



# Universidad Tecnológica de la Mixteca

Preparación y estudio de películas de Ge puras y codopadas  
con Ga y As.

## TESIS

*Para obtener el título de:  
Ingeniero en física aplicada*

Presenta:

Víctor Jerónimo Porras

Director de tesis:

Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez (UTM)

Codirector de tesis:

Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval (Cinvestav-Qro)

Huajuapán de León, Oaxaca, septiembre 2024

# Dedicatoria

Para mi familia, con todo el amor y cariño, que siempre han estado conmigo, confiando en mí, apoyándome en mis decisiones y guiándome en el camino.

# Agradecimientos

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca, por haberme permitido estudiar en sus instalaciones para desarrollarme profesionalmente e inculcarme el trabajo duro.

A mi director de tesis, el doctor Julián Javier Carmona Rodríguez, por haberme aportado con conocimiento y con el apoyo necesario para lograr llevar a cabo este trabajo, así como por su tiempo invertido en la revisión del trabajo.

A mi codirector de tesis, el doctor Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, por permitirme trabajar en este proyecto, y por todo su apoyo brindado en el presente trabajo.

Al doctor Iván René Corrales Mendoza, a la doctora Mirna Denisse Barreiro Argüelles y al maestro en ciencias Arturo Pablo Sandoval, por su tiempo invertido en la revisión del presente trabajo, y su orientación para las correcciones pertinentes.

Al ingeniero Francisco Rodríguez Melgarejo (CINVESTAV, unidad Querétaro), por el apoyo en las mediciones de espectroscopia Raman.

Al ingeniero Martín Adelaido Hernández Landaverde (CINVESTAV, unidad Querétaro), por su apoyo en la medición de los difractogramas de rayos x.

Al doctor Abraham Israel Calderón Martínez (CINVESTAV, unidad Querétaro), por su apoyo en la medición de perfilometría, en el uso del equipo de espectroscopía UV-Vis así como del equipo de efecto hall y por la instrucción en el uso del equipo de erosión catódica.

Al ingeniero Jose Alfredo Muñoz Salas por su apoyo en las mediciones de propiedades eléctricas.

A la Maestra en ciencias Sayda Dinorah Coria Quiñones (CINVESTAV, unidad Querétaro) por sus enseñanzas en la fabricación de blancos y en la limpieza de sustratos.

Al ingeniero José Eleazar Urbina Álvarez (CINVESTAV, unidad Querétaro), por su apoyo en la medición de composición de las muestras.

A los profesores de la universidad que me compartieron sus conocimientos y me formaron en el camino por la universidad como profesionista.

A la licenciada Guillermina Guadalupe González García y al ingeniero Luis Fernando Martínez Balbuena por su apoyo económico que me permitió presentar el presente trabajo en el congreso internacional de investigación en materiales "31st International Materials Research Congress - IMRC 2023".

A mis amigos y compañeros de clase, con especial cariño a Sergio Adrián Cruz Hernández, Juan Ramón Velasco Reyes, Jonathan Said Unda López y Frida Elizabeth Ramírez Ortiz, por su constante apoyo a lo largo de toda la trayectoria universitaria.

# Resumen

Se presenta en este trabajo el estudio de películas de Ge puras y codopadas con GaAs a un 3, 5, 7 y 10 %at. crecidas por la técnica de erosión catódica de radiofrecuencia con magnetron, a una temperatura de 300°C y posteriormente tratadas térmicamente a una temperatura de 550°C por una hora en atmósfera de Ar. Fueron estudiadas la concentración, las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las muestras mediante técnicas de EDS, XRD, espectroscopía Raman, UV-Vis y efecto Hall. Se encontró que hay una incorporación preferencial de As respecto al Ga en las muestras, mientras que, al realizar tratamiento térmico (TT), las muestras presentan una mayor calidad cristalina, así como esfuerzos remanentes debido al proceso de cristalización. Así mismo, se observa una disminución en el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) al tratar térmicamente las muestras. Respecto a las propiedades eléctricas, únicamente se midieron las muestras con TT (excepto la muestra con 3 %at. de impurificantes) debido a su baja resistividad, presentando un cambio en el tipo de semiconductor, así como un aumento en la densidad de portadores y en la movilidad, alcanzando un máximo en la muestra impurificada al 7 %at. (M3) con TT, y a su vez, una disminución de resistividad al aumentar la cantidad de codopantes. La muestra M3 presenta diversas señales asociadas a fases cristalinas metaestables, detectadas por espectroscopía Raman, siendo la muestra con las mejores propiedades estructurales y eléctricas.

## Abstract

In this work is presented the study of pure Ge films and co-doped with GaAs at 3, 5, 7, and 10 %at., grown using radio frequency magnetron sputtering at a temperature of 300°C and subsequently annealed at 550°C for one hour in an atmosphere of Ar. The concentration, structural, optical, and electrical properties of the samples were investigated using EDS, XRD, Raman spectroscopy, UV-Vis, and Hall effect techniques. It was found that there is a preferential incorporation of As over Ga in the samples, while thermal treatment (TT) results in improved crystalline quality, as well as residual stresses due to the crystallization process. Additionally, a decrease in the band-gap ( $E_g$ ) was observed upon thermal treatment. Regarding electrical properties, measurements were only taken for samples with TT (except for the sample with 3 %at. of dopants) due to their low resistivity. A change in the semiconductor type was observed, along with an increase in carrier density and mobility, reaching a maximum in the 7 %at. co-doped sample (M3) with TT, and a decrease in resistivity as the amount of co-dopants increased. The M3 sample exhibits various signals associated with metastable crystalline phases, detected by Raman spectroscopy, making it the sample with the best structural and electrical properties.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento del problema . . . . .	2
1.2. Justificación . . . . .	5
1.3. Hipótesis . . . . .	6
1.4. Objetivo . . . . .	6
1.5. Metas . . . . .	6
<b>2. Marco teórico</b>	<b>7</b>
2.1. Propiedades de Ge y GaAs . . . . .	7
2.1.1. Propiedades estructurales . . . . .	7
2.1.2. Propiedades ópticas . . . . .	9
2.1.3. Propiedades eléctricas . . . . .	10
2.1.4. Relaciones de dispersión . . . . .	10
2.2. Técnicas de crecimiento empleadas para Ge y GaAs . . . . .	11
2.2.1. Erosión catódica . . . . .	11
2.3. Técnicas de caracterización . . . . .	13
2.3.1. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	13
2.3.2. Espectroscopia de energía de dispersión de rayos X / Microscopia de barrido con electrones (EDS/SEM) . . . . .	16
2.3.3. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) . . . . .	17
2.3.4. Espectroscopía Raman . . . . .	18
2.3.5. Efecto Hall . . . . .	19
2.3.6. Método de Van der Pauw . . . . .	20
<b>3. Detalles experimentales</b>	<b>22</b>
3.1. Limpieza de substratos . . . . .	22
3.2. Preparación de los blancos . . . . .	22
3.3. Preparación del equipo de erosión catódica . . . . .	23
3.4. Depósito de las películas . . . . .	25
3.5. Preparación de muestras para su caracterización . . . . .	25
3.6. Caracterización de películas . . . . .	26
3.6.1. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X/Microscopía de barrido con electrones (EDS/SEM) . . . . .	26
3.6.2. Difracción de rayos X . . . . .	26
3.6.3. Espectroscopía Raman . . . . .	27
3.6.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) . . . . .	27
3.6.5. Efecto Hall . . . . .	27

<b>4. Resultados</b>	<b>28</b>
4.1. Composición . . . . .	28
4.1.1. EDS . . . . .	28
4.2. Propiedades estructurales . . . . .	30
4.2.1. Rayos X . . . . .	30
4.2.2. Espectroscopía Raman . . . . .	37
4.3. Propiedades ópticas . . . . .	44
4.3.1. Transmitancia en la región UV-Vis . . . . .	44
4.4. Propiedades eléctricas . . . . .	48
<b>5. Conclusiones</b>	<b>52</b>
<b>6. Perspectivas a futuro</b>	<b>55</b>
<b>7. Referencias y bibliografía</b>	<b>56</b>

# Índice de tablas

1.	Nomenclatura utilizada en los resultados en referencia a las muestras obtenidas. Los % se refieren a porcentajes atómicos nominales. . . . .	25
2.	Posiciones de las curvas en común utilizadas para el ajuste de las muestras sin TT. . . . .	39
3.	Posición de las señales deconvolucionadas presentes en todos los espectros del lote con TT. . . . .	40
4.	Espesor de muestras en función de la cantidad de impurificante. . . . .	45
5.	Tipo de semiconductor presente en las muestras con tratamiento térmico. . . . .	49

# Índice de figuras

1.	Eficiencia de diferentes materiales implementados en celdas solares desde 1976 hasta el 2023. . . . .	3
2.	Diagrama de la sección transversal de una celda solar. . . . .	3
3.	Irradiancia solar en función de la longitud de onda de la luz. . . . .	4
4.	Eficiencia para una celda solar simple en función del ancho de banda prohibida. . . . .	4
5.	Relación entre la banda prohibida y el parámetro de red para el compuesto $In_xGa_{1-x}As$ (línea continua azul), modulación de $E_g$ para $(GaAs)_{1-x}Ge_{2x}$ (línea punteada) y máxima eficiencia teórica de una celda solar simple (línea punteada horizontal). . . . .	5
6.	Disposición de átomos de Ga y As en una estructura de diamante . . . . .	7
7.	Corte de celda unitaria de GaAs en los planos $(111)_A$ y $(111)_B$ formados por átomos de a) Ga y b) As respectivamente. . . . .	7
8.	Simulación del patrón de difracción para GaAs con longitud de onda característica $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}(\text{Mo})$ . . . . .	8
9.	Disposición de átomos de Ge en una estructura tipo diamante. . . . .	8
10.	Simulación del patrón de difracción para Ge con longitud de onda característica $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}(\text{Mo})$ . . . . .	9
11.	Diagrama del fenómeno de erosión. . . . .	11
12.	Esquema simplificado de un sistema de erosión catódica. . . . .	12
13.	Esquema para dos configuraciones en sistemas de erosión catódica con magnetrón: a) magnetrón cilíndrico, b) magnetrón planar. . . . .	13
14.	Líneas características $K_\alpha$ y $K_\beta$ del espectro de Mo a 35 keV. . . . .	14
15.	Esquema de las transiciones dadas en un átomo. El proceso de emisión es indicado por las flechas. . . . .	15
16.	Diagrama utilizado para deducir la ley de Bragg mediante la diferencia de camino óptico. . . . .	15
17.	Esquema simplificado de un microscopio de barrido con electrones. . . . .	17
18.	Fenómeno que ocurre dentro del material al aplicar un campo $\vec{B}$ . . . . .	20
19.	Distribución de contactos en los bordes de una superficie con forma aleatoria. . . . .	21

20.	Blanco fabricado a partir del prensado de polvo de Ge. . . . .	23
21.	Sujeción de blanco y shutter en el sistema de erosión catódica. . . . .	24
22.	Substratos colocados en estructura de grafito con cinta Kapton. . . . .	24
23.	Estructura colocada y conectada a la fuente de radiofrecuencia y al sistema de calefacción dentro del sistema. . . . .	24
24.	Esquema de la disposición de substratos en el equipo de erosión catódica y de los cortes realizados en los substratos para obtener las muestras. . . . .	26
25.	Porcentajes atómicos de Ge, Ga y As promedio en función del número de muestra. . . . .	28
26.	Patrones de difracción de las muestras a) sin tratamiento térmico, $\lambda(Mo) = 0.709\text{\AA}$ , b) con tratamiento térmico, $\lambda(Co) = 1.788\text{\AA}$ . . . . .	30
27.	a) Curva experimental del difractograma perteneciente a M0 (sin TT), así como el ajuste realizado y b) las curvas de ajuste utilizadas. . . . .	31
28.	a) Curva experimental y ajustada de la muestra M0 (TT) y b) Curvas de ajuste de amplitud gaussiana utilizadas . . . . .	32
29.	Tamaño de grano en función de los impurificantes para las muestras con y sin tratamiento térmico. . . . .	33
30.	a) Distancia interplanar en función del número de muestra para el lote con tratamiento térmico y b) deformación en función de la cantidad de impurificante. $hkl$ en este caso se refiere a los planos (111). . . . .	34
31.	Parámetro de red en función de las muestras tratadas térmicamente. . . . .	35
32.	Espectros Raman para a) muestras sin TT y b) muestras con TT. . . . .	37
33.	Espectro espermental y ajustado de M0 del lote sin TT, así como las curvas de ajuste utilizadass. . . . .	39
34.	Datos experimentales, curva ajustada y curvas de ajuste utilizadas para M0. . . . .	40
35.	Espectro obtenido experimentalmente para M3, curva ajustada y curvas de ajuste utilizadas. . . . .	42
36.	Escala logarítmica del espectro Raman para las muestras con TT. . . . .	42
37.	Espectros de transmitancia de muestras a) sin TT y b) con TT. . . . .	44
38.	Borde de absorción obtenido para la muestra M0 a) sin TT y b) con TT. . . . .	45
39.	Ancho de banda prohibida óptico obtenido en función de las muestras con y sin TT. . . . .	46
40.	Densidad de portadores de las muestras con tratamiento térmico. . . . .	48
41.	Resistividad medida en las muestras en escala logarítmica. . . . .	50
42.	Movilidad obtenida de las muestras. . . . .	51



# 1. Introducción

La ciencia de materiales es un campo de investigación en el que, a partir de precursores, se sintetizan nuevos materiales para posteriormente estudiar sus estructuras y diversas propiedades que puedan presentar. La síntesis de estos materiales puede resultar en diversas formas como: polvos, películas delgadas, o monocristales. Las películas delgadas pueden ser obtenidas ya sea por procesos químicos, en los que ocurre una reacción al depositar los precursores en un sustrato, o bien por procesos físicos, donde no existen reacciones químicas en el depósito. Algunas técnicas que utilizan procesos químicos son: spray pyrolysis, sol-gel, polyol, etc. Mientras que las técnicas que utilizan procesos físicos son: erosión catódica (sputtering), depósito por láser pulsado (PLD) o epitaxia por haces moleculares (MBE), entre otras [1]. Las películas delgadas cuentan con propiedades únicas, que no pueden ser obtenidas con polvos, y tales propiedades pueden ser modificadas por: impurezas, el tipo de técnica de depósito, el tiempo de depósito, la temperatura de crecimiento, etc. Contando además con una amplia gamma de aplicaciones en dispositivos tales como: fotodetectores, recubrimientos (barnices, antirreflejantes, cromado, galvanizado, etc.), dispositivos electrónicos, dispositivos fotovoltaicos, etc. Las propiedades de los materiales sintetizados son determinadas mediante diversas técnicas de caracterización, que aprovechan fenómenos físicos que ocurren en los materiales al aplicarles algún estímulo (corriente, fuerza, luz, campos eléctricos y magnéticos, etc.).

Algunos de los materiales que pueden ser obtenidos como películas delgadas y que tienen aplicaciones en muchas de las áreas previamente mencionadas son: el germanio y el arseniuro de galio. El germanio, por sus propiedades como semiconductor, es empleado en la fabricación de transistores, y presenta una alta competitividad con el indio y el galio en el área de dispositivos electrónicos. Aunque el área de la electrónica es tal vez aquella en la que tiene más impacto, este elemento tiene aplicaciones en otras áreas como la óptica, fungiendo como impurificante en la fabricación de fibras ópticas, o inclusive en el área de luminiscencia, ya que, al ser impurificado con elementos como fósforo puede llegar a presentar fluorescencia, siendo además muy versátil por su baja toxicidad [2]. Por otro lado, el arseniuro de galio es otro material que puede ser sintetizado como película delgada, y es utilizado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, ya que presenta una gran eficiencia para la conversión de energía solar a energía eléctrica. Sin embargo, su aprovechamiento se ve limitado debido a su costo elevado, ya que no puede encontrarse de forma natural en la tierra, más bien, es recuperado como un subproducto en la extracción de otros materiales. Cuenta además con aplicaciones en el área de electrónica, aunque de manera limitada por su alto costo [3].

Es sabido que estos dos materiales cuentan con algunas propiedades estructurales similares, sin embargo, difieren lo suficiente como para no tener las mismas aplicaciones, y debido precisamente a tales similitudes, existe la posibilidad de que se cree un nuevo material a partir de una aleación de estos dos precursores, esperando que muestre propiedades dentro de un rango del germanio y el arseniuro de galio.

## 1.1. Planteamiento del problema

El consumo de energía a nivel global incrementa constantemente, aproximadamente 1% de forma anual, lo que aumenta la concentración de  $CO_2$  en la atmósfera. Si el consumo de energía se mantuviera constante, la cantidad de  $CO_2$  que se encuentra actualmente en la atmósfera se duplicaría en aproximadamente 200 años, sin embargo, con este aumento de 1% anual, dicho aumento de  $CO_2$  se espera que ocurra en menos de la mitad de tiempo [4].

Con tal aumento de  $CO_2$  en la atmósfera se prevé que haya alteraciones globales como un aumento en la temperatura o cambios en la magnitud y frecuencia con la que ocurren eventos climáticos extremos [5]. Una manera de reducir el consumo de energía que produce  $CO_2$ , es aprovechando la energía que ofrecen el sol, el agua, el viento, etc., fuentes que tienen la capacidad de proveer energía de manera renovable y limpia. Mientras que la energía eólica e hidroeléctrica han sido aprovechadas mediante dispositivos electromecánicos, la manera en la que se ha logrado aprovechar parte de la energía solar ha sido mediante el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos como lo son las celdas solares.

El sol puede ser considerado como el principal proveedor de energía limpia, ya que sus rayos cubren a diario la superficie de la tierra, no muestra épocas de escasez como las demás fuentes de energía limpia, etc. Por lo que es deseable aprovechar lo mejor posible la energía que produce. Sin embargo, a día de hoy existen diversas limitantes para poder aprovechar completamente este tipo de energía, entre las que se encuentran: el tiempo que se dispone para transformar la energía solar, que se limita a 12 hrs por día aprox., así como la variación en la cantidad de luz que se recibe, las condiciones climáticas que no siempre son favorables, entre otros [6]. Algunas de estas limitantes tienen en común la imposibilidad de ser erradicadas; sin embargo, hay alternativas para poder reducir las afectaciones que producen dichas limitantes, como la selección adecuada de materiales utilizados en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos para aumentar su eficiencia (porción de energía solar que logra ser transformada a energía eléctrica) [6]; sin embargo, esta es una tarea compleja. Desde que se desarrolló la primera celda solar, creada a base de silicio por Russell Ohl en el año 1946 [7], hasta los últimos desarrollos tecnológicos publicados en el año 2023 por el laboratorio nacional de energía renovable, no se ha logrado una eficiencia mayor al 39.5%, esto en celdas multicapa sin concentradores solares, como se muestra en la figura 1. Sin embargo, para una celda solar simple de película delgada, la eficiencia máxima alcanzada a día de hoy es aún menor, teniendo un valor de 29.1%, creada a base de arseniuro de galio [8].

# Eficiencias de celdas solares (investigación)

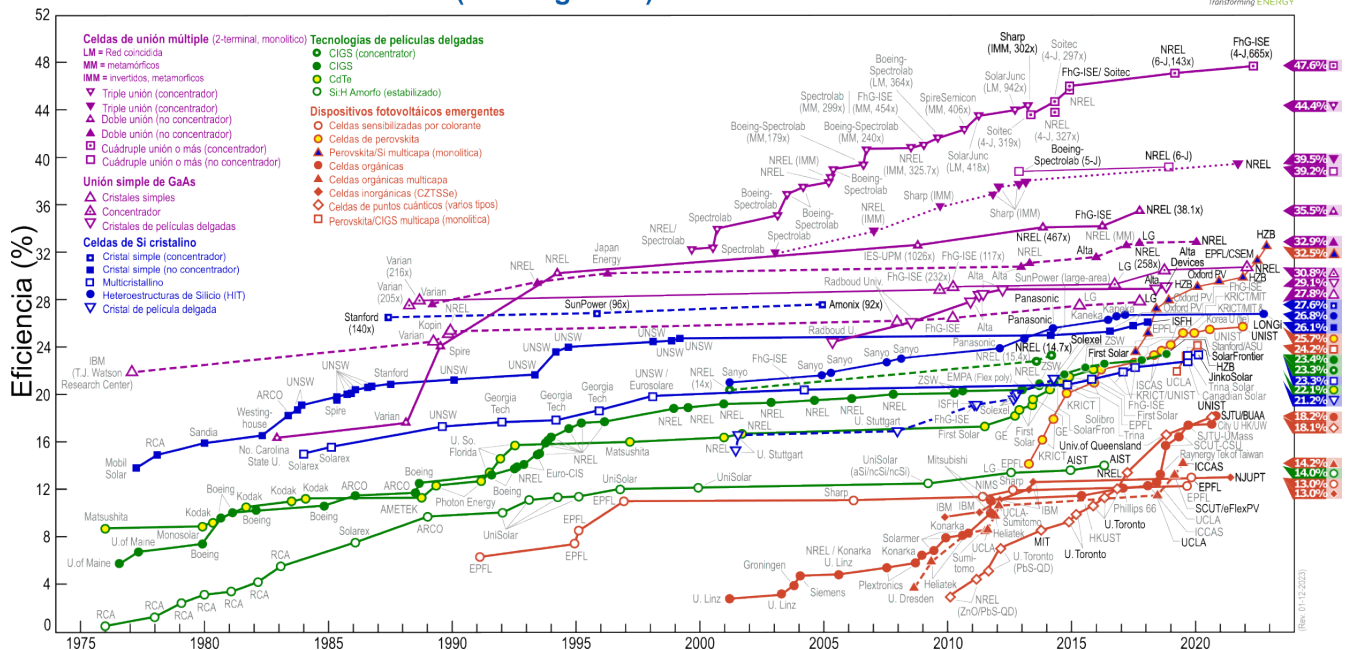


Figura 1: Eficiencia de diferentes materiales implementados en celdas solares desde 1976 hasta el 2023 [8].

La estructura de una celda solar más simplificada que hay es aquella que cuenta con contactos en los extremos, dentro de los que se encuentran: una capa antirreflejante sobre la que inciden los fotones que generan la corriente eléctrica en la celda y que usualmente se encuentra recubierto por un óxido conductor transparente (TCO), y un material tipo *n* unido a otro de tipo *p* en ese orden, como se muestra en la figura 2. La disposición se da de esta forma haciendo que el material tipo *n* sea de una capa muy delgada respecto al de tipo *p* y de esta manera, más fotones llegan hasta el material tipo *p* (capa absorbente), produciendo una mayor conversión de energía solar a energía eléctrica.

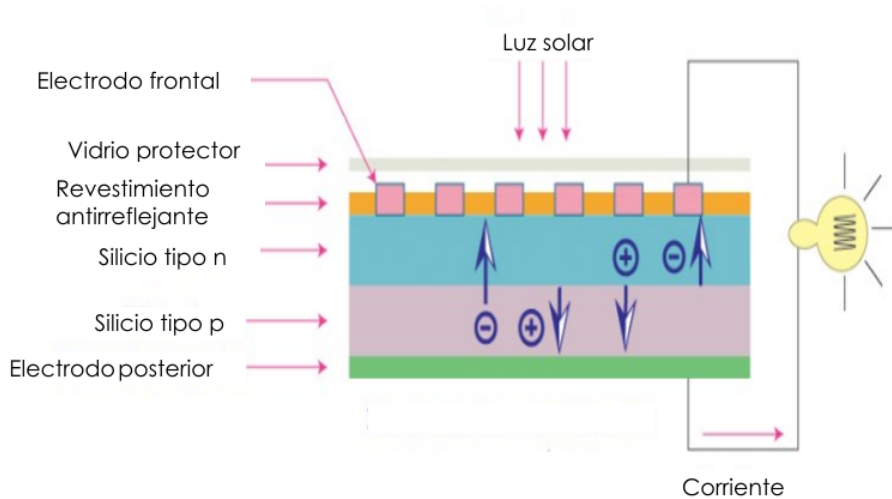


Figura 2: Diagrama de la sección transversal de una celda solar [9].

La energía de los fotones procedentes del sol que inciden en la celda solar es inversamente proporcional a su longitud de onda  $\lambda$  ( $E = \frac{1239.8}{\lambda} eV$ ), por lo que un fotón con  $\lambda$  corta (UV), produce más energía que uno con  $\lambda$  larga (IR). En la figura 3, se aprecia que la mayor cantidad de fotones que inciden en la superficie terrestre tienen una energía asociada a una longitud de onda  $\lambda \in (0.5, 0.7) \mu m$  aproximadamente.

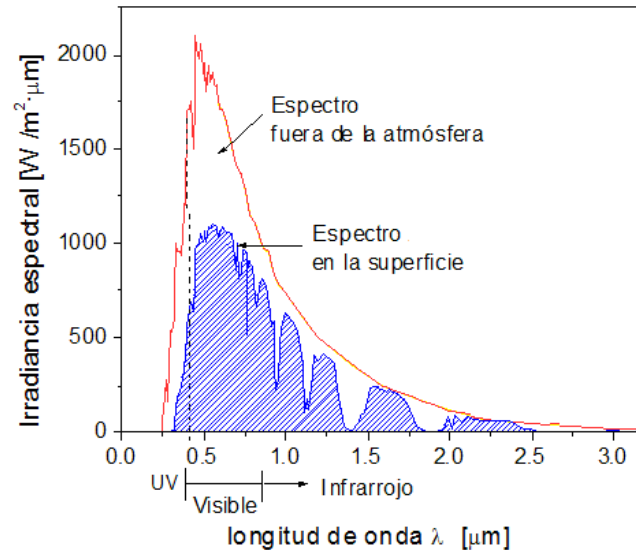


Figura 3: Irradiancia solar en función de la longitud de onda de la luz [10].

En la capa absorbente de una celda solar se da la menor cantidad de fotones incidentes (ya que la mayoría son absorbidos en capas posteriores de la celda), por lo que una correcta elección de materiales provocará un aumento en la eficiencia de una celda solar.

Una manera de aumentar la eficiencia de una celda solar simple es mediante la selección de un material que contenga un ancho de banda prohibida adecuado, ya que, como se muestra en la figura 4, la eficiencia de una celda solar simple puede ser representada en función del ancho de banda prohibida de los materiales de construcción.

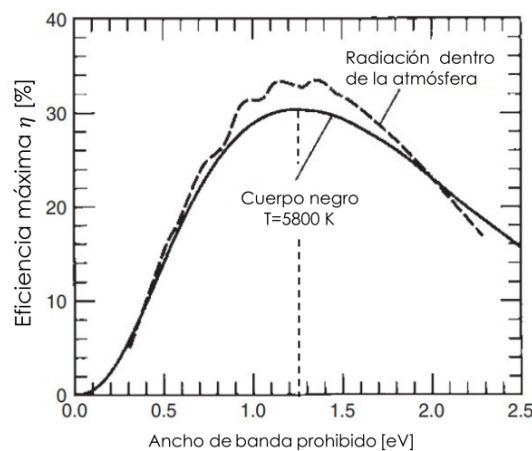


Figura 4: Eficiencia para una celda solar simple en función del ancho de banda prohibida [11].

Actualmente, se han utilizado materiales como el  $CdTe$  [12] y el  $Sb_2Se_3$  [13] en la fabricación de celdas solares, sin embargo, estos materiales cuentan con valores en su ancho de banda prohibida (1.5 y 1.7 respectivamente) que pueden no llegar a ser los más adecuados para ser utilizados en la fabricación de celdas solares. Es necesario entonces realizar investigaciones sobre materiales que cumplan con las propiedades óptimas para poder ser agregados como capa absorbente en una celda solar [11, 14].

## 1.2. Justificación

Recientemente, se han realizado investigaciones en la búsqueda de desarrollar nuevas tecnologías que permitan un aumento en las eficiencias actuales obtenidas por dispositivos fotovoltaicos. Se ha optado por desarrollar celdas solares fabricadas en múltiples estructuras fotovoltaicas (tándem), con la finalidad de aprovechar más eficientemente la radiación solar, ya que logran absorber en diferentes longitudes de onda, a diferencia de una celda solar simple, que permite la absorción de un rango menor de longitudes de onda. En ambos arreglos, es necesario que los materiales implementados cuenten con anchos de banda prohibida que sean adecuados.

Se han reportado la obtención de compuestos del tipo  $In_xGa_{1-x}As$ , en los que se ha logrado modular la banda prohibida a partir del GaAs e InAs, obteniendo valores de  $E_g$  que se encuentran entre los valores de estos precursores por separado [15], modulando también el parámetro de red de los materiales precursores como se muestra en la figura 5 (línea que une a InAs con GaAs).

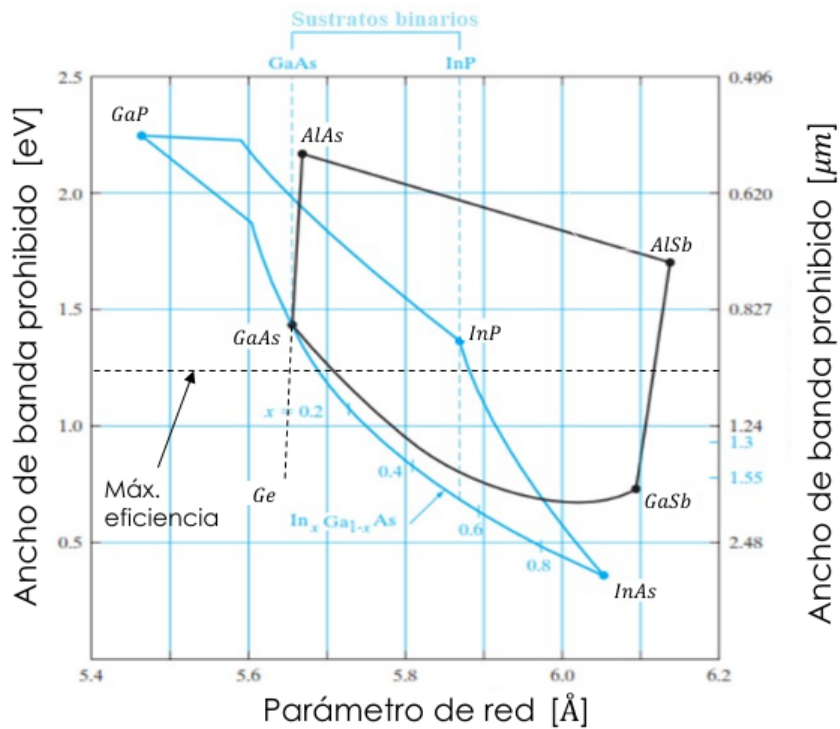


Figura 5: Relación entre la banda prohibida y el parámetro de red para el compuesto  $In_xGa_{1-x}As$  (línea continua azul), modulación de  $E_g$  para  $(GaAs)_{1-x}Ge_{2x}$  (línea punteada) y ancho de banda asociado a la máxima eficiencia teórica de una celda solar simple (línea punteada horizontal) [15].

Por otro lado, G. Giorgi, et al [16], modelaron aleaciones del tipo  $(GaAs)_{1-x}Ge_{2x}$  para realizar un estudio sobre sus propiedades. Mencionando que existe la posibilidad de modificar las propiedades ópticas de estos materiales, con la finalidad de mejorar la conversión de energía solar en dispositivos fotovoltaicos. Se especula que la banda prohibida resultante de la impurificación podría resultar en un valor de aproximadamente el promedio entre la banda prohibida de Ge (0.67 eV) y la banda prohibida de GaAs (1.43 eV), que corresponde a la eficiencia máxima en celdas solares para un material de banda prohibida única  $\sim [1 - 1.4 \text{ eV}]$  [16].

En este trabajo se propone obtener películas delgadas de Ge codopado con GaAs mediante la técnica de erosión catódica para modular de manera experimental el ancho de banda prohibida. Los materiales son escogidos por sus similitudes en las propiedades estructurales, permitiendo una incorporación que no altere la estructura de los materiales precursores. Por otro lado, la técnica de erosión catódica es utilizada debido a que los materiales obtenidos por esta técnica muestran buena adherencia y control en los parámetros de crecimiento, resultando en películas de buena calidad. Y ya que esta técnica se da a alto vacío, se reduce la cantidad de impurezas no deseadas en la estructura del material resultante.

### 1.3. Hipótesis

A partir de Ge y GaAs, es posible obtener una aleación, que permita una modulación en el ancho de banda prohibida  $E_g$ .

Además, se espera que la formación de este compuesto pueda llevarse a cabo, debido a las similitudes de los parámetros estructurales que tienen estos precursores.

### 1.4. Objetivo

Fabricar películas delgadas de Ge y Ge:(Ga+As) por la técnica de erosión catódica (rf sputtering) y estudiar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas en función de la concentración de codopantes.

### 1.5. Metas

- Identificar la estructura de las muestras (cristalina/amorfa) a través de los patrones de difracción de rayos X.
- Determinar el valor del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) a partir de la pendiente del borde de absorción óptica.
- Obtener el tipo de conductividad ( $n$  o  $p$ ), a través de mediciones por efecto Hall.
- Definir la(s) concentración(es) de impurificantes para la(s) cual(es) se mejora la conductividad eléctrica.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Propiedades de Ge y GaAs

#### 2.1.1. Propiedades estructurales

El arseniuro de galio (GaAs) fue sintetizado por primera vez en el año 1920 por V. M. Goldschmidt, quien descubrió que este material cuenta con una estructura tipo diamante (fcc) cuyos enlaces unen un átomo de Ga con 4 átomos de As (o viceversa). La base primitiva de este compuesto cuenta con un átomo en la posición  $(0,0,0)$ , ya sea de Ga o de As, mientras que cuenta con otro átomo del elemento restante en la posición  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , que están asociados con cada punto de la red fcc [17], cuenta además con un parámetro de red  $a = 5.653 \text{ \AA}$ . En la figura 6 se muestra una representación gráfica de la estructura del GaAs. Finalmente, cuenta con una densidad de  $\rho = 5.31 \text{ g/cm}^3$  (medido experimentalmente a 300 K) y un peso atómico de 144.64 g/mol.

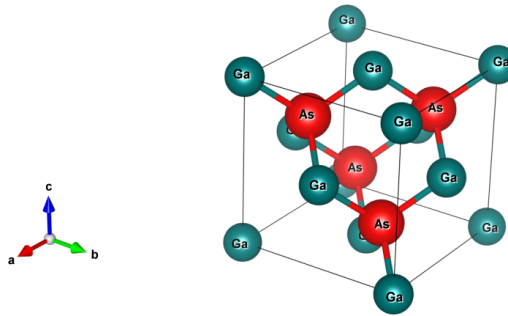


Figura 6: Disposición de átomos de Ga y As en una estructura de diamante

De los 8 planos pertenecientes a la familia  $\{111\}$  del GaAs, 4 están formados únicamente de átomos de Ga  $(111)_A$  (partiendo de este elemento como origen), mientras que los 4 planos restantes,  $(111)_B$  contienen únicamente átomos de As (partiendo de este otro elemento como origen) [18], como se aprecia en la figura 7.

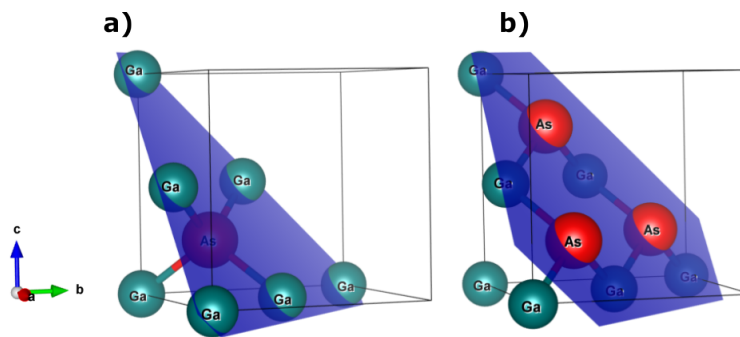


Figura 7: Corte de celda unitaria de GaAs en los planos  $(111)_A$  y  $(111)_B$  formados por átomos de a) Ga y b) As respectivamente.

Debido a su estructura fcc, este compuesto cuenta con una estructura bcc en el espacio recíproco, cuyo parámetro de red es de  $4\pi/a = 2.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$  [17,18].

Las propiedades estructurales mencionadas previamente pueden ser determinadas mediante su difractograma o patrón de difracción, que a su vez, es obtenido mediante experimentos de difracción de rayos X. En la figura 8 se muestra una simulación del patrón de difracción de este compuesto, realizada en con el software Carine.

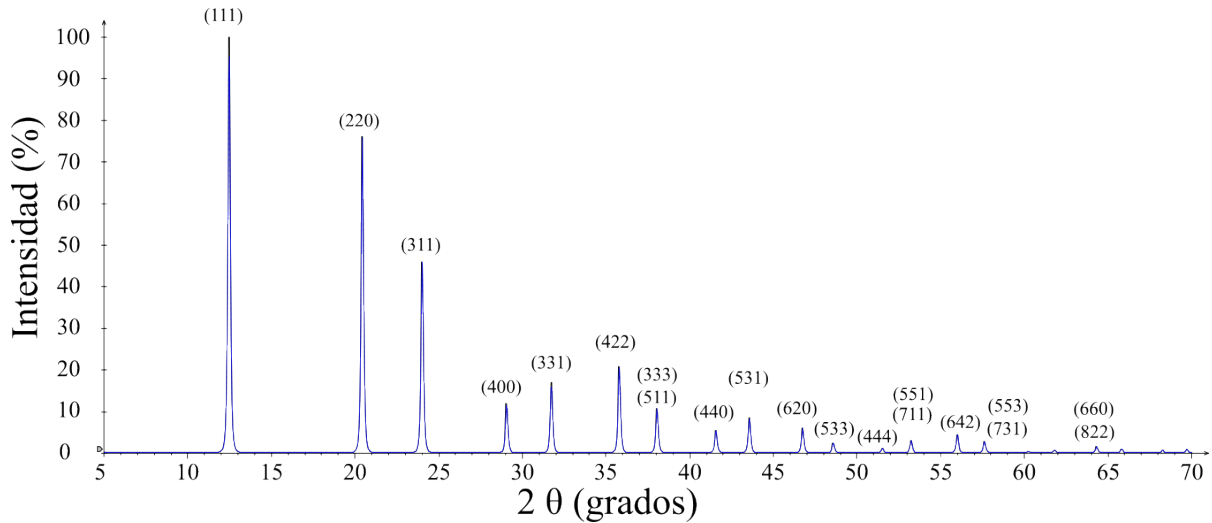


Figura 8: Simulación del patrón de difracción para GaAs con longitud de onda característica  $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}(\text{Mo})$ .

Por su parte, el germanio (Ge) fue descubierto en 1885 cerca de Alemania, y aislado por primera vez en 1886 por C. A. Winkler. Al igual que el GaAs, cuenta con una estructura cúbica (fcc) tipo diamante, como se muestra en la figura 9, conteniendo átomos idénticos en las coordenadas  $(0,0,0)$  y  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  asociados con cada punto de la red. Cuenta además con un parámetro de red con valor de  $a = 5.658 \text{ \AA}$  [17].

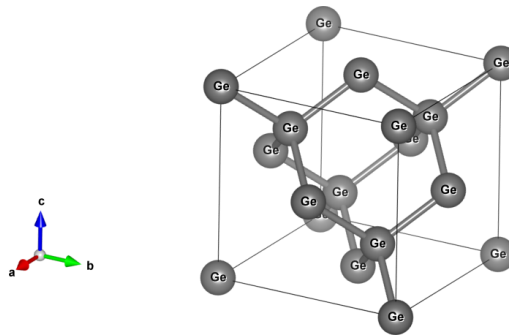


Figura 9: Disposición de átomos de Ge en una estructura tipo diamante.

La densidad de este elemento tiene un valor de  $\rho = 5.323 \text{ g/cm}^3$  (medido a 293 K) y un peso atómico de 72.59 g/mol [2]. A continuación, en la figura 10 se muestra el patrón de difracción de este elemento, simulado mediante el software Carine y mediante el cual pueden ser determinadas algunas de las propiedades descritas previamente.



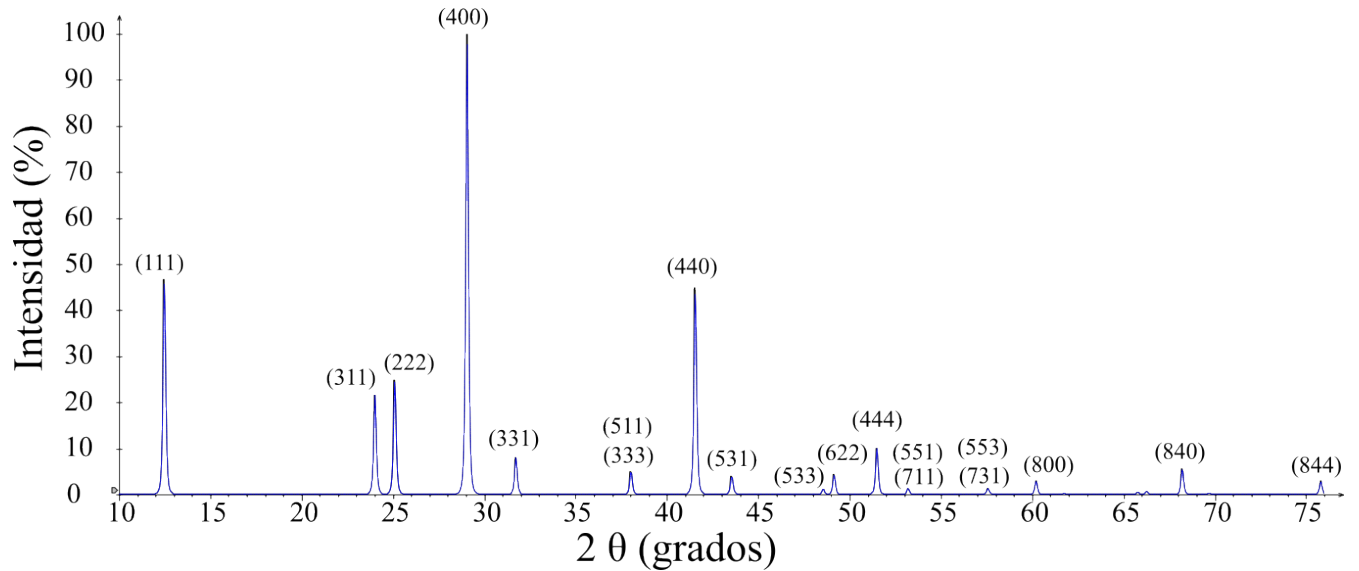


Figura 10: Simulación del patrón de difracción para Ge con longitud de onda característica  $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}(\text{Mo})$ .

### 2.1.2. Propiedades ópticas

En el año 2013, J. O. Akinlami y A. O. Ashamu [3] realizaron investigaciones sobre las propiedades ópticas del GaAs para energías de fotones en un rango de [0.6 - 6] eV. Entre estas propiedades se encuentran: el índice de refracción, que puede ser representado como un número complejo ( $N = n - i\kappa$ ) donde  $n$  es el índice de refracción, mientras que  $\kappa$  es el índice de extinción, que se relaciona con la absorción de los materiales [19]. Para este material, el índice de refracción (tanto su parte real como la imaginaria) incrementa conforme el aumento de la energía de los fotones que inciden en el material, llegando a un máximo en su parte real de  $n = 5.0$  a una energía de 3.1 eV, así como un máximo en su parte compleja de  $\kappa = 4.2$  para una energía de 5 eV. Por otro lado, C. Das, et al. [20], mostraron una dependencia en la transmitancia con el grosor en películas delgadas de GaAs, habiendo crecido muestras de 250, 300 y 500 nm, mostrando una transmitancia nula en el UV y el visible, y un máximo del 80 % para una energía de 1.55 eV, correspondientes al infrarrojo para la muestra de mayor espesor. Se ha reportado también una reflectancia máxima de  $R = 0.68$ , a una energía de 5.2 eV, siendo este material altamente reflejante en la región del ultravioleta y poco reflejante en el visible. Finalmente, cuenta con un coeficiente de absorción máximo  $\alpha = 0.2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$  a una energía de 4.8 eV. [18].

Respecto al germanio, en el año 1951 H. R. Philipp y E. A. Taft [21], realizaron una investigación de sus propiedades ópticas para energías en un rango de [1 - 10] eV, donde encontraron resultados para parámetros como el índice de refracción complejo, que cuenta con un valor máximo en su componente real de 5.5, a una energía de 2.07 eV, así como un máximo de 4.2 en su componente imaginaria, para una energía de 4.4 eV. Este elemento cuenta además con un porcentaje de reflectancia máximo de  $\%R \sim 66\%$  a una energía de  $\sim 4.5$  eV. Por otra parte, C. D. Salzberg y J. J. Villa [22], reportaron un porcentaje de transmitancia máximo de, aproximadamente

$\%T \sim 51\%$ , a una energía de 0.2 eV, siendo un material opaco en el espectro UV y visible, y semi translúcido en el infrarrojo. Finalmente, su coeficiente de absorción cuenta con máximo valor de  $\alpha \sim 19.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  para una energía de 4.4 eV [21].

### 2.1.3. Propiedades eléctricas

Respecto a las propiedades eléctricas tanto para el germanio como del arseniuro de galio, el valor del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) reportado para estos materiales a temperatura ambiente (300K) tienen un valor de  $E_g(\text{Ge}) = 0.66 \text{ eV}$  en transición indirecta, mientras que  $E_g(\text{GaAs}) = 1.43 \text{ eV}$  en transición directa [17]. Por otro lado, J. R. Haynes y W. Shokley [23], reportaron que, para un material intrínseco de germanio ( $n = p = n_i$ ) a 300 K, la movilidad de los portadores de carga es de  $\mu = 3600 \pm 180 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ , mientras que para los huecos es de  $\mu = 1700 \pm 90 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ . Por otro lado, la densidad de portadores de carga es de  $n_i = 2.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  y finalmente, su resistividad tiene un valor de  $\rho = 47 \Omega \cdot \text{cm}$  [24]. Respecto al GaAs, cuenta con una densidad de portadores de carga intrínseca de  $n_i = 2.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Mientras que la movilidad de electrones intrínsecos tiene un valor de  $\mu = 8000 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ , su movilidad de huecos intrínsecos tiene un valor de  $\mu = 300 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ , finalmente, cuenta con una resistividad intrínseca de  $\rho_i = 3.3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  [17, 18, 25].

### 2.1.4. Relaciones de dispersión

La dinámica vibracional de un material puede ser estudiada mediante las relaciones de dispersión  $w(k)$ . En las ecuaciones 1 y 2 se muestran expresiones para dichas relaciones (limitadas a una sola dimensión) para una cadena monoatómica y una diatómica respectivamente (en una celda tridimensional, estas relaciones son mucho más complejas). En [17] se realiza el análisis para la obtención de estas expresiones.

$$w = \left( \frac{4C}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \text{sen} \left( \frac{ka}{2} \right) \right| \quad (1)$$

$$w^2 = C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \left\{ \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \text{sen}^2 \left( \frac{ka}{2} \right) \right\} \quad (2)$$

Donde  $M, M_1$  y  $M_2$  representan las masas de los átomos en las cadenas y  $C$  es una constante de restitución relacionada con los enlaces entre átomos.

Cuando una onda se propaga dentro de un material cristalino en una dirección  $\vec{k}$ , los planos del cristal comienzan a moverse en fase, perpendicular o paralelamente a la dirección de propagación, teniendo entonces modos vibracionales transversales y longitudinales, respectivamente. Si en la celda unitaria se encuentra encerrado un solo átomo, aparece una sola solución a la relación de dispersión. Sin embargo, cuando hay más de 1 átomo en la celda unitaria de un cristal, en las relaciones de dispersión aparecen soluciones llamadas “ramas” acústicas y ópticas, que dan lugar a modos acústicos transversales (TA), y longitudinales (LA), así como modos ópticos transversales (TO) y longitudinales (LO), como es el caso del germanio y el arseniuro de galio [17].

De acuerdo a las reglas de selección, las estructuras de Ge y GaAs cuentan con modos de vibra-

ción Raman activos, mientras que son IR inactivos [26]. Por lo que es posible obtener información referente a los corrimientos en los modos de vibración de estos materiales (que pueden ser asociados a modificaciones en la estructura cristalina) mediante la espectroscopía Raman.

En el germanio, el espectro Raman tiene pico característico alrededor  $302\text{ cm}^{-1}$  (TO) [27], mientras que para el arseniuro de galio, hay un pico alrededor de  $288\text{ cm}^{-1}$  (LO), y otro centrado alrededor de  $271.4\text{ cm}^{-1}$  (TO) [28], ambos reportados a temperatura ambiente.

## 2.2. Técnicas de crecimiento empleadas para Ge y GaAs

Se han reportado crecimientos de películas de germanio y arseniuro de galio mediante diferentes métodos físicos, que van desde la erosión catódica [29, 30], PLD [31, 32], hasta la técnica de MBE [33]. Creando así diferentes presentaciones de estos materiales, como puntos cuánticos, nanomateriales, películas delgadas, nanohilos, entre otros. En el presente trabajo se utilizó la técnica de erosión catódica para crecer películas delgadas.

### 2.2.1. Erosión catódica

La técnica de erosión catódica (sputtering) pertenece a un conjunto de procesos para depositar películas delgadas utilizando métodos físicos para evaporar un material, con el fin de obtener un recubrimiento o película delgada sobre un sustrato. A este conjunto de procesos se les conoce por sus siglas en inglés como PVD (Physical Vapor Deposition). Esta técnica, como su nombre lo menciona, logra realizar los depósitos gracias a un fenómeno conocido como erosión, que ocurre cuando una superficie sólida es bombardeada con partículas energéticas, por ejemplo iones acelerados. Las colisiones entre estas partículas aceleradas y los átomos de la superficie sólida provocan que estos últimos sean extraídos. Se dice entonces que la superficie es erosionada. En la figura 11 se aprecia una representación esquemática de este proceso.

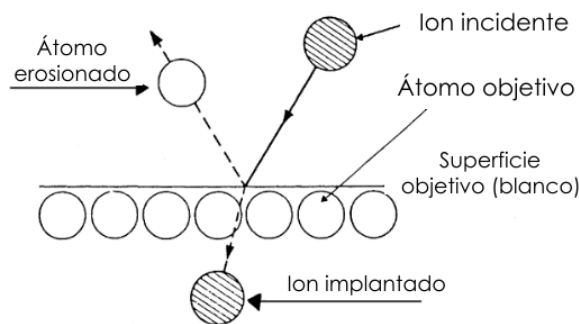


Figura 11: Diagrama del fenómeno de erosión [1].

El esquema más general para un sistema de erosión catódica es mostrado en la figura 12, que tiene como componentes una zona de admisión para el gas inerte, que puede ser combinado con un gas reactivo y crear una reacción con el material del blanco para posteriormente ser depositado en el sustrato. Cuenta además con una cámara de vacío dentro de la que se encuentran un par de electrodos que se conectan a una fuente de alto voltaje, y donde se colocan: el sustrato, en cuya

superficie se depositará el material (colocado en el ánodo) y el blanco (colocado en el cátodo). Cuenta además con una zona de extracción que se encarga de generar el vacío dentro de la cámara, conectando 2 bombas (una mecánica y una turbomolecular) en diferentes etapas del vacío. En medio de los electrodos se genera un plasma que se encarga de erosionar al blanco gracias al gas inerte, que es ionizado gracias a las bajas presiones y el alto voltaje [34], dirigiendo las partículas erosionadas hacia el substrato. La erosión provocada por el gas ionizado (usualmente  $Ar^+$ ) al blanco (que se encuentra en el cátodo) da nombre a este sistema de depósito.

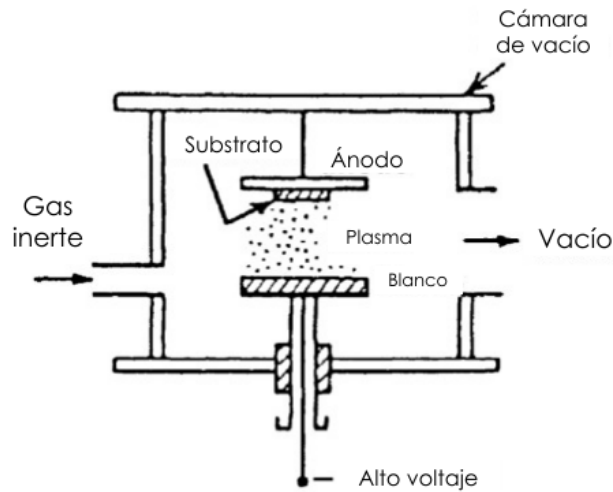


Figura 12: Esquema simplificado de un sistema de erosión catódica [1].

El plasma que da lugar a la erosión se da gracias a las colisiones generadas entre los electrones acelerados desde el cátodo por el alto voltaje y el gas inerte, estas colisiones pueden ser de excitación o de ionización principalmente. Las colisiones de excitación generan un aumento en los niveles de energía de los electrones del gas que, al volver a su estado fundamental, emiten fotones responsables del brillo característico del plasma, mientras que las colisiones de ionización tienen la energía suficiente como para desprender electrones del gas, generando pares ion-electrón que retroalimentan la generación de iones y, por lo tanto, de plasma, aumentando la razón de erosión y de depósito [34].

Hay más componentes que pertenecen al sistema y que no fueron incluidas en el esquema simple mostrado previamente, como lo son: sistema de calentamiento del porta-substratos, que se utiliza para realizar depósitos a altas temperaturas. Así como sensores de temperatura (termopares) y de presión, además de reguladores de flujo másico y controladores para las bombas de vacío.

Existen diferentes configuraciones para un sistema de erosión catódica dependiendo de las componentes de este. Por ejemplo, si se suministra el voltaje mediante una fuente de corriente directa en los electrodos del sistema, el sistema toma el nombre de “erosión catódica tipo diodo de corriente directa” o dc-sputtering (por sus siglas en inglés). Sin embargo, si el blanco está constituido por materiales aislantes, los iones del gas inerte se acumulan en la superficie del blanco debido a la atracción eléctrica con el cátodo, reduciendo la eficiencia de la erosión y haciendo

insostenible el proceso. En este caso, la fuente DC es removida y se opta por utilizar una fuente de radiofrecuencia, que alterna la polaridad del cátodo y evita la acumulación de iones. Esta configuración recibe el nombre de rf-sputtering. Se opta por utilizar el término “radiofrecuencia” en vez de “corriente alterna” por las frecuencias utilizadas, que usualmente son mayores a las presentes en este tipo de corriente. La tasa de erosión puede verse mejorada si se agrega un imán al cátodo, generando un campo magnético paralelo a la superficie del blanco, que confina en un movimiento circular a los electrones, de tal forma que interaccionen con el gas inerte para que el plasma sea autosostenido. Este sistema lleva por nombre “magnetron sputtering”, para el cual es necesario agregar un sistema de enfriamiento para evitar que el campo magnético se debilite por las altas temperaturas. En la figura 13 se muestran un par de configuraciones para este sistema.

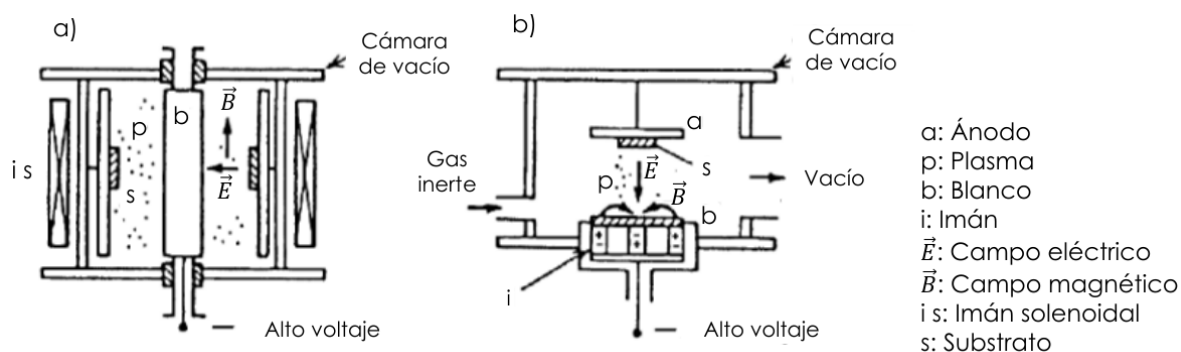


Figura 13: Esquema para dos configuraciones en sistemas de erosión catódica con magnetron: a) magnetron cilíndrico, b) magnetron planar [1].

## 2.3. Técnicas de caracterización

### 2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X fueron descubiertos en el año 1895 por el físico alemán W. Röntgen, quien le acuñó ese nombre a este tipo de radiación debido a la incógnita que presentaba su naturaleza en esa época, ya que, a diferencia de la luz visible, este tipo de radiación es invisible al ojo humano, notando su presencia gracias a que dañaban las películas fotográficas de la misma forma en que lo hacía la luz, siendo más penetrante este tipo de radiación y logrando atravesar el cuerpo humano, la madera, algunas piezas de metal y otros objetos opacos. El entendimiento de este fenómeno no se concibió sino hasta 17 años después, en 1912, año en el que se descubrió por primera vez la difracción de rayos X producida por cristales, probando a su vez la naturaleza ondulatoria de este tipo de radiación y permitiendo una nueva forma de estudiar la estructura fina de la materia. La difracción de rayos X, a diferencia de las radiografías convencionales, revela detalles de la estructura de los materiales en un orden de Ángstroms ( $1\text{\AA} = 10^{-10}m$ ), mientras que la radiografía se limita a un orden de nanómetros [35].

Al día de hoy, se sabe que los rayos X son de la misma naturaleza que la luz visible, destacando únicamente por la longitud de onda  $\lambda$  que se encuentra en el mismo orden de magnitud que

las estructuras de los materiales, permaneciendo entre los rayos gamma y la luz ultravioleta en el espectro electromagnético. En la difracción de este tipo de radiación, las longitudes de onda utilizadas, se encuentran en un rango de 0.5-2.5 Å [35].

Los rayos X son producidos cuando una partícula cargada eléctricamente (usualmente electrones) que tiene una energía cinética suficiente, desacelera. Para generar electrones que colisionen (desaceleren) y produzcan rayos X, se utiliza un tubo de rayos X, que consta de una fuente de electrones y 2 electrodos metálicos. Se conecta una fuente de alto voltaje (de decenas de miles de volts) a los electrodos, acelerando los electrones y dirigiéndolos hacia el ánodo (o blanco), donde colisionan a altas velocidades. Estas colisiones producen en su mayoría energía calorífica, y menos del 1% de las colisiones totales producen los rayos X que son dispersados en todas direcciones. Cuando estos rayos provenientes del blanco son analizados, se obtiene una gráfica de intensidades en función de la longitud de onda  $\lambda$ , teniendo un valor de cero por debajo de cierta longitud de onda, llamada límite de longitud de onda corta ( $\lambda_{SWL}$ ), para posteriormente alcanzar un máximo local ( $K_\beta$ ) y un máximo global ( $K_\alpha$ ), llamadas líneas características, que dependen del material del que está hecho el blanco y de la longitud de onda  $\lambda$ , de tal forma que si  $\lambda$  aumenta, (generalmente) las líneas pasan de K a L, M, N, etc., haciendo referencia a las capas del átomo ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). En la figura 14 se muestra un ejemplo de estas líneas características para Mo a 35 keV.

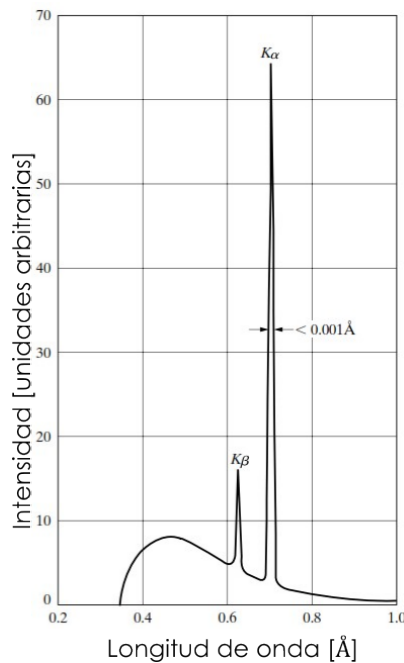


Figura 14: Líneas características  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  del espectro de Mo a 35 keV [36].

Cuando un electrón colisiona al blanco con la suficiente energía, puede excitar un electrón de la capa K del blanco ( $n = 1$ ), excitándolo a una capa superior para posteriormente regresar al estado base y emitir un fotón de alta energía. Si el electrón pasa del primer estado excitado ( $n = 2$ ) al estado fundamental ( $n = 1$ ), se produce una línea  $K_\alpha$ , mientras que pasa del segundo estado excitado ( $n = 3$ ) al estado fundamental, se produce entonces una línea ( $K_\beta$ ), continuando con el mismo principio para las demás capas [36]. Este principio es representado en la figura 15.

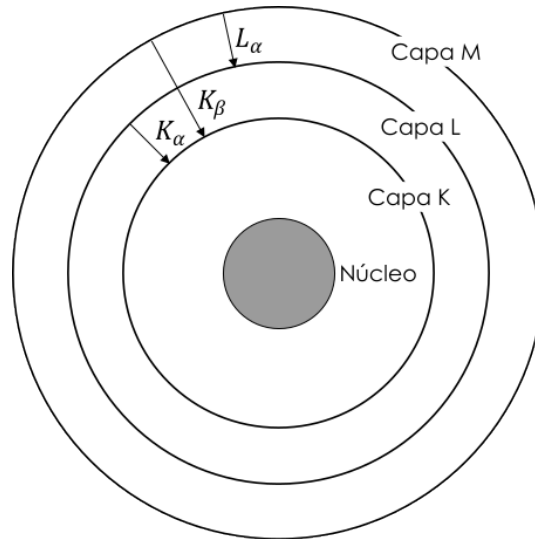


Figura 15: Esquema de las transiciones dadas en un átomo. El proceso de emisión es indicado por las flechas [36].

Cuando se inciden ondas con  $\lambda$ 's largas (respecto al tamaño de los parámetros de red) en un cristal, estas son dispersadas por los átomos individuales del material, superponiéndose y resultando en una refracción óptica que depende de la disposición de los átomos en el material. Sin embargo, cuando las ondas tienen  $\lambda$ 's de igual o menor tamaño a los parámetros de red del cristal (como lo son los rayos X), ocurre una difracción de las ondas que se da en diferentes direcciones respecto a la dirección de incidencia.

W. L. Bragg dio una explicación simple a estos haces difractados, mediante la suposición de que los haces incidentes son reflejados desde planos de átomos paralelos en el cristal, siendo que cada plano refleja solo una pequeña porción de la radiación, y considerando que el ángulo de incidencia es igual al de reflexión (reflexión especular), como se muestra en la figura 16.

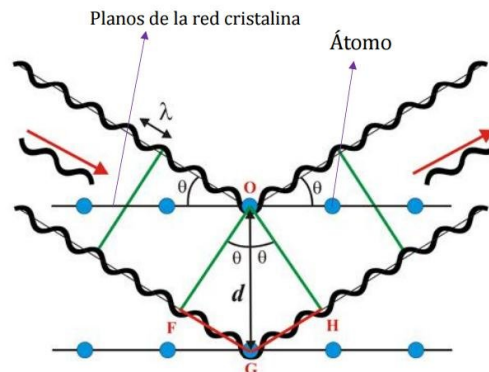


Figura 16: Diagrama utilizado para deducir la ley de Bragg mediante la diferencia de camino óptico [37].

Bajo esta suposición, los haces difractados se encuentran cuando las ondas reflejadas interfieren constructivamente. Con esta interpretación, Bragg dedujo la ley que lleva su nombre y es

compactada en la ecuación 3:

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (3)$$

Donde  $d$  es la distancia entre dos planos cristalinos,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los haces, medido a partir del plano de incidencia,  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de los haces, que corresponde a la longitud de onda de la línea  $K_\alpha$  del material usado como blanco. Esta ley surge debido a la periodicidad de la red y, aunque no aporta información sobre la composición de la red cristalina, esta define la intensidad de los haces difractados y el ángulo en que estos aparecen [17].

### **2.3.2. Espectroscopia de energía de dispersión de rayos X / Microscopia de barrido con electrones (EDS/SEM)**

La técnica de microscopía de barrido con electrones (SEM, por sus siglas en inglés), es utilizado para el estudio de la morfología superficial en muestras, evaluaciones de recubrimientos de bajo espesor, etc. Su funcionamiento consiste en dirigir un haz de electrones enfocado hacia una región de la superficie de la muestra a analizar, recogiendo y mostrando las señales emitidas por la muestra en respuesta al haz incidente; los haces acelerados son direccionados hacia la muestra, barriendo una región de la superficie de esta [24]. Una vez que el haz de electrones primarios entran en contacto con la muestra, producen electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos que posteriormente son detectados por los sensores correspondientes y finalmente son mostrados en un monitor [38].

Los principales componentes de este equipo son: una fuente de electrones, una columna que contiene lentes electromagnéticas (electroimanes que direccionan el haz), un detector de electrones, una cámara donde se colocan las muestras y una pantalla que despliega las imágenes tomadas por los detectores. A continuación, en la figura 17 se muestra un diagrama de este equipo.

La imagen de un equipo SEM es formada debido a principalmente 2 tipos de interacciones entre los electrones primarios y la muestra, la interacción elástica e inelástica. La interacción inelástica se da cuando la muestra es bombardeada por los electrones primarios, transfiriéndole energía y liberando electrones de su superficie, llamados electrones secundarios, que luego son detectados y desplegados en una pantalla. Por otro lado, la interacción elástica se da cuando los electrones primarios interactúan con los núcleos atómicos de la muestra. A los electrones que interactúan elásticamente con la muestra y son deflectados a ángulos mayores a  $90^\circ$ , se les conoce como electrones retrodispersados. Una imagen de un equipo SEM creada a partir de electrones secundarios provee información sobre el contraste, textura y rugosidad en la superficie, utilizando energías relativamente bajas. Sin embargo, una imagen formada por electrones retrodispersados, aunque se requiere de altas energías para producirlos (mayores a 50 eV), proveen información sobre la composición superficial en la muestra, ya que cuando mayor es el número atómico de los elementos de la muestra, el núcleo deflectará un mayor número de electrones [38].

Por otro lado, la espectroscopia de energía de dispersión de rayos X, (EDS o EDX por sus siglas



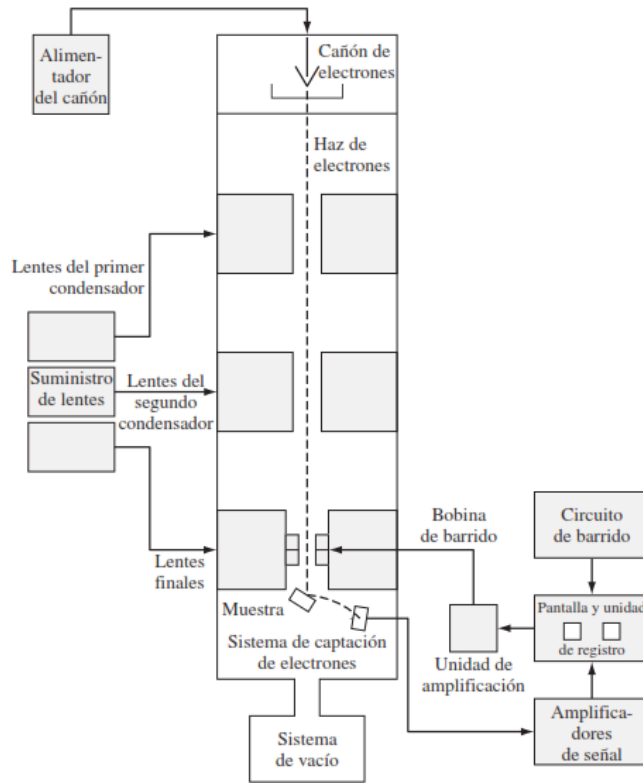


Figura 17: Esquema simplificado de un microscopio de barrido con electrones [24].

en inglés), es un sistema de detección que se encuentra dentro del equipo SEM y es utilizada para lograr detectar elementos cuyo número atómico es mayor al del boro [38], logrando detectar bajas concentraciones de hasta 0.1 % en peso [39]. El principio de esta técnica consiste en la generación de rayos X característicos producidos por las colisiones de los electrones primarios con los átomos de la muestra, este efecto es descrito en la subsección 2.3.1. Gracias a que cada elemento cuenta con rayos X o líneas características únicas ( $K_\alpha, K_\beta, \dots$ ), puede ser determinada la composición química de la muestra [38].

### 2.3.3. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis ha sido ampliamente utilizada como un método no invasivo en el estudio de materiales, permitiendo obtener espectros de reflectancia. Esta técnica de caracterización aprovecha diferentes fenómenos ópticos que se dan cuando la luz UV y la luz visible inciden sobre alguna superficie, ya que puede interactuar de diferentes maneras con la materia, transmitiéndose, reflejándose, absorbiéndose, o emitiéndose como luminiscencia. Este efecto está basado en la relación de Bohr-Einstein de la frecuencia [40].

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

Esta expresión relaciona los niveles de energía de electrones en un átomo o molécula, con la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente. Cuando la materia absorbe energía, excita

los electrones a estados de mayor energía que generalmente son inestables, por lo que tienden a regresar al estado fundamental, emitiendo parte de la energía absorbida de diferentes formas (calor, luminiscencia, etc.) [40]. La energía absorbida por un material óptico está cuantificada por el coeficiente de absorción  $\alpha$ , que está definida como la fracción de intensidad absorbida por unidad de longitud del medio absorbente. Si se incide luz en un material absorbente, y suponiendo que se propaga en una sola dirección  $z$ , considerando que la intensidad a una profundidad  $z$  es  $I(z)$ , entonces la caída de intensidad en una porción de espesor  $dz$  está dada por la ecuación 5, llamada ecuación de Beer [41].

$$dI = -\alpha dz \times I(z) \quad (5)$$

o

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (6)$$

Con los espectros obtenidos por esta técnica, en el caso de un semiconductor, es posible determinar su ancho de banda prohibida, ya que el espectro de transmisión (que está en función de la longitud de onda de la luz) muestra una caída abrupta, dando paso a la absorción de la luz. Este punto de inflexión en el que la luz comienza a ser absorbida es llamado borde de absorción fundamental, y la longitud de onda de este borde de absorción está determinado por el valor de la banda prohibida del material. Si se incide luz (fotones), con una energía  $h\nu$ , y se considera un electrón que está la banda de valencia, que tiene una energía  $E_i$ , y al pasar a la banda de conducción tiene una energía  $E_f$ , entonces el valor de la banda prohibida está dado por  $E_g = E_f - E_i$ . Por lo tanto, para que exista absorción de la luz, la energía del fotón debe ser mayor a la banda prohibida ( $h\nu > E_g$ ), solo entonces el electrón es promovido a la banda de conducción. Si  $w < E_g$  entonces no se da el fenómeno de absorción [41]. La expresión que relaciona al coeficiente de absorción con la banda prohibida varía en función de si el material es de transición directa (el máximo de la banda de valencia se encuentra a la misma frecuencia que el mínimo de la banda de conducción), o de transición indirecta (caso contrario). La ecuación 7 es aplicable a semiconductores de transición directa [42], mientras que la ecuación 8 es aplicable a semiconductores de transición indirecta [41]

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^2 \quad (8)$$

#### 2.3.4. Espectroscopía Raman

En 1928, C. V. Raman observó por primera vez que, si se tiene una fuente de luz monocromática con frecuencia ( $\nu_0$ ) y se le permite a la radiación interactuar con algún tipo de molécula, se encuentra que no todos los fotones dispersados tienen la misma frecuencia  $\nu_0$  (dispersión de Rayleigh), sino que una pequeña fracción de los fotones, son dispersados a frecuencias diferentes ( $\nu_0 \pm \nu_M$ ). A la dispersión de la luz que cuenta con cambios en la frecuencia recibe el nombre de dispersión Raman. A estas nuevas frecuencias que aparecen se les conoce modos vibracionales, y al conjunto

de todos estos modos, se les conoce como espectro Raman [43]. Este tipo de dispersión de la luz se asocia con vibraciones moleculares y vibraciones en la red [44]. Aunque estas nuevas frecuencias absolutas tienen valores establecidos  $\nu = \nu_0 + \nu_M$  y  $\nu = \nu_0 - \nu_M$ , estas frecuencias no son características de las moléculas dispersadas, como si lo son el corrimiento o desplazamiento de la frecuencia  $\nu_M = |\nu - \nu_0|$ , por lo que es este corrimiento el que verdaderamente ofrece información sobre las moléculas o la red.

Si al interactuar la molécula con la radiación incidente, esta produce un aumento entre los niveles de energía  $E_1$  y  $E_2$  de las moléculas, absorbe energía de la luz ( $h\nu_M = E_1 - E_2$ ) causando una radiación dispersada de baja frecuencia  $\nu = \nu_0 - \nu_M$  [43]. A este proceso se le conoce como dispersión Raman Stokes. Por otro lado, si la radiación produce un descenso en los niveles de energía (de  $E_1$  a  $E_2$ ) de la molécula, esta cede energía  $h\nu_M = E_1 - E_2$ , produciendo una energía mayor con frecuencia  $\nu = \nu_0 + \nu_M$ . A este otro proceso se le conoce como dispersión Raman anti-Stokes. El corrimiento de frecuencias  $\nu_M$  puede resultar de cualquier transición de energía entre 2 estados permitidos, ya sea energía rotacional o vibracional [43].

### 2.3.5. Efecto Hall

Este efecto fue descubierto en el año 1879 por E. H. Hall, se trata de un experimento que permite conocer el signo y la densidad de portadores de carga en un conductor o semiconductor. El análisis consiste en considerar una cinta plana de un material, que cuenta con una anchura  $w$  por la que fluye una corriente  $i$  hacia abajo. Esta corriente es considerada opuesta a la dirección de movimiento de los electrones (dirección convencional). Si la cinta está inmersa en un campo magnético uniforme  $\vec{B}$  perpendicular al plano de tal cinta (en dirección hacia dentro del papel) aparece una fuerza magnética ( $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$ ) que desvía a los portadores de carga del material hacia la derecha, ya sean electrones o huecos. La representación del arreglo descrito previamente se muestra en la figura 18. Este fenómeno produce una acumulación de carga en el lado derecho de la cinta, y una ausencia de la misma en el lado izquierdo, y lleva por nombre: efecto Hall.

Esta acumulación produce un campo eléctrico  $E_H$  perpendicular al movimiento de las cargas y que produce una diferencia de potencial dada por  $\Delta V_H = E_H w$ , llamada “diferencia de potencial o voltaje Hall”. Es posible medir dicho potencial conectando un multímetro a los puntos  $x$  (hacia la terminal negativa) y  $y$  (hacia la terminal positiva) mostrados en la figura 18. El signo del potencial indica el tipo de portador, mientras que su magnitud ofrece información sobre la densidad de carga [45].

Si los portadores de carga de la cinta se mueven con una velocidad de arrastre  $v_d$ , entonces la fuerza magnética se expresa como en la ecuación 9.

$$\vec{F} = q\vec{v}_d \times \vec{B} \quad (9)$$

Por otro lado, el campo  $E_H$  genera una fuerza que se opone a los portadores de carga acumulados, de tal forma que incrementa a tal punto de que la ecuación 10 se hace cero.

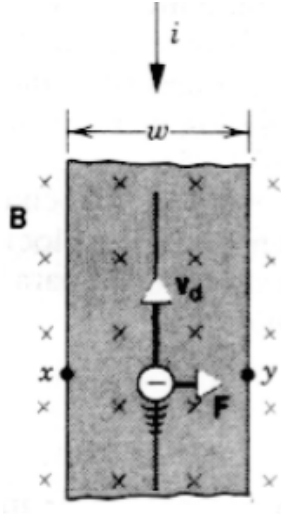


Figura 18: Fenómeno que ocurre dentro del material al aplicar un campo  $\vec{B}$  [45].

$$\vec{F} = q\vec{v}_d \times \vec{B} + q\vec{E}_H = 0 \quad (10)$$

Ahora, como  $\vec{B}$  es perpendicular al plano y los portadores se mueven dentro del plano, entonces  $\vec{B} \perp \vec{v}_d$  y, considerando únicamente la magnitud de la fuerza, se obtiene la ecuación 11 para el campo eléctrico.

$$E_H = v_d B \quad (11)$$

Pero  $E_H = \frac{\Delta V_H}{w}$ , además, puede ser demostrado que  $v_d = \frac{j}{nq}$ , donde  $j = \frac{i}{A}$ ,  $A$  es la sección transversal del medio por el que se mueven los portadores de carga y  $n$  es la densidad de portadores. Entonces, si la cinta cuenta con un espesor  $t$ ,  $A = wt$ , por lo que, sustituyendo estas expresiones en 11 y despejando  $n$ , la expresión para la densidad de portadores de carga queda como sigue:

$$n = \frac{iB}{\Delta V_H q t} \quad (12)$$

Donde es necesario conocer el espesor  $t$ , la corriente  $i$ , el campo  $B$ , el potencial  $\Delta V_H$  y la carga  $q$ , para lograr determinar la densidad de portadores  $n$ .

### 2.3.6. Método de Van der Pauw

Este método pertenece a un conjunto de técnicas llamadas "pruebas de 4 puntas", siendo muy efectivo y ampliamente utilizado para la determinación de la resistividad de materiales con presentación de películas delgadas [46]. Sin embargo, para poder aplicar este método, es necesario realizar las siguientes consideraciones:

- Los materiales deben ser placas o capas planas.
- Debe existir homogeneidad en el espesor de los materiales.

- Las muestras deben ser isotrópicas.
- Las muestras no deben contar con huecos aislados en sus superficies.
- Los contactos deben ser suficientemente pequeños.
- Los contactos deben ser colocados en los bordes (o circunferencia de la muestra).
- Los contactos deben ser óhmicos.
- El espesor de la muestra, respecto al ancho y largo, debe ser pequeño.

La preparación consiste en colocar 4 contactos en los bordes (o circunferencia) de la muestra, denotados por A, B, C y D, como se muestra en la figura 19.

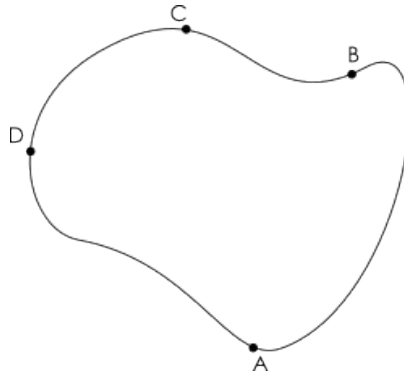


Figura 19: Distribución de contactos en los bordes de una superficie con forma aleatoria.

La resistividad del material ( $\rho$ ) debe de satisfacer entonces la siguiente ecuación (el desarrollo es presentado en [47], donde se considera que la corriente se distribuye uniformemente de manera radial en toda la muestra):

$$\exp\left(\frac{-\pi R_{AB,CD}h}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{-\pi R_{BC,DA}h}{\rho}\right) = 1 \quad (13)$$

Donde  $R_{AB,CD}$  y  $R_{BC,DA}$ , son definidas como las resistencias entre los puntos ABCD y BCDA respectivamente, y sus expresiones se muestran en las ecuaciones 14 y 15.

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{i_{A,B}} \quad (14)$$

y

$$R_{BC,DA} = \frac{V_A - V_D}{i_{B,C}} \quad (15)$$

Mientras que  $h$  representa el espesor de la película. La ecuación 13 no tiene una solución analítica cuando el valor de  $R_{AB,CD} \neq R_{BC,DA}$ , por lo que la solución para  $\rho$  debe ser obtenida de manera numérica con aproximaciones. Sin embargo, en el caso particular donde  $R_{AB,CD} =$

$R_{BC,DA} = R$  [48]. La solución para  $\rho$  está dada por la ecuación 16.

$$\rho = \frac{\pi Rh}{\ln(2)} \quad (16)$$

Sin embargo, muchas veces no se cumple este caso particular, por lo que una expresión desarrollada en [47] muestra que la resistividad puede quedar expresada de manera general como en la ecuación 17

$$\rho = \frac{\pi h}{\ln(2)} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (17)$$

Donde  $f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$  es una función que depende únicamente de la razón entre las resistencias [47].

### 3. Detalles experimentales

#### 3.1. Limpieza de substratos

Los substratos utilizados en el presente trabajo fueron de vidrio Corning, y su proceso de limpieza consistió primeramente en aplicar una solución jabonosa sobre una esponja suave con ayuda de una piseta. Esta solución se elaboró a partir de 1 L de agua y 10 g de detergente Alconox. Posteriormente, con ayuda de guantes, se tomó un sustrato y se tallaron ambas caras de éste con la esponja, para después retirarle el jabón con agua destilada y ser depositado en una caja coplin. Este proceso se realizó con todos los substratos utilizados en los depósitos.

Se vertió mezcla crómica dentro de la caja coplin hasta cubrir por completo los substratos, para posteriormente colocarla dentro de una campana de extracción y dejarse reposar durante 24 hrs. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla crómica fue retirada de la caja coplin y después fue depositada en un recipiente sellado. Se prosiguió con la limpieza de los substratos, enjuagándolos con etanol de grado reactivo para eliminar restos de la mezcla crómica.

Los sustratos fueron entonces retirados de la caja coplin y depositados en otro recipiente con etanol, de tal forma que se mantuvieran completamente sumergidos y listos para su posterior uso, cuidando en el proceso que las superficies de los substratos no fueran rayados o contaminados en su manipulación.

#### 3.2. Preparación de los blancos

Se pesaron 17.1272 g de polvo de Ge de la marca ESPI con 99.999 % de pureza, para generar un blanco de 2" de diámetro con 1/16" de espesor. Este polvo fue colocado dentro de un dado y posteriormente compactado en una prensa hidráulica aplicando una fuerza de 20 toneladas. Pasados 15 minutos, la prensa marcaba un descenso en la fuerza de aproximadamente 5 toneladas, por lo que fue vuelto a prensar con 20 toneladas nuevamente, por 15 minutos más. Posteriormente, el blanco fue retirado de la prensa y colocado en una caja Petri, como se muestra en la figura 20,

para posteriormente utilizarlo en el sistema de erosión catódica.

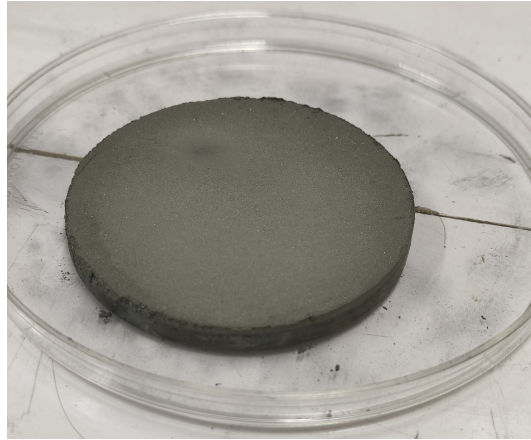


Figura 20: Blanco fabricado a partir del prensado de polvo de Ge.

Una vez realizado el primer crecimiento con el blanco de Ge puro, este se retiró del equipo y fue pulverizado con un mortero y pistilo de ágata durante 5 minutos para su reutilización.

Se pulverizaron substratos de GaAs, realizando una molienda durante aproximadamente 5 minutos, para posteriormente filtrar el polvo obtenido con un tamiz de  $100\ \mu\text{m}$  de abertura. El polvo no filtrado fue pulverizado nuevamente para finalmente incorporarlo al polvo de GaAs. Una vez obtenido el polvo, se realizó la limpieza de las herramientas utilizadas con ayuda de etanol y servitoallas.

Para la creación del blanco de Ge con 3%at. de GaAs, se incorporaron 0.5113 g de polvo de GaAs al polvo de Ge obtenido de la pulverización del primer blanco, obteniendo una mezcla homogénea para posteriormente ingresarla en la prensa hidráulica y formar un nuevo blanco, el cual, al realizar el segundo crecimiento, fue retirado del equipo y pulverizado nuevamente, para incorporarle 0.3409 g de GaAs y formar un blanco con un total aproximado de 0.8522 g de GaAs, correspondiente al 5%at. Se repitió este proceso 2 veces más, moliendo el blanco previo y añadiendo nuevamente 0.3409 y 0.5113 g de polvo de GaAs entre cada crecimiento, para crear blancos correspondientes al 7% y 10%at. de GaAs, respectivamente (Los blancos se fabricaron de esta forma debido a la cantidad limitada de GaAs disponible).

### 3.3. Preparación del equipo de erosión catódica

El blanco fue colocado en el cañón del sistema, posteriormente se colocó sobre éste un capuchón metálico, con la finalidad de sujetar al blanco. Se atornilló el obturador o “shutter” a una barra vertical, de tal forma que se mantuviera entre el blanco y el sustrato, como se muestra en la figura 21.

Después de este proceso, se tomaron un par de substratos que fueron secados con ayuda de nitrógeno presurizado. Una vez secos, fueron colocados en un soporte de grafito, para después adherirle a uno de ellos cinta Kapton en la zona central de su superficie (para posteriormente medir



Figura 21: Sujeción de blanco y shutter en el sistema de erosión catódica.

el espesor de las películas por la técnica de perfilometría, necesario para determinar propiedades ópticas y eléctricas de las muestras), como se muestra en la figura 22.

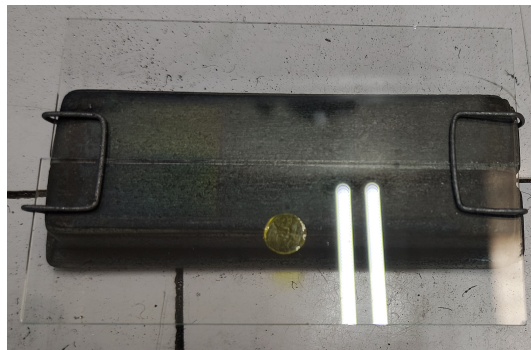


Figura 22: Substratos colocados en estructura de grafito con cinta Kapton.

Este arreglo fue colocado en una estructura que conforma el ánodo del sistema (donde se encuentra además el sistema de calefacción). Se colocó entonces la estructura dentro del sistema, realizando las conexiones del termopar para controlar la temperatura del sustrato y las conexiones eléctricas para el sistema de calefacción, como se muestra en la figura 23.

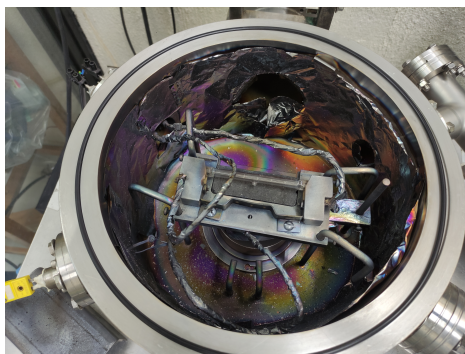


Figura 23: Estructura colocada y conectada a la fuente de radiofrecuencia y al sistema de calefacción dentro del sistema.



### 3.4. Depósito de las películas

Una vez preparado el equipo, la cámara fue cerrada, colocando grasa de vacío en un o-ring que está en contacto con la tapa para un mejor sellado. Se encendieron la bomba mecánica y el sensor de presión (manómetro pirani) de la cámara de vacío. Una vez alcanzada una presión de  $5 \times 10^{-2}$  torr se encendió la bomba turbomolecular a 70 krpm para realizar un alto vacío, al mismo tiempo que se encendieron el sistema de calefacción (programado a una temperatura de  $300^\circ \text{C}$ ), el sistema de enfriamiento (chiller) para mantener el imán del sistema a una baja temperatura y el sensor de presión de cátodo frío. Una vez alcanzada una presión de  $5 \times 10^{-5}$  torr, se redujeron las revoluciones de la bomba turbomolecular hasta 50 krpm y fue encendida la fuente de radiofrecuencia, ajustando la potencia a 100 W. Así mismo se encendió el controlador de flujo y se ingresó Ar en la cámara para dar comienzo al plasma y posteriormente ajustar dicho flujo hasta 10.7 sccm (o una presión de trabajo  $3 \times 10^{-3}$  torr). Se dejó pre-erosionando el blanco por 5 minutos con el shutter colocado entre el blanco y el sustrato, y una vez pasados los 5 minutos se retiró el shutter y comenzó entonces el proceso de depósito, teniendo una duración de 30 minutos en total. Una vez terminado el depósito, se esperó hasta que el sensor de temperatura indicara  $80^\circ \text{C}$  para retirar el flujo de Ar, apagar la fuente de radiofrecuencia, la bomba turbo molecular y el sistema de calefacción. Ya detenida la bomba turbomolecular, se apagó la bomba mecánica y se ingresó Ar a la cámara para retirar el vacío y poder abrir la tapa. Se desconectaron los cables y se retiraron los sustratos con las películas depositadas para sus posteriores mediciones. Las muestras obtenidas fueron etiquetadas como se muestra a continuación en la tabla 1.

Tabla 1: Nomenclatura utilizada en los resultados en referencia a las muestras obtenidas. Los % se refieren a porcentajes atómicos nominales.

%Ge	%GaAs	Nombre de muestra
100 %	0 %	M0
97 %	3 %	M1
95 %	5 %	M2
93 %	7 %	M3
90 %	10 %	M4

### 3.5. Preparación de muestras para su caracterización

Se realizaron 5 crecimientos, obteniendo un total de 10 muestras, las cuales se cortaron en un cortador de vidrio con punta de diamante, con dimensiones de  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ , obteniendo 2 muestras por sustrato, y un total de 20 muestras (4 por cada crecimiento o impurificación), como se observa en la figura 24.

De las 20 muestras, 10 fueron tratadas térmicamente (2 por impurificante) a  $550^\circ \text{C}$ , con un aumento de  $10^\circ \text{C}/\text{min}$  en atmósfera de Ar durante 30 minutos.

5 muestras sin TT y 5 con TT fueron utilizadas para realizarles mediciones de rayos X, espectroscopía Raman y transmitancia. Posteriormente, se les colocaron contactos de In para realizarles



### 3.6.3. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman fueron obtenidos con un espectrómetro micro-Raman Horiba LabRAM HR evolution, utilizando una longitud de onda de excitación de  $\lambda = 633nm$  y una rejilla de difracción de 1800 gr/mm, haciendo un barrido en la frecuencia desde 60 hasta 800  $cm^{-1}$ . Estas condiciones se utilizaron para medir las muestras que no tienen tratamiento térmico como para las que si lo tienen.

### 3.6.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Para la obtención de los espectros de transmitancia, se utilizó un equipo de espectrofotometría de reflexión y transmisión FilmTek<sup>TM</sup> 3000 NIR, realizando un barrido en la longitud de onda de la luz incidente desde 240 hasta 1600 nm, habiendo obtenido 3 mediciones para cada muestra en zonas distintas.

Además de utilizar el equipo mencionado previamente, se utilizó un perfilómetro 3D de la marca Bruker, cuyo modelo es el ContourGT InMotion 3D. Con la finalidad de caracterizar el espesor de las muestras obtenidas y así determinar propiedades ópticas y eléctricas.

### 3.6.5. Efecto Hall

Finalmente, para poder determinar las propiedades eléctricas de las muestras se utilizó un equipo de efecto hall de la marca Ecopia y modelo HSM-5000, en el que se conectaron los 4 contactos (posteriormente se corroboró con mediciones, que estos contactos fueran óhmicos) de una muestra previamente preparada con las terminales del equipo, para realizar mediciones de corriente vs voltaje. Posteriormente, se ingresó la muestra dentro del equipo, proporcionando un campo magnético de  $5.4 \times 10^{-1}$  teslas, necesario para la medición de la resistividad, conductividad, movilidad y tipo de semiconductor de la muestra. Una vez terminadas las mediciones, se realizó el mismo proceso para el resto de las muestras.

## 4. Resultados

### 4.1. Composición

#### 4.1.1. EDS

Con el equipo SEM y la técnica EDS se logró medir la composición de las muestras, habiendo realizado un total de 3 mediciones en diferentes zonas para cada muestra. En la figura 25 se muestran los resultados obtenidos del promedio de las 3 mediciones para cada una de las muestras.

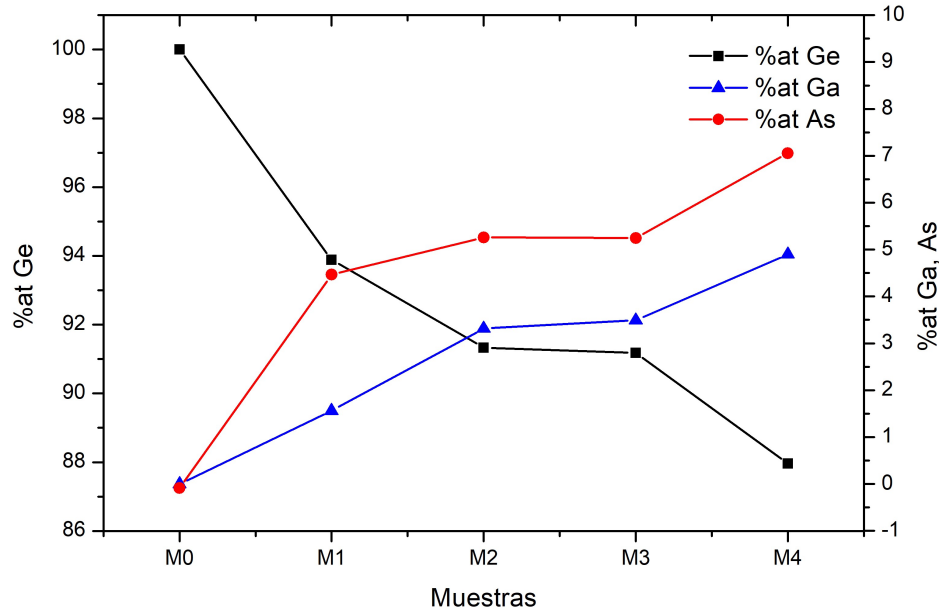


Figura 25: Porcentajes atómicos de Ge, Ga y As promedio en función del número de muestra.

En esta figura se puede apreciar, como es de esperarse, que M0 está compuesta únicamente por Ge, mientras que en las demás muestras, la cantidad de este elemento decrece, a la vez que las cantidades de Ga y As aumentan. También es apreciable que el As se incorpora en mayor medida que el Ga en las muestras.

La pendiente más pronunciada que se da en los extremos puede deberse a que en M1 y en M4 se ingresa una mayor cantidad de impurificante al blanco (3%) respecto a la muestra previa, mientras que entre M1, M2 y M3, la cantidad de impurificante añadida en el blanco es menor (2%) respecto a la muestra previa.

En caso de haberse depositado la cantidad estimada de ambos elementos impurificantes, se mostrarían dos curvas sobrepuestas, sin embargo, se aprecian cambios abruptos en las cantidades depositadas experimentalmente. Inclusive hay un descenso en la cantidad depositada de M2 a M3 para As. Por otro lado, las cantidades de Ga depositadas en las muestras parece ajustarse un poco más hacia una recta, sin embargo, las cantidades tampoco coinciden con los nominales, por lo que ninguno de los dos elementos se incorporan a las muestras como era de esperarse.

Se ha reportado que el Ge cuenta con una razón de erosión de  $57.6 \mu\text{m}/\text{h}$  [49], mientras que la razón de erosión del GaAs, es de  $5 \mu\text{m}/\text{h}$  [50]. Estas diferencias en las razones de erosión de

los precursores podrían ser la causa de las discrepancias entre los porcentajes de depósitos experimentales y los estimados. Aunado al hecho de haber agregado impurificante adicional al material de los blancos previamente fabricados, en lugar de fabricar blancos nuevos con las cantidades de material correspondientes a cada depósito.

## 4.2. Propiedades estructurales

### 4.2.1. Rayos X

En la figura 26 se muestran los difractogramas obtenidos por rayos X para todas las muestras (sin y con tratamiento térmico). En ella se puede apreciar que la estructura obtenida en todas las muestras sin tratamiento térmico es amorfa, debido a que la temperatura a la que cristaliza el Ge es de 500°C aprox. (en volumen) [51], mientras que el GaAs cristaliza a temperaturas de 300°C en películas delgadas [52]. Sin embargo, el crecimiento se realizó a 300°C, temperatura insuficiente para obtener una cristalización del Ge (elemento predominante en las muestras). Por otro lado, el tratamiento realizado a 550°C resultó en una cristalización parcial de las muestras, que se refleja en la presencia de picos angostos en las muestras con tratamiento térmico (con TT), que coincide con la temperatura a la que comienza a cristalizar el Ge.

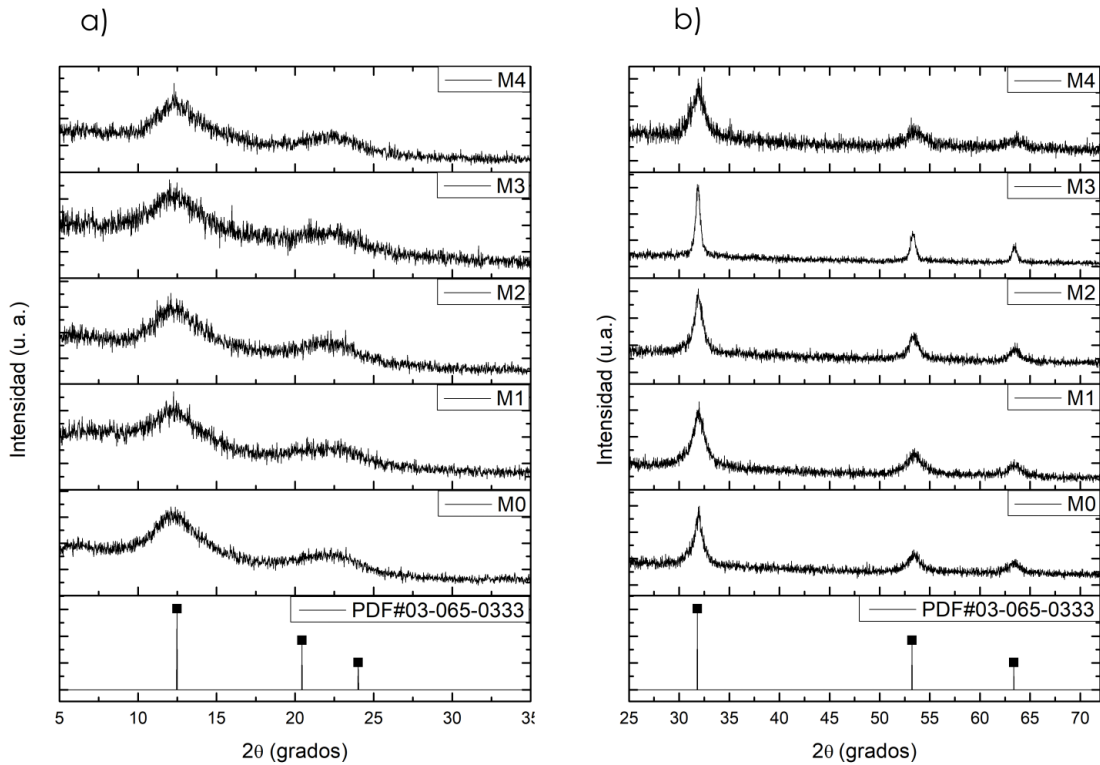


Figura 26: Patrones de difracción de las muestras a) sin tratamiento térmico,  $\lambda(Mo) = 0.709\text{\AA}$ , b) con tratamiento térmico,  $\lambda(Co) = 1.788\text{\AA}$ .

De entre todas las muestras tratadas térmicamente, M3 es la que presenta el mejor ordenamiento, ya que se observa la menor cantidad de ruido respecto al resto de muestras, así como los picos con menor ancho medio de todo el lote.

Con asistencia del software Match!, se encontró una coincidencia con la carta cristalográfica PDF#03-065-0333, correspondiente al Ge con estructura fcc de tipo diamante para todas las muestras (con y sin TT). Las posiciones reportadas en la carta son mostradas en la parte inferior de la figura 26.

Para las muestras sin TT, las posiciones  $2\theta$  reportados en la carta cristalográfica se encuentran en  $12.480^\circ$ ,  $20.450^\circ$  y  $24.030^\circ$ , para la longitud de onda del molibdeno. Estos picos se encuentran asociados a los planos (111), (220) y (311) respectivamente, mientras que para las muestras con TT, las posiciones  $2\theta$  de la carta se encuentran en  $31.850^\circ$ ,  $53.230^\circ$  y  $63.380^\circ$ , habiendo utilizado, en este caso, una longitud de onda del cobalto.

Se puede observar, de las muestras sin TT, que el máximo de la banda principal coincide con la posición del máximo mostrado en la carta cristalográfica, sin embargo, se observa una banda al rededor de  $2\theta \approx 22.5^\circ$ , que aparece en todas las muestras del mismo lote y que no coincide con ninguna de las señales reportadas, por lo que, con asistencia del software Peakfit, se realizó un ajuste de curvas para las muestras sin TT, con la finalidad de corroborar si la banda de menor intensidad es resultado de una convolución entre el segundo y tercer pico reportados.

En la figura 27 solo se muestra el ajuste realizado para M0. Un proceso similar se llevó a cabo para el resto de muestras de este lote, habiendo obtenido resultados similares. Todos los ajustes realizados para los difractogramas muestran coeficientes de correlación mayores a  $r = 0.94$ , considerándose entonces que las curvas son ajustadas correctamente a los datos experimentales.

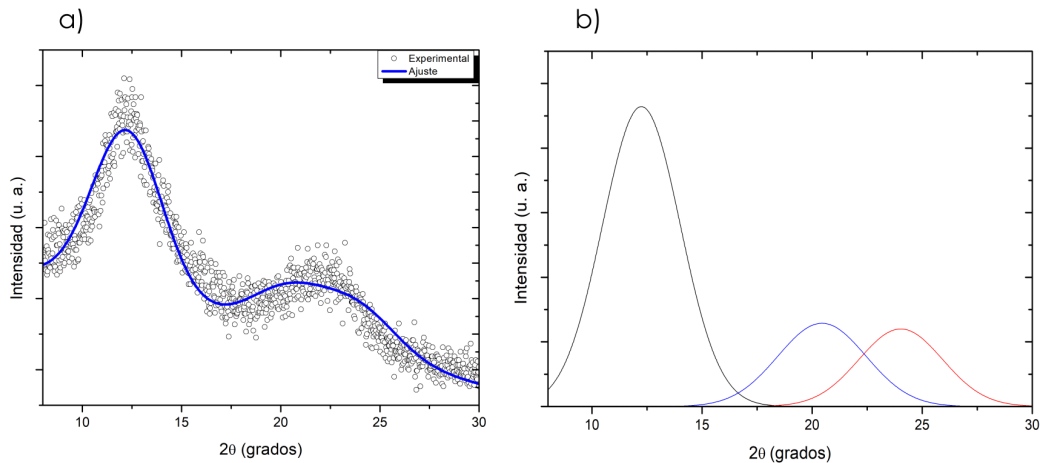


Figura 27: a) Curva experimental del difractograma perteneciente a M0 (sin TT), así como el ajuste realizado y b) las curvas de ajuste utilizadas.

En la figura 27 a) se muestran los datos experimentales, así como una curva superpuesta con la que son ajustados estos datos. Esta curva se construye al utilizar 3 funciones gaussianas, cuyas posiciones son las pertenecientes a los picos reportados para Ge, que se encuentran asociados a los planos (111), (220) y (311), respectivamente, y que se muestran en la figura 27 b). El ensanchamiento de las señales asociadas a los planos (220) y (311) pueden deberse a un alto grado de desorden o un tamaño de grano muy pequeño, de tal forma que se convolucionen en una única banda centrada en la posición  $2\theta \approx 22.5^\circ$ .

Además de mostrar la deconvolución de las curvas, con este ajuste se obtuvieron las posiciones ( $2\theta$ ) de las bandas principales, así como sus respectivos anchos a altura media (Full Width Half Maximum, por sus siglas en inglés), necesarios para determinar el tamaño de grano de las muestras.

Respecto a las muestras con TT, se utilizó un proceso similar al descrito anteriormente para realizar un ajuste de los datos experimentales. En la figura 28 se muestra el ajuste realizado para la muestra M0 únicamente, sin embargo, se realizó el mismo procedimiento para el resto de muestras con TT. Las curvas de ajuste utilizadas que se observan en la figura 28 b), fueron del tipo gaussianas, ya que se ajustaron de manera adecuada a los datos experimentales.

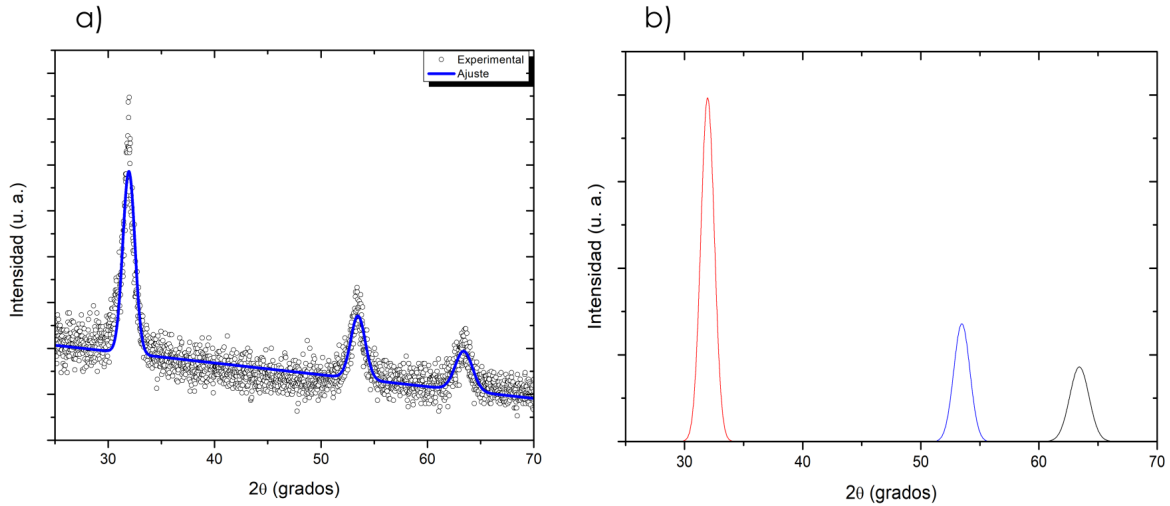


Figura 28: a) Curva experimental y ajustada de la muestra M0 (TT) y b) Curvas de ajuste de amplitud gaussiana utilizadas

Una vez hecho el ajuste, se realizó un análisis alrededor del pico principal para determinar el tamaño de grano, la distancia interplanar, los esfuerzos en la red y el parámetro de red de las muestras.

Al haber determinado las posiciones y el ancho a la altura media para el pico principal de cada muestra mediante las curvas ajustadas, y utilizando la ecuación 18, llamada ecuación de Scherrer [36], se realizó el cálculo para el tamaño de grano para el pico (o banda) principal de cada una de las muestras:

$$t = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (18)$$

donde  $t$  es el tamaño de grano (o de cristalito),  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X,  $FWHM$  es el ancho del pico a la altura media, expresado en radianes, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

En la figura 29 se muestran los tamaños de grano obtenidos de los planos (111) para las muestras con y sin TT. En ella se observa, de manera general, un incremento en el valor de este parámetro en las muestras a las que se les aplicó el tratamiento térmico, respecto a las muestras que no fueron sometidas a este tratamiento.



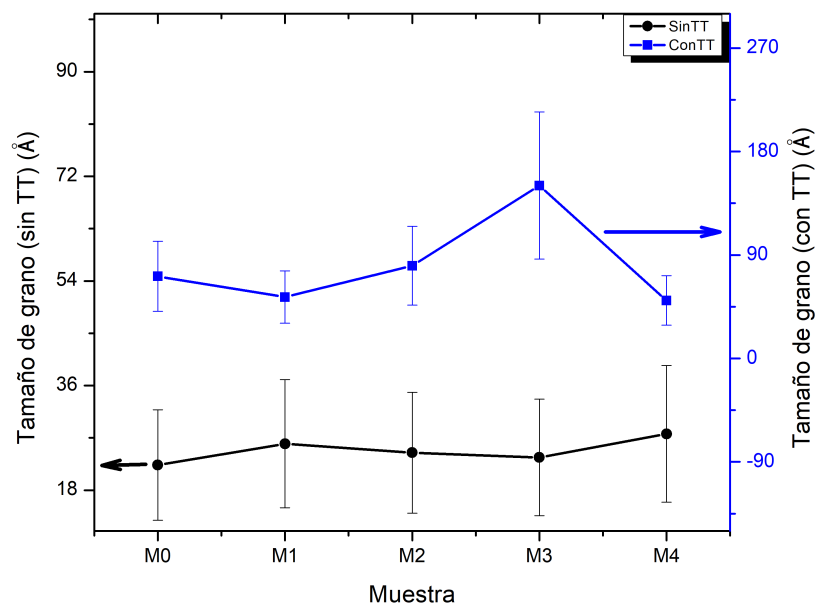


Figura 29: Tamaño de grano en función de los impurificantes para las muestras con y sin tratamiento térmico.

Del lote sin TT, se observa que los tamaños de grano de todas las muestras se mantienen dentro de la incertidumbre de cálculo, por lo que podría argumentarse que el tamaño de grano permanece constante, alrededor de unos 23 ángstroms.

De acuerdo con Edelman, F., et al [53], el germanio amorfo (al igual que el silicio amorfo), cuenta con una estructura compuesta por una red aleatoria de átomos tetraédricamente coordinados. Esta red puede formar pequeñas agrupaciones (clusters) donde se observa ordenamiento, lo que da lugar a cristalitas o granos de tamaños relativamente pequeños, como es observado en la figura 29 para las muestras sin TT. Puede observarse además, que la incorporación de impurificantes no afecta significativamente el tamaño de grano de los posibles clusters formados en el material amorfo.

Una vez aplicado el tratamiento térmico, se observa un aumento en el tamaño de grano en las muestras. El aumento en el valor de este parámetro es el mismo para casi todas las muestras, exceptuando a M3, cuyo tamaño de grano presenta un cambio significativo respecto al resto del lote. El dato atípico obtenido en esta muestra posiblemente podría deberse a que los codopantes (a una concentración del 7%at.) mejoren de alguna forma la coalescencia en la muestra, aumentando el tamaño de las agrupaciones dadas en el material amorfo y repercutiendo en un aumento del tamaño de grano.

Se obtuvo también la distancia interplanar, parámetro calculado únicamente para las muestras con tratamiento térmico, ya que son las que presentan un mayor ordenamiento en la red.

Utilizando la ley de Bragg, y con los datos de las posiciones de los picos principales obtenidos por las curvas de ajuste, se obtuvo la figura 30, en la que se muestran las distancias interplanares para el pico principal en función de la cantidad de impurificante, así como las deformaciones

producidas por las diferencias en las distancias interplanares medidas y la reportada para cristales.

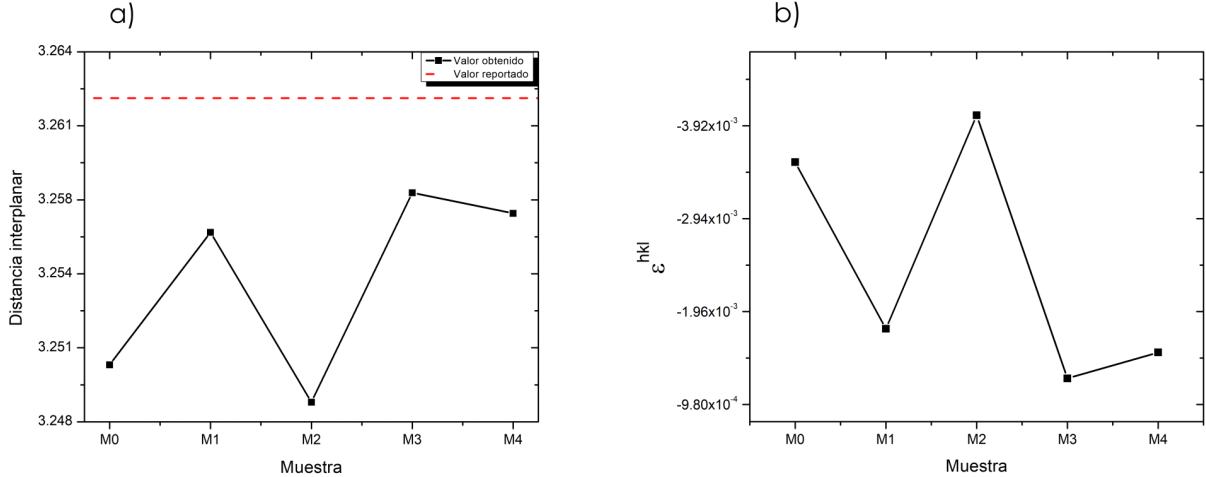


Figura 30: a) Distancia interplanar en función del número de muestra para el lote con tratamiento térmico y b) deformación en función de la cantidad de impurificante.  $hkl$  en este caso se refiere a los planos (111).

En la figura 30 a) se observa que todas las muestras presentan un valor de la distancia interplanar menor al reportado para el Ge ( $d_{hkl} = 3.262\text{\AA}$ , asociado al plano (111)).

Respecto a la distancia interplanar obtenida para M0 ( $3.250\text{\AA}$ ), en M1, M3 y M4 se presenta un aumento en el valor de este parámetro, alcanzando un máximo en M3 ( $3.258\text{\AA}$ ). Por el contrario, en M2 se observa el valor mínimo, siendo este de  $3.248\text{\AA}$ . De todo el lote, M3 es la muestra cuyo valor de la distancia interplanar es el que más se aproxima al reportado, sin embargo, todas las muestras presentan valores por debajo del reportado, los cuales pueden ser atribuidos a la presencia de esfuerzos generados en la red, debidos posiblemente al proceso de recristalización y a la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica entre la película y el substrato (ya que se enfrían a razones diferentes, descritas por sus coeficientes de expansión térmica), además de los defectos provocados por la incorporación de los co-dopantes.

Para determinar si estos esfuerzos son de tensión o de compresión, se obtuvo la deformación  $\epsilon^{hkl}$ , cuyos resultados son mostrados en la figura 30 b) en función de la cantidad de impurificante. Este parámetro es expresado en la ecuación 19, y representa la deformación producida en un plano ( $hkl$ ) [54].

$$\epsilon^{hkl} = (d^{hkl} - d_0^{hkl})/d_0^{hkl} \quad (19)$$

donde  $d^{hkl}$  es la distancia interplanar del plano ( $hkl$ ) calculada y  $d_0^{hkl}$  es la distancia interplanar libre de tensión. Tomando  $d_0^{hkl}$  como la distancia interplanar reportada para el plano (111), en M3 (que es la muestra que presenta la menor deformación) se obtuvo un valor de  $\epsilon^{hkl} = -1.260 \times 10^{-3}$ , mientras que en M2, que es la muestra con mayor deformación, se observa un valor de  $\epsilon^{hkl} = -4.030 \times 10^{-3}$ . El signo negativo indica que la red se contrajo, es decir, existe un esfuerzo de compresión. Se aprecia un comportamiento opuesto en la tensión elástica o deformación respecto

a la distancia interplanar, ya que, cuando la distancia interplanar aumenta (acercándose al valor reportado), el esfuerzo disminuye. Mientras que, si la distancia interplanar disminuye (alejándose del valor reportado), el esfuerzo aumenta.

Se puede observar que la distancia interplanar obtenida para la muestra sin impurificar difiere del valor reportado en  $0.012\text{\AA}$ , sin embargo, al agregar impurificante, (generalmente) se observa una disminución en esta diferencia, que coincide con una disminución en la deformación generada en la red, como se observa en la figura 30.

Para las muestras con TT, se realizó el cálculo del parámetro de red, debido a la estructura cristalina presente en este lote. Este análisis es realizado sobre el pico principal, que corresponde al plano (111).

El parámetro de red puede ser determinado si se conoce la distancia interplanar del pico principal (obtenida previamente), y el plano difractado correspondiente, mediante la ecuación 20.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (20)$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar del pico, mientras que  $a$  es el parámetro de red y  $h, k$  y  $l$  son los índices del plano ( $hkl$ ). Esta ecuación únicamente es útil para estructuras pertenecientes al sistema cúbico, estructura presente en las muestras de este lote (fcc tipo diamante).

Los resultados del parámetro de red para las muestras con TT son mostrados en la figura 31.

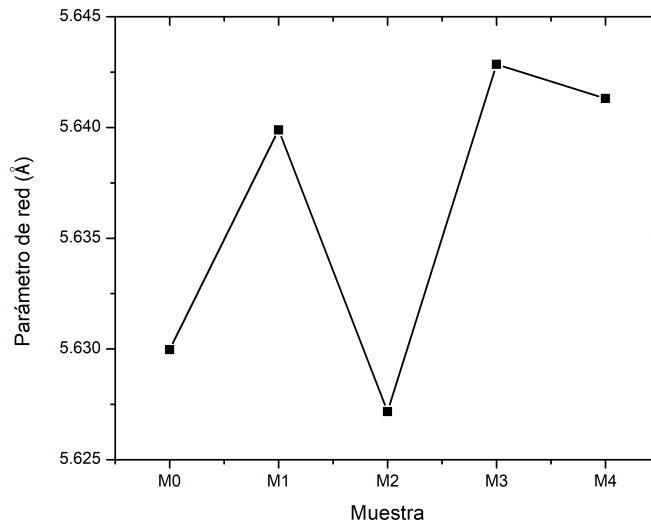


Figura 31: Parámetro de red en función de las muestras tratadas térmicamente.

Ya que el parámetro de red (para una estructura cúbica) es proporcional a la distancia interplanar, se puede observar un comportamiento similar entre la figura 30 a) y la figura 31 para ambos parámetros estructurales.

El parámetro de red reportado cuenta con un valor de  $a = 5.651\text{\AA}$ , mientras que todas las muestras cuentan con valores de este parámetro que se encuentra por debajo del reportado (como

ocurre con la distancia interplanar). T. Imajo, et al. [55] mencionan que, como ocurre con el Si, el Ge tiende a contraerse cuando comienza a cristalizar debido a fluctuaciones en la densidad, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo, donde el Ge se encuentra en un proceso de recristalización.

### 4.2.2. Espectroscopía Raman

En la figura 32 se muestran los espectros obtenidos por espectroscopía Raman de las muestras sin (a) y con (b) tratamiento térmico. Es posible observar que, para las muestras sin TT, no existen picos bien definidos (salvo por M3, parcialmente), por el contrario, y de manera similar a los patrones de difracción de rayos X, se observan bandas, cuya anchura se encuentra relacionada con un alto grado de desorden en el material, así como con una simetría traslacional de corto alcance. Los máximos de estas bandas se encuentran localizados en  $\nu \approx 75, 160$  y  $270 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a las señales producidas por Ge amorfo.

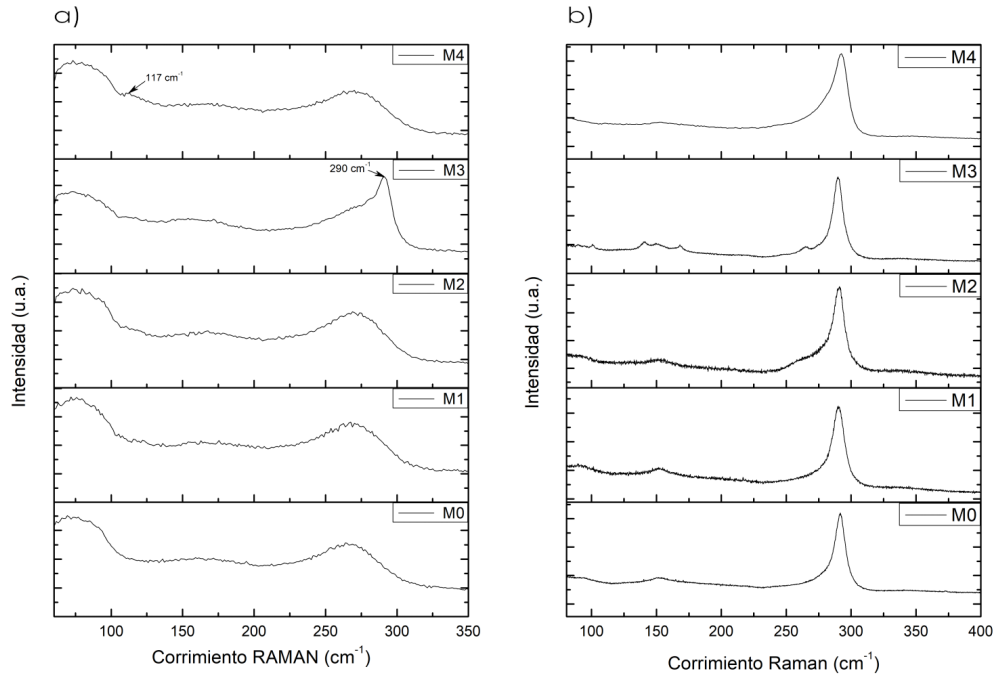


Figura 32: Espectros Raman para a) muestras sin TT y b) muestras con TT.

Se realizó un ajuste en el lote de muestras sin TT, deconvolucionando los espectros y determinando las curvas de ajuste que mejor aproximan a la curva experimental, para posteriormente identificar si existe relación con las señales reportadas para el Ge amorfo ( $74, 160, 222$  y  $272 \text{ cm}^{-1}$  [56]).

Para las muestras M0, M1 y M2 se utilizaron 5 curvas de ajuste de tipo gaussianas y con línea base constante: 4 de estas curvas corresponden a las señales reportadas para a-Ge, mientras que la quinta curva corresponde a una señal extra centrada alrededor de  $89 \text{ cm}^{-1}$ , necesaria para generar un mejor ajuste a la curva experimental.

En M3, además de las 5 señales mencionadas previamente, se agregó una curva extra debido a un pico definido, centrado en  $\nu \approx 290 \text{ cm}^{-1}$ , que se observa en la figura 32 a), sin embargo, es bien sabido que el Ge monocristalino cuenta con un solo pico centrado alrededor de  $302 \text{ cm}^{-1}$  [27], como se mencionó en la sección 2.1.4. Se ha estudiado el comportamiento de este pico conforme aparecen anisotropías en el material, resultando en una traslación hacia menores frecuencias y en

una asimetría en el pico principal [57]. Este fenómeno ha sido atribuido a efectos de confinamiento fonónico [58], así como a esfuerzos presentes en la red, que han sido estudiados en [59]. Respecto al efecto de confinamiento fonónico, éste se produce cuando los tamaños de grano son de orden menor a, aproximadamente, 20 parámetros de red, por lo que se presenta en materiales predominantemente amorfos. Debido a la aperiodicidad de la red en estos materiales, ocurre una ruptura en las reglas de selección, permitiendo que exista dispersión Raman más allá del centro de la primera zona de Brillouin, lo que explica el efecto del ensanchamiento de las señales. Por otro lado, al haber ordenamiento a corto alcance, los fonones producidos pueden reflejarse en las fronteras de grano, produciendo un efecto de confinamiento que reduce la frecuencia a la que se presentan las señales Raman ( $\sim 10, 50 \text{ cm}^{-1}$ ) [60]. Estos efectos entran en concordancia con la muestra M3, ya que, a pesar de que se encuentra en un proceso de cristalización, sigue presentando una fase amorfa, lo que provoca esfuerzos en su estructura, así como mayores bordes de frontera respecto a una muestra cristalina, por lo que es posible atribuir el comportamiento de esta muestra al fenómeno antes mencionado. Más aún, esta muestra puede considerarse como compuesta por zonas amorfas y otras con un cierto ordenamiento cristalino. En estas últimas regiones se puede dar el fenómeno de confinamiento fonónico.

De esta forma, el pico observado corresponde a un modo TO característico del germanio con estructura cúbica de tipo diamante [56, 61], el cual se encuentra desplazado. La presencia de esta señal indica la segregación de material cristalino, el cual no es observado en los resultados de rayos X (fig. 26 a)), y que únicamente se manifiesta en M3 (del lote sin TT). Este pico podría deberse a la formación de nanocristales en la matriz amorfa, lo que explicaría el porqué no se logra distinguir la fase cristalina en los patrones de difracción, y cuya nucleación podría verse favorecida por la cantidad añadida de codopantes (ya que este parámetro fue el único variable en la síntesis).

Respecto a M4, la curva extra agregada corresponde a un pico de muy baja intensidad, centrado en  $\nu \approx 117 \text{ cm}^{-1}$  que puede ser observado en la figura 32 a), pudiendo tratarse posiblemente de un fonón LA(K) activado por defectos, causado tanto por la estructura amorfa como por los impurificantes añadidos.

A continuación, en la figura 33 se muestran la curva ajustada y las curvas de ajuste únicamente de la muestra M0. Este proceso se realizó para el resto de muestras del mismo lote, obteniendo en todas ellas, un coeficiente de correlación  $r > 0.99$ .

Las posiciones de las 5 curvas de ajuste utilizadas, que se encuentran presentes en todas las muestras, son mostrados en la tabla 2, donde puede observarse una señal que se encuentra centrada entre el intervalo de  $67.1$  y  $71.9 \text{ cm}^{-1}$  (dependiendo de la muestra). Tal señal puede asociarse a la reportada para el Ge amorfo en  $74 \text{ cm}^{-1}$  [56]. Debido a que la señal se aprecia incompleta, fue necesaria una curva extra localizada en  $\nu \approx 80 \text{ cm}^{-1}$  para recrear la parte de la señal observada.

Respecto a la señal reportada en  $160 \text{ cm}^{-1}$ , las curvas de ajuste muestran un ligero desplazamiento hacia frecuencias mayores, a excepción de M3, donde el corrimiento ocurre hacia una menor frecuencia, y que podría estar relacionado a esfuerzos de tensión ocurridos en la fase amorfa presente en la muestra por la presencia de la fase cristalina [62].

Se observa que todos los picos sufren un corrimiento en las frecuencias respecto a las señales

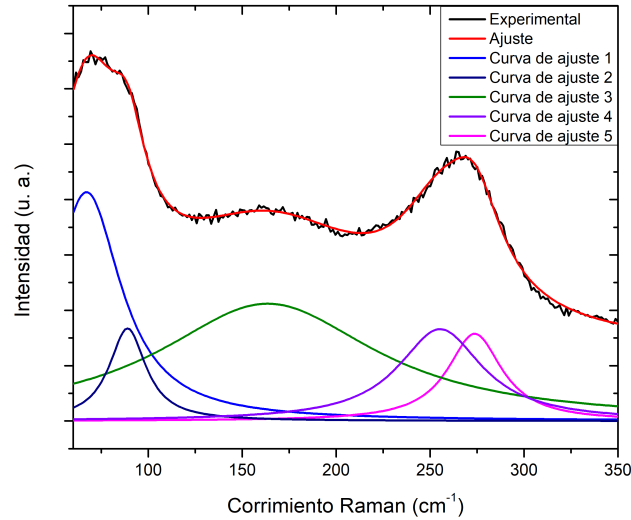


Figura 33: Espectro experimental y ajustado de M0 del lote sin TT, así como las curvas de ajuste utilizadas.

Tabla 2: Posiciones de las curvas en común utilizadas para el ajuste de las muestras sin TT.

Muestra	Posición de primera curva ( $cm^{-1}$ )	Posición de segunda curva ( $cm^{-1}$ )	Posición de tercera curva ( $cm^{-1}$ )	Posición de cuarta curva ( $cm^{-1}$ )	Posición de quinta curva ( $cm^{-1}$ )
M0	67.119	88.958	163.563	255.335	273.756
M1	71.674	90.59	172.004	254.046	275.915
M2	71.988	92.944	170.9	254.471	276.431
M3	64.911	85.143	156.769	258.504	279.126
M4	68.294	90.233	166.045	251.12	275.892

reportadas, sin embargo, la señal reportada en  $222\text{ cm}^{-1}$ , es aquella que sufre el mayor desplazamiento (se localiza entre  $251$  y  $258\text{ cm}^{-1}$ ). Este corrimiento tan significativo podría indicar que realmente no se trate de la señal correspondiente a los  $222\text{ cm}^{-1}$  y, en cambio, actúe como una curva extra que ajuste la banda asimétrica observada alrededor de  $272\text{ cm}^{-1}$  y, por lo tanto, que no esté asociada a ninguna señal reportada. En materiales amorfos pueden aparecer modos asimétricos derivados de asimetrías en las curvas de dispersión que son activadas por efectos de desorden.

Los desplazamientos presentes en las muestras podrían ser asociados a esfuerzos de tensión (corrimientos hacia frecuencias menores debido a periodos de oscilación mayores) o de compresión (corrimientos hacia frecuencias mayores debido a periodos de oscilación menores) presentes en el material, como ha sido mencionado en [55], los cuales podrían deberse a diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica presentes en la película y el sustrato utilizado, así como por el propio desordenamiento del material y por la incorporación de los codopantes.

Respecto a las muestras con TT presentadas en la figura 32 b), es evidente que hay un aumento en el ordenamiento del material, debido a la atenuación de las bandas respecto del lote sin TT,

presentes en la figura 32 a). Se realizó un ajuste de todos los espectros Raman de las muestras con TT para analizar las señales individuales que los componen. En la figura 34 se muestra la deconvolución realizada únicamente para la muestra M0, aunque un proceso similar se llevó a cabo en el resto del lote.

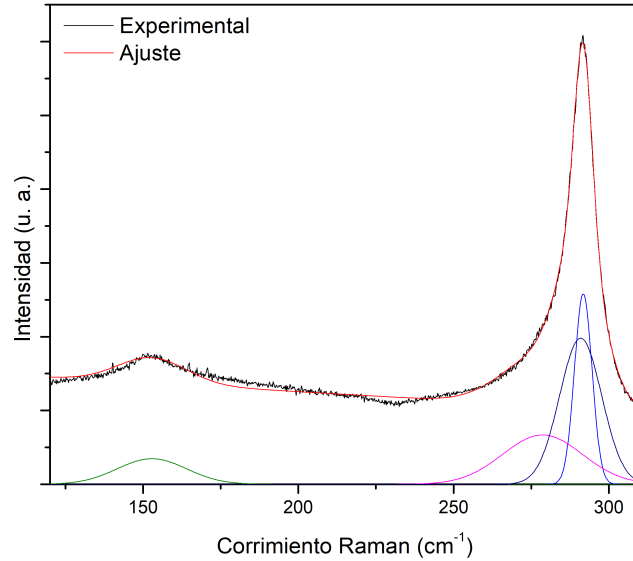


Figura 34: Datos experimentales, curva ajustada y curvas de ajuste utilizadas para M0.

Se utilizaron curvas de tipo gaussianas con una línea base lineal, siendo necesarias un mínimo de 4 curvas de ajuste por cada muestra, y obteniendo así coeficientes de correlación superiores a 0.996. En la tabla 3 se observan las señales compartidas por todo el lote.

Tabla 3: Posición de las señales deconvolucionadas presentes en todos los espectros del lote con TT.

Muestra	Posición de la primera curva ( $cm^{-1}$ )	Posición de la segunda curva ( $cm^{-1}$ )	Posición de la tercera curva ( $cm^{-1}$ )	Posición de la cuarta curva ( $cm^{-1}$ )
M0	152.824	278.673	290.927	291.764
M1	152.198	280.19	289.48	290.548
M2	150.692	261.928	287.373	290.778
M3	149.472	264.457	288.368	289.967
M4	153.802	267.849	285.429	293.135

Se ha reportado que el Ge cristalino, como se mencionó previamente, cuenta con una estructura cúbica de tipo diamante, cuyo pico principal se encuentra centrado en  $302\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, en la figura 32 b) se pueden observar tanto corrimientos como asimetrías en la señal, por lo que fue necesario agregar, además de la curva correspondiente a los  $302\text{ cm}^{-1}$ , una curva extra en la deconvolución del espectro alrededor de  $288\text{ cm}^{-1}$ .



En la tabla 3 se observa que, en todas las muestras, el pico principal se encuentra en aproximadamente  $290 \text{ cm}^{-1}$  y muy próxima a esta, se observa otra curva de menor intensidad, aportando principalmente al ancho medio del pico principal, como se observa en la fig. 34, por lo que el pico principal se ve desplazado a menores frecuencias y presentando una asimetría. Este comportamiento también fue observado en la muestra impurificada al 7% (M3) del lote sin tratamiento térmico, por lo que podría tratarse del mismo fenómeno de confinamiento fonónico descrito previamente, lo que concuerda con lo observado en los difractogramas de rayos X, ya que, a pesar de ser materiales predominantemente policristalinos, el lote de muestras con TT siguen teniendo una parte amorfa. Esto es de esperarse debido a que las muestras se encuentran en proceso de cristalización ( $T_c(\text{Ge}) \sim 500^\circ\text{C}$ ).

De esta forma, el corrimiento a menores frecuencias de la curva principal podría asociarse a efectos de confinamiento fonónico, así como estrés en la estructura, mientras que la curva adyacente de menor intensidad, podría no representar ninguna señal propia del material, y más bien, ser parte de la asimetría propia del pico principal provocada por los defectos en la red.

Otro posible escenario, aunque menos probable, es el presentado por Williams. J. S., et al. [63], quienes han encontrado una señal semejante (en  $289 \text{ cm}^{-1}$ ) en películas delgadas de Ge, concluyendo que se trata de una señal asociada a una fase hexagonal de Ge, producida por condiciones de alta presión ( $\sim \text{GPa}$ ). Tales condiciones pudieron haberse llevado a cabo en las muestras debido a los esfuerzos producidos en el proceso de cristalización. El hecho de que no aparezca esta fase hexagonal en el análisis de XRD podría asociarse a que la cantidad de material segregado de esta fase sea insuficiente para ser apreciada en los difractogramas.

Respecto a las 2 curvas restantes que se encuentran en  $\sim 150$  y  $265 \text{ cm}^{-1}$ , podrían tratarse de las mismas señales observadas en las muestras sin TT (cuyas posiciones en los espectros son muy similares), y así asociarse a que parte del material continúa en fase amorfa aún después del tratamiento térmico.

En M3 del lote con TT se observa un comportamiento diferente respecto al resto de muestras del mismo lote, ya que la señal localizada en  $264 \text{ cm}^{-1}$  aumenta en intensidad respecto al resto de muestras, sobresaliendo en el espectro, como se observa en la fig. 35. Esta señal ha sido reportada como una banda característica del germanio amorfo, sin embargo, al cristalizar, esta señal debería desaparecer (comportamiento que no se ve reflejado en la muestra). Se ha encontrado una señal similar en  $265 \text{ cm}^{-1}$  en películas de germanio impurificado con oxígeno. Donde la señal es producida por la activación de un fonón LO+TO, debido a enlaces Ge-O, que podría estar presentes en M3 posiblemente por una reacción con el ambiente [64] o bien con los impurificantes As y Ga..

Por otro lado, en la misma muestra aparecen 3 señales extras que se encuentran en frecuencias alrededor de  $140$ ,  $168$  y  $250 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que, además de las curvas ya mencionadas en la tabla 3, que fueron empleadas en todas las muestras del lote con TT, se agregaron 3 curvas más para ajustar el espectro.

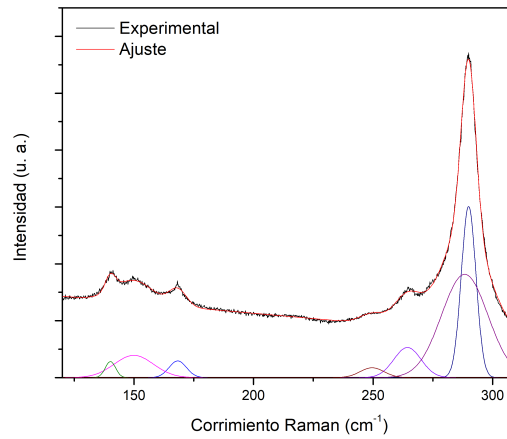


Figura 35: Espectro obtenido experimentalmente para M3, curva ajustada y curvas de ajuste utilizadas.

La señal centrada en  $250\text{ cm}^{-1}$  aparece en todas las muestras del lote sin TT como una banda característica del Ge amorfo, desapareciendo en casi todas las muestras con TT, excepto en M3, donde se observa una señal muy débil en esta frecuencia, y que podría ser causada por restos de material amorfo presente en la muestra, que además aporta a la asimetría del pico principal.

En la figura 36 se observan las señales de menor intensidad presentes en las muestras con TT en una escala logarítmica, en un intervalo de frecuencias entre  $80$  y  $200\text{ cm}^{-1}$ . En ella se observan las bandas centradas alrededor  $150\text{ cm}^{-1}$  presentes en todas las muestras, así como señales extras de baja intensidad presentes en M3 alrededor de  $90$ ,  $100$ ,  $140$ , y  $168\text{ cm}^{-1}$ .

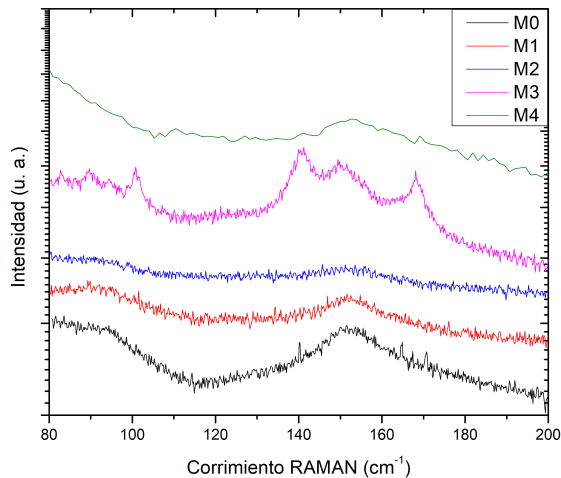


Figura 36: Escala logarítmica del espectro Raman para las muestras con TT.

La señal observada en  $150\text{ cm}^{-1}$  ya ha sido mencionada y descrita a lo largo de la sección, sin embargo, respecto a la señal que aparece en  $168\text{ cm}^{-1}$  en M3, se ha reportado una señal muy

próxima, en  $166 \text{ cm}^{-1}$  que podría coincidir con la observada en este trabajo. Sin embargo, esta señal es asociada a una estructura trigonal, y está formada por 2 fonones (LO+TO) y es perteneciente al compuesto  $\text{GeO}_2$ , que concuerda con lo observado en la señal de  $265 \text{ cm}^{-1}$  de la misma muestra.

Por otro lado, respecto a la señal presente en  $140 \text{ cm}^{-1}$  podría ser causada por una fase metaestable tetragonal simple del germanio, que se ha reportado por [61] en una posición de  $148 \text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, Zha, C. et al., [65] han reportado una señal que parece coincidir con la observada (aunque con menor probabilidad por el gran corrimiento), la cual se encuentra alrededor de  $130 \text{ cm}^{-1}$ , y que es provocada por vibraciones de enlaces Ge-As.

Finalmente, la señal observada alrededor de  $100 \text{ cm}^{-1}$  únicamente en M3, siendo una señal característica de una fase metaestable del Ge con estructura tetragonal, que suele formarse (al igual que la fase hexagonal), por condiciones de alta presión, por lo que podrían coexistir fases exóticas (tetragonal y hexagonal) metaestables en proceso de cristalización en micro regiones que posteriormente formen Ge con estructura de diamante, como se ha reportado en [61].

### 4.3. Propiedades ópticas

#### 4.3.1. Transmitancia en la región UV-Vis

En la figura 37 se muestran los espectros de transmitancia de todas las muestras en un intervalo de longitud de onda de 250 a 1600  $nm$ , a partir de los cuales se obtuvieron los anchos de banda prohibida para cada muestra mediante el modelo de Cody [66] para las muestras sin TT, y el modelo de Tauc, para las muestras con TT.

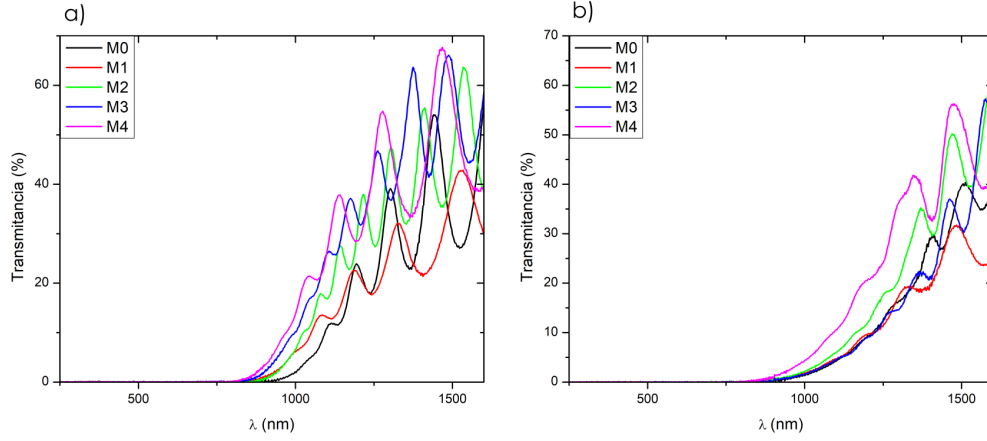


Figura 37: Espectros de transmitancia de muestras a) sin TT y b) con TT.

A diferencia del modelo de Tauc, el modelo de Cody se ha utilizado para determinar el ancho de banda prohibida en películas delgadas de materiales semiconductores que se encuentran en fase amorfa [66]. La expresión matemática empleada por este modelo está dada por la ecuación 21 para un semiconductor de transición indirecta como lo es el Ge.

$$\sqrt{\frac{\alpha}{h\nu}} \sim (h\nu - E_g) \quad (21)$$

Para obtener el ancho de banda prohibida de las muestras por ambos métodos, fue necesario primero determinar el coeficiente de absorción, que se puede determinar a partir de la transmitancia. Ésta es definida como la razón entre la intensidad de una onda electromagnética transmitida en un material y la intensidad incidente en el mismo ( $T = I/I_0$ ). Así, la ecuación 6 se reescribe como se muestra en la ecuación 22 despejando el coeficiente de absorción.

$$\alpha = -\frac{\log_{10}(T)}{d * \log_{10}(e)} \quad (22)$$

Donde  $T$  es la transmitancia de la muestra y  $d$  es el espesor de la misma.

Para determinar el coeficiente de absorción de las muestras, se midieron los espesores de las mismas mediante la técnica de perfilometría. Los resultados son mostradas en la tabla 4.

Tabla 4: Espesor de muestras en función de la cantidad de impurificante.

Muestra	Espesor ( $\mu m$ )
M0	1.63
M1	1.27
M2	2.23
M3	2.92
M4	1.52

Una vez determinado el coeficiente de absorción para cada muestra, se graficó  $(\frac{\alpha}{h\nu})^{\frac{1}{2}}$  y  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  vs  $h\nu$  para todas las muestras. Se observa un intervalo en el que las funciones  $(\frac{\alpha}{h\nu})^{\frac{1}{2}}$  y  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  se comportan de manera aproximadamente lineal, correspondiendo al borde de absorción del espectro de las muestras. Si se prolonga esta función lineal (linas rojas en la fig. 38) de tal forma que corte el eje horizontal, se obtiene, en tal punto, el valor de energía correspondiente al ancho de banda prohibida ( $E_g$ ). En la figura 38 se observa el resultado de este proceso para la muestra M0 sin y con TT. Este proceso se realizó para todas las muestras.

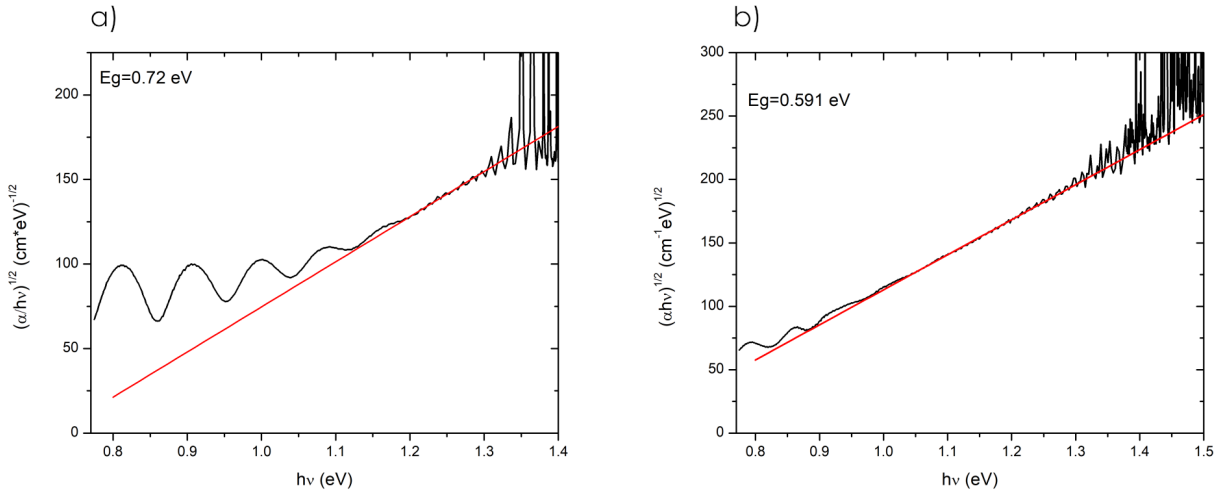


Figura 38: Borde de absorción obtenido para la muestra M0 a) sin TT y b) con TT.

En la figura 39 se muestran los valores obtenidos de  $E_g$  en función del número de muestra para ambos lotes (sin y con tratamiento térmico), donde se observa que, previo al tratamiento térmico, las muestras presentan un ancho de banda mayor (o igual en el caso de la muestra M1) al valor reportado para el Ge, mientras que, al ser tratadas térmicamente, el ancho de banda cae por debajo del mismo, reduciendo también el error asociado al cálculo, ya que, cuando el material se encuentra en fase amorfa, la mayor densidad de defectos añade niveles energéticos en el ancho de banda prohibida, distorsionando tanto al valor de  $E_g$  como al borde de absorción, por lo que se obtiene una aproximación lineal para determinar el valor de  $E_g$  con una mayor incertidumbre respecto a las muestras policristalinas.

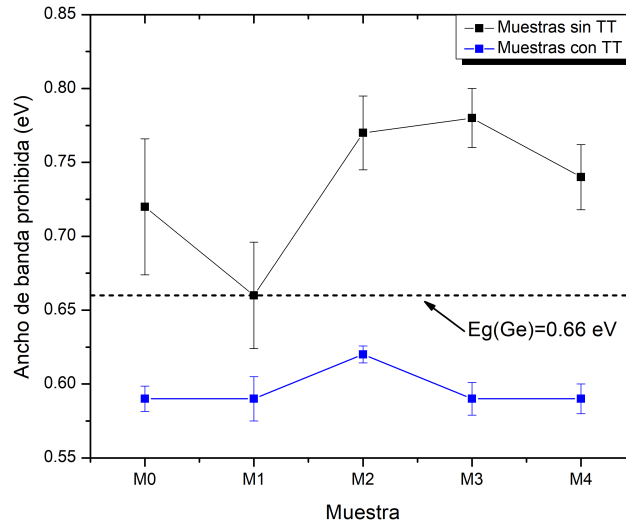


Figura 39: Ancho de banda prohibida óptica obtenido en función de las muestras con y sin TT.

Respecto a las muestras sin tratamiento térmico, es sabido que en muestras completamente amorfas, no es posible definir un ancho de banda prohibida electrónico (en cambio, cuentan con una brecha de movilidad), debido a que, al no haber periodicidad en la red, no se forman los diagramas de bandas. Sin embargo, a pesar de que las muestras sin tratamiento térmico no tienen calidad cristalina, no se podría decir que son completamente amorfas, ya que, como se observa en los difractogramas de rayos X (sección 4.2.1) existen señales con picos que se encuentran centradas en posiciones definidas. Por ello, las muestras no son completamente amorfas, y en cambio, podría mencionarse que cuentan con cierto ordenamiento a mediano alcance, de esta forma, tiene sentido que se hayan obtenido valores para el ancho de banda prohibida en este lote de muestras.

Se ha reportado que el valor de  $E_g$  depende de diferentes factores, como el espesor de las películas (aumentando conforme se disminuye el espesor [67]), así como de la calidad cristalina, entre otros. En principio, el ancho de banda prohibida no depende del tamaño de grano cuando este es relativamente grande, sin embargo, se ha reportado que el valor de  $E_g$  aumenta conforme disminuye el tamaño de grano por debajo del radio del excitón de Bohr [67], (que para el Ge tiene un valor de  $\sim 25$  nm [68]), produciendo una discretización de los niveles energéticos, lo que implica un aumento en la energía necesaria para promover  $e^-$ s de la banda de valencia a la de conducción. Puesto que las muestras sin TT cuentan con un tamaño de grano de  $\sim 20$  Å como se mostró en la fig. 29, el aumento en el valor del ancho de banda prohibida podría deberse a este fenómeno.

Respecto a las muestras con tratamiento térmico, se observa una disminución en el ancho de banda prohibida, tomando valores incluso menores al reportado para el Ge. La disminución presente en el valor de  $E_g$  para las muestras impurificadas podría deberse tanto a la incorporación de átomos impurificantes, así como a la presencia de defectos en la estructura, que añadan niveles energéticos disponibles para los portadores de carga dentro de la banda prohibida, reflejándose en la reducción de la misma.

Por otro lado, para la muestra M0, que no se encuentra impurificada, la disminución en  $E_g$  respecto al valor reportado podría deberse exclusivamente a la alta densidad de defectos, los cuales introducen niveles dentro del gap, reduciéndolo.

Es interesante observar que, en las muestras tratadas térmicamente el tamaño de grano es mayor respecto al lote sin TT (fig. 29), sin embargo, sigue permaneciendo por debajo del radio del excitón de Bohr, por lo que se esperaría que el ancho de banda aumentara como se describió previamente. Sin embargo, la aportación por este fenómeno podría verse atenuada, tomando más relevancia los esfuerzos presentes en la red, así como los defectos, etc.

Además de los fenómenos descritos previamente, un factor que puede influir en la precisión del cálculo puede atribuirse a los métodos utilizados (Cody y Tauc), los cuales son aproximaciones al valor real del ancho de banda prohibida.

Finalmente, las pequeñas variaciones obtenidas entre una muestra y otra de un mismo lote, podrían deberse por distintas consideraciones en los bordes de absorción, los cuales no se encuentran perfectamente definidos y puede existir cierto sesgo, que se encuentra dentro de las propias limitaciones de los métodos. Otro posible causante de las variaciones podrían ser los distintos defectos que puedan existir en las estructuras de las muestras, la densidad de defectos, etc.

## 4.4. Propiedades eléctricas

Respecto a las propiedades eléctricas, al momento de realizar la caracterización por la técnica de efecto Hall, varias muestras (el lote de muestras sin tratamiento térmico y la muestra con el 3% de codopantes con tratamiento térmico) presentaban oscilaciones en el signo de la densidad de portadores, por lo que no fue posible definir en ellas, el tipo de semiconductor. Esto como posible resultado de que las muestras sin TT hayan sido muy resistivas y no pudieran ser caracterizadas correctamente por el equipo, o inclusive que los contactos utilizados no hubieran sido los más adecuados para las mediciones.

En busca de descartar que el error ocurriera por parte del equipo, se realizaron mediciones posteriores con otro equipo, presentando el mismo comportamiento. Por este motivo, se presentan en este trabajo únicamente los resultados de las muestras cuyas mediciones se tiene certeza de que fueron correctamente realizadas, siendo estas las muestras del lote con TT, exceptuando a la muestra M1.

En la fig. 40, se muestran los valores obtenidos para la densidad de portadores por unidad de volumen, donde se pueden observar variaciones de 3 órdenes de magnitud entre la muestra con menor y mayor densidad de portadores.

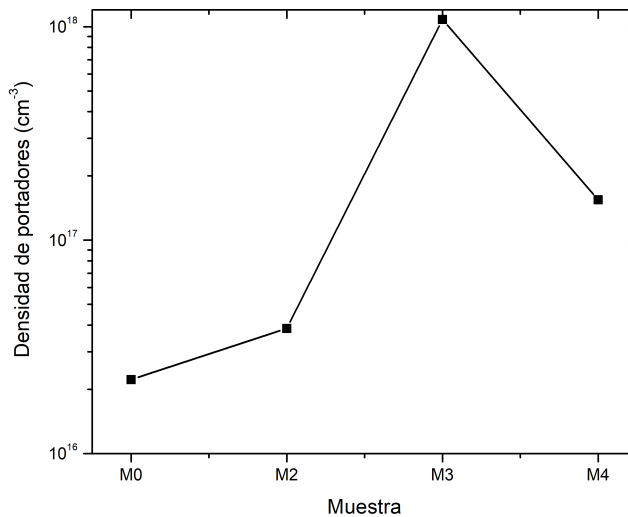


Figura 40: Densidad de portadores de las muestras con tratamiento térmico.

La densidad de portadores (en un dopaje sencillo) depende de la cantidad de átomos del impurificante que es incorporado en la red, y de cómo son incorporados los átomos del mismo, sin embargo, en un codopaje adyacente compensado como en este caso, la cantidad de portadores depende de la cantidad añadida de cada uno de los átomos impurificantes.

Al añadir la misma cantidad de átomos impurificantes de Ga y As a la matriz de Ge, considerando que se incorporen como átomos neutros, se pensaría en un principio que no aportarían a la densidad de portadores de material sin impurificar, ya que el Ga tiene un  $e^-$  de valencia menos



que el Ge y el As tiene un  $e^-$  de valencia más que el Ge, por lo que los huecos  $h^+$  producidos por el Ga podrían ser recombinados con los  $e^-$ s producidos por el As, teniendo una aportación neta de cero en la densidad de portadores de los materiales respecto al material sin impurificar.

Se puede observar que sí hay una contribución de los codopantes, reflejado en una tendencia al aumento en la densidad de portadores de las muestras al aumentar la cantidad de codopantes. Este fenómeno podría explicarse por el hecho de que no se incorporen en cantidades iguales átomos de Ga y As en la red de Ge, lo que concuerda con los datos obtenidos de composición en la sección 4.1.1, donde se observa una incorporación preferencial de átomos de As en el material.

Además de la composición, los defectos también influyen en la densidad de portadores, ya que la presencia de defectos sustitucionales, intersticiales, antisitios, etc., pueden generar portadores libres en los átomos que aporten a la conducción de las muestras. Así, siendo M3 la muestra con mayor calidad cristalina, sería también la que menos aportación tendría en la densidad de portadores de carga por parte de los defectos presentes en la red. Finalmente, en M4 se observa un comportamiento curioso, ya que rompe con una tendencia presente en M1, M2 y M3, de aumentar la densidad de portadores, que podría deberse a una compensación por parte de los codopantes, como se mencionó previamente, reduciendo los  $e^-$ 's y  $h^+$ 's libres que aporten a la conducción de la muestra.

Con la obtención de la densidad de portadores, se logró definir también el tipo de semiconductor presente en las muestras, asociado al signo presente en el valor numérico de la densidad de portadores arrojado por el equipo. En la tabla 5 se muestran los tipos de semiconductores en las diferentes muestras tratadas térmicamente (exceptuando a la muestra M1).

Tabla 5: Tipo de semiconductor presente en las muestras con tratamiento térmico.

Muestra	Tipo de semiconductor
M0	$p$
M1	-
M2	$n$
M3	$n$
M4	$n$

En la tabla anterior, se puede apreciar que al añadir impurezas en el material, este cambia de tipo de semiconductor, siendo tipo  $p$  previo a la impurificación, y volviéndose tipo  $n$  al añadir los codopantes. En un principio se esperaría que la muestra M0 fuera neutra, y no tuviera ningún tipo de portador mayoritario, sin embargo, el que la muestra M0 sea tipo  $p$  puede asociarse a que el polvo precursor de Ge cuenta con un 99.99% de pureza, por lo que las pequeñas cantidades de impurezas podrían afectar a la cantidad de portadores libres, resultando en que la muestra sea tipo  $p$ , lo que concordaría con lo observado en la figura 40, ya que es la muestra con menos densidad de portadores del lote.

Respecto al resto de muestras, el tipo de semiconductor obtenido (tipo  $n$ ), podría deberse a la incorporación preferente de átomos de As en las muestras respecto a los átomos de Ga, como se observó en la composición (fig. 25), ya que el As cuenta con un  $e^-$  de valencia más que el Ge, y al

formar enlaces predominantemente covalentes (en caso de que se formen) entre estos dos elementos, el  $e^-$  sobrante no ligado compensaría un hueco producido por parte del Ga, así, el exceso de átomos de As frente al Ga produciría una mayor cantidad de portadores negativos.

Es interesante observar que, con la adición de codopantes, es posible cambiar el tipo de semiconductor. Podría darse el caso que, añadiendo más Ga que As a la matriz de Ge, pudiese volver a las películas nuevamente de tipo  $p$  (presente en la muestra M0).

Respecto a la resistividad, en la fig. 41 se presentan los valores obtenidos, en donde puede observarse un comportamiento opuesto a la densidad de portadores (como es de esperarse por la ecuación 23, donde  $\sigma$  es la conductividad,  $\rho$  es la resistividad,  $n$  es el número de portadores,  $\mu$  es la movilidad de los mismos y  $q$  es su respectiva carga eléctrica.), ya que, conforme aumenta la cantidad de codopantes, decrece la resistividad, alcanzando un valor mínimo en la muestra M3.

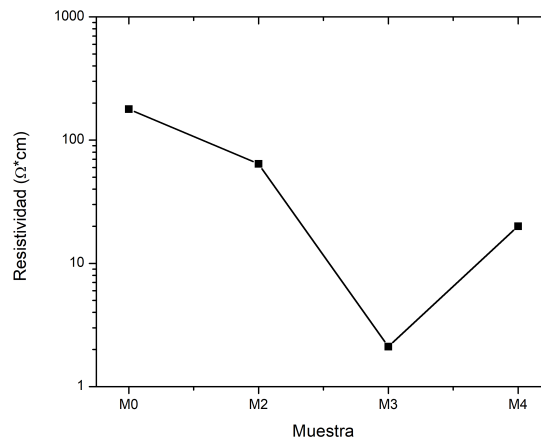


Figura 41: Resistividad medida en las muestras en escala logarítmica.

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \frac{1}{q * n * \mu} \quad (23)$$

El decaimiento en la resistividad entre M0 y el resto de muestras podría asociarse a la forma en que se incorporan los codopantes en la matriz, que, como se mencionó previamente, las impurezas de As y Ga aportan a la densidad de portadores de carga, por lo que hay una mayor conducción de electricidad y, por lo tanto, una menor resistividad respecto a la muestra sin impurificar.

Respecto al mínimo alcanzado en la muestra M3, podría deberse al aumento en el tamaño de grano y a su mejor cristalinidad, que se reflejan en una reducción en la densidad de defectos. Esto aumenta el camino libre medio de los portadores de carga, mejorando así la conductividad y reduciendo aún más la resistividad del material respecto al resto de muestras [69].

Finalmente, respecto a la movilidad (para  $e^-$ 's), está dada por la ecuación 24, donde  $e^-$  es la carga del portador,  $\tau$  es el tiempo medio entre colisiones de dos portadores y  $m^*$  es la masa efectiva, la cual depende de las interacciones entre portadores del material [45].

$$\mu = \frac{e^- \tau}{m^*} \quad (24)$$

De la relación anterior, se puede observar que, cuanto mayor es el tiempo entre colisiones de dos portadores en la muestra y menor interacción tienen, la movilidad aumenta.

En la fig. 42 se muestra la movilidad presente en las muestras, donde se observa que, cuando el Ge es impurificado, aumenta la movilidad de las muestras hasta alcanzar un máximo en la muestra M3, comportamiento similar al observado en la densidad de portadores. El pico máximo observado en la muestra M3 está relacionado directamente con el hecho de que es la muestra con mayor cristalinidad del lote.

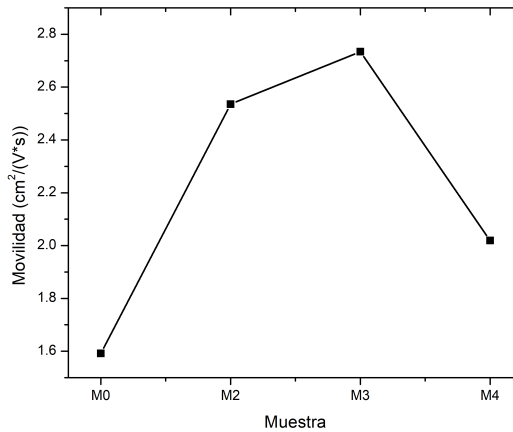


Figura 42: Movilidad obtenida de las muestras.

El comportamiento observado en la figura 42 puede predecirse utilizando la ecuación (23). Es bien sabido que, a pesar de que la resistividad depende tanto del número de portadores como de la movilidad de los mismos, tiene más relevancia el número de portadores por el orden de magnitud en el que se encuentran. Sin embargo, se pueden correlacionar las diversas propiedades con la movilidad de acuerdo con la ecuación 24, donde se puede observar que, cuanto mayor es el tiempo entre colisiones de dos portadores en la muestra y menor interacción tienen, la movilidad aumenta, condición que se logra al aumentar el tamaño de grano, lo que concuerda con que la muestra M3 sea la muestra con mejor movilidad del lote.

## 5. Conclusiones

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades de películas delgadas de Ge puras y codopadas con Ga y As en función de la cantidad de impurificantes y de la temperatura, con lo que se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Las mediciones de EDS mostraron que se ve favorecida la incorporación de átomos de As respecto al Ga en la matriz de Ge cuando se realiza la impurificación, lo que podría estar relacionado con la diferencia en la razón de erosión para cada precursor, así como con la reutilización de los mismos blancos en los depósitos (añadiendo GaAs al mismo blanco en vez de fabricar uno nuevo).
- Los resultados de rayos X muestran que no hay formación de GaAs en ninguna muestra y, previo a los tratamientos térmicos, no hay presencia de fases cristalinas en el material debido a la temperatura de cristalización del Ge ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ), temperatura que no fue alcanzada en el crecimiento ( $300^\circ\text{C}$ ).

Una vez realizados los tratamientos térmicos se observa un aumento en la calidad cristalina de las muestras, exponiendo una difracción de los planos (111), (220) y (311). La muestra con el 7%at. de GaAs (M3) presentó la mayor calidad cristalina.

Se observa que las muestras tratadas térmicamente tienen un mayor tamaño de grano, como es de esperarse, sin embargo, la distancia interplanar se ve reducida respecto al valor reportado de la misma, por lo que se concluyó que hay esfuerzos de compresión presentes en las muestras que producen deformaciones en la estructura, disminuyendo el parámetro de red.

- Al obtener los espectros Raman de las muestras sin TT, se observó que la muestra M3 presenta un pico en  $\sim 290\text{ cm}^{-1}$ , indicando un proceso de cristalización único en el lote y que corresponde a un modo TO característico del Ge con estructura de diamante, asociado posiblemente a la presencia de nanocristales. Sin embargo, la posición difiere respecto al valor reportado ( $302\text{ cm}^{-1}$ ), presentando además una asimetría en el pico, que posiblemente sea causado por efectos de confinamiento fonónico en la estructura debido a tamaños de grano relativamente pequeños, asociados al proceso de cristalización, mientras que la aparición de la fase cristalina posiblemente se vea favorecido por la cantidad incorporada de codopantes en la muestra.

En la muestra M4 del mismo lote, se observa la presencia de una señal en  $\sim 117\text{ cm}^{-1}$  que se ve atenuada en el resto de muestras del lote, tratándose de un modo LA que podría ser activado por los defectos presentes en la estructura.

Al tratar térmicamente las muestras, estas presentan un pico característico del Ge en los espectros Raman. Sin embargo, al igual que en la muestra M3 del lote sin TT, las posiciones se encuentran desplazadas hacia menores frecuencias, y presentan asimetrías, que se asocian, al igual que ocurre con la muestra M3 del lote sin tratamiento térmico, a efectos de confinamiento fonónico. Además del pico principal, aparecen 2 bandas alrededor de  $150$  y  $265\text{ cm}^{-1}$

que no aparecen reportadas en los espectros del Ge cristalino, pero que coinciden con las bandas observadas en el espectro del Ge amorfo, lo que indica un proceso de cristalización incompleto en las muestras.

En la muestra M3 tratada térmicamente, además de la señal principal, aparecen varios picos, uno centrado en  $264 \text{ cm}^{-1}$ , asociado a una posible reacción de Ge con oxígeno del ambiente, dando lugar a la señal que corresponde a un fonón LO+TO. Una señal extra aparece como una banda centrada en  $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ , característica del Ge amorfo, así como varios picos a bajas frecuencias:

- Un pico en  $165 \text{ cm}^{-1}$ , que podría ser asociado a un fonón LO+TO por una fase trigonal de  $GeO_2$ .
  - Una pequeña banda en  $150 \text{ cm}^{-1}$  (presente en el lote sin TT), asociado al material amorfo.
  - Un pico en  $140 \text{ cm}^{-1}$ , que podría ser causado por una fase metaestable tetragonal, o por alguna reacción que dé lugar a enlaces Ge-As (aunque es menos probable).
  - Un pico en  $100 \text{ cm}^{-1}$ , asociado a una fase tetragonal metaestable de Ge.
  - Finalmente, una pequeña señal en  $90 \text{ cm}^{-1}$ , que aparece también en las muestras sin TT y que se asocia a material amorfo.
- Mediante la espectroscopía UV-Vis, se obtuvieron valores del ancho de banda prohibida de  $\sim 0.75 \text{ eV}$ , que se encuentra por encima del valor reportado para el Ge ( $\sim 0.66 \text{ eV}$ ) para las muestras sin TT, exceptuando a la muestra M1, cuyo valor de  $E_g$  coincide con el reportado. Los valores por encima del reportado son asociados al tamaño de grano de las muestras, que se encuentran por debajo del radio del excitón de Bohr, lo que causa el incremento de  $E_g$ .

Respecto a las muestras con TT, a pesar de contar con tamaños de grano mayores al de las muestras sin TT, siguen siendo menores al radio del excitón de Bohr, sin embargo, este efecto puede afectar en menor medida, tomando relevancia entonces la densidad de defectos (principalmente para M0), que producen una reducción en el valor de  $E_g$ , mientras que, para el resto del lote, la disminución de  $E_g$  se asocia también a las impurezas, que pueden añadir niveles energéticos entre el ancho de banda prohibida, reduciéndolo.

- De las propiedades eléctricas obtenidas por efecto Hall, se observó que las muestras sin TT son altamente resistivas, lo que imposibilitó definir sus propiedades eléctricas (mismo caso ocurrido en la muestra M1 del lote con TT), por lo que las propiedades fueron obtenidas exclusivamente para las muestras tratadas térmicamente (excluyendo a M1). Se observa que la muestra de Ge puro es un semiconductor de tipo  $p$ , asociado a impurezas indicadas por el fabricante. Sin embargo, al añadir los codopantes, es posible cambiar el tipo de semiconductor, siendo el resto de muestras impurificadas de tipo  $n$ . Se observan variaciones en la densidad de portadores en órdenes de magnitud, asociados a algún tipo de compensación entre el  $e^-$  libre de los átomos de As y el  $h^+$  de los átomos de Ga debido a la composición, mientras que

la disminución de resistividad se asocia al aumento en la calidad cristalina de las muestras, reflejado en un aumento del camino libre medio de los portadores, mejorando así la conducción de portadores.

Se concluye así que la muestra M3 (7%at. de GaAs) presentó las mejores propiedades eléctricas y estructurales.

## 6. Perspectivas a futuro

- Realizar depósitos sobre sustratos que soporten mayores temperaturas que el vidrio corning (soda lime).
- Realizar tratamientos térmicos a mayores temperaturas para mejorar la calidad cristalina.
- Hacer depósitos con mayor porcentaje atómico de impurificantes para estudiar si hay un aumento de  $E_g$ , así como un cambio en el tipo de semiconductor.

## 7. Referencias y bibliografía

- [1] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*. United States of America: William Andrew, Inc., 2004.
- [2] R. R. Moskalyk, “Review of germanium processing worldwide,” *Minerals engineering*, vol. 17, no. 3, pp. 393–402, 2004.
- [3] J. Akinlami and A. Ashamu, “Optical properties of GaAs,” *Journal of Semiconductors*, vol. 34, no. 3, p. 032002, 2013.
- [4] P. Würfel, *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*. Wiley-VCH, 2009.
- [5] M. González Elizondo, E. Jurado Ybarra, S. González Elizondo, Ó. A. Aguirre Calderón, J. Jiménez Pérez, and J. d. J. Nívar Cháidez, “Cambio climático mundial: origen y consecuencias,” *Ciencia uanl*, vol. 6, no. 3, 2003.
- [6] S. Sharma, K. K. Jain, A. Sharma, *et al.*, “Solar cells: in research and applications—a review,” *Materials Sciences and Applications*, vol. 6, no. 12, p. 1145, 2015.
- [7] R. N. Castellano, *Solar panel processing*. Philadelphia: Old City Publishing, inc., 2010.
- [8] N. Kopidakis, “Best research-cell efficiencies.” <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 2023. recuperado el 22 de febrero de 2023.
- [9] S. Sarkar and M. Rahman, “Power-energy optimization of solar photovoltaic device modeling,” in *Electron Device Kolkata Conference (EDKCON)*, 07 2019.
- [10] J. A. Arizaga Silva, J. Pacheco, C. Calzada, M. Miranda, and F. Manzanilla, “Caracterización de temperatura y mecanismos de transferencia de calor de un sistema óptico para el aprovechamiento efecto foto térmico de la radiación solar en calor, para optimizar eficiencia de una estufa solar.” *CIINDET 2010 ISBN:978-607-95255-2-1*, vol. 1, 01 2010.
- [11] C. Claeys and E. Simoen, *Germanium-based technologies: from materials to devices*. elsevier, 2011.
- [12] C. Ferekides and J. Britt, “CdTe solar cells with efficiencies over 15%,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 35, pp. 255–262, 1994.



- [13] A. Mavlonov, T. Razykov, F. Raziq, J. Gan, J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura, H. Wei, A. Zakutayev, T. Minemoto, *et al.*, “A review of  $Sb_2Se_3$  photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells,” *Solar Energy*, vol. 201, pp. 227–246, 2020.
- [14] M. Á. M. Botí, “Cambio climático: Pasado, presente y futuro,” *Cienciaprop*, vol. 1, no. 8, 2018.
- [15] B. G. Streetman, S. Banerjee, *et al.*, *Solid state electronic devices*, vol. 10. Pearson/Prentice Hall Upper Saddle River, 2006.
- [16] G. Giorgi, M. Van Schilfgaarde, A. Korkin, and K. Yamashita, “On the chemical origin of the gap bowing in  $(GaAs)_{1-x}Ge_{2x}$  alloys: A combined dft–qs gw study,” *Nanoscale research letters*, vol. 5, no. 3, pp. 469–477, 2010.
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8th ed. ed., 2004.
- [18] J. Blakemore, “Semiconducting and other major properties of gallium arsenide,” *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 10, pp. R123–R181, 1982.
- [19] D. Attwood, *Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation: principles and applications*. Cambridge university press, 2000.
- [20] C. Das, J. Begum, T. Begum, and S. Choudhury, “Effect of thickness on the optical properties of GaAs thin films,” *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, vol. 37, no. 1, pp. 83–91, 2013.
- [21] H. Philipp and E. Taft, “Optical constants of germanium in the region 1 to 10 ev,” *Physical Review*, vol. 113, no. 4, p. 1002, 1959.
- [22] C. D. Salzberg and J. J. Villa, “Infrared refractive indexes of silicon germanium and modified selenium glass,” *JOSA*, vol. 47, no. 3, pp. 244–246, 1957.
- [23] J. Haynes and W. Shockley, “The mobility and life of injected holes and electrons in germanium,” *Physical Review*, vol. 81, no. 5, p. 835, 1951.
- [24] W. F. Smith, J. Hashemi, G. N. Cázares, and P. A. González-Caver, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw-Hill México, DF, 2006.
- [25] D. Rode and S. Knight, “Electron transport in GaAs,” *Physical Review B*, vol. 3, no. 8, p. 2534, 1971.
- [26] J. Parker Jr, D. Feldman, and M. Ashkin, “Raman scattering by silicon and germanium,” *Physical Review*, vol. 155, no. 3, p. 712, 1967.
- [27] F. Cerdeira and M. Cardona, “Effect of carrier concentration on the Raman frequencies of Si and Ge,” *Physical Review B*, vol. 5, no. 4, p. 1440, 1972.

- [28] G. Irmer, M. Wenzel, and J. Monecke, “The temperature dependence of the LO ( $\Gamma$ ) and TO ( $\Gamma$ ) phonons in GaAs and InP,” *physica status solidi (b)*, vol. 195, no. 1, pp. 85–95, 1996.
- [29] K. Das, M. Goswami, A. Dhar, B. Mathur, and S. Ray, “Growth of Ge islands and nanocrystals using RF magnetron sputtering and their characterization,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 17, p. 175301, 2007.
- [30] V. Dubrovskii, I. Soshnikov, N. Sibirev, G. Cirlin, and V. Ustinov, “Growth of GaAs nanoscale whiskers by magnetron sputtering deposition,” *Journal of crystal growth*, vol. 289, no. 1, pp. 31–36, 2006.
- [31] M. Hegazy and H. Elsayed-Ali, “Growth of Ge quantum dots on Si (100)-(2 $\times$  1) by pulsed laser deposition,” *Journal of applied physics*, vol. 99, no. 5, p. 054308, 2006.
- [32] X. Zhao, A. Hauser, T. Lemberger, and F. Yang, “Growth control of GaAs nanowires using pulsed laser deposition with arsenic over-pressure,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 48, p. 485608, 2007.
- [33] C. B. Ebert, L. A. Eyres, M. M. Fejer, and J. S. Harris Jr, “MBE growth of antiphase GaAs films using GaAs/Ge/GaAs heteroepitaxy,” *Journal of crystal growth*, vol. 201, pp. 187–193, 1999.
- [34] A. Bogaerts and R. Gijbels, “Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 53, no. 1, pp. 1–42, 1998.
- [35] M. E. Aparicio Ceja and G. G. Carbajal Arizaga, “Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias,” *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, vol. 3, no. 2, pp. 62–72, 2010.
- [36] S. S. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson Education Limited, third ed., 2014.
- [37] E. Jiménez Peña, *Síntesis y caracterización de nanoestructuras tipo cobreselenio obtenidas mediante las técnicas de microondas y mecanosíntesis*. PhD thesis, Universidad del Perú, decana de América, 12 2018.
- [38] M. Abd Mutalib, M. Rahman, M. Othman, A. Ismail, and J. Jaafar, “Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive x-ray (EDX) spectroscopy,” in *Membrane characterization*, pp. 161–179, Elsevier, 2017.
- [39] S. Nasrazadani and S. Hassani, “Chapter 2 - modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries,” in *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry* (A. S. H. Makhlof and M. Aliofkhazraei, eds.), pp. 39–54, Butterworth-Heinemann, 2016.

- [40] M. Picollo, M. Aceto, and T. Vitorino, “UV-Vis spectroscopy,” *Physical sciences reviews*, vol. 4, no. 4, 2019.
- [41] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Physics, Oxford University Press, USA, 2 ed., 2010.
- [42] L. Betancourt, V. Sagredo, C. Rincon, and G. Delgado, “Absorción óptica y dependencia de la brecha de energía con la temperatura en monocristales del sistema  $Cd_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ ,” *Revista mexicana de física*, vol. 52, pp. 164–166, 2006.
- [43] L. A. K. Staveley, *The Characterization of Chemical Purity. Organic Compounds*. Butterworths, 1971.
- [44] M. R. Weber W.H., *Raman Scattering in Materials Science*. Material Science 42, Shpringer, 1st ed., 2000.
- [45] R. Resnick, D. Halliday, and K. S. Krane, “Física, volumen II,” *Editorial Continental*, 2002.
- [46] A. Ramadan, R. Gould, and A. Ashour, “On the van der Pauw method of resistivity measurements,” *Thin solid films*, vol. 239, no. 2, pp. 272–275, 1994.
- [47] O. Philips’ Gloeilampenfabrieken, “A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape,” *Philips Res. Rep*, vol. 13, no. 1, pp. 1–9, 1958.
- [48] J. Náhlík, I. Kašpárková, and P. Fitl, “Study of quantitative influence of sample defects on measurements of resistivity of thin films using van der Pauw method,” *Measurement*, vol. 44, no. 10, pp. 1968–1979, 2011.
- [49] M. Hughes, “Sputtering yield rates.” <https://www.semicore.com/reference/sputtering-yields-reference>, 2023. recuperado el 02 de abril de 2023.
- [50] S. Barnett and J. Greene, “Mechanisms of epitaxial GaAs crystal growth by sputter deposition: role of ion/surface interactions,” *Surface Science*, vol. 128, no. 2-3, pp. 401–416, 1983.
- [51] A. Beltiukov, V. Volkov, A. Chukavin, R. Valeev, A. Muslimov, and V. Kanevsky, “Low-temperature crystallization of germanium in the thin-film Ge/Al system,” *Crystallography Reports*, vol. 64, pp. 812–816, 2019.
- [52] R. Campomanes, J. D. da Silva, J. Vilcarromero, and L. Cardoso, “Crystallization of amorphous GaAs films prepared onto different substrates,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 299, pp. 788–792, 2002.
- [53] F. Edelman, Y. Komem, M. Bendayan, and R. Beserman, “Initial crystallization stage of amorphous germanium films,” *Journal of applied physics*, vol. 72, no. 11, pp. 5153–5157, 1992.

- [54] U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A. Vermeulen, and E. Mittemeijer, “Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by x-ray diffraction,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 38, no. 1, pp. 1–29, 2005.
- [55] T. Imajo, T. Suemasu, and K. Toko, “Strain effects on polycrystalline germanium thin films,” *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, p. 8333, 2021.
- [56] H. Jamali, R. Mozafarina, and A. Eshaghi, “Evaluation of chemical and structural properties of germanium-carbon coatings deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 646, pp. 360–367, 2015.
- [57] K. Roodenko, I. Goldthorpe, P. McIntyre, and Y. Chabal, “Modified phonon confinement model for raman spectroscopy of nanostructured materials,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 11, p. 115210, 2010.
- [58] P. M. Fauchet and I. H. Campbell, “Raman spectroscopy of low-dimensional semiconductors,” *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, vol. 14, no. S1, pp. s79–s101, 1988.
- [59] V. A. Volodin and L. V. Sokolov, “Redshift of the absorption edge in tensile-strained germanium layers,” *JETP Letters*, vol. 101, pp. 419–421, 2015.
- [60] A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. Ravindran, and V. Sivasubramanian, “Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials,” *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 38, no. 6, pp. 604–617, 2007.
- [61] L. Q. Huston, B. C. Johnson, B. Haberl, S. Wong, J. S. Williams, and J. E. Bradby, “Thermal stability of simple tetragonal and hexagonal diamond germanium,” *Journal of Applied Physics*, vol. 122, no. 17, p. 175108, 2017.
- [62] D. A. Strubbe, E. C. Johlin, T. R. Kirkpatrick, T. Buonassisi, and J. C. Grossman, “Stress effects on the raman spectrum of an amorphous material: Theory and experiment on a-Si: H,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 24, p. 241202, 2015.
- [63] J. S. Williams, B. Haber, S. Deshmukh, B. C. Johnson, B. D. Malone, M. L. Cohen, and J. E. Bradby, “Hexagonal germanium formed via a pressure-induced phase transformation of amorphous germanium under controlled nanoindentation,” *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 355–359, 2013.
- [64] A. R. Zanatta, “Temperature-dependent raman scattering of the  $Ge + GeO_x$  system and its potential as an optical thermometer,” *Results in Physics*, vol. 19, p. 103500, 2020.
- [65] C. Zha, R. Wang, A. Smith, A. Prasad, R. A. Jarvis, and B. Luther-Davies, “Optical properties and structural correlations of GeAsSe chalcogenide glasses,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 18, pp. 389–392, 2007.

- [66] P. Liu, P. Longo, A. Zaslavsky, and D. Pacifici, “Optical bandgap of single-and multi-layered amorphous germanium ultra-thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 1, 2016.
- [67] S. Tripathi, R. Brajpuriya, A. Sharma, A. Soni, G. Okram, S. Chaudhari, and T. Shripathi, “Thickness dependent structural, electronic, and optical properties of Ge nanostructures,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, no. 6, pp. 2955–2963, 2008.
- [68] M. Tkalčević, D. Borščak, I. Periša, I. Bogdanović-Radović, I. Šarić Janković, M. Petravić, S. Bernstorff, and M. Mičetić, “Multiple exciton generation in 3d-ordered networks of Ge quantum wires in alumina matrix,” *Materials*, vol. 15, no. 15, p. 5353, 2022.
- [69] P. Wanarattikan, P. Jitthamapirom, R. Sakdanuphab, A. Sakulalavek, *et al.*, “Effect of grain size and film thickness on the thermoelectric properties of flexible  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2019, 2019.