1 Parámetros de síntesis de las películas de GaSb depositadas por DC magnetron Sputtering

Muestra	Sustrato	Potencia del GaSb (W)	Temperatura del sustrato ($^{\circ}\text{C}$)	Presión de la cámara (Tor)	Temperatura de recocido ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo de depósito (Min)	Tiempo de recocido (Min)
1	Vidrio	100	250	$2,5 \times 10^{-5}$	350	5	120
2	Vidrio	100	250	$2,5 \times 10^{-5}$	300	15	120
3	ITO	100	250	$2,5 \times 10^{-5}$	350	15	120
4	Vidrio	100	250	$2,5 \times 10^{-5}$	Sin recocer	15	0

Después de fabricadas las muestras se elimina el vacío esperando que llegue aproximadamente a 5×10^2 Torr. Terminado el proceso de venteo se abre la cámara y se extraen las muestras de las posiciones 1, 2, 3, 4, 5 y 7, destinando las muestras 6 y 8 a reciclaje por no presentar película depositada. La gráfica 3.3 muestra una de las películas obtenidas.



Gráfica 3.3 Fotografía de una película de GaSb sobre sustrato de vidrio

Se fabricaron cuatro series de películas delgadas. Tres muestras se depositaron sobre sustratos de vidrio y una sobre sustrato de ITO (Óxido de indio y estaño), dicha muestra en la tabla corresponde a la tercera serie. Tres de dichas muestras fueron sometidas a temperaturas de recocido desde 300°C hasta 350°C y una de ellas no se recoció. También se fabricó una muestra cuyo tiempo de depósito fue de cinco minutos mientras que las restantes tuvieron un tiempo de 15 minutos. (Ver tabla 3.1).

3.2 Caracterización estructural por el método de difracción de rayos x. (XRD)

Para caracterizar estructuralmente las películas se usó un difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro de PANalytical en el modo Bragg-Bretano, equipado con una fuente de Cu-K α : 1,540598 Å, a una diferencia de potencial de 40kV, una corriente de 40mA y un detector X'Celerator. A partir de los resultados de rayos X se realizó el análisis microestructural de dichas películas con el objeto de establecer las fases presentes en la muestra, mediante el método de refinamiento de Rietveld, empleando el Software X'Pert HighScore Plus de Panalytical. El paso fue de 0,02° (2 θ). Luego, el análisis se complementó con una esquematización teórica de los difractogramas experimentales usando el paquete PowderCell (versión libre) que permite hacer la simulación a través de un procedimiento basado en el método de refinamiento de Rietveld. Comparando los patrones de XRD experimentales con los reportados en bases de datos PDF, se puede identificar la fase, estructura cristalina y constante de red de las muestras bajo estudio.

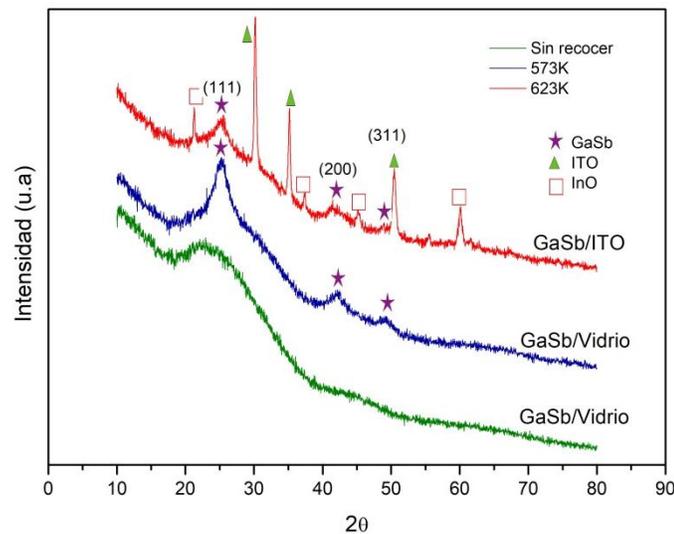
✓ Aspectos de la caracterización óptica

Las películas de GaSb fueron caracterizadas ópticamente con un espectrofotómetro de referencia Cary 5000 del Uv-Vis-NIR de alto rendimiento en la gama 300 nm a 2500 nm, a presión atmosférica y temperatura ambiente. El sistema es controlado por el software de Cary WinUv basado en Windows. Y mediante el método de Swenepoel aplicado a los espectros de transmitancia donde se observan franjas de interferencia se obtuvieron las constantes ópticas de las películas semiconductoras de GaSb, índice de refracción, coeficiente de absorción y el gap óptico.

4. Resultados y análisis

4.1 Caracterización estructural

Como se indicó en el capítulo 2, el proceso de caracterización estructural de las películas delgadas de GaSb se realizó a partir de los patrones de difracción de rayos X obtenidos y posteriormente sometidos a refinamiento Rietveld. La gráfica 4.1 muestra los patrones de difracción de las muestras fabricadas con un tiempo de depósito 15 min y variando temperatura de recocido. A partir de esta figura se observa que la temperatura de recocido afecta significativamente las propiedades cristalográficas del GaSb, evidenciando un mayor número de fases presentes en la muestra GaSb/ITO cuando la temperatura de recocido fue de 350°C. En este mismo patrón, la presencia de ITO se asocia al sustrato sobre el cual fue depositada la muestra; como se sabe, el ITO, es un semiconductor tipo n compuesto por óxido de indio y estaño, perteneciente al grupo de los óxidos conductores transparentes. Estos resultados están en concordancia con los reportados por el grupo de P. Dhamodharan, C. Manoharan, quienes depositaron ZnO en sustratos de ITO y observaron en el patrón de XRD que algunos picos correspondían a este semiconductor. [1]



Gráfica 4.1 Patrón XRD para muestras de GaSb con tiempo de depósito 15 min y variando temperatura de recocido. Se evidencia la presencia de las fases de GaSb e ITO a medida que la T_r aumenta.

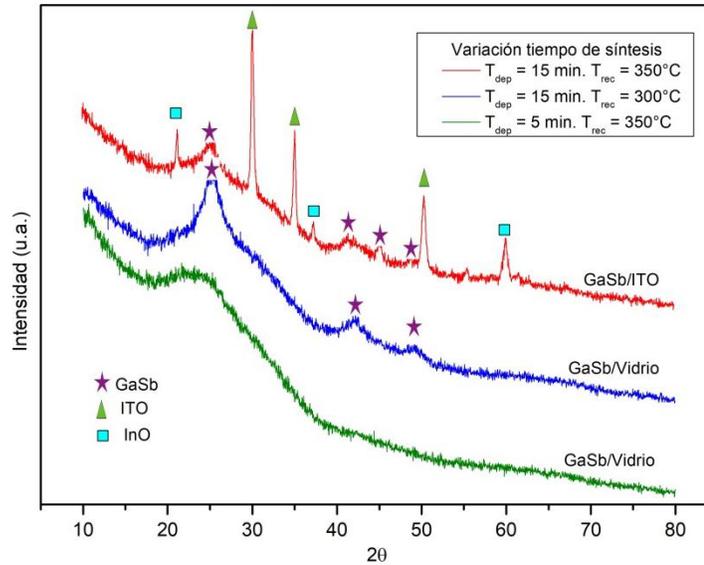
De la misma forma los planos cristalográficos preferenciales observados fueron (111), (200), (311) para la muestra con recocido de 350°C; lo anterior es acorde a lo obtenido por otros autores [2], los cuales encontraron un sistema caracterizado tipo cristalino cúbico FCC para monocristales de GaSb crecidos por el método de Bridgman.

Se observa también que para la muestra crecida sobre ITO, los picos correspondientes a la fase de GaSb hacen presencia junto con los correspondientes al sustrato (ITO); además, se puede apreciar en la Gráfica 4.1 que la fase de GaSb presente asociada para ángulos de $2\theta = 25^\circ$, $2\theta = 42^\circ$ y $2\theta = 50^\circ$ en las muestras depositadas sobre vidrio, caracterizan el patrón de difracción cuando la temperatura de recocido fue 300°C . Otros reportes han mostrado que materiales fabricados usando como sustrato ITO, muestran efectivamente en su patrón de difracción la presencia de fases asociadas al mismo [3].

La contribución de la muestra de GaSb al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: el tamaño de cristal y las tensiones en la red; en nuestro caso, centraremos nuestra atención en el análisis del tamaño del cristalito a partir del patrón de XRD y la ecuación de Scherrer; sin embargo, la tensión o estrés influyen en el desplazamiento del pico hacia valores de 2θ menores debido al efecto de una deformación uniforme que aumenta el espaciado entre planos de acuerdo a la Ley de Bragg. En caso contrario una disminución en el espaciado produce un desplazamiento a ángulos mayores. Cuando existe una deformación no uniforme en la que coexisten los dos fenómenos anteriores se obtendrían finas líneas de difracción ligeramente desplazadas correspondientes a los diferentes espaciados, la suma de éstas produce el resultado que se observa experimentalmente, dando lugar a una línea de difracción ensanchada [4]. Se sabe además que la anchura y la forma de los picos de un difractograma son el resultado de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra.

Por otro lado, en la muestra de GaSb fabricada con un tiempo de depósito 15 minutos y temperatura 300°C de recocido (línea azul, Gráfica 4.1), se identifican las fases de GaSb y la presencia, además, del halo amorfo que corresponde al aporte del sustrato (portaobjetos vidrio tipo Soda Lime); el halo amorfo está presente también en las muestras con temperatura de recocido de 350°C . Se observa que para la muestra sin recocer (línea verde, Gráfica 4.1) no se identifican las fases presentes en el material. Lo anterior sugiere que el GaSb mantiene una característica amorfa a temperaturas de recocido inferiores a 300°C . Esto nos confirma que a mayor temperatura de recocido, mejora la estructura cristalina del material y se evidencian las fases mostradas.

Para la muestra fabricada con un tiempo de depósito de cinco minutos se observa, que los picos de difracción decrecen en intensidad presentando una estructura amorfa pues no es posible identificar los planos de difracción correspondientes a GaSb (Gráfica 4.2). En consecuencia, se puede afirmar entonces que, no sólo la temperatura de recocido permite un mejoramiento de las propiedades estructurales del material y la identificación de las fases presentes en la muestra, sino también el tiempo de depósito.



Grafica 4.2 Patrón XRD para muestra de GaSb variando el tiempo de depósito

El tamaño del cristalito se obtuvo a partir de la ecuación de Scherrer (4.1)

$$\beta = \frac{k\lambda}{l \cos\theta} \quad (4.1)$$

Donde

λ : longitud de onda de rayos X. En nuestro caso, tubo de cobre $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

l : Tamaño del cristalito, el cual puede ser más pequeño o igual al grano

β : Es la anchura de pico a mitad de altura, en radianes.

θ : Es el ángulo de Bragg

K : Factor adimensional de forma del cristal (0.7 a 1.7, normalmente 0.9).

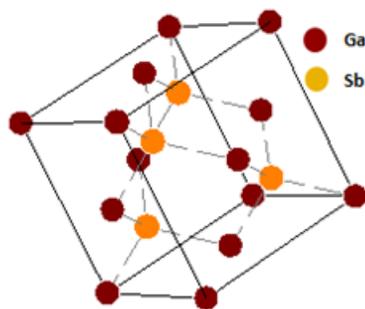
A partir de la ecuación 4.1 se obtuvo un tamaño de cristal de $35,56 \pm 0,190 \text{ \AA}$, para la muestra fabricada con un tiempo de depósito de 15 minutos y 350°C de temperatura de recocido; de igual manera, a través del método de refinamiento de Rietveld se obtuvo un valor para el tamaño del cristalito de $31,33 \pm 0,190 \text{ \AA}$, acorde con el reportado anteriormente. En el proceso de refinamiento se observó que el micro estrés decreció sistemáticamente a medida que 2θ aumentaba, entonces se puede afirmar que el ensanchamiento del pico depende únicamente del tamaño del cristalito, luego no existe micro estrés en la muestra.

En la tabla 4.1 se reportan las fases presentes en las muestras, obtenidas a través del Refinamiento de Rietveld.

Tabla 4.1 Valores reportados del sistema cristalino, fases y parámetros de red presentes en las muestras de GaSb depositadas sobre sustratos de ITO y vidrio

Muestra	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de red (a,b,c) Å	Parámetros de red (α,β,γ)
GaSb/ITO: 350°C de recocido, 15 min de depósito	Blenda de Zinc	F-43	6,0920±0,0011	90°
GaSb/Vidrio: 300°C de recocido, 15 min de depósito	Cúbico	F-43	6,0920±0,0011	90°

El parámetro de red para los cristales obtenidos fue de $6.092 \pm 0,003$ Å, que coincide para el valor reportado de GaSb estándar, 6.095 Å. [1]. Este resultado verifica la identidad entre los cristales crecidos y el estándar. La gráfica 4.3 es una representación de la estructura cristalina presente en las muestras de GaSb depositadas sobre ITO, estructura que también se evidenció en las películas depositadas sobre sustrato de vidrio.



Grafica 4.3 Estructura cristalina de la muestra con tiempo de recocido 350°C y 15min de depósito

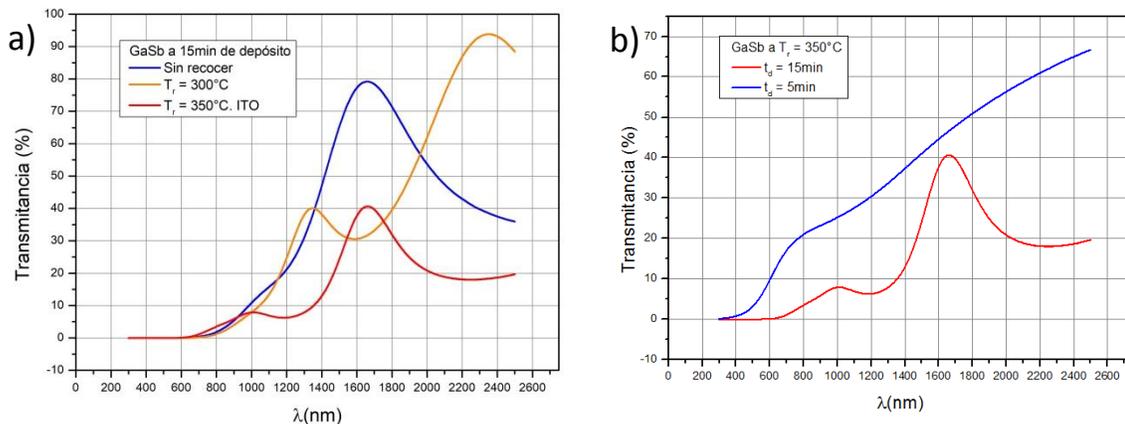
A partir de los resultados obtenidos y lo reportado en la literatura sobre muestras de GaSb fabricadas por diversos métodos, se puede afirmar que a mayor temperatura de recocido, la calidad de las películas depositadas mejora, en cuanto a presencia de fases y crecimiento preferencial del GaSb. [3,5]. También se reporta que el ancho a media altura de los picos está relacionado con la temperatura del sustrato, la temperatura de recocido y el espesor de la película depositada [3,5]. De igual manera se indica en dichos trabajos que la estructura del GaSb se vio influenciada no solo por la temperatura de recocido sino también por una capa de AlSb permitiendo la nucleación del compuesto [5].

Este resultado muestra una correspondencia entre el material reportado y los fabricados en este trabajo. En cuanto al tamaño del cristalito, se ha reportado por otros autores un valor de 69.8 nm [2], dificultando su comparación con los obtenidos debido a que la forma de crecer la película fue por la técnica de Bridgman usando como crisoles, ampollas de cuarzo de alta calidad (con una

punta cónica apropiada en la parte inferior para facilitar la nucleación para el crecimiento de cristales), una temperatura de recocido aumentada a 800°C , entre otros. Sin embargo, valores para el tamaño del cristalito de $31,6\text{ nm}$ [6], concuerdan con los obtenidos en este trabajo.

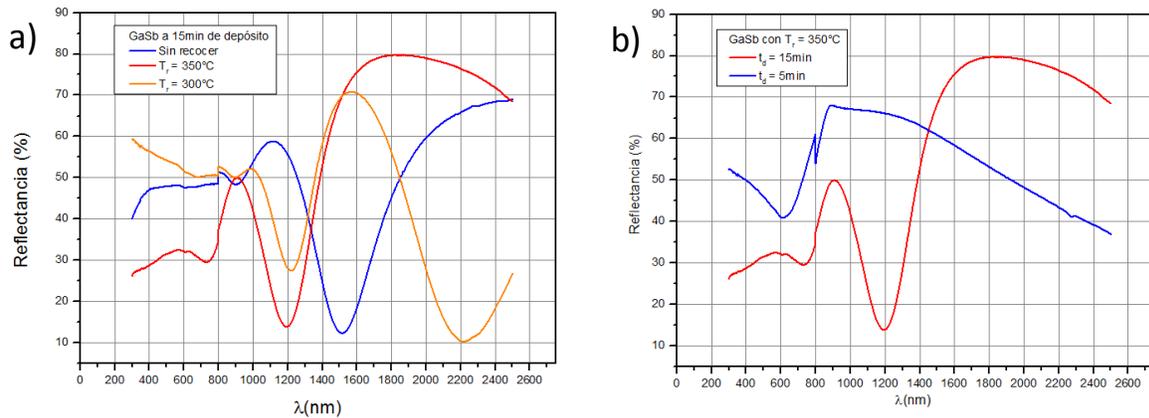
4.2 Caracterización óptica

Para cada una de las muestras de GaSb fabricadas con los parámetros de síntesis resumidos en la tabla 3.1, se realizaron medidas de transmitancia espectral con el fin obtener las propiedades ópticas: índice de refracción, coeficiente de absorción y el gap óptico. En la gráfica 4.4 se muestran los espectros de transmitancia espectral en función de la longitud de onda en el intervalo de 300 a 2500 nm de las películas de GaSb sometidas a diferentes temperaturas de recocido. Se puede observar en todos los espectros la presencia de franjas de interferencia y también que las películas absorben en el espectro visible, efecto que disminuye en la región del infrarrojo del espectro electromagnético con una transmitancia media que alcanza valores entre el 40% y el 95% . Esto se debe a que en la mayoría de los semiconductores toda la región de transparencia se encuentra fuera del rango visible [7]. Estos materiales tienen un “borde brusco” en su coeficiente de absorción ya que la luz que tiene una energía por debajo de la banda prohibida no es la suficiente para excitar un electrón a la banda de conducción desde la banda de valencia y en consecuencia la luz visible no se absorbe.



Grafica 4.4 Espectro de transmitancia para a) muestras de GaSb sometidas a diferentes temperaturas de recocido y 15 minutos de depósito y b) compuesto de GaSb variando tiempo de depósito. (Temperatura de recocido: 350°C)

En la gráfica 4.5 se observan los espectros de transmitancia que permiten comparar las muestras que se depositaron durante cinco y quince minutos con temperatura de recocido de 350°C . Se evidencia en la película fabricada a cinco minutos que no hay presencia de máximos y mínimos producidos por efecto de la interferencia constructiva y destructiva, debido a que la capa de GaSb es muy delgada (espesor de 180 nm). Se observa también que la película tiene valores de transmitancia de hasta el 65% . La región transparente para esta muestra comienza para valores de λ inferiores a 500 nm , en contraste a los valores de esta región para la muestra depositada durante quince minutos, el cual comienza a partir de los 700 nm . Esto puede estar asociado a que el espesor de la película es inferior a los valores de la longitud de onda de la luz incidente y por tanto no absorbe la totalidad de la luz que a ella llega.



Gráfica 4.5 Espectros de reflectancia en función de la longitud de onda para muestras de GaSb. a) fabricadas variando la temperatura de recocido y b) películas con diferentes tiempos de depósito

Las medidas de reflectancia especular (Gráfica 4.6) muestran que las películas de GaSb absorben luz en la región visible (380nm a 780nm aproximadamente). Para valores de λ mayores a 780 nm se evidencia que la muestra con temperatura de recocido de 350°C, presenta mayores valores de reflectancia que la muestra recocida a 300 °C y la que no fue sometida a procesos de recocido (Gráfica 4.6 a)).

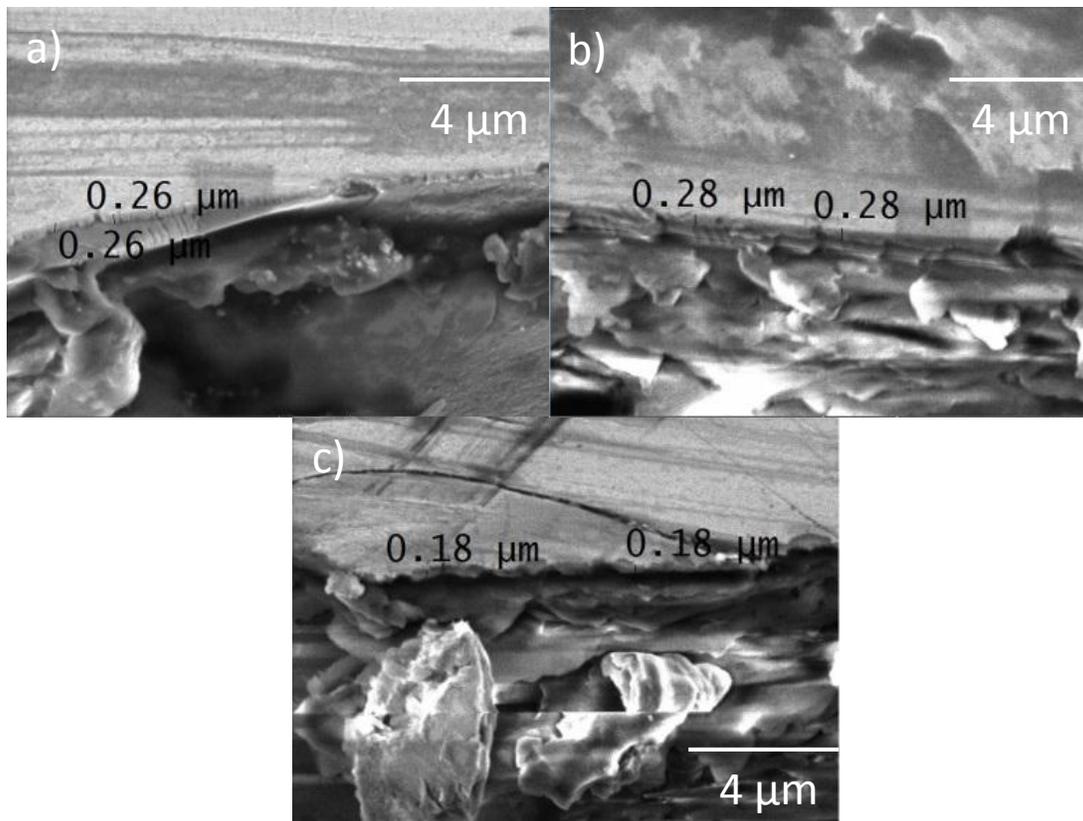
A partir de los valores de transmitancia (T) y reflectancia especular (R) experimentales y el principio de conservación de la energía, dado por la ecuación 4.2, se obtuvo una estimación de la absorbancia (A) como

$$T + R + A = 1 \quad (4.2)$$

Aplicando la ley de Beer-Lambert enunciada en el capítulo 1, según la cual

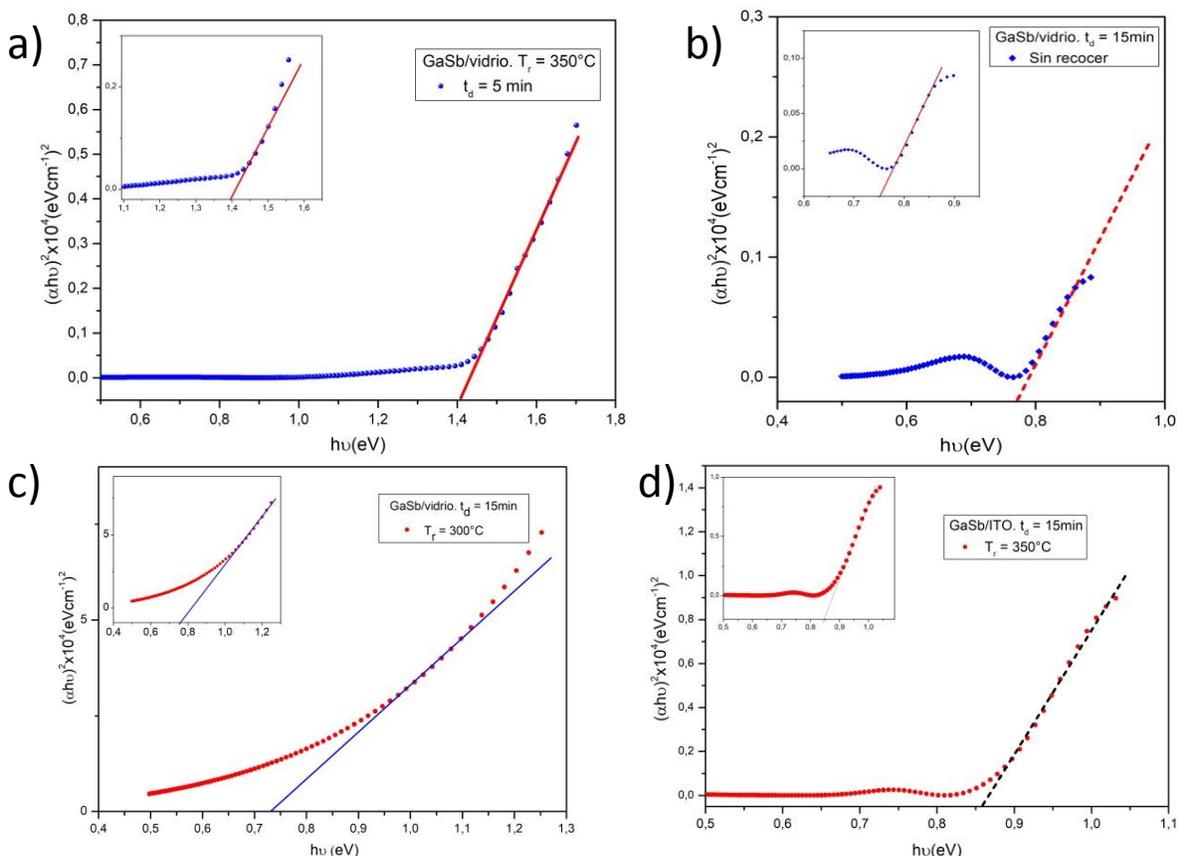
$$A = \frac{\alpha l}{2,303} \quad (4.3)$$

Se lograron determinar los coeficientes de absorción de las películas delgadas de GaSb y a través del método de Swenepoel descrito en el capítulo 2, se obtuvieron los valores de los índices de refracción n y empleando la relación de Tauc dada en el capítulo 1 se obtuvieron los valores del gap óptico E_g . Este último método requiere el valor del espesor de las películas, el cual fue obtenido mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope SEM, por sus siglas en inglés). Las micrografías se observan en la Gráfica 4.7 y el espesor de cada película es: GaSb/ITO, $260 \pm 0,01$ nm, GaSb/vidrio a 300°C de recocido y 15 minutos de depósito, 280 ± 0.01 nm y la muestra GaSb/vidrio a 350°C de recocido y 5min de depósito, $180 \pm 0,01$ nm.



Grafica 4.6 Micrografías SEM de perfil de las películas delgadas de GaSb. a) GaSb/ITO. 350°C de recocido. 15min de depósito. b) GaSb/vidrio. 300°C de recocido y 15min de depósito. c) GaSb/vidrio a 350°C de recocido y 5min de depósito

Para calcular el valor del Gap óptico se realiza la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón incidente $h\nu$ que se deriva del modelo de Tauc para transiciones directas permitidas, como se indicó en el capítulo 1. (Para una mayor información sobre absorción intrínseca de la luz en transiciones directas ir a [8]). Como se observa en la gráfica 4.8, el valor de la energía del Gap se obtuvo a partir de la intersección del lado recto de las curvas con el eje de energías del fotón incidente.



Gráfica 4.7: Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para muestras de GaSb para los parámetros a) tiempo de depósito, b) sin recocer, c) y d) temperatura de recocido de 300°C y 350°C respectivamente. El corte de la extrapolación del segmento rectilíneo de la curva (línea punteada) indica el valor del ancho de la brecha prohibida.

De la gráfica se puede concluir que el valor del “Gap” para las diferentes muestras varía dependiendo de los parámetros de síntesis. De la literatura se sabe que el valor del Gap óptico para el semiconductor binario GaSb es de aproximadamente $0,72\text{eV}$ a 300K [9]. Sin embargo podemos observar que para tiempo de depósito de 5 minutos este valor es de $1,4 \text{ eV}$ (ver gráfica 4.8 a). Éste incremento en el valor del “gap” puede ser asociado a la ausencia de la formación cristalina del compuesto (ver Gráfica 4.2) y al tiempo de depósito (5 min). Adicionalmente, se puede observar que la muestra que no fue sometida a recocido (gráfica 4.8 b), presenta un valor de $0,75 \text{ eV}$ y aquella sometida a 300°C de temperatura de recocido tiene un Gap de $0,73 \text{ eV}$. Sin embargo, la literatura reporta [10] que los valores del “Gap” de este compuesto sometido a temperaturas de recocido altas provocan una disminución del mismo, contrario a lo que se observa en este caso. Presumiblemente, este incremento sea asociado a la contribución amorfa de las películas aportada por el tipo de sustrato utilizado. Los resultados coinciden con lo reportado en [11], quienes al analizar espectros de fotoreflectancia (PR, por sus siglas en inglés) de muestras fabricadas a diferentes temperaturas de sustrato obtuvieron un valor de Gap para el GaSb de $0,81\text{eV}$. En este sentido, S.K. Tripathy [12] obtuvo un valor del Gap de $0,75\text{eV}$ con variación de la temperatura de sustrato en la fabricación del semiconductor.

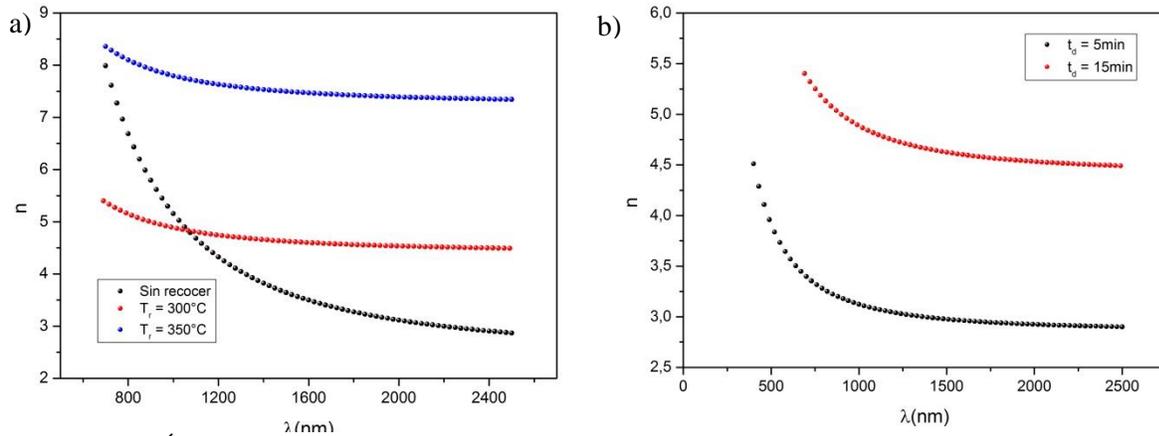
De igual forma se puede observar que la muestra depositada sobre ITO evidencia un valor superior de Gap ($0,85\text{eV}$) que puede estar asociado al tipo de sustrato empleado, lo que coincide con

resultados similares obtenidos por [13], según el cual el valor del ancho de banda prohibida puede aumentar debido no solo al grosor de la película sino también al uso de un semiconductor con Gap mucho mayor que el de la película de GaSb. (Se sabe que el valor del ancho de brecha prohibida del ITO está en el rango 3,5 y 4,2eV).

Por otro lado, con los valores obtenidos para la absorbancia según se indicó en el capítulo 2, se obtuvo el coeficiente de absorción para cada muestra a partir de la ley de Beer-Lambert. Los valores encontrados están consignados en la tabla 4.2 que son cercanos a los reportados en [14]. Es conocido que estos valores se incrementan con el aumento de la energía del fotón incidente [14, 15].

A partir de los valores hallados para el coeficiente de absorción de las diferentes muestras y aplicando el método de Sweneapoel se calculó el índice de refracción. Como se puede observar en la Gráfica 4.9, el índice de refracción decae a medida que aumenta la longitud de onda, situación que es de esperar por la relación que existe entre éste y la velocidad de la luz en medios diferentes al vacío. También se evidencia que a medida que la temperatura de recocido aumenta (Gráfica 4.9. a), el índice de refracción es mayor para valores de longitud de onda por encima de 1000 nm lo que convierte al GaSb en un semiconductor de alta eficiencia. Ya que, un índice de refracción más alto significa que el material es capaz de “curvar” los rayos de luz en mayor medida desde un medio con índice de refracción menor, fenómeno que puede ser aprovechado en dispositivos ópticos de alta precisión como microscopios y espectroscopios [16]. En el caso en el que la luz viaja de un medio de mayor índice de refracción a uno de menor índice de refracción puede hallarse un ángulo de incidencia crítico por encima del cual se dé el fenómeno de reflexión interna total (no hay rayo refractado) como ocurre con la fibra óptica que es capaz de concentrar, guiar y transmitir la luz con muy pocas pérdidas incluso cuando está curvada [17].

Así mismo, para las muestras depositadas a diferentes tiempos se observa el comportamiento descrito anteriormente y se evidencia que los valores del índice de refracción decrecen cuando se reducen los tiempos de síntesis (ver Gráfica 4.9 b). También podemos afirmar que los valores obtenidos del índice de refracción varían entre 2,9 y 8,3 (ver tabla 4.2) para las diferentes muestras. Sin embargo, los valores reportados en la literatura están entre 3,0 y 5,2. Las diferencias en los valores del índice de refracción pueden ser atribuidas a la forma como fueron fabricadas las películas y una consecuencia de las aproximaciones asumidas en el método empleado para calcular teóricamente estos valores. De la Gráfica 4.9 se puede observar que para valores mayores a 1500 nm el valor del índice de refracción disminuye y tiende a mantenerse constante, lo que coincide en otros reportes [18,19,20,21].



Gráfica 4.8 Índice de refracción en función de la longitud de onda para muestras de GaSb/vidrio a. Variando temperatura de recocido y b. según tiempo de depósito

Tabla 4.2 Valores de la energía del Gap, índice de refracción y coeficiente de absorción para las muestras de GaSb depositadas según parámetros de variación de temperatura de recocido y tiempo de depósito

T_r				t_d			
Muestra	$E_g \pm 0.01\text{eV}$	n ($\lambda=1000\text{nm}$)	α (cm^{-1})	Muestra	$E_g \pm 0.01\text{eV}$	n ($\lambda=1000\text{nm}$)	A (cm^{-1})
Sin recocer	0,75	5,16	$3,87 \times 10^6$	5 min	1,40	3,12	$9,77 \times 10^6$
573K	0,73	4,89	$3,29 \times 10^6$				
623K	0,85	7,80	$4,45 \times 10^6$				

La tabla 4.2 resume los resultados obtenidos de gap, coeficiente de absorción e índice de refracción para las diferentes muestras.

Se puede afirmar, a partir de los resultados anteriores, que se incrementa el valor del índice de refracción bien sea con el aumento de la temperatura de recocido como con el incremento del tiempo de depósito.

Bibliografía

- [1] Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 6 (1956) 30.
- [2]. A.A. Ebnalwaled. On the conduction mechanism of p-type GaSb bulk crystal Physics Department, Faculty of Science, South Valley University. 2010.
- [3] Jin Fan. Material Properties of MBE Grown ZnTe, GaSb and Their Heterostructures for Optoelectronic Device Applications. Arizona State University. December 2012.
- [4] https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- [5] Martínez G. N. Síntesis y funcionalización de nanopartículas semiconductoras con aplicación potencial a celdas solares de tercera generación. México. 2014.
- [6]. Vidya Jadhav, S.K. Dubey, R.L. Dubey, A.D. Yadav, D. Kanjilal. Structural and optical studies of GaSb implanted with iron ions. India. 2009.
- [7] Síntesis y caracterización morfológica, óptica y estructural de películas delgadas de compuestos ternarios y cuaternarios de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Cap. 5. Resultados y conclusiones.
- [8] Shalímová K. V. Física de los semiconductores. Ed. Mir. Moscú. 1975
- [9] M. Cardona, R.K. Kremer. Temperature dependence of the electronic gaps of semiconductors. Thin Solid Films 571 (2014) 680–683.
- [10] A. Ordaz–Flores, P. Bartolo–Pérez, R. Castro–Rodríguez, and A.I. Oliva. Annealing effects on the mass diffusion of the CdS/ITO interface deposited by chemical bath deposition. Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. México. 2005
- [11] L. Tirado-Mejía, J.A. Villada, M. de los Ríos, J.A. Peñafiel, G. Fonthal, D.G. Espinosa-Arbeláez, H. Ariza-Calderón, M.E. Rodríguez-García. Optical and structural characterization of GaSb and Te-doped GaSb single crystals. Physica B 403 (2008) 4027–4032.
- [12] S.K. Tripathy. India Refractive indices of semiconductors from energy gaps. Department of Physics, Indira Gandhi Institute of Technology, Sarang, Dhenkanal, Odisha 759146, 2015.
- [13] A. Ordaz-Flores, P. Bartolo-Pérez, R. Castro-Rodríguez, and A.I. Oliva. Annealing effects on the mass diffusion of the CdS/ITO interface deposited by chemical bath deposition. Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. México. 2005
- [14] J.O. Akinlami, 2014. Optical Properties of Gallium Antimonide GaSb. Research Journal of Physics, 8: 17-27.
- [15] Qiao, Z., Y. Sun, W. He, Q. He and C. Li, 2009. Polycrystalline GaSb thin films grown by Co-evaporation. J. Semicond., Vol. 30. 10.1088/1674-4926/30/3/033004.
- [16] Pedro Gómez-Esteban. Ciencia. Conoce tus elementos, Química 2013/03/14.
- [17] Diego Aristizábal R. - Roberto Restrepo A. Física para ingenieros. Notas de clase sobre oscilaciones ondas y óptica adaptadas a la reforma académica de la UN del 2008. Universidad Nacional de Colombia, Medellín. Facultad de Ciencias, Escuela de física 201.

- [18]. Castro L. H. Estudio de las propiedades ópticas y estructurales en películas delgadas de ZnSe. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Física. Bogotá, Colombia. 2013.
- [19] Gallium antimonide (GaSb), refractive index, absorption index and coefficient. Authors and Editors of the LB Volumes III/17A-22A-41A1b.
- [20] Refractive index. Info. GaSb (Gallium Antimonide). 2008-2016 Mikhail Polyanskiy.
- [21] M. Muñoz Uribe, et al. Near-band-gap refractive index GaSb. Campinas SP Brazil. 1995.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se fabricaron películas delgadas semiconductoras de GaSb y se estudiaron sus propiedades estructurales y ópticas a través de medidas de difracción de rayos X y medidas de transmitancia espectral.

A partir de medidas de XRD y refinamiento Rietveld fue posible realizar una identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras asociadas a la formación de GaSb, con una estructura tipo Blenda de Zinc y la presencia de InO asociada al sustrato de ITO para una de las muestras. Adicionalmente, se observó que al aumentar la temperatura de recocido in situ y el tiempo de depósito se mejora la cristalinidad del material. Sin embargo, para tiempo de depósito de 5 minutos no se evidenció fases cristalinas pese a haberse sometido a procesos de recocido posteriores a su fabricación.

Se realizaron medidas de transmitancia y reflectancia, con las cuales fue posible establecer los valores de las propiedades ópticas del compuesto GaSb como el índice de refracción y el coeficiente de absorción, mostrando comportamientos acordes con los reportados en la literatura y se observó el incremento del índice de refracción con el aumento de la temperatura de recocido y el tiempo de depósito. Además, se pudo obtener una estimación de la banda o brecha prohibida del compuesto, el cual cambia notoriamente su valor cuando el material es depositado a un tiempo de 5 minutos, estando cercano a valores reportados en la literatura para las otras muestras. Así mismo, se pudo observar que en el caso de las muestras sobre ITO, el gap del semiconductor GaSb se encuentra en valores superiores a lo reportado, lo cual posiblemente se deba a la influencia del sustrato.

5.2 Recomendaciones

Se sugiere estudiar experimentalmente y con más profundidad el efecto del sustrato tipo Óxido Conductor Transparente (TCO) en las propiedades ópticas de semiconductores tipo III-V, debido principalmente a que en el presente trabajo se observaron cambios significativos en las muestras depositadas sobre el ITO a las cuales no se les pudo realizar un análisis comparativo con las otras sometidas a temperaturas de recocido diferentes.

También, profundizar sobre el análisis de muestras fabricadas con los mismos parámetros de síntesis y con procesos de recocido a temperaturas entre 375 °C y superiores, ya que al analizar

muestras recocidas a 375 °C no presentaron fases cristalinas. Incluso al realizar medidas de XRD en configuración haz razante. Surge por tanto el interrogante sobre cuáles fueron las causas reales de este fenómeno, inquietudes que no se alcanzaron a resolver en el presente estudio y que podrían ser resueltas en trabajos posteriores.

5.3 Publicaciones

Como uno de los resultados derivado de este trabajo de maestría realizado en el Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, se sometió a consideración para su publicación en la Revista Momento el trabajo titulado:

Propiedades Físicas de Nanoestructuras de GaSb para Aplicaciones en Espintrónica

Es importante resaltar que este trabajo se enmarca en uno de los proyectos de COLCIENCIAS desarrollado en el grupo, en relación con el estudio de este tipo de materiales para aplicaciones en espintrónica (Cod. Quipú No. 201010020958).

PROPIEDADES FÍSICAS DE NANOESTRUCTURAS DE GaSb PARA APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA

PHYSICAL PROPERTIES OF GaSb NANOSTRUCTURES FOR SPINTRONIC APPLICATIONS

Diana Sarmiento¹, Ismael Rodríguez B.¹, Heiddy P. Quiroz¹, A. Dussan¹, Ximena Velasquez M.¹

¹ Universidad Nacional de Colombia – Bogotá, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, Dirección: Cra. 30 No. 45-03 Edificio 404 Lab. 121C Ciudad Universitaria, Bogotá D.C., 11001 - Colombia.

(Recibido: Mes/Año. Aceptado: Mes/Año)

Resumen

En este trabajo se fabricaron películas delgadas nanoestructuradas de GaSb por el método de pulverización catódica asistidas por campo magnético sobre sustratos de vidrio e ITO (Indium tin oxide, por sus siglas en inglés). Se realizaron procesos de recocido posterior a la preparación y bajo condiciones de alto vacío que evitaran la incorporación de átomos de oxígeno (O) presentes en la atmósfera. A partir de medidas de difracción de rayos X (DRX) se pudo establecer una estructura tipo blenda de Zinc y fases de InO asociadas al sustrato ITO. Los procesos de recocido permitieron evidenciar una mejora significativa en la cristalinidad del material siendo éste menos amorfo cuando la temperatura de recocido (Tr) fue de 673 K. Un valor de la brecha de energía prohibida variando entre 0.75 y 0.85 eV fue obtenido en muestras de GaSb cuando la Tr cambió entre 300 K y 673 K, respectivamente. Medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM – Scanning Electron Microscopy) y fuerza atómica (AFM – Atomic Force Microscopy) permitieron obtener información de la morfología en la superficie del material. Se presenta una correlación entre los parámetros estudiados y el efecto de los procesos de recocidos.

Palabras Clave: Pulverización catódica, blenda de Zinc, nanoestructuras, espintrónicos, películas delgadas.