

CAPÍTULO 2

La caracterización de materiales semiconductores es muy importante para el conocimiento de la física y química del estado sólido. La perfección del cristal, así como la pureza, son requisitos indispensables para una exacta interpretación de sus características estructurales como los parámetros de la red cristalina y también de sus propiedades eléctricas como la resistividad y movilidad de los portadores, entre otras.

Por esta razón, en este capítulo se describen los métodos utilizados para la preparación y caracterización de los materiales semiconductores de las familias Cu-III-VI₂ y Cu□-III₃-VI₅. Con este desarrollo teórico y práctico de los procesos de síntesis y crecimiento por el método de Bridgman, además de los detalles de los equipos y las técnicas empleadas en la caracterización estructural, eléctrica y óptica, tienen como finalidad servir de referencia a aquellas personas que realizan investigación relacionada con los materiales semiconductores.

2. Métodos para la preparación y caracterización de las muestras.

De la revisión bibliográfica [32] se puede determinar que existe una gran dificultad en crecer monocristales grandes con la estequiometría cercana a la ideal 1:1:2 en los compuestos de las familias Ag-III-VI₂ y Cu-III-VI₂. Esta desviación en la composición crea algunos defectos intrínsecos como: vacancias e intersticiales de los aniones y cationes. Estos defectos afectan la reproducibilidad y el rendimiento de los dispositivos semiconductores en términos de su eficiencia y vida media. Para tratar de resolver este problema se han empleado distintas técnicas de crecimiento. En esta sección desarrollamos los métodos de síntesis y Bridgman vertical, que hemos usado antes en Cu-III-VI₂ obteniendo lingotes libres de grietas y composiciones muy cercanas a la ideal. Aquí también esperamos unos resultados favorables al crecer los CDO.

2.1. Técnicas usadas para la obtención de los lingotes.

Las técnicas para obtener monocristales con alta pureza y características reproducibles, en principio libre de dislocaciones, vacancias, intersticiales en la red, huecos, fronteras de granos y otras imperfecciones estructurales, han recibido gran atención por parte de los investigadores y la industria de semiconductores. Es necesario tener un riguroso control tanto en el proceso de crecimiento como en el análisis del cristal obtenido.

Existen variadas técnicas para obtener cristales semiconductores a partir de la fase líquida o de vapor, entre ellos [31]: refinación por zonas, fusión directa, síntesis o enfriamiento direccional, transporte químico, método de Czochralski y método de Bridgman-Stockbarger vertical y horizontal. Por ejemplo, cada semiconductor: Si, Ge y GaAs, se crecen por métodos levemente diferentes para optimizar la perfección cristalina, comodidad y seguridad durante el crecimiento. Los compuestos binarios III-V, tales como el InAs, GaAs, InP y GaP tienen alta presión de vapor en el punto de fusión de cada uno de ellos por lo que es necesario crecerlos dentro de una cámara sellada que controle esta presión de vapor. En cambio, los semiconductores elementales Si y Ge son crecidos directamente usando el método de Czochralski.

Para optimizar el proceso de síntesis o crecimiento de los compuestos semiconductores es conveniente seguir ciertas indicaciones:

- 1) Disponer de elementos químicos de alta pureza entre 5N (99.999%) y 6N (99.9999%). Si se observa la presencia de capas de óxidos superficiales en estos elementos, es conveniente realizar la limpieza con las sustancias químicas correspondientes para cada elemento.
- 2) Disponer en lo posible, del diagrama de fases del compuesto que se desea crecer y calentar unos 100 °C sobre el punto de fusión de este material. Tratar de agitar la mezcla en estado líquido y dejarla varias horas a temperaturas altas para asegurar la homogenización.

- 3) Si no se tiene esta información, elevar la temperatura del horno de crecimiento o síntesis unos 100 °C respecto al elemento con mayor punto de fusión y si el horno no alcanza esta temperatura, dejarla por un tiempo suficientemente largo que garantice la fusión por difusión de todos los elementos químicos presentes.
- 4) Algunos elementos fundidos como el Al y Se tienden a reaccionar con las paredes de la cápsula de cuarzo, creando micro-tensiones en el lingote que puede producir grietas y huecos y posiblemente la ruptura de la cápsula. Se recomienda un tratamiento químico de limpieza y/o el recubrimiento de las paredes con una capa de pirolisis con el vapor de la acetona.
- 5) Otra causa de ruptura de la cápsula es el aumento de la presión de vapor interna debido al aumento de la temperatura o a una reacción exotérmica que desprende energía, como en el caso del In y Se a 210 °C. Por esta razón, es conveniente elevar muy lentamente la temperatura cerca de esta reacción con alto vacío $\approx 10^{-6}$ Torr y usar cápsulas de paredes gruesas y hasta doble encapsulado por seguridad.
- 6) Logrados estos pasos, el proceso más importante es el enfriamiento de la cápsula. Esta es la etapa cuando se logra conseguir el compuesto en forma policristalina o monocristalina. Una manera de conseguir ésta última forma es que se disminuya la temperatura con una rapidez de ≈ 0.5 a 1 °C por hora, pasando por el punto de fusión y los cambios estructurales (orden-desorden) que se den en el estado sólido. Luego se puede enfriar de manera más rápida hasta temperatura ambiente.

Por supuesto que para cada técnica y para cada compuesto existen diferentes consideraciones como en el caso del Si y GaAs, pero las que se mencionan aquí son las más generales.

¿Cuál es el procedimiento previo al crecimiento de los compuestos ternarios?. En este estudio se prepararon varias cápsulas de cuarzo, las cuales fueron sometidas a un proceso de limpieza con ácido fluorhídrico HF, ácido nítrico HNO₃, agua desionizada y acetona para eliminar partículas inorgánicas dentro de las cápsulas [32]. Luego se coloca dentro de un horno a 850 °C y se conecta a una bomba de vacío continuo por 16 horas para eliminar la humedad interna en la cápsula.

Cuando se trata de crecer lingotes monocristalinos, la punta de la cápsula debe ser cónica, en forma de "V", para producir la semilla en dicha punta.

Se utilizaron los elementos: Cu, In, Ga, Se y Te, en su mayoría con el 99,9999% de pureza. Estos se pesaron en la proporción estequiométrica 1:3:5 usando una balanza electrónica cuya precisión es de ± 0.0001 g. Por ejemplo, en el caso del CuIn_3Te_5 , se realizaron los siguientes cálculos para el pesaje de los tres elementos químicos:

Masa total del CuIn_3Te_5 : 5 g

Masa atómica de cada elemento:	Cu:	63.5463 g
	In:	$3 \times (114.8210)$ g
	Te:	$5 \times (127.6030)$ g
		<hr/>

La sumatoria de las masas atómicas es: 1046.0243 g, que es la masa molecular del CuIn_3Te_5 .

Como son 5 gramos del compuesto CuIn_3Te_5 , multiplicamos la masa atómica de cada elemento por 5 y lo dividimos entre la masa molecular, obteniendo:

$$\text{Cu} = \frac{5 \times (63.5463)}{1046.0243} \Rightarrow \text{Cu} = 0.3038 \text{ g}$$

$$\text{In} = \frac{5 \times (344.4630)}{1046.0243} \Rightarrow \text{In} = 1.6465 \text{ g}$$

$$\text{Te} = \frac{5 \times (638.0150)}{1046.0243} \Rightarrow \text{Te} = 3.0497 \text{ g}$$

Luego se colocan los tres elementos, así pesados, dentro de la cápsula de cuarzo y se hace el vacío de $\approx 6 \times 10^{-5}$ Torr durante 6 horas. Posteriormente se sella la cápsula de aproximadamente 12 cm de largo para ser introducida dentro del horno de síntesis o crecimiento.

A continuación se describen las dos técnicas utilizadas para la obtención de los compuestos: CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuIn_3Te_5 , CuGa_3Te_5 y sus aleaciones.

2.1.a. Técnica de síntesis.

Este método consiste en la fusión directa de los elementos constituyentes en proporción estequiométrica y su posterior solidificación programada sin gradiente térmico [33]. La aplicación de esta técnica, usando un horno horizontal de zona plana en los compuestos III-V, especialmente los de antimonio, fue desarrollada por Pfann (1966).

Durante el enfriamiento programado se pueden presentar diferentes situaciones que influyen en la calidad del lingote obtenido mediante esta técnica:

- a) Por lo general, se utiliza un horno dispuesto en forma horizontal o vertical de longitud mayor que la cápsula de cuarzo que se introduce en su interior.
- b) Se tiene un perfil de temperatura del horno con una zona plana que abarque toda la cápsula, es decir, que esta zona tenga la misma temperatura.
- c) Sobre la temperatura de fusión del compuesto se tiene el volumen del material completamente líquido, si el enfriamiento programado es muy lento (entre 1 y 5 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$), se espera que la fase líquida comience a solidificarse en un volumen específico y a partir de allí se facilite el crecimiento del monocristal. Aunque muchas veces el enfriamiento lento y la homogeneidad en la temperatura no garantizan la obtención de monocristales y dependerá de la dinámica de crecimiento de cada material en particular.
- d) Si el enfriamiento es relativamente rápido (por lo general, $> 15^{\circ}\text{C}/\text{h}$) o si el perfil de temperatura es irregular, entonces la nucleación puede ocurrir en varios sitios del lingote. El resultado en este caso es un material policristalino.

Esta técnica se utilizó para obtener varios lingotes de CIS:135 con las modificaciones en la punta de la cápsula de forma plana y cónica, además de la disposición horizontal y vertical del horno. Se obtuvieron lingotes de 5 gramos con la composición muy cercana a la ideal 1:3:5 y siguiendo el programa de síntesis:

- a) Se eleva la temperatura desde 25 °C hasta 300 °C con una rapidez de 5 °C/h y se mantiene así durante 12 horas.
- b) Luego se sigue calentando el horno hasta 1150 °C a razón de 10 °C/h y se deja allí por 24 horas mientras que se agita la cápsula periódicamente.
- c) Se enfría hasta 960 °C con una rapidez de 5 °C/h y se mantiene así por 12 horas. Luego se lleva a 920 °C a razón de 5 °C/h, dejándose a esta temperatura durante 48 horas. Posteriormente se enfría hasta 800 °C con una rapidez de 5 °C/h y se mantiene así por 24 horas.
- d) Se baja la temperatura hasta 650 °C, que corresponde a $2/3$ del punto de fusión del CIS:135 \approx 976 °C. Se mantiene en recocido térmico durante 96 horas.
- e) Finalmente se lleva hasta temperatura ambiente con una razón de enfriamiento de 40 °C/h. Un proceso similar fue usado para crecer el CGS:135.

En la figura 7 se observan el horno vertical de una zona de temperatura homogénea de \approx 16 cm, una termocupla conectada a un controlador de temperatura, de 20 pasos, en el que se puede programar el aumento, disminución y mantener cualquier valor de temperatura con una precisión de ± 0.1 °C.

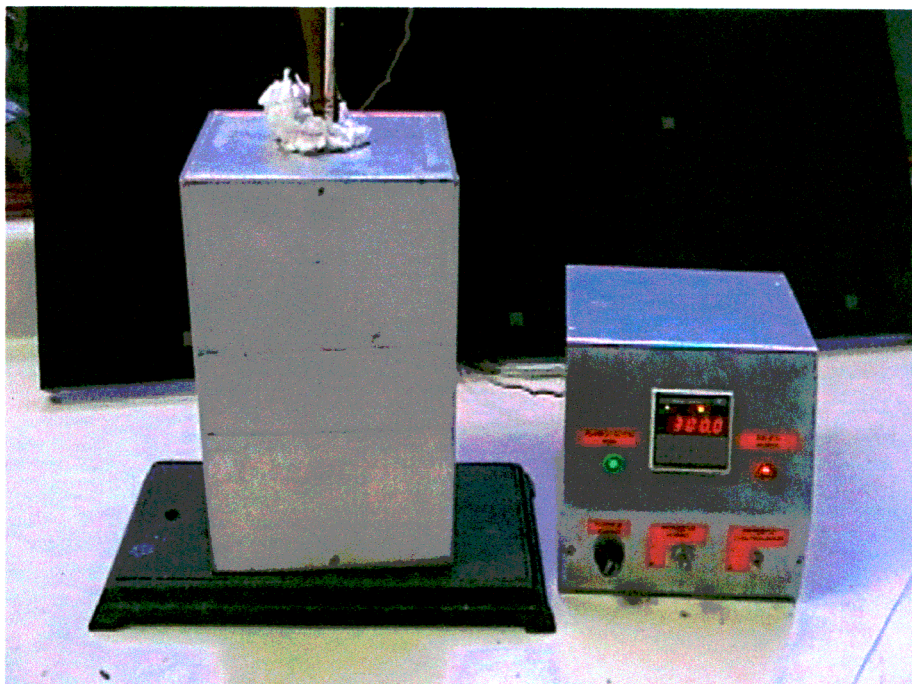


Figura 7. Horno vertical de una zona y el control de temperatura.

2.1.b. Crecimiento por la técnica Bridgman-Stockbarger vertical.

La configuración para el crecimiento de cristales mediante esta técnica, en este caso particular, es la siguiente: (a) una cápsula de cuarzo con la geometría apropiada, punta cónica y plana, (b) un horno vertical de 8 zonas y (c) equipos para la medida y control programado de la temperatura para producir el gradiente deseado [32].

Después de haber realizado varios ensayos y probado la técnica de crecimiento de los semiconductores de la familia I-III-VI₂, hemos establecido varios parámetros adecuados que consisten en mantener una zona caliente y otra zona más fría con una diferencia de 100 °C, creándose entre ellas un gradiente de temperatura de 16 °C por centímetro. Cada cápsula tiene una longitud aproximada entre 9 y 11 cm y el lingote crecido tiene una longitud aproximada de 3 cm, por lo que existe una diferencia de temperatura de ≈ 50 °C entre la punta y la cola del lingote [32].

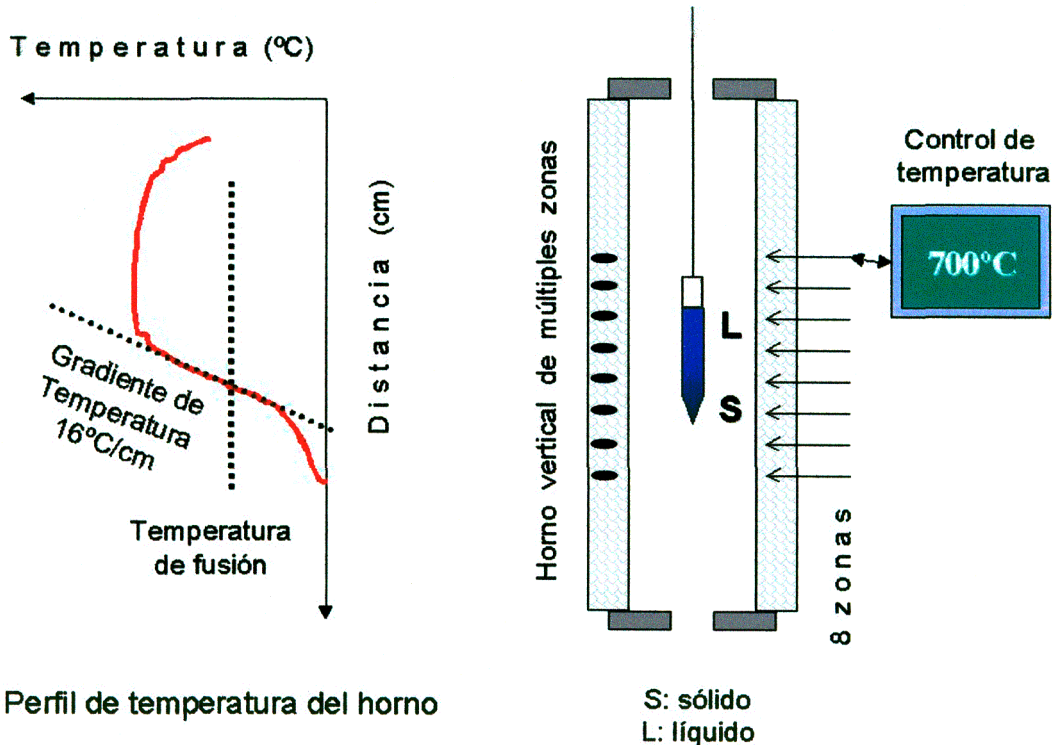


Figura 8. Configuración usada en la técnica Bridgman-Stockbarger vertical.

A medida que se desplaza el perfil de temperatura a lo largo de la cápsula, la punta se coloca ligeramente por debajo del punto de fusión y el semiconductor en estado líquido se congela formándose una semilla en esa punta. Así, a medida que el perfil de temperatura baja lentamente, usualmente $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$, se espera que la semilla crezca en la dirección definida, generándose de esa manera, en condiciones ideales, un monocristal. Esta versión de la técnica de Bridgman-Stockbarger vertical, donde se mueve el perfil de temperatura controlado electrónicamente, elimina la vibración producida al mover la cápsula durante el crecimiento como se hacía anteriormente [34]. En la figura 9 se observa el horno utilizado para el crecimiento de los compuestos ternarios por esta técnica.

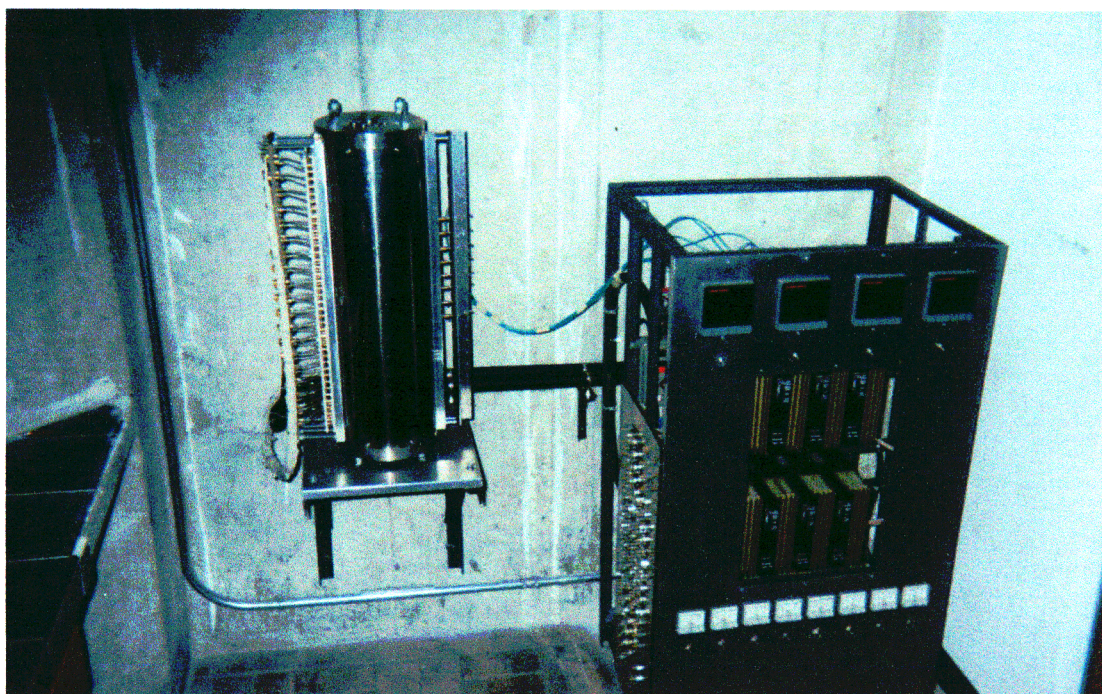


Figura 9. Horno vertical para el crecimiento por la técnica de Bridgman-Stockbarger.

Como se mencionó anteriormente, es necesario conocer el diagrama de fases de estos materiales para elaborar el programa de crecimiento adecuado, considerando el punto de fusión, el cambio estructural en el estado sólido y cualquier otro proceso térmico que puedan presentar estos compuestos.

Por ejemplo, el procedimiento aplicado para el crecimiento del CIT:135 se indica en la figura 10(a) y se describe a continuación:

- a) Se incrementa la temperatura en las 8 zonas del horno desde 25 °C hasta 850 °C con una rapidez de calentamiento de 40 °C/h. En los compuestos con telurio es menos probable el riesgo de explosión de la cápsula que los de selenio y de allí que se pueda calentar el horno rápidamente.
- b) Debido a que el cobre tiene un punto de fusión de 1083 °C, se continúa elevando la temperatura en las 8 zonas a una rapidez de 10 °C/h hasta 1150 °C para garantizar la fusión de todos los elementos constituyentes. Se disminuye la rapidez de calentamiento debido a que la presión de vapor de cada elemento aumenta con el incremento de la temperatura, como se ve en la figura 10(b).
- c) Se mantiene a 1150 °C durante 24 horas y se hace vibrar la cápsula periódicamente para lograr la mezcla homogénea de los materiales fundidos.
- d) Se baja la temperatura hasta 920 °C con una rapidez de 20 °C/h y a partir de allí se crea el gradiente de temperatura necesario para enfriar el lingote por partes, es decir, las 4 zonas inferiores se llevan hasta 820 °C a razón de 10 °C/h y las otras 4 zonas superiores se mantienen en 920 °C.
- e) Como todavía se está sobre el punto de fusión del CIT:135 \approx 778 °C, el horno se enfría lentamente a razón de 1 °C/h hasta 520 °C las 4 zonas inferiores y hasta 620 °C las 4 zonas superiores, pasando por la temperatura de fusión. Esto es para que el compuesto solidifique en la punta de la cápsula cónica mientras que el resto es líquido, creándose allí la semilla monocristalina del compuesto. Esta técnica es muy conveniente pues desplazaría las posibles impurezas que pudieran existir hacia el extremo último en solidificarse.
- f) Luego se igualan las 4 zonas superiores a la temperatura de 520 °C, siempre a una rapidez de 1 °C/h para favorecer la dinámica de crecimiento y reacomodo de los átomos en la red cristalina. A esta temperatura se deja el lingote por 120 horas de recocido a $2/3$ del punto de fusión del compuesto CIT:135 \approx 519 °C.
- g) Finalmente se lleva hasta temperatura ambiente con una razón de enfriamiento de 40 °C/h. El crecimiento de cada lingote tarda 26 días aproximadamente.

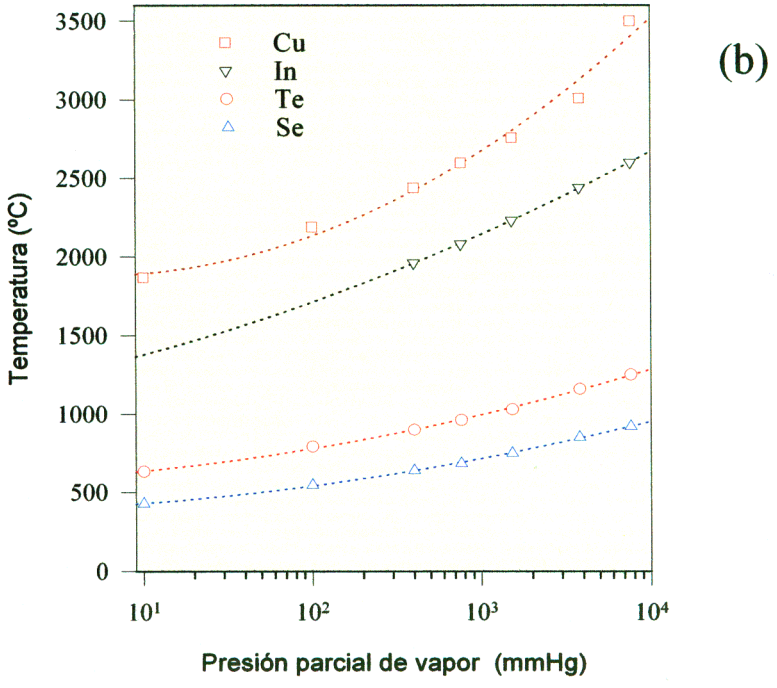
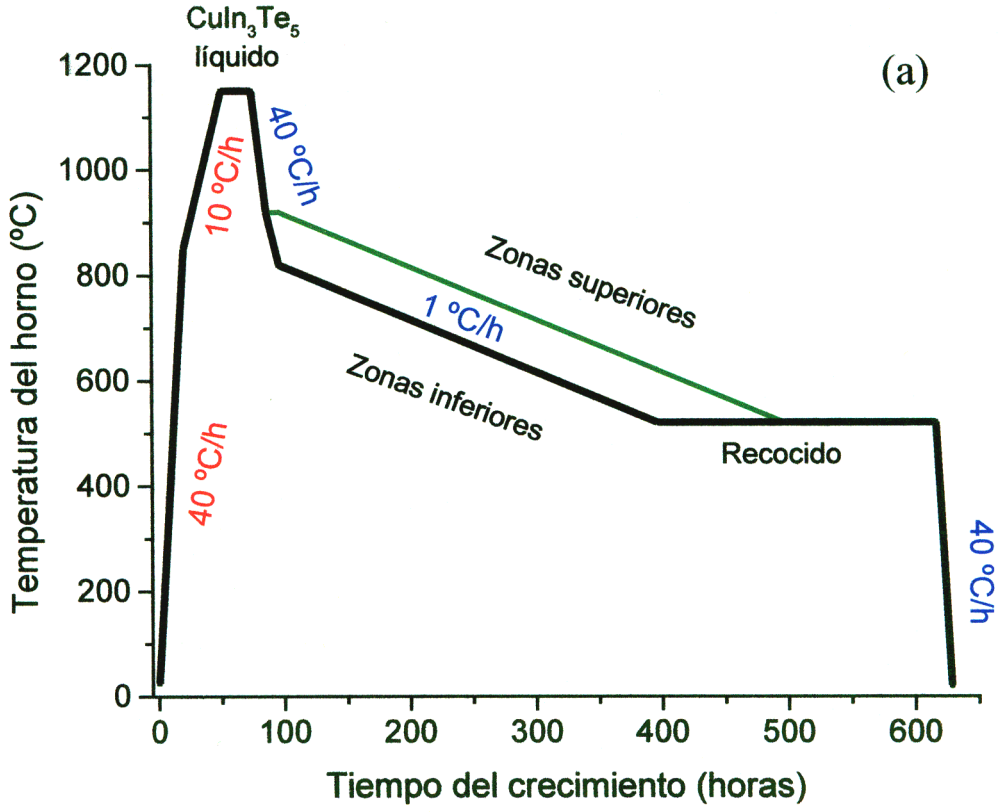


Figura 10. (a) Diseño del programa usado para el crecimiento de CuIn_3Te_5 ,
(b) Presión de vapor de los elementos: Cu, In, Se y Te.

Un proceso similar fue usado para crecer el compuesto CGT:135. En el caso del CIS:135 y CGS:135 existen varios detalles que modifican el programa de crecimiento, pues el selenio tiene una reacción exotérmica alrededor de los 210 °C y debe elevarse la temperatura desde 25 °C hasta 300 °C lentamente a 5 °C/h y mantener caliente el horno por 12 horas para disminuir el riesgo de explosión de la cápsula. Luego se lleva hasta 1100 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/h, ya que la presión de vapor del Se aumenta rápidamente con la temperatura. El compuesto con vacancia ordenada que resultó ser más difícil de crecer fue el CIS:135, obteniéndose lingotes con grietas, quebradizos y con estequiometría diferente a la ideal 1:3:5. Se hicieron cambios en el programa de crecimiento, modificaciones en la cápsula con punta plana y cónica, pirolisis en el interior de la cápsula, cantidad de material, horno de una zona dispuesto en forma vertical y horizontal, etc. El mejor resultado se obtuvo con una cápsula con punta plana y un horno horizontal de una zona.

Como puede observarse, ya sea en el crecimiento o la síntesis de un compuesto, deben considerarse varios parámetros tales como: la velocidad de elevación de la temperatura, las reacciones exotérmicas del material, la temperatura máxima de calentamiento, el tiempo de recocido a una temperatura determinada y la velocidad de enfriamiento. Un buen control de estos parámetros influye en la obtención de un lingote libre de huecos, dislocaciones, grietas, en forma monocristalina y con la estequiometría deseada.

2.2. Composición estequiométrica, difracción de rayos X y análisis térmico diferencial.

2.2.a. Composición estequiométrica.

Luego del crecimiento o síntesis de un compuesto, el primer estudio que es requerido para determinar la calidad del lingote y confirmar que se trata de la estequiometría deseada, es precisar la composición del mismo.