



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE
NANOESTRUCTURAS DE GaSb POR
EFECTO DE LA DISOLUCIÓN DE HCl
MEDIANTE MEDIDAS DE MICROSCOPIA
SEM**

Ismael Fernando Rodríguez Ballesteros

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

ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE NANOESTRUCTURAS DE GaSb POR EFECTO DE LA DISOLUCIÓN DE HCl MEDIANTE MEDIDAS DE MICROSCOPIA SEM

Ismael Fernando Rodríguez Ballesteros

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

Director:

Ph.D. Anderson Dussan Cuenca

Línea de Investigación:

Fabricación de Dispositivos Nanoestructurados con Aplicaciones Tecnológicas

Grupo de Investigación:

Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones

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

Este trabajo es dedicado, en primera instancia, a ese ser creador que nos da la vida, la sabiduría y las oportunidades para salir adelante. En segunda instancia, a mis padres, Ismael Rodríguez Murcia y Amparo Ballesteros; por apoyarme, por enseñarme el valor de la responsabilidad, por estar siempre conmigo y darme todo lo necesario para salir adelante. Al maestro, Anderson Dussan, por brindarme la oportunidad de conocer el verdadero camino de la investigación científica, por ser como un padre, realmente es una persona de admirar. A Jessica Jazmín Londoño, quien me ha apoyado, soportado y me ha dado las fuerzas para culminar esta etapa de mi vida, todo esto es por ella.

El mayor estímulo para esforzarnos en el estudio y en la vida es el placer del mismo trabajo, el placer de los resultados y la conciencia del valor de los resultados para esa comunidad

Albert Einstein

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi madre, Amparo Ballesteros, por ser incondicional y apoyarme en cada uno de mis pasos. Al profesor Anderson Dussan Cuenca por darme la oportunidad de conocer el maravilloso camino de la investigación, por ser un padre, que en momentos difíciles estuvo ahí para apoyarme y brindarme su sabiduría.

A Jessica Jazmín Londoño, por ser la persona luchadora, incondicional y apoyarme en los momentos difíciles.

A Valentina Valencia Granados por apoyarme en el proceso experimental de esta tesis y transmitir sus conocimientos. Su apoyo fue fundamental para la culminación de este trabajo. A todos los compañeros del grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, en especial a Norma Diana Sarmiento, Heiddy Paola Quiroz, y Jorge Arturo Calderón. Sus aportes fueron cruciales para la realización de este trabajo y sin ellos no llegaría hasta el final.

A todos, mil gracias.

Resumen

En las últimas décadas el estudio de los materiales de bajas dimensiones muestra una amplia gama de aplicaciones en distintos campos. En la actualidad, la investigación de las nuevas propiedades de los materiales semiconductores mediante la creación de capas porosas en dichos semiconductores brinda la posibilidad de nuevas aplicaciones en la electrónica y la opto-electrónica como en otros campos de la tecnología como lo son sensores, celdas de combustible, baterías de larga duración, aplicaciones médicas, etc.

En este trabajo se fabricaron películas delgadas porosas de GaSb por el método de anodizado electroquímico utilizando ácido clorhídrico (HCl). Se realizó ataque electroquímico a películas con diferentes parámetros de síntesis (tiempos de depósitos y temperatura de recocido) fabricadas sobre sustratos de vidrio. Se variaron tiempos de ataque electroquímico y voltajes aplicados para correlacionar los resultados. Posterior a ello se realizaron estudios morfológicos utilizando las técnicas de microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Por último, se analiza la correlación entre los parámetros de síntesis y la morfología de la superficie del material.

Palabras clave: semiconductores, opto-electrónica, antimonio de galio (GaSb), Ataque electroquímico, Microscopía de fuerza atómica.

Abstract

In the last decades, the study of materials of low dimensions shows a wide range of applications in different fields. Currently, the investigation of the new properties of semiconducting materials through the creation of porous layers in these semiconductors offers the possibility of new applications in electronics and opto-electronics, as in other fields of technology such as sensors, fuel cells, long-life batteries, medical applications, etc. In this work, porous thin films of GaSb were made by electrochemical anodizing method using chlorhydric acid (HCl). Electrochemical attack was performed on films with different synthesis parameters (deposit times and annealing temperature) made on glass substrates. Electrochemical attack times and applied voltages were varied to correlate the results. Subsequent to this, morphological studies were carried out using scanning electronic microcopy (SEM) techniques and atomic force microscopy (AFM). Finally, the correlation between the synthesis parameters and the morphology of the material surface were analyzed.

Keywords: semiconductors, optoelectronics, gallium antimonide (GaSb), electrochemical attack, atomic force microscopy

Contenido

	Pág.
Resumen	V
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	XI
Introducción	1
REFERENCIAS	3
1. MARCO TEÓRICO	5
1.1 Estructura del GaSb	6
1.2 Algunos métodos de crecimiento de GaSb	11
1.2.1 Método de crecimiento de Czochralski.....	11
1.2.1.1 Método de crecimiento de películas GaSb por pulverización catódica o “Sputtering”	12
1.3 Anodizado electroquímico.....	13
1.4 REFERENCIAS	16
2. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES INVOLUCRADAS	17
2.1 Microscopia de barrido electrónico (SEM).....	18
2.2 Dispersión de energía por rayos X (EDSX).....	20
2.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	22
2.3.1 Microscopia de AFM en modo contacto.....	23
2.3.2 Microscopia de AFM en modo no contacto.....	23
2.3.3 Microscopia de AFM en modo de contacto intermitente	24
2.4 Referencias	26
3. ASPECTOS EXPERIMENTALES	27
3.1 Obtención de las muestras de GaSb	28
3.2 Obtención de las muestras de GaSb con anodizado electroquímico.....	30
3.3 Caracterización morfológica.....	34
3.4 Referencias	36
4. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	37
4.1 Muestras utilizadas para el análisis morfológico	38

4.2	Caracterización morfológica (SEM)	39
4.3	Caracterización morfológica (AFM)	43
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	46
5.1	Conclusiones.....	46
5.2	Recomendaciones.....	47
5.3	Publicaciones	48

Lista de figuras

<i>Figura 1- 1: Esquema de la estructura romboédrica, cristalización del antimonio [2].</i>	6
<i>Figura 1- 2: Esquema de la estructura cristalina del Galio [5].</i>	7
<i>Figura 1- 3: Esquema de la estructura cristalina de a) Blenda de Zinc y b) Arsenurio de Galio [6]</i>	8
<i>Figura 1- 4: Esquema de bandas de valencia y banda de conducción: a) aislante, b) semiconductor y c) metal</i>	9
<i>Figura 1- 5: Comportamiento del coeficiente de absorción en función de la energía incidente para GaSb [1]</i>	10
<i>Figura 1- 6: Diagrama esquemático para el crecimiento de cristales semiconductores a través del método Czochralski [11].</i>	12
<i>Figura 1- 7: a) Esquema en bloque del sistema de sputtering, b) Esquema de la cámara del “DC MAGNETRON SPUTTERING” [14]</i>	13
<i>Figura 1- 8: Esquema de la disolución anódica en una solución acuosa conductora [15].</i>	14
<i>Figura 1- 9: Esquema de la asociación de Iones de hidrogeno y cloruro en agua [16].</i>	15
<i>Figura 2 - 1: Esquema de la toma interna de los componentes básicos de un microscopio SEM [1].</i>	18
<i>Figura 2 - 2: Esquema de la generación de electrones secundarios y retro dispersados en los procesos de interacción con el material [4]</i>	19
<i>Figura 2 - 3: Esquema de la generación de rayos X [6].</i>	20
<i>Figura 2 - 4: Transiciones electrónicas para la generación de rayos X [7]</i>	21
<i>Figura 2 - 5: Esquema del escaneo realizado por microscopia de AFM [8]</i>	22
<i>Figura 2 - 6: Esquema del sistema de microscopia de AFM en modo contacto [9].</i>	23
<i>Figura 2 - 7: Diagrama de la técnica de AFM en modo no contacto. Secuencia de escaneo sobre la superficie de la muestra [9]</i>	24
<i>Figura 2 - 8: Diagrama de la técnica de AFM en modo contacto intermitente [10]</i>	25
<i>Figura 3 - 1: Esquema de la ubicación de los sustratos en el porta-muestras o máscara.</i>	28
<i>Figura 3 - 2: Celda de teflón fabricad para el proceso de anodizado de muestras de GaSb: a) fotografía de la celda, b) planos de mecanizado de la celda</i>	31
<i>Figura 3 - 3: Diagrama esquemático del circuito usado para el anodizado electroquímico de las muestras de GaSb</i>	32
<i>Figura 3 - 4: Vista superior del esquema interno Microscopio de Barrido electrónico (SEM) VEGA3 SB [6, 7]</i>	34
<i>Figura 4 - 1 Micrografías SEM de películas de GaSb con tiempo de ataque de 10 min: a) Antes de la anodización, b) Posterior al anodizado electroquímico - escala de 5μm, c) Posterior al anodizado electroquímico - escala de 2μm. El recuadro de la figura b) Representa un aumento digital de la zona de interés.</i>	39

<i>Figura 4 - 2: Tamaño de las regiones marcadas con los surcos de granos en la superficie de la muestra de GaSb con tiempo de anodizado de 10 min.</i>	40
<i>Figura 4 - 3: Micrografías SEM de películas de GaSb con tiempo de ataque de 15 minutos; a) micrografía de GaSb antes de la anodización b) posterior al anodizado electroquímico - escala de 5μm, c) posterior al anodizado electroquímico - escala de 2μm.</i>	41
<i>Figura 4 - 4: Micrografías SEM de la muestra de GaSb anodizada por un tiempo de 20 min, a) micrografía de GaSb antes del anodizado b) y c) micrografía de la superficie de GaSb posterior al anodizado.</i>	42
<i>Figura 4 - 5: Micrografía SEM y AFM de la película de GaSb con un tiempo de anodizado electroquímico de 20 min.</i>	43
<i>Figura 4 - 6: Película de GaSb con 15 minutos de ataque.</i>	44
<i>Figura 4 - 7: Micrografía SEM y AFM de la película de GaSb con un tiempo de ataque de 10 minutos.</i>	44

Lista de tablas

<i>Tabla 1- 1: Parámetros del GaSb [1]</i>	10
<i>Tabla 3 - 1: Parámetros de síntesis de las películas de GaSb depositadas por DC magnetron sputtering [1]</i>	29
<i>Tabla 3 - 2: Valores de voltaje aplicado y tiempo de ataque sobre películas de GaSb.</i>	33
<i>Tabla 4 - 1: valores de corriente obtenidos durante la anodización electroquímica para muestras de GaSb.</i>	38
<i>Tabla 4 - 2: Valores de rugosidad y formaciones en la superficie de películas delgadas de GaSb sometidas a procesos de anodizado electroquímico en tiempos de 10, 15 y 20 min.</i>	45

Introducción

El estudio de materiales semiconductores con aplicaciones en la optoelectrónica continúa en nuestros días, y es de gran relevancia en laboratorios y centros de investigación en física de materiales, física del estado sólido y la materia condensada. Específicamente, las investigaciones se centran en el grupo de semiconductores III-V los cuales exhiben propiedades de gran interés y que comprenden algunos de los siguientes materiales: GaInSb, InAs, InSb, AsGa, etc [1,2,3,4]. En particular, el semiconductor GaSb es un material que se ha utilizado en la fabricación de detectores de luz láser, dispositivos de alta frecuencia, sensores de radiación infrarroja y como sustratos para el crecimiento de dispositivos ternarios y cuaternarios epitaxiales [1,2].

En las últimas décadas el estudio de los materiales a bajas dimensiones muestra una amplia gama de aplicaciones en distintos campos [1,5,6]. En la actualidad, la investigación de las nuevas propiedades de los materiales semiconductores mediante la creación de capas porosas en dichos semiconductores brinda la posibilidad de nuevas aplicaciones en la electrónica y la opto-electrónica como en otros campos de la tecnología como lo son sensores, celdas de combustible, baterías de larga duración, aplicaciones médicas, etc [2,4,7].

El primer antecedente de un semiconductor con formación de poros en su superficie data de la década de los cincuenta cuando un grupo de investigadores en los laboratorios Bell (Nokia Bell Labs) [3] buscaban pulir obleas de silicio por métodos electroquímicos y descubrieron de forma accidental que para ciertas corrientes aplicadas y solución empleada, producían finos agujeros en las obleas. Como esto no produjo el efecto de pulido liso, solo se limitaron a hacer un reporte técnico de lo sucedido.

Solo en los años ochenta cuando el investigador Ligh Canham [4] dedujo que finos filamentos de silicio generados cuando los poros crecen y suficientemente numerosos para traslaparse, podrían mostrar un confinamiento cuántico (confinamiento de electrones). Lo

que se dedujo después es que el material fluórese, emitiendo luz brillante naranja, lo cual es un significativo corrimiento hacia el visible del ancho de banda de energía del silicio. El silicio cristalino sin poros presenta su máximo del espectro de emisión en el infrarrojo. Esto condujo a una “explosión” de interés en este material debido a la posibilidad de aplicación en dispositivos basados solo en silicio como switches opto-electrónicos, display y diodos laser [1,4].

En la actualidad, la mirada en materiales semiconductores porosos se ha ampliado a los compuestos binarios, tal es el caso del **Antimoniuro de Galio** (GaSb). Sin embargo, el estudio de este material poroso se encuentra en sus etapas iniciales de estudio y creciente desarrollo, ya que ha mostrado nuevas propiedades ópticas que permite su utilización a gran escala en la fabricación de dispositivos optoelectrónicas con diversas aplicaciones en la tecnología e industria [1,2].

El trabajo reportado por Denisov et al [8] en el cual obtuvieron GaSb mediante ataque electroquímico con una solución de ácido tetraoxofosfórico (H_3PO_4) y enfocaron sus estudios básicamente a micro Raman pero la morfología de los poros no fue estudiada. En el año de 2007 L. Bonilla [1,9] reporta un trabajo donde impurificó la muestra de GaSb con telurio (GaSb-Te) y realizó un ataque electroquímico para obtener poros de dicho material, lo cual resulto en un corrimiento de casi tres veces el pico de emisión de su fotoluminiscencia [1].

Dado lo anterior, este trabajo se enfoca en responder las siguientes preguntas: ¿Qué tipo de estructuras presentará la superficie del semiconductor GaSb cuando es sometido a ataque electroquímico con HCl? ¿Qué propiedades morfológicas cambiarán en el GaSb atacado con ácido en comparación con el mismo material sin ataque? ¿Qué aplicaciones tendrá el GaSb atacado con HCl en dispositivos tecnológicos o en la industria? Este trabajo se fundamentó en la preparación y estudio de GaSb atacado con HCl para su aplicación futura en diversos dispositivos electrónicos y optoelectrónicas.

REFERENCIAS

- [1] Marin, J. L. Obtención y caracterización del semiconductor poroso antimonio de galio con impurezas de telurio. Instituto Politécnico Nacional, Santiago de Queretaro (2007).
- [2] S. M. Kluth, B. Jojannessen, P. Kluth, C. J. Glover, G. J. Foran, M. C. Ridway, EXAFS comparison of crystalline/continuous and amorphous/porous GaSb. Nuclear Instruments and methods in physics Research B 230 264-267, (2005).
- [3] oe-magazine-silicon gets sensitive: The SPIE Magazine of Photonics Technologies and Applications; <http://oemagazine.com/fromTheMagazine/mar03/silicon.html>.
- [4] L, Santinacci, T, Djenizian, Electrochemical pore formation onto semiconductor surfaces. Comptes Rendus Chimie Vol 11 (2008) 964 – 983.
- [5] L Canham, Properties of porous silicon, EMIS Datareviews, ed. B Weiss, Vol 18 (1997).
- [6] H, Foll, S, Langa, J, Carstensen, Poros in III-V semiconductors. Advanced materials Vol 15 (2003) No. 3.
- [7] S Borini, B Méndez, J Piqueras, (2004), Formation of porous layers on n-GaSb by Electrochemical etching, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 902–905, Madrid, España.
- [8] Denisov VN, Marvin B N and Karavanskii V A. 2002 J. Optical Technol.
- [9] C. N. R. Rao, A. Miller, A. K. Cheetham, The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Volumen 1, Wiley-VCH, ISBN 978-35-276-0417-3, (2006).

1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan algunas generalidades del GaSb con sus métodos de fabricación y obtención. También se muestra las especificaciones de fabricación del GaSb cambiando la morfología de la superficie con ataques electroquímicos controlando algunos parámetros de síntesis.

1.1 Estructura del GaSb

El antimonio (simbolizado Sb) es un elemento químico que se encuentra en el grupo 5 de la tabla periódica, con distribución electrónica es $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^3$ y posee 5 electrones de valencia, $5s^25p^3$, donde su número de oxidación es 3 [1]. Este es un elemento semimetálico que tiene 4 formas alotrópicas. En su forma estable es un metal blanco azulado. El antimonio negro y el amarillo son formas no metálicas inestables. En su forma elemental es un sólido cristalino, fundible, quebradizo, blanco plateado que presenta una conductividad eléctrica de $2,88 \times 10^6 \Omega^{-1}m^{-1}$ a 20°C y térmica de $24,3 \text{ W/Km}$ y se evapora a bajas temperaturas, (Temperatura de fusión: 631°C . Temperatura de ebullición: 1586°C) [1, 2, 3]. Este elemento semimetálico se parece a los metales en su aspecto y propiedades físicas, pero se comportan químicamente como un no metal. También puede ser atacado por ácidos oxidantes y halógenos [1, 3].

El antimonio cristaliza en una estructura romboédrica con un parámetro de red $a = 430.84 \text{ pm}$ y un grupo espacial $R\bar{3}m$ (rotación de 180° con espejo) [1,4]. El antimonio tiene una creciente importancia en la industria de semiconductores en la producción de diodos y detectores infrarrojos. Usado como aleante, este semimetal incrementa mucho la dureza y resistencia a esfuerzos mecánicos de la aleación. También se emplea en distintas aleaciones como peltre, metal antifricción (aleado con estaño), metal inglés (formado por zinc y antimonio), etc.

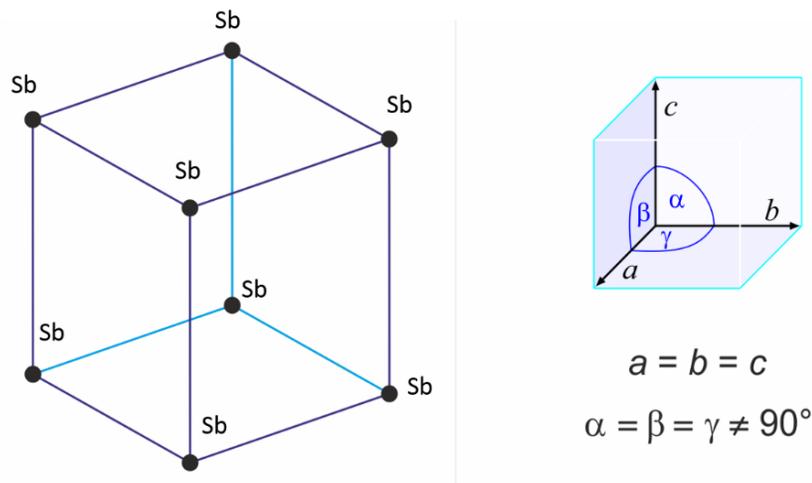


Figura 1- 1: Esquema de la estructura romboédrica, cristalización del antimonio [2].

Por su parte, el galio (simbolizado Ga) se encuentra en el grupo 3 de la tabla periódica, con número atómico 31 y su distribución electrónica es $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$; posee 3 electrones de valencia, $4s^2 4p^1$ y su número de oxidación es 3 [2]. El galio es un metal blando, de color grisáceo en estado líquido y plateado brillante en estado sólido con una conductividad eléctrica de $6,78 \cdot 10^6 \Omega^{-1} m^{-1}$ y una conductividad térmica de 40.6 W/Km. Al igual que el mercurio o el cesio, se funde a temperaturas bajas, temperatura ambiente; incluso cuando se sostiene en la mano (su punto de fusión es $28,6^\circ \text{C}$). Sin embargo su punto de ebullición es muy alto (2204°C) y la presión de vapor es baja incluso a altas temperaturas. El metal se expande un 3,1% al solidificar y flota en el líquido al igual que el hielo en el agua.

La fase de cristalización en condiciones normales es ortorrómbica centrada en las bases (figura 1-2). Sus parámetros de red son $a=451.86$, $b=765.70$ y $c=452.58$ pm y su grupo espacial es $Cmca$ (planos de deslizamiento con espejo) [3, 5]. En esta estructura el enlace químico formado entre los átomos más cercanos es covalente siendo la molécula Ga_2 la que realmente forma el entramado cristalino. A otra presión y temperatura se han encontrado numerosas fases estables y meta estables distintas [2,3,4]. El galio corroe otros metales al difundirse en sus redes cristalinas.

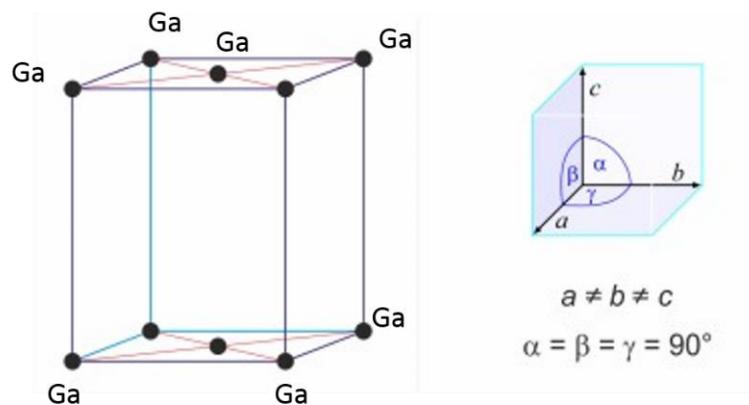


Figura 1- 2: Esquema de la estructura cristalina del Galio [5].

Su bajo punto de fusión y su alto punto de ebullición lo hacen idóneo para fabricar termómetros de alta temperatura. La parte más importante de la producción de galio sirve para la producción de arseniuro de galio, que como material semiconductor en algunas aplicaciones es superior al silicio [3, 5].

Estos dos elementos se pueden unir a través de un enlace covalente para formar el compuesto **Antimoniuro de galio** (GaSb). El GaSb es un cristal semiconductor con estructura tipo Blenda de Zinc, común a varios semiconductores del grupo III-V. Esta estructura está formada por dos celdas: una cubica centrada en la cara (fcc) y otra cubica simple rotada en la parte interna de la fcc y desplazada $a/4$ a lo largo de la diagonal de la celda, donde “a” es su parámetro de red ($6,1\text{Å}$) figura 1- 3.

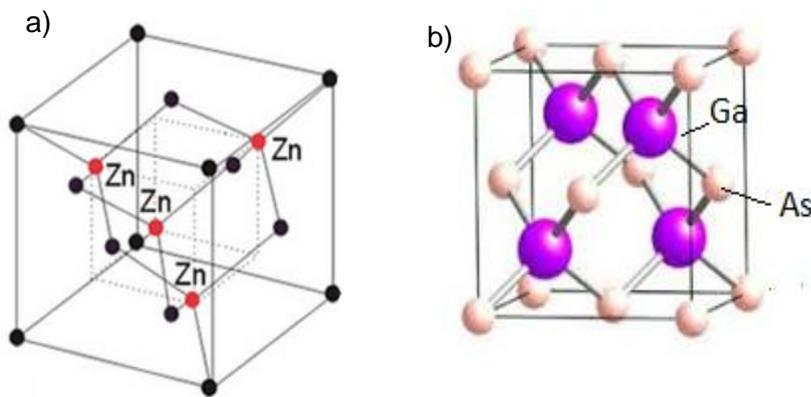


Figura 1- 3: Esquema de la estructura cristalina de a) Blenda de Zinc v b) Arseniuro de Galio [6]

Lo que hace a este material llamarse semiconductor son sus propiedades de transporte electrónica. Los materiales pueden clasificarse en 3 tipos (entre otras): Metales, semiconductores y aislantes. Esta clasificación se hace en torno a la cantidad de energía que necesita cada material para que un electrón pase de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Al iluminar un material con cierta energía capaz de excitar un electrón que se encuentra en la BV este pasará al estado excitado de la BC. En los metales, la BV y la BC se encuentran sobrepuestas. A continuación, se muestra un esquema que representa la brecha de energía entre la BV y la BC para los tres tipos de materiales mencionados.

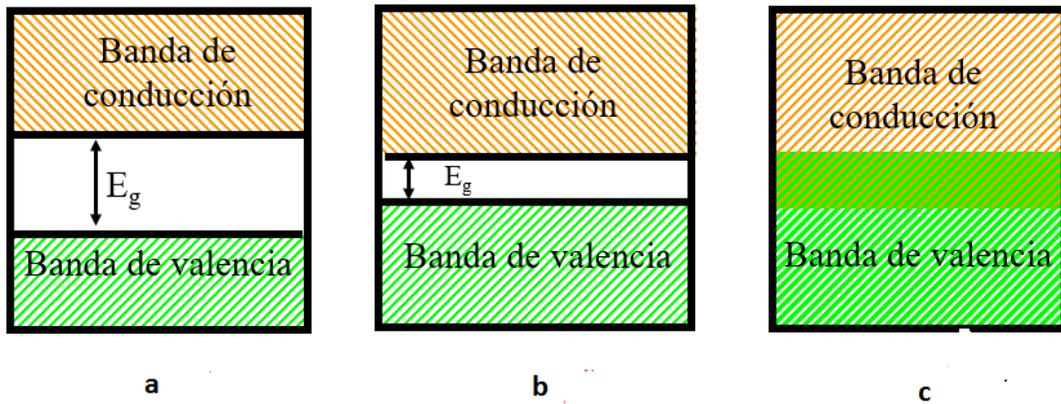


Figura 1- 4: Esquema de bandas de valencia y banda de conducción: a) aislante, b) semiconductor y c) metal

En el caso de los semiconductores, estos requieren de un estímulo externo para que los electrones pasen de la BV a la BC. Este estímulo se logra con energías que van desde los 0,5 hasta los 2 eV, dependiendo del valor energético del ancho de banda de energía prohibida o conocida como “Gap”. Por otro lado, en los metales, los electrones se mueven libremente en el material a través de la banda de conducción, la cual esta solapada con la banda de valencia. Mientras que en los aislantes no permiten el transporte de portadores de carga debido a que las bandas de valencia y conducción se encuentran separadas impidiendo el movimiento de los electrones (se necesitan energías entre 5 y 10 eV, dependiendo del material, para generar conducción). La energía de separación entre la banda de valencia y la banda de conducción se denomina energía prohibida o “band gap energy”. Dicho de otra manera, el semiconductor tiene propiedades eléctricas que están entre los metales y los aislantes (ver tabla 1-1).

Tabla 1- 1: Valores reportados de la conductividad eléctrica de los materiales [7, 8, 9]

Conductores $10^7(\Omega cm)^{-1}$

Semiconductores 2 a $10^{-4}(\Omega cm)^{-1}$

Aislantes $10^{-14}(\Omega cm)^{-1}$

Algunas propiedades y parámetros del antimonio de galio cristalino se muestran en la tabla 1-2.

Tabla 1- 2: Parámetros propiedades del GaSb [1]

Constante de Red	6.1 Å
Resistividad (GaSb)	$10^{-5} \Omega \text{ cm}$
Movilidad electrónica	$\leq 3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Movilidad de los huecos	$\leq 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Coeficiente de difusión electrónica	$\leq 75 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Coeficiente de difusión de huecos	$\leq 25 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Velocidad térmica electrónica	$5.8 \times 10^5 \text{ m/s}$
Velocidad térmica de huecos	$12.8 \times 10^5 \text{ m/s}$
Coeficiente de recombinación radiativa	$\sim 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Otro parámetro importante es el coeficiente de absorción del material que depende de la longitud de onda de la luz incidente y está relacionado con el coeficiente de extinción que caracteriza la atenuación de la radiación al interactuar con el material. Este coeficiente (α) tiene unidades de cm^{-1} . Como se puede observar en la figura 1-5, se presenta la variación del coeficiente de absorción para el GaSb, el cual es no lineal y función de la energía de excitación.

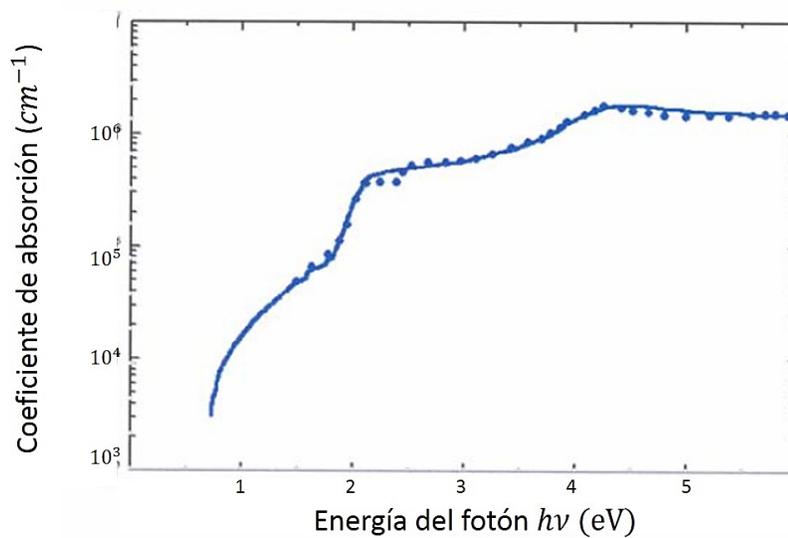


Figura 1- 5: Comportamiento del coeficiente de absorción en función de la energía incidente para GaSb [1]

Por otro lado, el GaSb se ha utilizado como sustrato para el crecimiento de materiales ternarios y cuaternarios, a través de métodos de síntesis epitaxiales, con aplicaciones en dispositivos tipo sensores de infrarrojo en el rango de 0,3 - 1,58 eV. Algunas aplicaciones del GaSb incluyen láseres semiconductores de InGaAsSb/AlGaAsSb, foto-detectores de InGaAsSb y dispositivos termo-fotovoltaicos de InGaAsSb/GaSb [1]. Para muchas de estas aplicaciones se ha utilizado “wafer” de GaSb con electrones como portadores mayoritarios (tipo **n**), que se logra mediante la adición de impureza de telurio; igualmente se utiliza el GaSb con impurezas de Selenio para reducir su resistividad [1].

1.2 Algunos métodos de crecimiento de GaSb

1.2.1 Método de crecimiento de Czochralski

El proceso o método de Czochralski [10] consiste en un procedimiento para la obtención de lingotes mono-cristalinos. Este método es utilizado para la obtención de silicio mono-cristalino mediante un cristal semilla depositado en un baño de silicio. Es de amplio uso en la industria electrónica para la obtención de “wafers” u obleas, destinadas a la fabricación de transistores y circuitos integrados [7].

El método consiste en un crisol (generalmente de cuarzo) que contiene el semiconductor fundido. La temperatura se controla para que esté justamente por encima del punto de fusión y no empiece a solidificarse. En el crisol se introduce una varilla que gira lentamente y tiene en su extremo un pequeño mono-cristal del mismo semiconductor que actúa como semilla. Al contacto con la superficie del semiconductor fundido, éste se agrega a la semilla, solidificándose con su red cristalina orientada de la misma forma que aquella, con lo que el mono-cristal crece. La varilla se va elevando y, colgando de ella, se va formando un mono-cristal cilíndrico. Finalmente se separa el lingote de la varilla y pasa a la fusión por zonas para purificarlo (ver figura 1 – 6).



Figura 1- 6: Diagrama esquemático para el crecimiento de cristales semiconductores a través del método Czochralski [11].

Para el crecimiento de mono-cristales de GaSb la técnica Czochralski es la más adecuada y recomendada en la literatura para la obtención de “wafer” de este material y su aplicación en la fabricación de dispositivos opto-electrónicos [10]; sin embargo, se ha reportado la presencia de capas de óxido en la superficie del compuesto fundido, que deteriora sus propiedades estructurales y aplicaciones en la industria. En algunos trabajos se reporta una modificación de la técnica Czochralski eliminando el encapsulante introduciendo un fluido o un gas apropiado que previene la formación de óxidos [10, 12, 13]. Por ejemplo, el grupo de V. Sestfikovfi et al, usaron argón de alta pureza obteniendo una superficie de fusión limpia, caracterizada por una alta reflectividad que se podía usar como semilla de forma reproducible y permitió el crecimiento del cristal de GaSb [10, 13].

1.2.1.1 Método de crecimiento de películas GaSb por pulverización catódica o “Sputtering”

La fabricación de las películas delgadas de GaSb se realizó mediante el método “DC Magnetron Sputtering” (También conocido como pulverización catódica). Éste método o técnica consiste en la extracción de átomos de un blanco o material específico bombardeado con iones de átomos de un gas que interactúa con la superficie. Los átomos que se desprenden del material son transportados hacia un soporte usado como sustrato para la formación de las películas. De esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones, semiconductores binarios, ternarios o cuaternarios y otros materiales en

sistemas bajo condiciones de vacío. Esta técnica permite también depositar materiales compuestos utilizando gases elementales de gases reactivos [14].

En la figura 1 - 7 se muestran imágenes en bloque del sistema de pulverización catódica con disposición de 1 y 2 materiales usados como blancos y las principales características del equipo en la fabricación de las muestras. Como se puede observar el proceso involucra el uso de gas Argón para ionizar y magnetrones para lograr que los átomos del blanco se dirijan directamente hacia el sustrato donde se depositarán las películas, que en nuestro caso son de Antimoniuro de Galio [14].

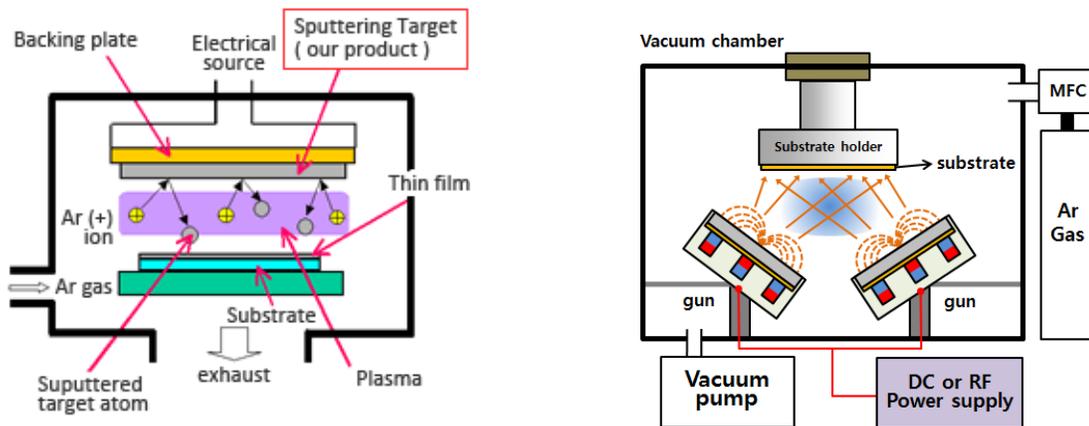


Figura 1- 7: a) Esquema en bloque del sistema de sputtering, b) Esquema de la cámara del "DC MAGNETRON SPUTTERING" [14]

Es importante aclarar que para el desarrollo de este trabajo no se fabricaron directamente las muestras de GaSb, si no que fueron obtenidas a través de trabajos previos realizados.

1.3 Anodizado electroquímico

El método de anodizado electroquímico es una técnica utilizada para modificar la superficie de un material cuando se hace circular una corriente, suministrada por una fuente externa de corriente, entre una terminal positiva (ánodo) y una terminal negativa (cátodo); ambos sumergidos en una solución acuosa, por lo general, una solución acida. Este proceso tiene

lugar en una celda electrolítica en la cual se aplica una diferencia de potencial establecida entre los electrodos.

El metal o el semiconductor a modificar actúan como electrodo positivo o ánodo, mientras que como cátodo se suele emplear un metal noble o cualquier conductor inerte: hierro, cobre, oro, paladio, plata, platino, etc. [1, 3, 12].

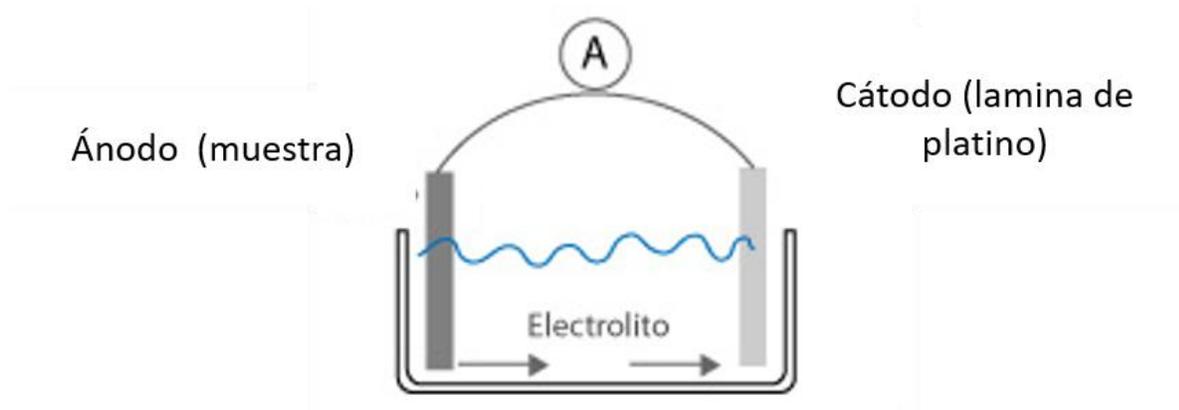


Figura 1- 8: Esquema de la disolución anódica en una solución acuosa conductora [15].

La modificación de la superficie de GaSb se da cuando existe una reacción de sustitución entre los iones del ácido disuelto en la solución y los átomos de la capa superficial de la muestra a atacar. Se pueden utilizar distintos tipos de ácidos como lo son ácido fluorhídrico (HF) o ácido clorhídrico (HCl). Las formaciones que se presentan en los materiales o el tipo de ataque (ya que se puede generar solamente un pulido en la superficie) dependen de los parámetros de síntesis para este proceso: el material a atacar y el tipo de sustrato en el cual está depositado el material, el ácido utilizado y la concentración, el voltaje aplicado y el tiempo de exposición de la muestra. Para el caso de GaSb se utiliza HF o HCl ya que estos son ácidos fuertes (se disocian completamente en agua). Para explicar la reacción producida se toma como ejemplo el HCl ya que es el utilizado en este trabajo.

Cuando el Cloruro de hidrogeno se mezcla con agua, sus iones se separan dejando radicales libres sobre la solución cargados positiva y negativamente. Esto hace que la

conducción de la solución aumente y los iones estén listos para asociarse con átomos de algún otro material presente.

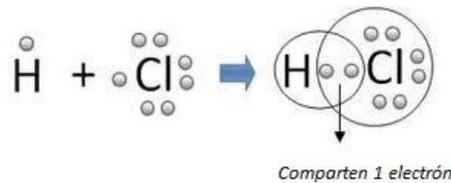
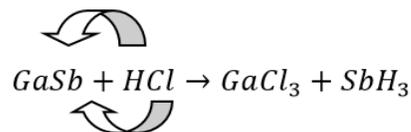


Figura 1- 9: Esquema de la asociación de iones de hidrógeno y cloruro en agua [16].

Cuando el material entra en contacto con la solución se genera una reacción de sustitución donde los átomos enlazados que pertenecen al material, y se encuentran sobre la superficie de la película, comienzan a enlazarse con los aniones provenientes del fluido conductor. ¿Cuáles son los enlaces que se forman? En primer lugar, el cloro es el elemento perteneciente al grupo VII de la tabla periódica, es un alógeno. Los elementos de este grupo siempre tienden a asociarse a los metales para formar sales, y el tipo de enlace es iónico, el cual prima ante el enlace covalente. En ese sentido, el cloro se asocia con el galio ya que este elemento es el metal que forma el GaSb. El antimonio es un semimetal. En segundo lugar, el hidrógeno se enlazará con el antimonio formando un enlace covalente. La reacción se presenta a continuación (Ver ecuación 2).



En este proceso se genera rompimiento de los enlaces de las moléculas presentes en la superficie de la película, generando cambios en la morfología de la misma.

1.4 REFERENCIAS

- [1] Bonilla, J. L. Obtención y caracterización del semiconductor poroso antimonio de galio con impurezas de telurio. Instituto Politécnico Nacional, Santiago de Queretaro – Tesis de Maestría (2007).
- [2] CSIC, Departamento de cristalografía y biología estructural <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>.
- [3] Chang, R, (2010), Chemistry, Ciudad De México, México, McGraw-Hill Companies.
- [4] Nussbaum, A, (1971), Teoría de grupos aplicada para Químicos, físicos e ingenieros, Barcelona, España, Reverte S.A.
- [5] Tabla periódica de los elementos <http://www.periodni.com/es/ga.html>.
- [6] http://www.coimbraweb.com/documentos/lineas/1.2_propiedadelectrica_material.pdf
- [7] Kittel, C. (1998). Introducción a la física del estado sólido. Reverte S.A.
- [8] Quiroz, H. (2014) Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO₂ para su aplicación en sensores ópticos (tesis de maestría). Universidad Nacional, Colombia.
- [9] Shalimova, K. V. (1975). Física de los semiconductores. Moscú.
- [10] V. Sestakova, B. Stepanek, J.Sestak, Various methods for the growth of GaSb single crystal, Journal of Crystal Growth, 165 (1996) 159-162 Czech Republic.
- [11] Galaxy compound semiconductors, Inc. (2018). Uses the Czochralski crystal growth method for single crystal GaSb and InSb boules production. Recuperado de <http://www.galaxywafer.com/galaxy/technology/crystal-growth/>
- [12] S Borini, B M'endez, J Piqueras, Formation of porous layers on n-GaSb by Electrochemical etching, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 902–905, Madrid, España.
- [13] Y. Ohmori, K. Sugii, S. Akai and K. Matsumoto, J. Crystal Growth 60 (1982)
- [14] Swann, S. Magnetron Sputtering Physics in Technology 19 -67. 1998.
- [15] COVIT, lux technology, Inc. (2016). Anodizado en aluminio. Recuperado de <http://www.covit.com/es/procesos/anodizacion-de-aluminio/>
- [16] Ácidos dañinos. (2015). Ácido clorhídrico. Recuperado de <http://acidospeligrososparalapiel.blogspot.com.co/2015/06/acido-clorhidrico.html>

2.MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES INVOLUCRADAS

En esta sección se consideran de manera general algunos elementos básicos y/o fundamentales de las técnicas de caracterización usados para la caracterización experimental de las propiedades estructurales, morfológicas, cuantitativas y cualitativas de las muestras de GaSb: Difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en ingles), microscopia de fuerza atómica (AFM por sus siglas en ingles) y dispersión de energía de rayos X (EDSX por sus siglas en ingles).

2.1 Microscopia de barrido electrónico (SEM)

Una de las técnicas más usadas en el análisis de la morfología, estructura y composición química de los materiales es la microscopia de barrido electrónico SEM (Scanning Electron Microscopy). Esta técnica consiste básicamente en la emisión de un haz de electrones por un filamento incandescente, generalmente de wolframio (también conocido como tungsteno), que es acelerado por un campo eléctrico producido en el ánodo (ver figura 2 – 1). Dicho haz pasa a través de un sistema de lentes magnéticas que controlan la intensidad y focalizan el haz. Después de las lentes magnéticas, el movimiento de los electrones en el plano que permiten el escaneo de las muestras, es controlado por bobinas de barrido en el sistema. La señal es detectada por sensores 410M y un SDD de Bruker para microanálisis de EDX que capturan electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X de manera independiente. Ellos se encargan de tomar y transformar la señal proveniente de la muestra para ser analizada a través de una pantalla (figura 2 - 1) [1, 2, 3].

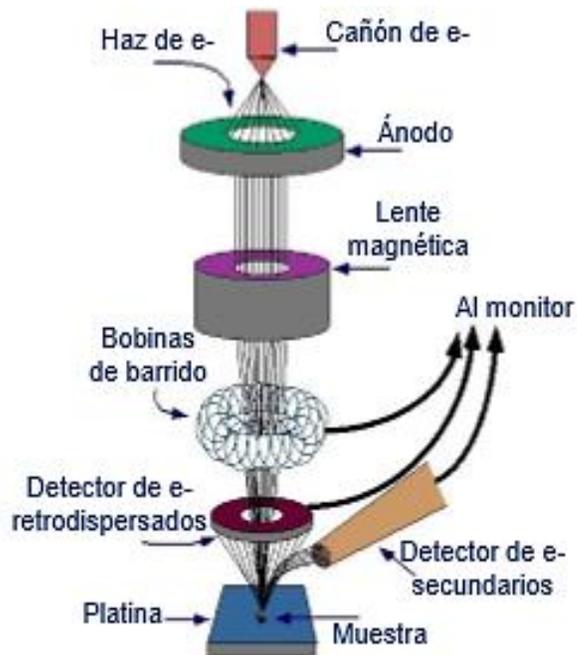


Figura 2 - 1: Esquema de la toma interna de los componentes básicos de un microscopio SEM [1].

En el proceso de interacción entre la muestra y el haz de electrones se producen pérdidas de energía del haz incidente lo que da lugar a la generación de electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, producción de rayos X por la radiación de frenado y la producción de radiación electromagnética debida a transiciones electrónicas. Los electrones secundarios tienen bajas energías [1] (< 50 eV) por lo que estos se generan de las capas más próximas a la superficie del material. Los electrones detectados brindan información acerca de la superficie del material y la morfología predominante en el mismo.

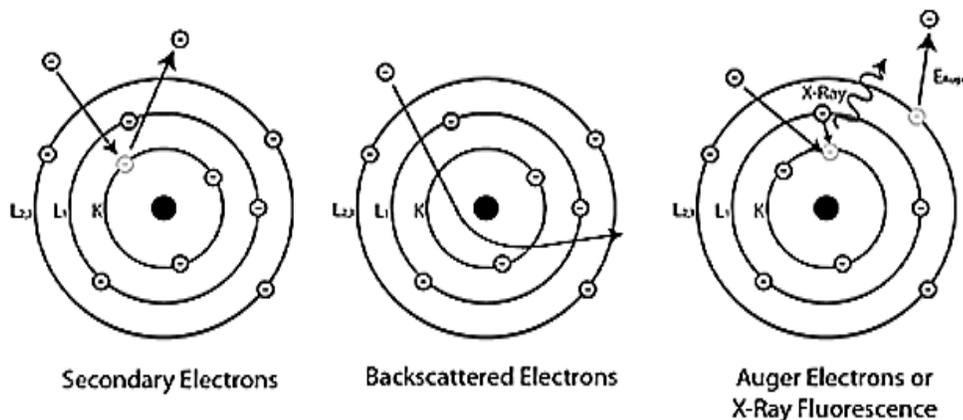


Figura 2 - 2: Esquema de la generación de electrones secundarios y retro dispersados en los procesos de interacción con el material [4]

Los electrones retrodispersados provienen del haz incidente que ha interactuado con el material y han sido reflejados por el mismo. Estos electrones tienen mayor energía que los electrones secundarios, por lo tanto, proporcionan información de regiones más profundas del material. Éstos, son sensibles a la composición de la muestra, es decir, al número atómico Z . En este sentido, las áreas de la muestra que contienen elementos más pesados, aparecen en la imagen como regiones más brillantes en comparación con regiones donde predominan otros elementos [4, 5, 6].

Una imagen SEM, o comúnmente llamada micrografía, se produce por barrido, donde el número de electrones producidos en el proceso de interacción dependen de [6]:

- El material, ya que cuanto mayor sea el número atómico, mayor es la emisión (contraste por diferente elemento químico).

- La forma, dado que la emisión de una zona rugosa, borde o arista es mayor debido a la concentración de carga en esos puntos (contraste topográfico).

2.2 Dispersión de energía por rayos X (EDSX)

Como se mencionó anteriormente, de la interacción de los electrones con la materia se pueden generar energía dispersiva de rayos X (EDSX, de sus siglas en inglés) la cual permite analizar la composición de la muestra (análisis cualitativo) y a la vez determinar la cantidad relativa de cada elemento de un compuesto (análisis cuantitativo). Esta técnica también es utilizada en los microscopios electrónicos.

Los rayos se generan por la desaceleración de un electrón al incidir contra un material, es decir, al tener un choque inelástico. Como hemos visto, para generar un fotón de rayos-X se necesita expulsar un electrón de alguno de los orbitales internos del átomo y que la vacancia generada sea ocupada por alguno de los electrones de un orbital más externo, el cual tiene una mayor energía. Para liberar el exceso de energía, el electrón que ocupa la vacancia generada por el haz incidente emite un fotón de rayos X.

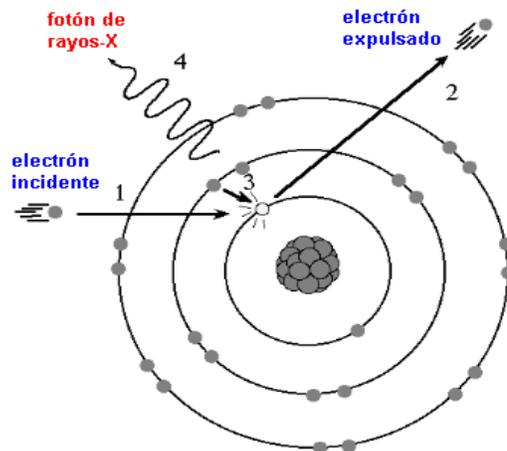


Figura 2 - 3: Esquema de la generación de rayos X [6].

La energía del fotón emitido depende de la transición electrónica dada en el proceso; es decir, depende del nivel de energía en el cual está vacancia y el nivel de energía en el cual

estaba inicialmente el electrón que ocupó dicha vacancia. Pero como ya conocemos, los átomos poseen varios niveles de energías designados como K, L, M y N, donde cada uno de ellos presenta un número distinto de subnivel y por tanto tenemos un conjunto de energías en forma de rayos X emitidas por el átomo. Sin embargo, los valores energéticos de cada transición son característicos de cada elemento, es decir, cada átomo tiene sus valores de energía propios para realizar la transición y de esta manera establecer la composición.

Las transiciones electrónicas se establecen de la siguiente manera: Si el electrón expulsado pertenecía al orbital K del átomo, obtendremos un rayo-X tipo "K", pero si pertenecía al orbital L, entonces será del tipo "L"; así mismo las transiciones "M" corresponden con el orbital M (ver figura 2 – 4). Dentro de estas transiciones es posible encontrar transiciones del tipo $K\alpha$, $K\beta$, entre otros. Si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por un electrón del orbital L, tendremos un rayo-X tipo $K\alpha$, pero si es ocupado por un electrón del orbital M, entonces tendremos un rayo-X tipo $K\beta$. Si un electrón expulsado del orbital L es ocupado por otro del orbital M, tendremos un rayo-X tipo $L\alpha$. A partir de aquí, tenemos que considerar no solo el suborbital de donde procede el electrón sino también el suborbital que ocupa. Así que, si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por otro del orbital L3, tendríamos un rayo-X tipo $K\alpha_1$, si es del orbital L2 sería del tipo $K\alpha_2$, etc; lo anterior, con algunas peculiaridades que obviaremos en este documento.

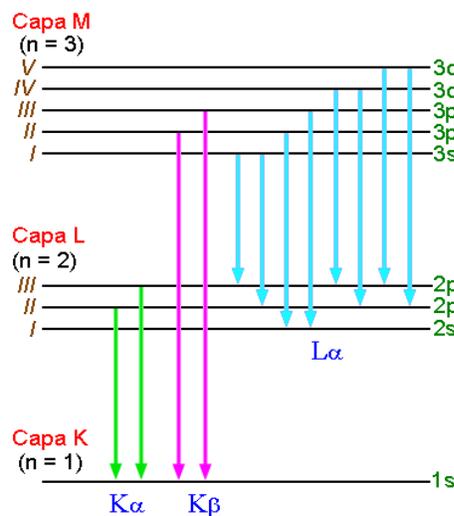


Figura 2 - 4: Transiciones electrónicas para la generación de rayos X [7]

2.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) es una técnica que permite estudiar morfología de las superficies de los materiales. El escaneo se realiza mediante una sonda muy pequeña y afilada (cantiléver) de un par de micras de longitud y un diámetro de la punta del orden de los 100Å. El microscopio de AFM detecta fuerzas del orden de los nanonewtons.

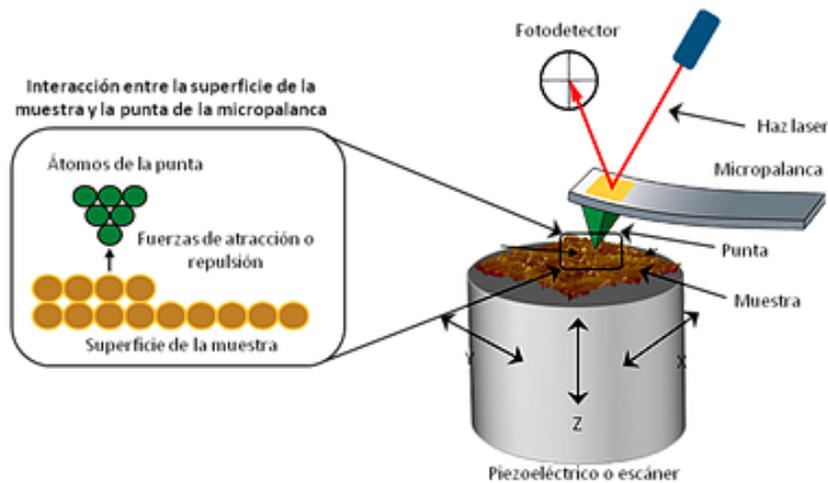


Figura 2 - 5: Esquema del escaneo realizado por microscopia de AFM [8]

En términos generales la técnica de AFM se basa en el escaneo por parte de una sonda, denominada cantiléver, que se mueve por toda la superficie de un material dado. Las fuerzas existentes entre la punta y la muestra hacen que la sonda se deflacte. Un detector dentro del sistema mide la flexión de la sonda conforme la punta barre toda la superficie y de esta manera se toma un mapa a nivel topográfico. Las ventajas de esta técnica son entre otras, el tamaño de escaneo el cual puede llegar a ser del orden de los nanómetros y la facilidad de trabajo con muestras sin preparación previa. Las fuerzas de interacción más comunes entre la punta y la muestra son del tipo de fuerzas de Van Der Waals.

El sistema de AFM puede trabajar en tres modos: Modo contacto, modo de no contacto y modo de vibración (tapping). A continuación, mencionaremos de manera muy general, cada uno de los modos de trabajo del AFM.

2.3.1 Microscopia de AFM en modo contacto

En este modo, la punta del cantiléver mantiene un contacto físico suave con la superficie de la muestra. Dentro de las ventajas encontradas, está el escaneo rápido de la superficie del material, amplia gama de muestras a analizar y las resoluciones verticales y horizontales que son muy altas. Sin embargo, esta técnica tiene como desventaja el desgaste de la punta de la sonda y daños en la superficie del material.

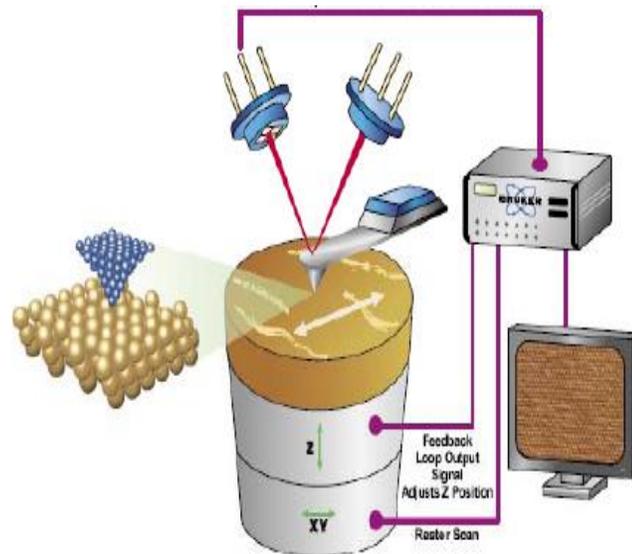


Figura 2 - 6: Esquema del sistema de microscopia de AFM en modo contacto [9].

2.3.2 Microscopia de AFM en modo no contacto

En esta técnica se pone a vibrar el cantiléver cerca de la superficie de contacto y con una frecuencia apropiada (cerca de la frecuencia de resonancia). La distancia entre el cantiléver y la muestra está entre 10\AA - 100\AA y las fuerzas entre la muestra y la sonda son del orden de 10^{-12}N . El escaneo sobre la superficie se hace cuando se detectan cambios

en la amplitud o frecuencia de oscilación del cantiléver. Como ventajas de esta técnica se mencionan el no desgaste de la punta de escaneo y la conservación de la superficie del material; sin embargo, esta técnica presenta baja resolución de la imagen topográfica y un tiempo de escaneo más prolongado.

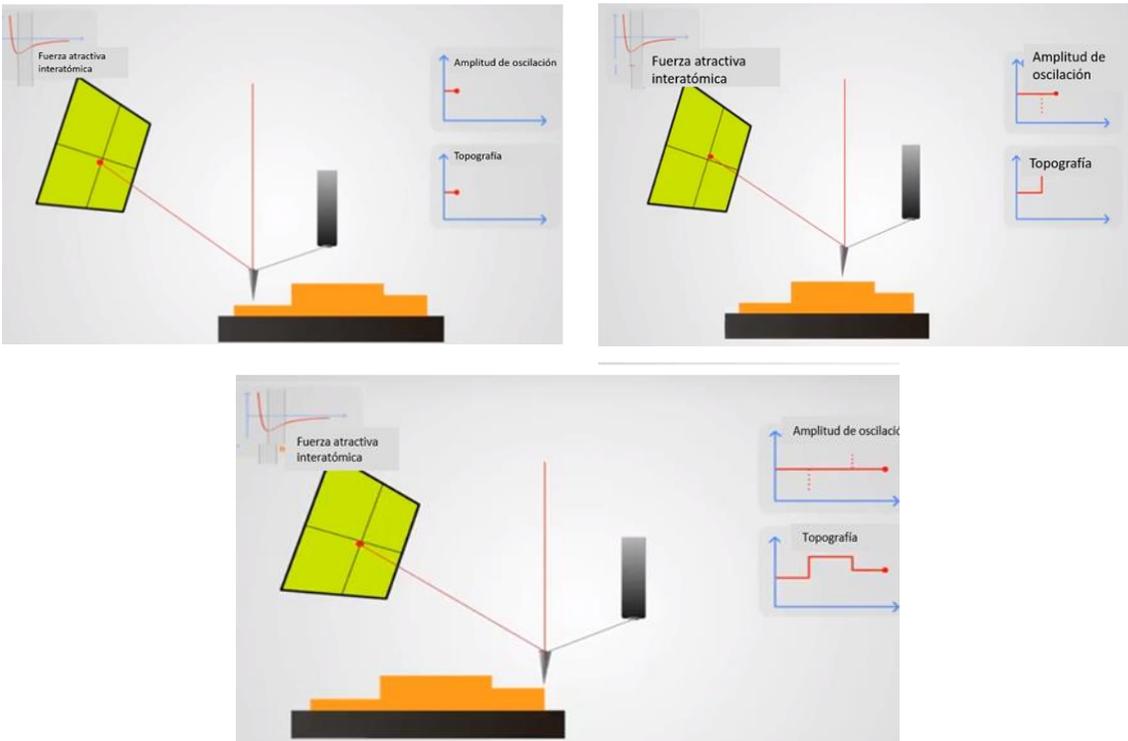


Figura 2 - 7: Diagrama de la técnica de AFM en modo no contacto. Secuencia de escaneo sobre la superficie de la muestra [9]

2.3.3 Microscopia de AFM en modo de contacto intermitente

Uno de los problemas que presenta la técnica AFM es el desgaste del cantiléver y de la muestra por arrastre continuo de la punta sobre la superficie. Para solventar este problema se utiliza una variante de la técnica AFM conocida como modo vibrante o “*Tapping Mode*” (ver figura 2 – 8). En esta aplicación, la punta está en intermitente contacto con la superficie variando la amplitud de oscilación, debida a la amortiguación de sobre la superficie lo que se utiliza como señal de control. Esta técnica evita las fuerzas laterales y de fricción que

ocurren en la medición, y en general solventa algunas de las limitaciones de los modos contacto y no contacto de la técnica.

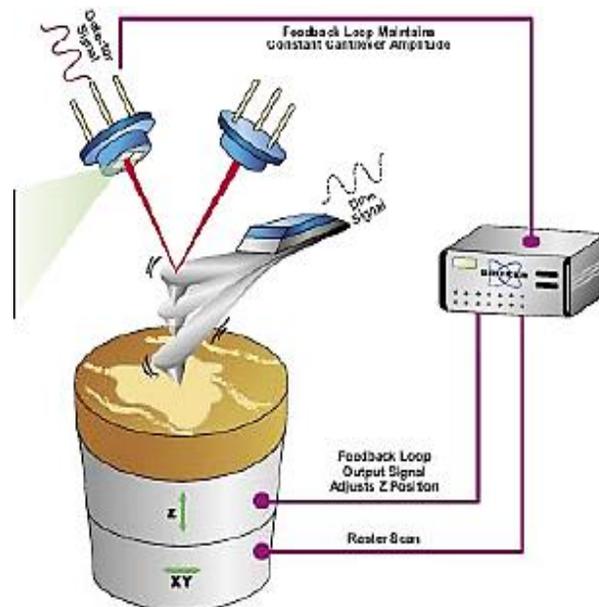


Figura 2 - 8: Diagrama de la técnica de AFM en modo contacto intermitente [10]

Dentro de las ventajas que se presentan al medir con la técnica de AFM en modo de contacto intermitente se encuentran: medidas muy estables, fuerza de presión muy débil entre la punta y la superficie, y alta resolución en las imágenes obtenidas; mientras que, como desventajas, este modo de la técnica no permite trabajar en medios líquidos, entre otras.

2.4 Referencias

- [1] Interacción de los electrones con la materia (2012)
<https://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/sem-sesion-12-de-noviembre.pdf>.
- [2] Microscopía electrónica de barrido SEM, Conceptos y usos (2012)
<https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>
- [3] Cañada, P. Unidad de microscopía electrónica de barrido: Servicios centrales de apoyo a la investigación. (2011). http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/sem/sem.html.
- [4] Apuntes de electromedicina. (2017). Electrones y resolución. Recuperado de <http://www.pardell.es/el-microscopio-electronico-de-barrido-sem.html>.
- [5] chemical and biosciences research, Centres Científics Tecnològics de la Universitat de Barcelona, 2011
- [6] Quiroz, H. (2014) Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO₂ para su aplicación en sensores ópticos (tesis de maestría). Universidad Nacional, Colombia.
- [7] Mecánica cuántica. Reglas de selección
<http://la-mecanica-cuantica.blogspot.com.co/2009/08/las-reglas-de-seleccion.html>.
- [8] LINAN Laboratorio Nacional de investigaciones en nanociencia y nanotecnología. (2017) Rescatado de http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atomica.html.
- [9] PARKER systems (2018). Cómo funciona el AFM. Tomado de <http://es.parkafm.com/index.php/es/afm-intro>.
- [10] BRUKER AFM probes. (2011). SPM and AFM modes. Rescatado de <https://blog.brukerafmprobes.com/category/guide-to-spm-and-afm-modes/page/3/>.

3.ASPECTOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los detalles experimentales, en relación a como fueron preparadas las muestras, los parámetros de síntesis tenidos en cuenta para el proceso de anodizado electroquímico y el método por el cual fueron fabricadas. De igual manera se presenta información relacionada con los equipos de caracterización usados para el estudio de las propiedades morfológicas y topográficas de las muestras.

3.1 Obtención de las muestras de GaSb

La fabricación de películas delgadas de GaSb usadas en este trabajo para la modificación de la superficie a través del método de anodización electroquímica, fue mediante el método de pulverización catódica o “DC Magnetron Sputtering”. De manera general, el equipo empleado para tal fin consiste de una cámara de vacío provista de dos magnetrones sobre los que se colocan los blancos, siendo uno de ellos en este caso, el blanco de GaSb. La síntesis del material se realiza bajo condiciones alto vacío obtenido por medio de una bomba mecánica y una turbo molecular.

La cámara internamente cuenta con un sistema dispuesto como porta muestras, donde los sustratos seleccionados son ubicados luego de haber sido sometidos a procesos de limpieza rigurosos con el fin de evitar impurezas o contaminantes que influyan sobre las propiedades del material. El proceso se inicia disponiendo como sustratos vidrios en el porta-muestras que se encuentra en la parte inferior de la tapa de la cámara a una distancia de $7.0 \pm 0,5$ cm, teniendo en cuenta un orden determinado (figura 3 - 1).

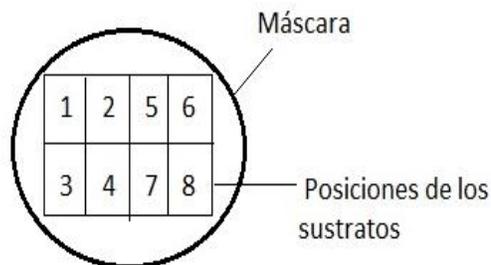


Figura 3 - 1: Esquema de la ubicación de los sustratos en el porta-muestras o máscara.

La presión de trabajo dentro de la cámara durante la síntesis de las muestras fue de $2,5 \times 10^{-2}$ Torr; esta presión se logra introduciendo gas de Argón de alta pureza (5N), con el cual se genera el bombardeo al blanco de GaSb dispuesto para la

fabricación de las películas delgadas necesarias para el proceso de anodizado electroquímico.

Antes de dar inicio efectivo a la síntesis de las muestras de GaSb se realiza un proceso de purga o limpieza de la cámara usando nitrógeno de alta pureza (5N) durante 3 minutos. Dependiendo de los parámetros de síntesis se procede a controlar entre otros, la temperatura del sustrato, la potencia a la cual es sometido el blanco de GaSb, el tiempo de síntesis, etc. La pureza del blanco usado para la preparación de las muestras de GaSb fue de 99.99%, con un diámetro de 3 pulgadas, 3 mm de espesor y un recubrimiento de cobre al respaldo para evitar fracturas por desgaste continuo. En algunos casos las muestras fueron sometidas a etapas de recocido “in situ” posterior a la preparación, por periodos de 2 horas, con el fin de favorecer los procesos de cristalización del material. Los parámetros de síntesis se reportan en la tabla 1.

Tabla 3 - 1: Parámetros de síntesis de las películas de GaSb depositadas por “DC magnetron sputtering” [1].

Serie de muestras	Potencia del GaSb (W)	Temperatura del sustrato (°C)	Presión de la cámara (Tor)	Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de depósito (Min)	Tiempo de recocido (Min)
A ₁	100	250	2,5x10 ⁻⁵	350	5	120
A ₂	100	250	2,5x10 ⁻⁵	300	15	120
A ₃	100	250	2,5x10 ⁻⁵	350	15	120
A ₄	100	250	2,5x10 ⁻⁵	Sin recocer	15	0
A ₅	100	250	2,5x10 ⁻⁵	375	15	120

Luego de finalizar la síntesis de las muestras y esperar un tiempo razonable de relajación del sistema para la disminución de la temperatura de los sustratos a temperatura ambiente, se inicia el proceso de venteo de la cámara y la extracción de las películas de GaSb fabricadas. Se fabricaron cinco series de películas delgadas con una cantidad de 8 muestras por serie (ver figura 3 – 1 disposición de los sustratos), como se indica en la tabla 1. Las muestras correspondientes a las series A₁, A₂, A₄ y A₅ fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, mientras que para la serie A₃ se usaron sustratos de vidrio/ITO (Óxido de indio y estaño). La variación de otros parámetros reportados en la tabla 1 fueron realizados a las muestras sintetizadas.

3.2 Obtención de las muestras de GaSb con anodizado electroquímico.

En este trabajo se usaron películas de GaSb fabricadas previamente por el método de pulverización catódica (sección 3.1), las cuales fueron sometidas a procesos de disolución anódica o ataque electroquímico, con el fin de estudiar el cambio en la morfología de la superficie del material y su correlación con los parámetros de síntesis. El proceso de anodizado ocurre cuando se suministra una corriente eléctrica desde una fuente externa entre la terminal positiva (ánodo) y la terminal negativa (cátodo), ambas terminales sumergidas en una solución electrolítica conductora (sección 1.3).

A continuación, se mencionan, entre otros, algunos de los materiales, elementos y/o insumos que fueron usados como parte del proceso del anodizado electroquímico:

- **Ácido Clorhídrico - HCl.**

Para llevar a cabo el ataque químico se usó ácido clorhídrico (HCl) de la marca J.T. Barker Lot G49C29. El ácido tiene una concentración inicial del 38% en peso atómico; sin embargo, y según lo reportado en la literatura [2, 3] se usó HCl al 33.9% en peso. Para lograr lo anterior, se disuelve 1 ml en agua en 9 ml de ácido, obteniendo 10ml de HCl concentrado al 33.9%. Para la manipulación de este elemento se utilizó una cabina extractora la cual controla la salida de los vapores generados y posibles derrames que pueden ser controlados.

- **Celda utilizada como sistema de reacción**

Para realizar el proceso de anodizado electroquímico es pertinente escoger un sistema adecuado para el ataque ya que se utiliza una solución bastante corrosiva y puede generar daños en el material a depositar y contaminar las muestras de GaSb. En nuestro caso y en concordancia con lo reportado en la literatura [2, 3], se diseñó un sistema tipo cámara basado en material de teflón con disposición cilíndrica y capacidad de 2 ml (ver figura 3 – 2).

a)



b)

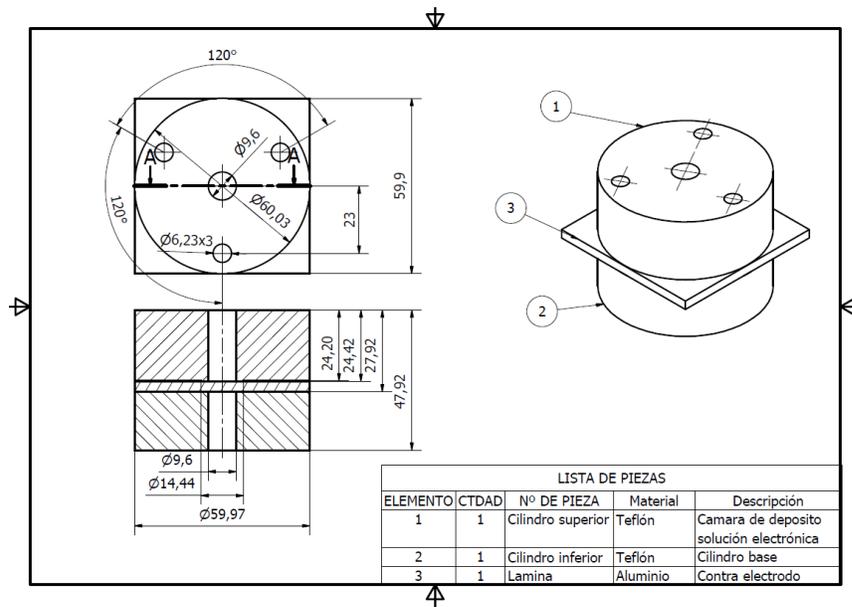


Figura 3 - 2: Celda de teflón fabricad para el proceso de anodizado de muestras de GaSb: a) fotografía de la celda, b) planos de mecanizado de la celda

El dispositivo consta de 3 partes: la parte superior de la cámara la cual, en su centro, con un agujero cilíndrico con un diámetro de $(10 \pm 0,01)$ mm y una profundidad de $(24,37 \pm 0,01)$ mm, para una capacidad máxima de 2 ml. Dentro de este volumen fue colocada la solución de HCl al 33,9% atómico. La segunda parte del sistema consiste en una placa de aluminio necesario para el soporte de la muestra y su función como contacto positivo o ánodo (ver figura 3 – 2).

- **Hilo de platino (Pt)**

Como cátodo, o electrodo negativo, se utilizó un alambre de platino (Pt) de longitud 10 cm y dispuesto dentro del cilindro en la solución de HCl.

- **Agua desionizada**

Se refiere al agua que por medio de un proceso electrolítico ha perdido todas las partículas ionizadas o cargadas tanto positivamente como negativaente, tambien por medio de un proceso de destilación ha perdido las sales minerales disueltas. Tambien fue usada en los procesos de lavado y limpieza de las muestras antes y despues del anodizado.

- **Fuente de corriente.**

Para suministrar la corriente al sistema se utilizó una fuente DC marca Gw instek, la cual opera a un maximo de 40 V y hace parte del circuito par el anodizado electroquímico.

A continuación, se presenta el diagrama de bloques del circuito que fue realizado para la realización por anodizado electroquímico de las muestras de GaSb.

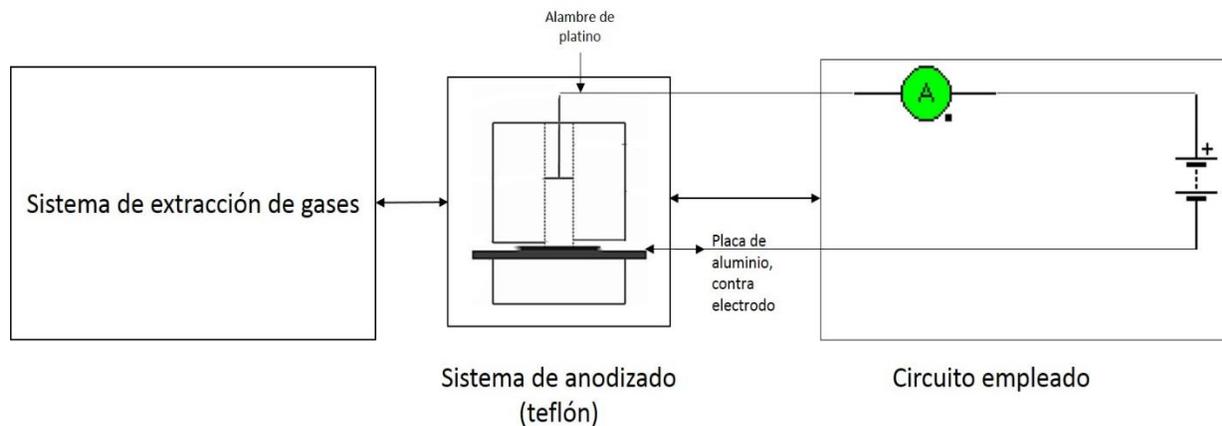


Figura 3 - 3: Diagrama esquemático del circuito usado para el anodizado electroquímico de las muestras de GaSb

La modificación de la superficie de las muestras de GaSb ocurre cuando existe una reacción de sustitución entre los iones del ácido disuelto en la solución y los átomos de la capa superficial de la muestra a atacar. Se pueden utilizar distintos tipos de ácidos como lo son ácido fluorhídrico (HF) o ácido clorhídrico (HCl), como en nuestro caso. Las formaciones que se presentan en los materiales o el tipo de ataque (ya que se puede

generar solamente una especie de predisposición o pulido en la superficie) dependen de los parámetros de síntesis para este proceso: el material a atacar y el tipo de sustrato en el cual está depositado el material, la solución y la concentración usada, el voltaje aplicado, el tiempo de reacción de la muestra, entre otros.

Cuando el Cloruro de hidrógeno se disuelve con agua, sus iones se separan dejando radicales libres sobre la solución, permitiendo que la conducción en dicha solución cambie durante la reacción y establezca nuevos enlaces con el material sometido al proceso de anodización. En ese sentido, y con el fin de analizar las posibles modificaciones o cambios que se puedan presentar en la superficie de las muestras de GaSb, se variaron el voltaje aplicado y el tiempo de reacción durante los procesos de anodización de las muestras. Este proceso se repite para cada una de las muestras de GaSb las cuales tiene distintos parámetros de fabricación.

A continuación, se muestra los parámetros de voltaje aplicado y tiempo de ataque para cada una de las muestras (ver tabla 3 – 2).

Tabla 3 - 2: Valores de voltaje aplicado y tiempo de ataque sobre películas de GaSb.

Serie	Muestra	Voltajes (V)	Tiempo de ataque
A ₁	A ₁₁	10	15 min
	A ₁₂	10	20 min
	A ₁₃	N/A	N/A
	A ₁₄	10	7min
A ₂	A ₂₁	20	10 min
	A ₂₂	20	10 min
A ₃	A ₃₁	40	10min
	A ₃₂	40	5min
	A ₃₃	N/A	N/A
	A ₃₄	40	10 min
A ₄	A ₄₁	40	10 min
	A ₄₂	40	15 min
	A ₄₃	40	20 min
	A ₄₄	40	25 min
A ₅	A ₅₁	40	15 min
	A ₅₂	40	20 min
	A ₅₃	40	15 min
	A ₅₄	40	20 min

En la tabla 3 – 2 las series reportadas con nomenclatura A1 – A5 (ver tabla 3 - 1) corresponden a los parámetros para los cuales fueron fabricadas las muestras y suministradas para el desarrollo de este trabajo; los valores de voltaje y tiempo hacen referencia a las variaciones realizadas para la modificación de la superficie de las películas delgadas de GaSb.

3.3 Caracterización morfológica

El estudio de la topografía de las películas de GaSb es un factor determinante para su aplicación en sensores laser, celdas solares, como sustrato para soporte dispositivos semiconductores, etc [3, 4, 5]. Para obtener información acerca de la morfología de la superficie del material se puede utilizar, entre otras, la microscopia electrónica de barrido o comúnmente conocida como SEM.

En la Figura 3-4 se muestra de manera esquemática la cámara del microscopio SEM con el cual fueron analizadas las muestras de GaSb y algunos de sus elementos más importantes para la medición [6, 7].

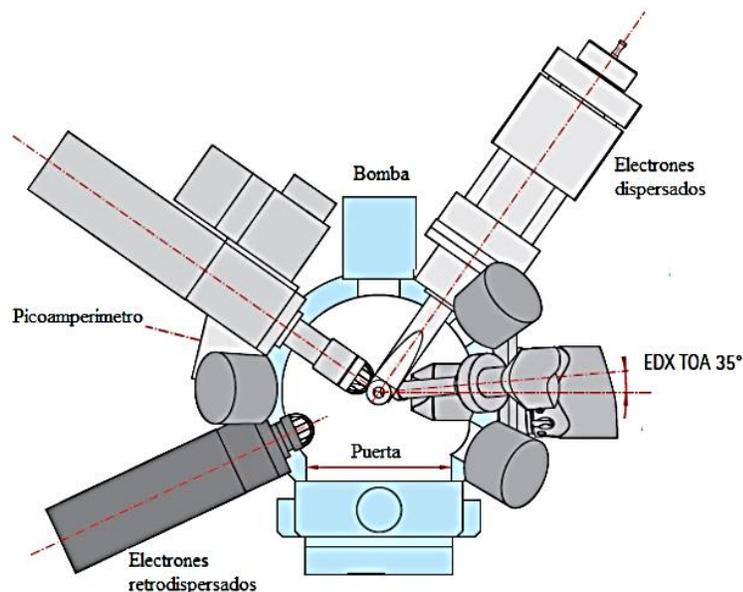


Figura 3 - 4: Vista superior del esquema interno Microscopio de Barrido electrónico (SEM) VEGA3 SB [6, 7]

El microscopio de barrido electrónico usado para el estudio de la superficie de las muestras fue un VEGA3 SB con una fuente termoiónica de tungsteno, con un voltaje de aceleración de 4.89 kV, trabajando en condiciones de bajo vacío ($\sim 10^{-3}$ mbar) y con un detector XFlash Detector 410M y un SDD de Bruker para microanálisis de EDX.

Por otra parte, y de manera complementaria, se puede obtener información de la topografía de la superficie del material a través de microscopia de fuerza atómica. Las muestras de GaSb fueron analizadas usando un microscopio AFM en modo de contacto intermitente de la marca Asylum Research, modelo MFP-3D-BIO, el cual permití obtener las micrografías correspondientes.

3.4 Referencias

- [1] N. D. Sarmiento, Efecto de la temperatura de recocido sobre las propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de GaSb depositadas por DC magnetron Sputtering.
- [2] Marin, J. L. Obtención y caracterización del semiconductor poroso antimonio de galio con impurezas de telurio. Instituto Politécnico Nacional, Santiago de Queretaro (2007).
- [3] S. M. Kluth, B. Jojannessen, P. Kluth, C. J. Glover, G. J. Foran, M. C. Ridway, EXAFS comparison of crystalline/continuous and amorphous/porous GaSb. Nuclear Instruments and methods in physics Research B 230 264-267, (2005).
- [4] oe-magazine-silicon gets sensitive: The SPIE Magazine of Photonics Technologies and Applications; <http://oemagazine.com/fromTheMagazine/mar03/silicon.html>.
- [5] L. Santinacci, T. Djenizian, Electrochemical pore formation onto semiconductor surfaces Comptes Rendus Chimie Vol 11 (2008) 964 – 983.
- [6] Quiroz, H. (2014) Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO₂ para su aplicación en sensores ópticos (tesis de maestría). Universidad Nacional, Colombia.
- [7] Brouchure equipo VESTA3 SB.

4.RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Las películas suministradas de GaSb (previamente obtenidas en otro trabajo por el método de “DC Magnetron Sputtering”) sometidas al anodizado electroquímico, y estudiadas a partir de medidas SEM y AFM, son presentadas y analizadas en correlación con los parámetros involucrados en la reacción.

4.1 Muestras utilizadas para el análisis morfológico

Es importante anotar que no todas las muestras sometidas a los procesos de anodizado electroquímico presentaron cambios morfológicos sobre su superficie o, en algunas ocasiones, no tan evidentes para que fueran apreciables. Esto puede ser asociado a la baja corriente presentada en el proceso de anodizado en cada una de las muestras durante la reacción. Se puede atribuir esta dificultad a que las muestras fueron fabricadas por el método de “DC Magnetron Sputtering” sobre sustratos de vidrio, el cual es un material amorfo que dificulta el transporte de portadores de carga para que se genere la reacción. Solamente las series de muestras A₂, A₄ y A₅ presentaron un proceso de formación de estructuras tipo granular gobernadas por un ordenamiento característico como se puede observar en la figura 4 – 1. Las muestras analizadas son las reportadas en la tabla ver tabla 4 - 1).

En la tabla 4 - 1 se reportan los valores de corriente obtenida bajo la tensión aplicada, establecida como parámetro de variación (ver tabla 3 - 2), así como también el tiempo de reacción.

Tabla 4 - 1: valores de corriente obtenidos durante la anodización electroquímica para muestras de GaSb

Serie de muestras	Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de depósito (Min)	Corrientes	Tiempo de ataque
A ₂	350	15	0,5mA	10 min
A ₅	375	15	15μA	15 min
			1μA	20 min

De manera general se pudo observar que durante los procesos de reacción los bajos valores de corriente, del orden de los microamperios, no permitían de manera favorable obtener una afectación sobre la superficie del material ni un registro por encima del límite del instrumento. Por lo anterior, en varias ocasiones fue necesario la consideración de tiempos más prolongados para la reacción a los previstos y establecidos como parámetros

de trabajo; las muestras reportadas en la tabla 4 - 1 presentaron mejores resultados en la modificación de la superficie de las películas de GaSb.

4.2 Caracterización morfológica (SEM)

En la figura 4 - 1 se muestran las micrografías (antes y después) de películas delgadas de GaSb sobre sustrato de vidrio con 10 minutos de ataque durante la reacción del anodizado (parámetros muestra preparada: 15 minutos de depósito, 350°C de recocido, 10 minutos de ataque, temperatura del sustrato 250 °C. Par este caso, manteniendo un voltaje constante de 21 V se obtuvo un registro de la corriente de anodizada a 0,5 mA, observando una modificación de la superficie posterior a la reacción (ver figura 4 – 1 b) y c)).

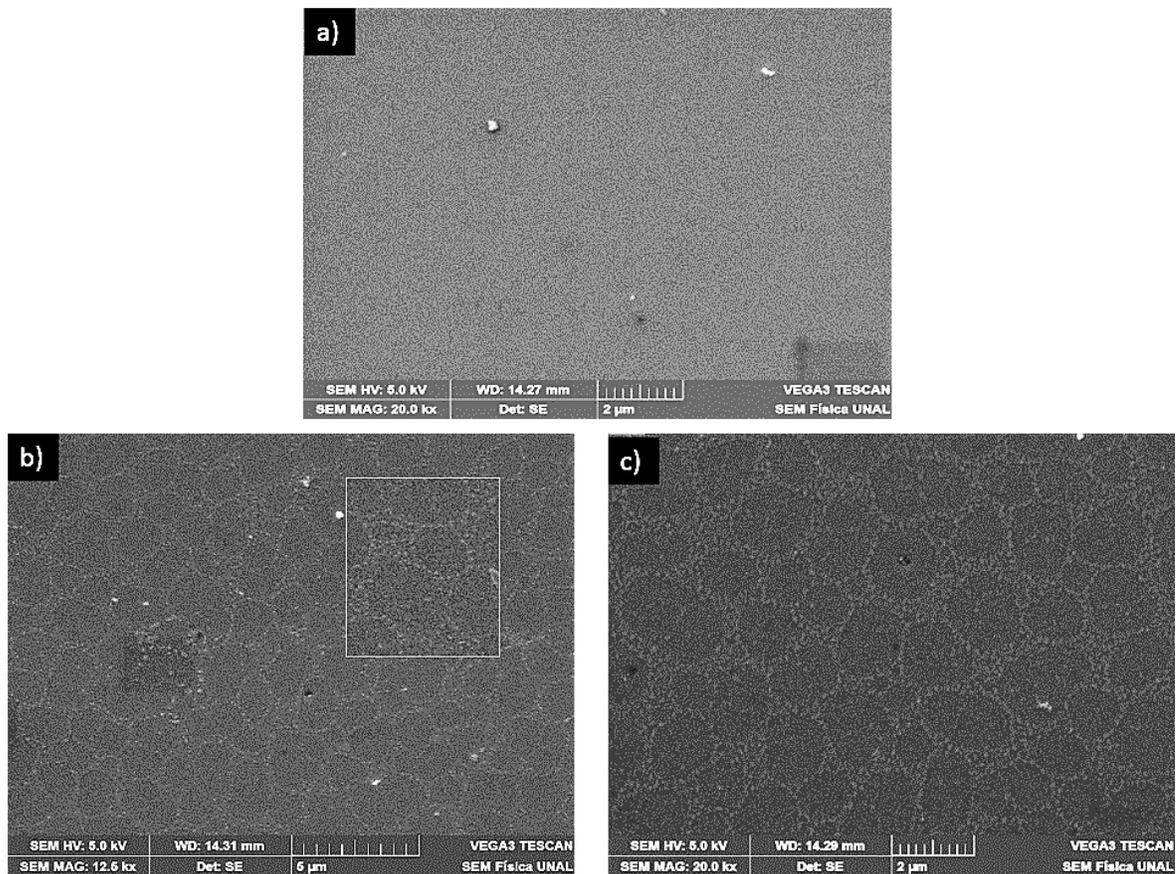


Figura 4 - 1 Micrografías SEM de películas de GaSb con tiempo de ataque de 10 min: a) Antes de la anodización, b) Posterior al anodizado electroquímico - escala de 5 μ m, c) Posterior al anodizado electroquímico - escala de 2 μ m. El recuadro de la figura b) Representa un aumento digital de la zona de interés.

Como se puede apreciar en la figura 4 - 1 a), se observa una superficie homogénea caracterizada por tamaños de grano por debajo de los 100 nm, no siendo posible su medición bajo la configuración actual del sistema equipo – muestra. Lo anterior, está asociado a la técnica de depósito con la cual es posible obtener siempre síntesis de materiales con alta homogeneidad.

En las figuras 4 - 1 b) y c) se presentan las micrografías de la muestra de GaSb luego de haber sido anodizada por un tiempo de 10 minutos. Se evidencia una superficie con formaciones tipo circulares bordeadas con granos dispuestos a manera de surcos y agrupados en ciertas zonas de la superficie de la película; los valores tomados para algunas de estas regiones oscilan aproximadamente entre 1 y 1,5 μm (figura 4 - 2)

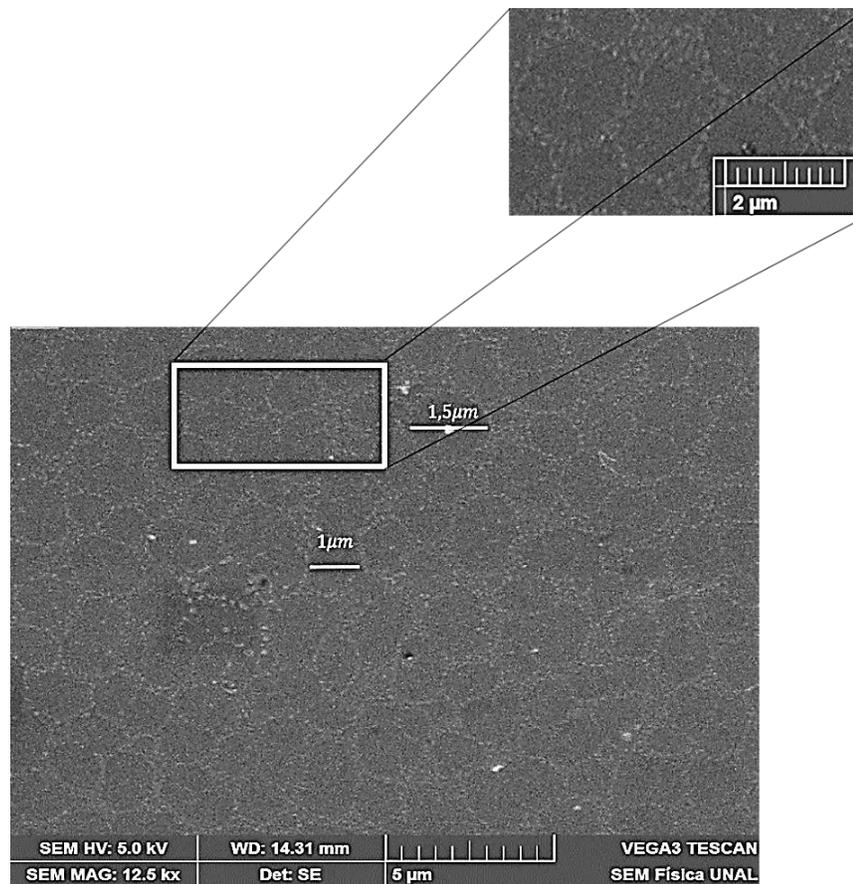


Figura 4 - 2: Tamaño de las regiones marcadas con los surcos de granos en la superficie de la muestra de GaSb con tiempo de anodizado de 10 min.

En la figura 4 - 3 se muestran las micrografías SEM (antes y después) de la película delgada de GaSb sometida a anodizado por un tiempo de 15 minutos. En este caso se obtuvo un valor de corriente durante el proceso de $15\mu A$, mucho menor que el obtenido en el ataque durante 10 min; esto no favoreció cambios significativos en la superficie del material hasta el punto de llegar a obtener formaciones similares con la corriente registrada del orden de los miliamperios.

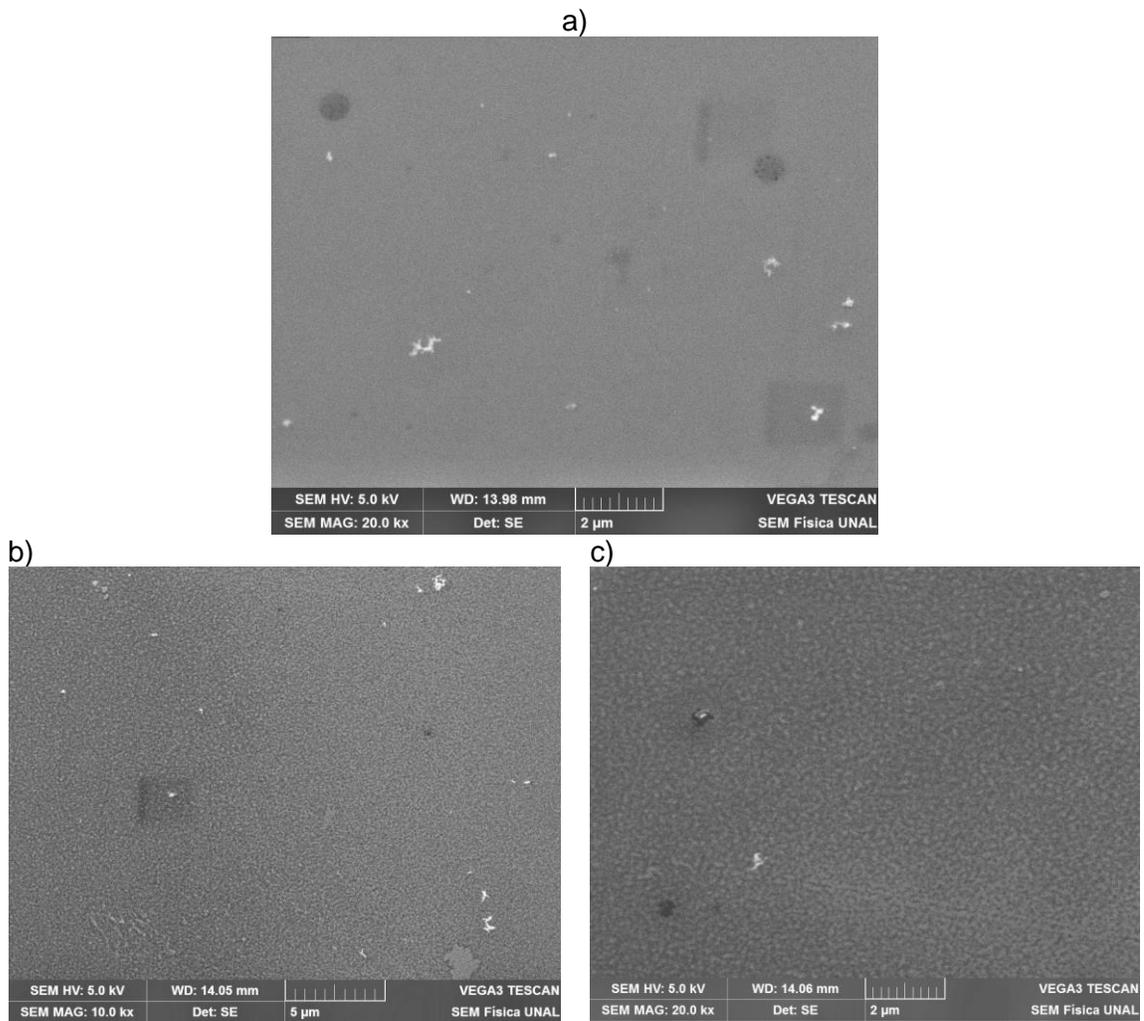


Figura 4 - 3: Micrografías SEM de películas de GaSb con tiempo de ataque de 15 minutos; a) micrografía de GaSb antes de la anodización b) posterior al anodizado electroquímico - escala de $5\mu m$, c) posterior al anodizado electroquímico - escala de $2\mu m$.

En la figura 4 – 4 se muestran las micrografías de SEM de las películas de GaSb (antes y después del anodizado) sobre sustrato de vidrio con un tiempo de ataque de 20 minutos;

es importante anotar aquí que durante el proceso de anodización la solución se filtró por fuera del sistema causando una disminución del mismo y un registro para el valor de la corriente muy pequeño, esto fue de alrededor de $1 \mu A$. Lo anterior no trascendió en cambios en la superficie del material, más allá de observar una etapa de predisposición de la superficie a estructuras similares como las ya reportadas (ver figura 4 – 4 c)).

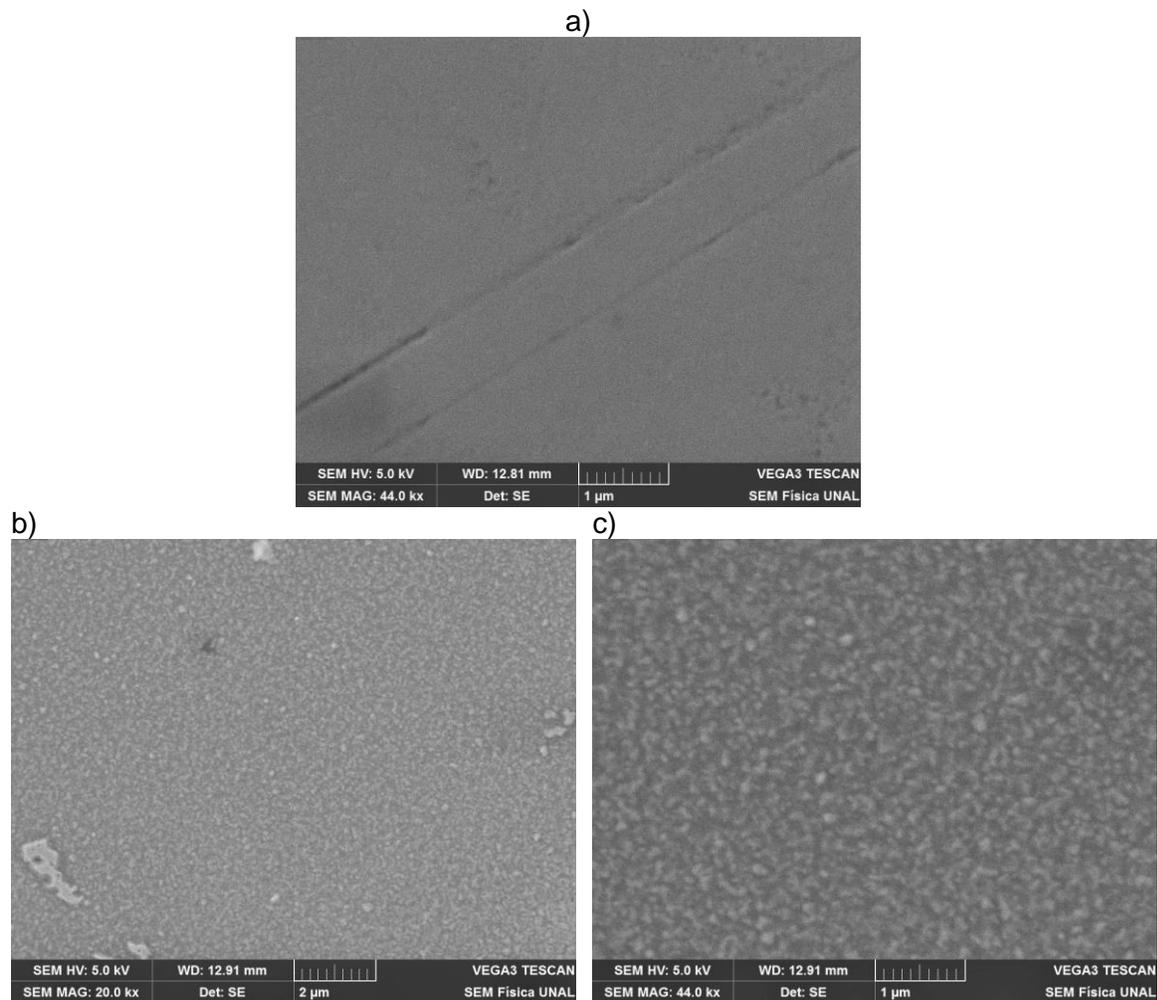


Figura 4 - 4: Micrografías SEM de la muestra de GaSb anodizada por un tiempo de 20 min, a) micrografía de GaSb antes del anodizado b) y c) micrografía de la superficie de GaSb posterior al anodizado.

Como se comentó anteriormente se puede observar en la figura 4 - 4 a) que la superficie de la muestra antes del proceso de anodizado es similar a las anteriores muestras reportadas en la sección; mientras que la superficie del material luego del anodizado, para un tiempo de 20 min, presenta una morfología caracterizada por aglomeraciones o grumos

de material posiblemente provenientes del proceso de reacción y sin culminar la etapa de formación propia generada por el ataque electroquímico.

De manera general podemos afirmar que los parámetros de concentración de la solución, el tiempo de ataque, el potencial aplicado, además de los parámetros de síntesis con los cuales fueron fabricadas las muestras, afectan de manera preponderante la superficie de las películas, cambiando su morfología y afectando entre otros las propiedades que gobiernan el material.

4.3 Caracterización morfológica (AFM)

Para complementar la información referida a los estudios de la morfología y la topografía de las muestras de GaSb, se realizaron medidas de AFM en modo contacto intermitente. En las figuras 4 – 5 a 4 – 7 se presentan las imágenes de AFM de las superficies de las muestras en correspondencia con las micrografías SEM para las muestras atacadas con tiempos de 10, 15 y 20 minutos.

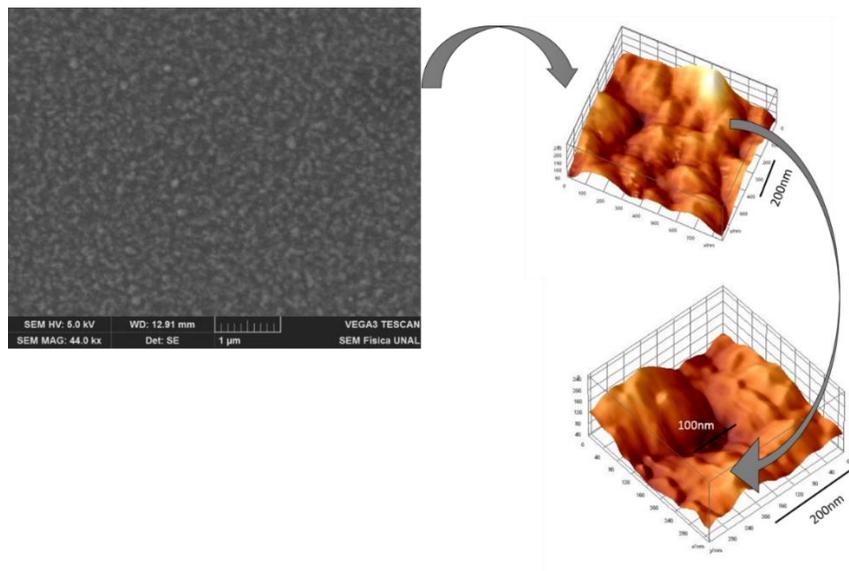


Figura 4 - 5: Micrografía SEM y AFM de la película de GaSb con un tiempo de anodizado electroquímico de 20 min.

A partir de las imágenes de AFM se pudo obtener valores de la rugosidad y los tamaños referidos a algunas formaciones características presentes en la superficie del material de GaSb (ver tabla 4 – 2). Utilizando el software WSxM 4.0 Beta 8.2 y el programa de “Image J” se pudieron obtener las imágenes en 3D de las formaciones presentadas después del ataque.

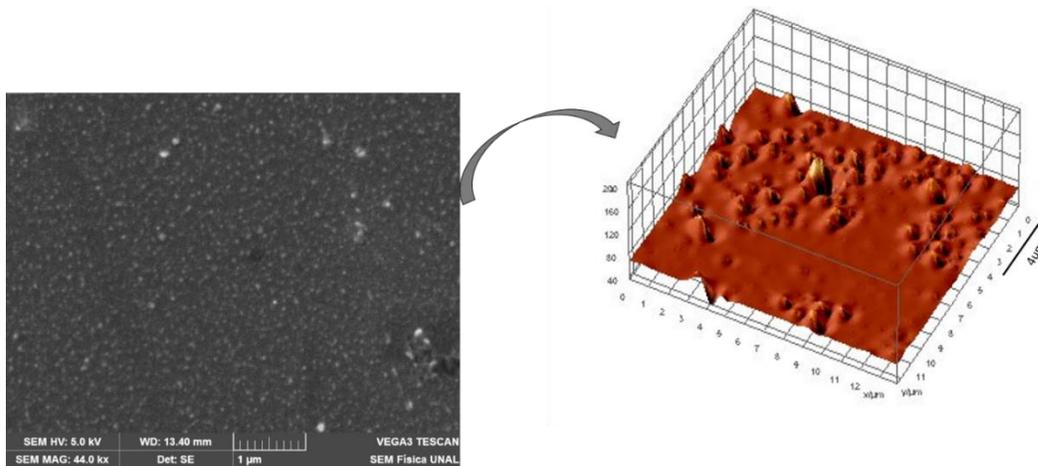


Figura 4 - 6: Película de GaSb con 15 minutos de ataque.

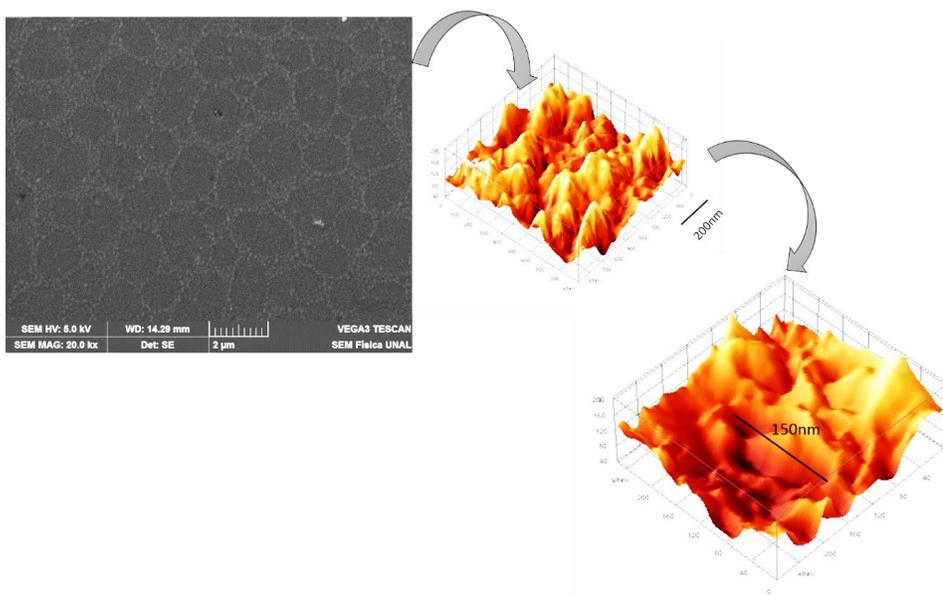


Figura 4 - 7: Micrografía SEM y AFM de la película de GaSb con un tiempo de ataque de 10 minutos.

Como se puede observar en las micrografías SEM y AFM (figuras 4 – 5 y 4 – 7) se logra evidenciar la formación de estructuras tipo granos o aglomeraciones en la superficie de las muestras por efecto del ataque realizado por medio de anodizado electroquímico, utilizando ácido clorhídrico (HCl) en concentración del 33,9% en 10ml (9ml de HCl y 1 ml de agua des ionizada). Es claro que la influencia de la corriente es un factor importante para la modificación de la superficie del material. Lo anterior, teniendo en cuenta que, en algunas ocasiones, las bajas corrientes presentadas dentro del proceso de anodizado con algunas muestras, no afectaron la superficie del GaSb. La muestra de mayor afectación en la superficie por efecto del anodizado, registró el valor de corriente más alto de 0,5 mA.

Este es un factor importante dentro del anodizado, ya que el aumento de corriente favorece el proceso de reacción de sustitución para generar enlaces entre los elementos del ácido y la de la superficie.

Tabla 4 - 2: Valores de rugosidad y formaciones en la superficie de películas delgadas de GaSb sometidas a procesos de anodizado electroquímico en tiempos de 10, 15 y 20 min.

Muestra	Tiempo de ataque (min)	Rugosidad RMS (nm)	Tamaño de algunas formaciones (nm)
1	20	7,38	100
2	10	3,02	150
3	15	1,04	700

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Este trabajo se realizó con el objetivo de responder al cuestionamiento acerca de los posibles cambios en la morfología de superficies de GaSb cuando éstas son sometidas a procesos de anodizado electroquímico con HCl al 33.9%. Como se pudo observar, se evidenció un cambio en las superficies de las muestras, en dependencia del voltaje aplicado y los tiempos de reacción a los que eran sometidas.

La superficie de la muestra de GaSb mayormente influenciada por el proceso de anodizado electroquímico, fue aquella sometida a 10 min de ataque y un potencial de 20 V; registrándose un valor de corriente alrededor de los 0,5 mA.

A partir de medidas del análisis de las micrografías SEM y AFM se obtuvo información de la modificación de la superficie en las muestras con valores de rugosidad alrededor de los 3 y 7 nm y cambios en la formación de estructuras tipo grano o aglomeraciones, variando entre los 100 y 700 nm en dependencia de los tiempos de anodización.

Es importante señalar que los parámetros de síntesis a con los cuales fueron fabricadas las muestras GaSb influyen de manera directa en los procesos de reacción, dependiendo de factores como la cristalización, concentración del material en la superficie, espesor, tipo de sustrato, etc; lo anterior se evidenció con las muestras que fueron crecidas con tiempos cortos, esto es, generando muestras con espesores menores de 100 nm.

Un aporte importante del trabajo es el tratamiento de la superficie de muestras de GaSb fabricadas previamente y no usando “wafer” comerciales, como ha sido reportado en la literatura hasta el momento.

5.2 Recomendaciones

Dentro de las recomendaciones que permiten tener una continuidad al trabajo desarrollado podemos mencionar las siguientes:

- Continuar con el desarrollo de la investigación en este trabajo, teniendo en cuenta estudios complementarios de las propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y magnéticas, con el fin de correlacionar sus resultados para posibles aplicaciones.
- Considerar otros parámetros del anodizado electroquímico que permitan evidenciar mayores cambios en la morfología en función de nuevas aplicaciones en optoelectrónica con impurezas dentro de la matriz.
- Por otro lado, sería de gran interés analizar la influencia que podría traer la formación de poros cuando las películas se fabrican sobre otro tipo de sustratos, y su correlación con las propiedades que gobiernan el material.

5.3 Publicaciones

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

Propiedades Físicas de Nanoestructuras de GaSb para Aplicaciones en Espintrónica

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

PROPIEDADES FÍSICAS DE NANOESTRUCTURAS DE GaSb PARA APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA

PHYSICAL PROPERTIES OF GaSb NANOSTRUCTURES FOR SPINTRONIC APPLICATIONS

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

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

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

Resumen

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

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