Materiales termoeléctricos de alto ZT en base de Si y sus aleaciones con Ge

por

Ing. Israel Emmanuel Zapata De Santiago

Tesis sometida como requisito parcial
para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE ELECTRÓNICA

en el

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica
Noviembre de 2016
Tonantzintla, Puebla

Supervisada por:

Dr. Alfonso Torres Jácome
Investigador Titular del INAOE

©INAOE 2016
Derechos reservados
El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y
Distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en
Partes.

Dedicatoria

*La presente tesis la dedico a mis **padres**,*
que por su apoyo y motivación, he salido a perseguir mis sueños.

*A mis **hermanos**,*
por ser tan buenos compañeros y ejemplos.

*A mi **novia**,*
por ser una mujer increíble y excepcional.

*A mis **amigos** y **familiares***
que me han mostrado su cariño, confianza y apoyo.

"I'm afraid and you give me courage"

Agradecimientos

¡Tantas personas a las qué agradecer!:

Al Dr. Alfonso Torres Jácome, “Doc Poncho”, guía y catedrático paciente que mostró apoyo incondicional para la realización de este trabajo, un ejemplo a seguir.

Al Dr. Reydezel Torres y al Dr. Carlos Zuñiga, quienes me motivaron e impulsaron a seguir adelante.

A los doctores del área de electrónica que me impartieron clases.

A los miembros del jurado: Dra. Maria Teresa Sanz Pascual, Dr. Pedro Rosales Quintero y Dr. Mario Moreno Moreno. Por su apoyo para mejorar este trabajo.

A todos los que laboran en el laboratorio de microelectrónica, en especial a Adrián Itzmoyotl Toxqui, Victor Aca Aca, Armando Hernández Flores, J. Pablo Alarcón Peña e Ignacio Juárez Ramírez, por su gran participación en la etapa experimental de este trabajo.

A todos los que laboran en el laboratorio de nanoelectrónica (LNN), en especial a Oscar Aponte Bravo, Mauro Landa, Arturo Cabrera Cruz y Oscar Pestaña Ortiz.

Al Lic. Luis Saúl Morales Torres y a su familia, quienes me recibieron como un miembro de su familia, con cariño y apoyo.

A mi familia: mis padres Mayela Esther de Santiago Barragán y José Luis Zapata Dávila, mis hermanos Alan David Zapata De Santiago y José Luis Zapata De Santiago, mis abuelos Celia Esther Barragán Galindo †, Antonio De Santiago Martínez †, José Luis Zapata Gaucín, Ana María Dávila Íñiguez.

A Mariana Icazbalceta Saavedra por su cariño, gran motivación y apoyo, y a su familia.

A mis amigos: Rafa Rodríguez, Juan Ayala, Javier Mesalles, Luis Ochoa, Antonio Quintas, Yojanes Rodríguez, Uriel Melo, Alooonzo Rodríguez, Daniela Reynoso, Batman, Rogelio Higuera, Miriam, Jairo, Misa, Jesús, Ica, ken Levine, Bethesda, a todos mis compañeros de generación y del INAOE: a todos ustedes gracias por acompañarme, por quererme, por las experiencias, la ayuda, los viajes y la diversión.

A Javi, Yut-ke, Murillo, Lety, Marco, Marce, Victor y Said: gracias por su amistad, los extraño y los quiero.

A mis compañeros del ITL.

A CONACYT, por el apoyo económico brindado.

Resumen

El consumo de energía crece cada vez más a medida que la tecnología progresa. Actualmente, la energía proviene principalmente de combustibles fósiles, pero debido a su alto nivel de contaminación se ha llevado a la ciencia a desarrollar fuentes alternas de energía, buscando eficiencia y bajo costo económico y ambiental. Una forma de disminuir el consumo energético es mediante el reciclaje de energía, como es el caso de transformar energía en forma de calor en energía eléctrica.

Los procesos en los que la fuente de energía principal está basada en la quema de combustibles, las máquinas y dispositivos eléctricos y electrónicos donde el calor es energía residual y los dispositivos que requieren de altas temperaturas para su funcionamiento pueden tener mayor eficiencia energética mediante la captación de calor residual y su conversión en energía eléctrica útil, llamada "conversión termoeléctrica"; aquí es donde la aplicación de dispositivos como generadores termoeléctricos (TEGs) entra en juego.

La mayoría de los materiales termoeléctricos utilizados para el desarrollo de TEGs se basan en Te y tierras raras. El Telurio es el noveno elemento más raro en la tierra y su predicción de agotamiento está previsto para 2020 con el uso actual, por lo que es clave para la termoeléctrica encontrar materiales libres de Te que sean baratos y de alta eficiencia. Es por esto que se propone el uso de un material barato y abundante como lo es el Silicio en forma de Silicio amorfo nanoestructurado y aleaciones con H, Ge y Ar depositado mediante PECVD: una técnica muy versátil que permite, en función de las condiciones de depósito, ajustar las propiedades de los materiales obtenidos.

Debido a la dificultad de obtener las propiedades térmicas y termoeléctricas de una película delgada, se diseñó el microchip TERM-PRU-MA1 que contiene estructuras que nos permiten caracterizar de forma rápida una película delgada de material termoeléctrico.

Abstract

Energy consumption grows increasingly as technology progresses. Currently, the energy comes mainly from fossil fuels, but its high level of pollution has led science to develop alternative energy sources, seeking efficiency and low economic and environmental cost. One way to reduce this energy consumption is by recycling, such as transforming heat energy into electrical energy.

Processes in which the main source of energy is based on burning fuel, machinery and electrical and electronic devices where heat is residual energy and devices with high operation temperatures can improve its energy efficiency by capturing residual heat and converting it into useful electrical energy, a process called "thermoelectric conversion"; This is where the application of devices such as thermoelectric generators (TEG´s) comes into play.

Most thermoelectric materials used in TEGs are based on Te and rare earths. Tellurium is the ninth of the rarest elements on earth and it's predicted it would disappear in 2020 with current use; this is why it's important to find cheap thermoelectric materials with high efficiency and Te free. That is why the use of a cheap and abundant material is proposed: silicon in form of nanostructured amorphous silicon and its alloys with H, Ge and Ar, deposited by PECVD: a versatile technique that allows us to adjust the properties of the materials obtained, depending on deposit conditions such as temperature, pressure, gas flux and gas ratio.

The resulting material has been electrically characterized; its nanostructures have improved its conductivity by five orders of magnitude, working at temperatures as high as 250°C. Due to the difficulty of obtaining the thermal and thermoelectric properties of a thin film the TERM-PRU-MA1 microchip was designed, containing structures that allow us to characterize a thermoelectric material thin film.

Índice

1. Introducción……..1

1.1. Alcance y justificación……3

1.2. Objetivos……5

2. Termoelectricidad……6

2.1. Definición……6

2.2. Historia……6

2.3 Ecuaciones que rigen la termoelectricidad……..10

2.3.1. Efecto Seebeck……..10

2.3.2. Efecto Thomson……11

2.3.3. Efecto Peltier……..11

2.3.4. Relaciones de Kelvin……..11

2.4 Materiales termoeléctricos……12

2.4.1. Definición.....12

2.4.2. Principales familias de materiales termoeléctricos……...13

2.4.3. Selección……21

2.5. Estado del arte……24

3. Materiales amorfos……26

3.1. Introducción a materiales amorfos y materiales microcristalinos……26

3.2. El estado termodinámico……27

3.3. Desorden estructural……30

3.4. Silicio amorfo hidrogenado……33

3.5. Defectos e impurezas……37

3.5.1. Defectos……37

3.5.2. Impurezas……40

3.6. Formación: métodos de preparación y procesos de crecimiento……41

3.6.1. Breviario de métodos de preparación……..41

3.6.2. Depósito químico en fase a vapor asistido por plasma, PECVD……46

3.7. Características eléctricas y térmicas……53

4. Materiales nanoestructurados……58

4.1. Introducción a materiales nanoestructurados……..58

4.2. Formación……59

4.3. Características eléctricas……60

5. Caracterización……61

5.1. Métodos de caracterización……61

5.1.1. Caracterización I(V) a diferentes temperaturas……62

5.1.2. Caracterización de composición mediante FTIR……63

5.1.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)……64

5.1.4. Transmitancia Uv-visible……..65

5.2. Proceso experimental y resultados iniciales……65

5.3. Microchip TERM-PRU-MA1 para caracterización termoeléctrica de películas delgadas……68

5.3.1. Estructuras T1, T2, T3, T4 y T5: Termómetros de platino……..69

5.3.2. Estructuras H1, H2, H3, H4 y H5: Calentadores o Heaters……70

5.3.3. Estructuras C1 y C5……70

5.3.4. Estructuras A1, B1, A4 y B4……..73

5.3.5. Estructura D1……..74

5.3.6. Estructura E1……..75

5.3.7. Estructuras D2 y E2 para obtención de conductividad térmica κ……..75

5.3.8. Estructura A2 para daño estructural por calor……78

5.3.9. Estructuras A3, B3 y C4……79

5.3.10. Estructura Cruz-Puente B2……79

5.3.11. Estructuras Kelvin C2 y C3……80

5.3.12. Marcas de alineación y vehículos ópticos……..80

5.4. Proceso de fabricación de Microchip TERM-PRU-MA1……82

6. Resultados y conclusiones……..84

6.1. Resultados……84

6.2. Conclusiones……..91

6.3. Trabajo futuro……92

Referencias……..93

Índice de figuras.

Fig. 2.1. Estructura cristalina de la aleación Tl_9BiTe_6 [1]……..14

Fig. 2.2. Estructura cristalina skutterudita [4]……..16

Fig. 2.3. Estructura cristalina del compuesto Bi_2Te_3 [6]……..18

Fig. 2.4. Estructura cristalina del compuesto $PbBi_4Te_7$ [10]……..19

Fig. 2.5. Estructura cristalina del calcogenuro $CsBi_4Te_6$ [12]……..20

Fig. 3.1. Diagrama esquemático de la transición de Silicio cristalino en el extremo izquierdo, a silicio amorfo en el extremo derecho [64]……..27

Fig. 3.2. Varios estados de un material representado en un diagrama de volumen específico contra temperatura [26]……..28

Fig. 3.3. Cambios en el estado de un material en respuesta a la variación de temperatura representado en un diagrama de energía libre contra arreglo atómico [26]……..30

Fig. 3.4. Ilustración de SRO basado en orbitales sp^3, mostrando los parámetros que se requieren considerar para su descripción……..31

Fig. 3.5. Comparación de las funciones de distribución radial del c-Si (———) y a-Si (- - - - -), [19]……..32

Fig. 3.6. Espectro de NMR protónica de muestras a-Si:H crecido con diferentes condiciones de depósito, el rango de concentración de hidrógeno va de 32% en (a) hasta 8% en (d), [20]……..35

Fig. 3.7. Velocidades de evolución del hidrógeno de muestras de a-Si:H preparado por método mediante descarga luminosa (GD a-Si:H) para diferentes temperaturas de sustrato T_S; la razón de calentamiento es de 20°C/min. [22]……..37

Fig. 3.8. Modelos estructurales bidimensionales que ilustran los varios tipos de defectos (DEC's) en a-Si:H; ver también tabla 3.1……..38

Fig. 3.9. Relación entre los varios métodos de preparación usados para producir sólidos amorfos [35]……..42

Fig. 3.10. Representaciones esquemáticas de los dos tipos de reactores usados en el método de PECVD……..44

Fig. 3.11. Ejemplos de plasma fuera de la tierra (a, b, c) y creado por el hombre (d). (a) La mayor parte del sol es plasma, especialmente la corona solar, (b) la cola de los cometas son plasmas polvorientos, (c) la Aurora Borealis es otro ejemplo de plasma en la naturaleza; (d) las bolas de plasma o lámparas de plasma es un artículo de novedad muy conocido cuya fotoluminiscencia involucra la generación de plasma……..46

Fig. 3.12. Ilustración de los procesos primarios de descomposición del SiH_4 debido a colisión de electrones y generación de radicales neutros……..50

Fig. 3.13. Diagrama esquemático que muestra la activación de la quimisorción disociativa del SiH_4 debido a especies energéticas producidas por plasma……..51

Fig. 3.14. Estructura de bandas de un semiconductor con enlace tetraédrico, representado mediante el uso de la teoría de enlaces químicos…….53

Fig. 3.15. Dependencia de la orilla de la banda de energía con contenido de hidrógeno [52]……54

Fig. 3.16. Modelo simplificado de las fluctuaciones de potencial en la orilla de la banda y los estados de cola de banda…….55

Fig. 4.1. Diagrama esquemático que muestra el proceso de formación de microcristales a alta presión durante el método de depósito mediante PECVD……..60

Fig. 5.1. Arreglo experimental para mediciones corriente-voltaje a diferentes temperaturas……..62

Fig. 5.2. Análisis FTIR de muestras de a-SiGe:H…….64

Fig. 5.3. (a) Gráficas de Arhenious para depósitos con diferente presión (muestras 1 y2) y (b) Gráficas de Argenious para depósitos con diferente flujo de gases (muestras 3, 4 y 5) y referencia de silicio amorfo hidrógenado…….67

Fig. 5.4. Layout del microchip TERM-PRU-MA1…….68

Fig. 5.5. Código de colores para layout del microchip TERM-PRU-MA1……69

Fig. 5.6. Resistencia vs temperatura de un termómetro de platino [59]……..69

Fig. 5.7. Estructuras T1, T2, T3, T4 y T5 para caracterización de termómetros de platino del microchip TERM-PRU-MA1……70

Fig. 5.8. Estructuras H1, H2, H3, H4 y H5 para caracterización de heaters de platino y del material a medir del microchip TERM-PRU-MA1……..70

Fig. 5.9. Estructuras C1 y C5 para obtención de coeficiente de Seebeck y medición de efecto Peltier……..71

Fig. 5.10. Arreglo experimental para la medición del potencial de Seebeck en las estructuras C1 y C5……71

Fig. 5.11. Arreglo experimental para la medición de temperatura de los extremos del canal principal en las estructuras C1 y C5……72

Fig. 5.12. Arreglo experimental para la medición del efecto Peltier en las estructuras C1 y C5……73

Fig. 5.13. Estructuras A1, A4, B1, B4 para obtención de coeficiente de Seebeck……74

Fig. 5.14. Estructura D1……..74

Fig. 5.15. Estructura E1 para obtención de coeficiente de Seebeck y medición de efecto Peltier……..75

Fig. 5.16. Estructuras D2 y E2 para obtención de conductividad térmica……76

Fig. 5.17. Arreglo experimental de estructuras D2 y E2 para obtención de conductividad térmica……..77

Fig. 5.18. Estructura A2 para observar daño estructural debido a altas temperaturas del material a medir del microchip TERM-PRU-MA1……..78

Fig. 5.19. Resistores para caracterización eléctrica y prueba de electromigración del platino y del material a medir del microchip TERM-PRU-MA1……79

Fig. 5.20. Estructura cruz-puente……79

Fig. 5.21. Estructuras Kelvin para la obtención de Rc……..80

Fig. 5.22. Vehículos ópticos del microchip TERM-PRU-MA1, basados en personajes de cultura popular: (a) Dalek, TARDIS, 10th doctor, “Doctor Who” de BBC, (b) Jiji, “kiki's delivery service” de Studio Ghibli, (c) Link, Trifuerza, Marine, “The Legend of Zelda: Link’s Awakening” de Nintendo, (d) Pac-man de Namco, (e) Boo, “Super Mario Bros 3”, de Nintendo……..81

Fig. 5.23. Marcas de alineación del microchip TERM-PRU-MA1……81

Fig. 5.24. Diagrama esquemático del proceso de fabricación del microchip TERM-PRU-MA1……..83

Fig. 6.1. Imágenes de microscopía de (a) estructura E1, (b) y (c) estructuras C1 y C5, (d) estructura D2, (e) y (f) vehículos ópticos……84

Fig. 6.2. Resultados de perfilometría……85

Fig. 6.3. Voltaje de Seebeck VS corriente del calentador, estructura E1……86

Fig. 6.4. ZT vs κ (W/mK)……86

Fig. 6.5. ZT vs T para diferentes materiales dopados en volumen [68]……87

Fig. 6.6. Eficiencia (%) vs temperatura de fuente (K) para diferentes valores de ZT [69]……88

Fig. 6.7. Estructuras nanocristalinas vistas en el microscopio electrónico Scios de alta resolución……89

Fig. 6.8. Acercamiento a estructuras nanocristalinas vistas en el microscopio electrónico Scios de alta resolución……89

Fig. 6.9. Imágenes de silicio amorfo nanoestructurado obtenidas mediante TEM [70]……..90

Índice de tablas.

Tabla 3.1 Modelos de defectos propuestos para silicio amorfo……..39

Tabla 5.1. Condiciones de depósito para muestras de SiGe microcristalino……..66

Tabla 5.2. Resultados de mediciones eléctricas……..66

Tabla 6.1. Resultados de mediciones eléctricas del material caracterizado en el microchip TERM-PRU-MA1……84

1. INTRODUCCIÓN.

“La energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma”: La ley de la conservación de la energía constituye el primer principio de la termodinámica, y es este principio el que hace posible el garantizarnos energía, mecánica y eléctrica, para el uso de nuestras máquinas y dispositivos y por lo tanto la comodidad y el desarrollo de la raza humana.

Desde que los científicos pioneros en el estudio del fenómeno eléctrico iniciaron sus investigaciones hasta la actualidad, la revolución eléctrica ha cambiado la historia de la humanidad, y una cosa es clara: la generación de energía eléctrica requiere la antes mencionada transformación de energía. Las ecuaciones de Maxwell, las cuales unen los fenómenos eléctricos y magnéticos, rigen el principio de la mayoría de los generadores eléctricos: mediante movimiento de una turbina conectada a un alternador de corriente, el elemento generador, transforman el movimiento mecánico en energía eléctrica. Otra generación de electricidad comúnmente usada es la generación fotovoltaica, la cual se efectúa a través de paneles solares formados por dispositivos semiconductores tipo diodo, que al ser iluminados son excitados y producen pares electrón-hueco, y mediante el movimiento de las cargas, se genera una diferencia de potencial en los extremos.

En la actualidad existen formas de energía no aprovechadas y consideradas como desperdicio. El mejor ejemplo es la energía en forma de calor, esta energía se encuentra desaprovechada en muchas máquinas y dispositivos utilizados de forma muy común: motores eléctricos y de combustión interna, dispositivos de iluminación eléctrica, dispositivos electrónicos portátiles y sensores, entre otros.

Es por esto que existe una rama dedicada a la investigación y desarrollo de materiales termoeléctricos, esto es que son capaces de generar una corriente eléctrica al ser sometidos a un gradiente térmico. Una de los parámetros más importantes para la determinación de la aptitud de un material termoeléctrico es el coeficiente de Seebeck, el que nos indica la tensión generada en los extremos del material al aplicar un gradiente térmico, lo que ha resultado en el diseño de un dispositivo para su determinación.

Actualmente este dispositivo permite realizar de forma más rápida la caracterización de materiales termoeléctricos.

La eficiencia de los dispositivos termoeléctricos está asociada muy fuertemente con una figura de mérito dimensional, ZT, definida como $ZT = (\alpha^2\sigma/\kappa)T$, donde s, k y T son la conductividad eléctrica, conductividad térmica y temperatura absoluta. Alta conductividad eléctrica, alto coeficiente de Seebeck (α) y baja conductividad térmica son necesarios para realizar un material de alto rendimiento termoeléctrico, es por esto que la figura ZT es también un indicador conveniente para la evaluación de la potencial eficiencia de dispositivos termoeléctricos: un buen material termoeléctrico tiene, en general, un valor de ZT cercano a la unidad.

En este trabajo se propone la obtención de materiales nanoestructurados en base Si y sus aleaciones con Ge que serán depositados mediante la técnica PECVD para la inclusión de nanocristales en una estructura amorfa como materiales termoeléctricos de alto rendimiento ($ZT > 1$). De esta manera se tendrá la muy baja conductividad térmica de los materiales amorfos y la alta conductividad eléctrica de los materiales cristalinos.

1.1. Alcance y Justificación.

Este trabajo contempla la caracterización de un material termoeléctrico basado en Silicio amorfo y sus aleaciones con germanio compatible con la tecnología CMOS, mediante la construcción de un dispositivo para la medida del coeficiente Seebeck.

Así mismo, contempla la integración de un sistema termogenerador de electricidad hecho a base de este material a un sensor de gas.

Ejemplos actuales de generación eléctrica incluyen pero no se ven limitadas a centrales de ciclo combinado, aerogeneradores, y paneles solares para generación de energía fotovoltaica o térmica solar. Algunos de estos ejemplos se basan en mejoras en la eficiencia de tecnologías más antiguas basadas en combustibles no renovables o fósiles, y otra parte se basa en explotación de fuentes de energía renovables no utilizadas hasta hace poco. El uso de combustibles fósiles es el aspecto en el que más se ha trabajado en las pasadas generaciones y su mejora tecnológica está llegando a su límite.

Nuestra sociedad actual se enfrenta al reto del agotamiento de las fuentes de combustibles fósiles, que poco a poco causa el incremento de diferentes crisis energéticas que ponen en evidencia la necesidad de desarrollar tecnologías innovadoras y eficientes para la generación, aprovechamiento, almacenamiento y distribución energética.

La mejora de la eficiencia energética en los procesos en los que la fuente de energía principal está basada en la quema de combustibles, en máquinas y dispositivos eléctricos y electrónicos donde el calor es energía residual y en los dispositivos que requieren de altas temperaturas para su funcionamiento tiene como vía la captación de calor residual y su conversión en energía eléctrica útil, llamada “conversión termoeléctrica”, aquí es donde la aplicación los dispositivos generadores termoeléctricos (TEGs) entra en juego.

La implementación generalizada de TEGs es función de la mejora o desarrollo de los materiales termoeléctricos de alto ZT que los componen, los cuales son el corazón de este

dispositivo. Esto repercute también en otros dispositivos basados en efectos termoeléctricos, como refrigeración mediante efecto Peltier.

La mayoría de los materiales encontrados que sirven eficientemente en los TEGs se basan en Te y tierras raras. El Telurio es el noveno elemento más raro en la tierra y su predicción de agotamiento está previsto para 2020 con el uso actual, por lo que es clave para la termoeléctrica encontrar materiales libres de Te que sean baratos y con un factor ZT alto.

Es por esto que se propone el uso de un material barato y abundante como lo es el Silicio en forma de Silicio amorfo nanoestructurado y aleaciones con Ge depositado mediante PECVD: una técnica muy versátil que permite, en función de las condiciones de depósito, ajustar las propiedades de los materiales ahí obtenidos.

1.2. Objetivos.

1.2.1. Objetivo General.

Utilizar la integración monolítica en la tecnología de silicio de sensores, circuitos integrados y transductores para la realización de sistemas en un chip (SoC) con la aplicación a la recolección de energía (energy harvesting).

1.2.2. Objetivos específicos.

a) Diseñar un material termoeléctrico nanoestructurado usando Si y sus aleaciones con Ge compatible con la tecnología del silicio para la optimización del factor ZT y su uso en la fabricación de generadores termoeléctricos.

b) Desarrollar técnicas de caracterización de materiales termoeléctricos.

Para lograr los objetivos planteados este trabajo está organizado de la siguiente manera; en el capítulo dos se presenta una breve historia de la termoelectricidad, se discuten las principales figuras de mérito y se revisan las principales familias de materiales termoeléctricos. El Capítulo tres contiene una descripción de materiales amorfos, métodos de obtención y principales características. El Capítulo cuatro describe la metodología usada para la obtención de materiales nanoestructurados, o microcristalinos, y su aplicación en materiales termoeléctricos. En el capítulo cinco se describen y discuten los métodos empleados en la caracterización de los materiales termoeléctricos aquí diseñados y obtenidos y finalmente, en el capítulo seis se muestran las conclusiones producto de este trabajo.

2. TERMOELECTRICIDAD.

2.1. Definición.

Se define como la generación de corriente eléctrica debido al gradiente térmico aplicado a uno o varios materiales conectados entre sí.

Los tres efectos termoeléctricos principales son el efecto Seebeck, el efecto Peltier y el efecto Thomson. Los generadores termoeléctricos están basados en el efecto Seebeck.

2.2. Historia.

En 1821, Johan Seebeck (1770 – 1831), un médico y físico alemán, observó que al aplicar un gradiente de temperatura entre las uniones de dos metales diferentes que formaban un bucle cerrado, o un lazo, se producía la deflexión de una brújula situada junto al circuito, es por esto que llamó a este efecto "termomagnetismo". Años después, el físico danés Hans Christian Ørsted (1777-1851), un gran estudioso del electromagnetismo, rebautizó el descubrimiento como "efecto Seebeck", y en la actualidad engloba cualquier unión de dos materiales conductores eléctricos sean o no metales. En la época de Seebeck aún no eran conocidos los materiales semiconductores, estos materiales son en los que actualmente se basan muchos de los dispositivos que se basan en el efecto que lleva su nombre.

Las tres cartas del físico italiano Alessandro Volta (1745-1827) a Abott Anton Mario Vasalle, profesor de física de la Royal University de Turin, escritas entre 1794 y 1796 demuestran que fue Volta quién observó por primera vez los efectos del fenómeno termoeléctrico. En ellas describe el experimento donde observó cómo los músculos del

anca de una rana se contraen al pasar por ellos la corriente generada debido al calentamiento desigual de los extremos de un alambre de acero.

El físico francés Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) publicó en 1834 en la revista francesa “Anales de física y química” un artículo acerca de la temperatura anormal registrada en las uniones de un bucle de dos metales distintos al hacer pasar una corriente eléctrica a través de él. Peltier no buscó una justificación al fenómeno que observó, ya que trabajaba en la demostración de las teorías de James Joule. Varios físicos buscaron la explicación a este fenómeno, pero no fe hasta 1838 que el ruso Heinrich Lenz (1804-1865) realizó un experimento sencillo que consistía en hacer pasar una corriente eléctrica por la unión de antimonio y zinc, la cual se encontraba a su vez en contacto con una gota de agua que se congelaba al pasar la corriente en un sentido y se derretía al pasar en sentido contrario. Con este experimento quedó demostrado el efecto Peltier: efecto “contrario” al observado por Seebeck.

Fue el ingeniero y físico británico primer barón Kelvin (William Thomson, 1824-1907), estudioso en termodinámica, quien dedujo las “relaciones de Kelvin” alrededor de 1851 al demostrar que el efecto Seebeck y el efecto Peltier se interrelacionan añadiendo el “efecto Thomson”, que consta en la conversión de la diferencia de temperatura a voltaje eléctrico y viceversa. En palabras exactas, un material homogéneo por el que circula un flujo de calor y que es sometido a un gradiente térmico generará una corriente eléctrica; o bien, un material homogéneo sometido a un gradiente térmico y por el que hacemos circular una corriente eléctrica intercambiará calor con el medio.

En 1885, el físico tercer Barón de Rayleigh (John William Strutt, 1842-1919), ganador del premio nobel de física en 1904, publicó un estudio con resultados erróneos sobre la eficiencia térmica de un generador termoeléctrico, este estudio dio pie a las primeras investigaciones ingenieriles acerca de la termoelectricidad. El físico alemán Edmund Altenkirch fue el que se dio a la tarea de corregir ese estudio en 1909, y para 1910 había calculado satisfactoriamente la eficiencia potencial de generadores termoeléctricos y delineó los parámetros de los materiales necesarios para construir dispositivos prácticos.

Los rendimientos fueron muy bajos para los dispositivos estudiados: en su época sólo los metales eran los materiales disponibles.

En aquella época, los efectos termoeléctricos sólo habían sido aplicados en la medición de temperaturas y en los primeros generadores de corriente continua, que luego fueron sustituidos por generadores de inducción electromagnética, todo esto porque los dispositivos basados en efectos termoeléctricos tenía una eficiencia menor al 1%. En los años 30, el físico ruso Abram Fedorovich Ioffe (1880-1960) publicó una serie de trabajos en los que predecía eficiencias en la transformación calor-electricidad de 2.5 a 4%, mediante el uso de semiconductores.

Fue así como en 1932 creó en el Instituto Físico-Técnico de San Petersburgo un grupo de investigación es semiconductores termoeléctricos. Gracias a sus trabajos en fotoelectricidad, investigó la posibilidad de usar sulfuro de plomo como material termoeléctrico, y en 1937 mostró la posibilidad de crear semiconductores tipo n y tipo p sólo con sulfuro de talio al variar la cantidad de azufre respecto a su composición química, esto significó un gran avance.

Siguiendo los pasos de Ioffe, Yuri Petrovich Maslakovets (1900-1967) dio a conocer a finales de los años treinta un dispositivo termoeléctrico con eficiencia térmica cercana al 3%, que constaba de 74 termopares de sulfuro de plomo dopado con plomo, como elemento tipo n, y hierro, como elemento tipo p. El Ejército Rojo se interesó en este dispositivo y fue utilizado para alimentar las baterías que garantizaban las comunicaciones de la estación de radio “Sever” a un radio de 1000 km, esto en los últimos meses de la Segunda Guerra Mundial. Este generador termoeléctrico, primero en su clase, tenía una potencia de 12 W cuando trabajaba con un salto térmico de 300 °C, el cual era generado con una estufa de leña, y su principal problema era la resistencia de contacto de las interconexiones. Al terminar la Segunda Guerra Mundial, Maslakovets continuó trabajando con su generador termoeléctrico y llegó a conseguir un rendimiento de más del 5%, sustituyendo el hierro por ZnSb y a partir de 1948 se produjeron los primeros TEGs

comerciales en la URSS para el suministro de energía eléctrica de radiorreceptores en áreas rurales, su suministro de calor eran lámparas de queroseno.

La teoría de la conversión de energía termoeléctrica en semiconductores fue desarrollada por Ioffe en 1949. En esta teoría establece el parámetro **ZT** (figura de mérito adimensional) que se emplea actualmente como medida de la calidad termoeléctrica de un material. ZT se define en la ecuación 2.1, donde α es el coeficiente de Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, κ es la conductividad térmica y T es la temperatura absoluta. El trabajo fue publicado originalmente en 1950 por la academia de ciencias de la URSS como documento clasificado, y se mantuvo oculto a la comunidad científica internacional hasta 1957, publicado en el libro "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectrc Cooling".

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \qquad \textit{Ec. 2.1}$$

En las décadas más actuales, los TEGs han sido fuentes de potencia en locaciones terrestres y extraterrestres, por ejemplo en las sondas Voyager 1 y Voyager 2.

Existe una gran ventana de oportunidades en generadores termoeléctricos para recuperar la energía térmica desperdiciada. Ejemplos de aplicaciones son en automóviles, donde se pueden utilizar TEGs de temperaturas intermedias (500-800 K) para aprovechar la energía y reducir la contaminación, en plantas solares de altas temperaturas, sensores, dispositivos eléctricos y electrónicos, entre otros.

En la actualidad, la búsqueda de materiales nuevos con altos valores de ZT está llevando a la búsqueda de nuevas vías de formación de los materiales ya conocidos con el fin de aprovechar al máximo las mejoras y ventajas que la nanoestructuración del material ofrece, este es el caso de este trabajo.

2.3. Ecuaciones que rigen la termoelectricidad.

2.3.1. Efecto Seebeck.

Este efecto se manifiesta como la aparición de una diferencia de potencial eléctrico en un circuito formado por la unión de dos o más materiales cuando sus uniones se encuentran a diferente temperatura. El coeficiente de Seebeck, mostrado en la ecuación 2.2, relaciona de manera proporcional el gradiente de temperatura entre las uniones de dos materiales y el potencial eléctrico que esta diferencia de temperatura genera. Sus unidades son VK^{-1}.

$$\alpha = \frac{\partial V}{\partial T} \qquad \textit{Ec. 2.2}$$

Para entender la aparición de este potencial, se toma en cuenta la idea de un gas de partículas y los fenómenos de transporte de cargas. La energía cinética de los portadores en el extremo de más alta temperatura es mayor que la de los portadores del extremo más frío, lo cual causa una migración de portadores de carga del extremo frío al extremo caliente.

Al tomar en cuenta que en los materiales semiconductores el aumento de temperatura está ligado al aumento de portadores, se observará un flujo neto positivo de portadores circulando desde la parte caliente a la parte fría del material.

En muchos metales y en los semiconductores tipo n, la conducción es debida a electrones; así pues, al aumentar la energía cinética de las cargas negativas en el extremo caliente, se produce una migración de cargas hacia el extremo frío, y se crea un potencial negativo. En los semiconductores tipo p, y algunos metales como el aluminio, se produce la migración de portadores positivos al extremo frío, lo cual crea un potencial positivo. Este efecto se utiliza también para determinar el tipo de dopado de un material semiconductor mediante el método “punta caliente”.

2.3.2. Efecto Thomson.

Se define como la absorción o generación de calor en un material homogéneo sometido a una diferencia de temperatura entre sus extremos a través del cual se hace circular una corriente eléctrica. El coeficiente de Thomson, mostrado en la ecuación 2.3, puede ser medido para un único material y tiene unidades iguales a las del coeficiente de Seebeck.

$$q = \mu I \Delta T \qquad \textit{Ec 2.3}$$

2.3.3. Efecto Peltier.

Consiste en la absorción o liberación de calor en la unión entre dos materiales distintos originada por el paso de una corriente eléctrica a través de ellos. El coeficiente de Peltier es mostrado en la ecuación 2.4.

$$\Pi = \frac{dq}{dI} \qquad \textit{Ec 2.4}$$

La energía térmica asociada a un electrón es diferente para cada material. Al pasar un flujo de electrones desde un material A a un material B, estando los dos a la misma temperatura, se produce la absorción o liberación de calor para adecuar la energía térmica de los electrones a la nueva situación en el material B. Al invertir la dirección del flujo, pues, se invierte también el sentido de flujo de calor en la unión.

2.3.4. Relaciones de Kelvin.

Thomson encontró en 1854 las relaciones de Kelvin, las cuales relacionan los efectos Seebeck y Peltier. La primera relaciona el coeficiente Seebeck con el Peltier y es mostrada en la ecuación 2.5, donde T es la temperatura absoluta.

$$\Pi = \alpha T \qquad \textit{Ec 2.5}$$

La segunda relación nos relaciona el coeficiente de Seebeck con el de Thomson, y se muestra en la ecuación 2.6.

$$\mu = T\frac{d\alpha}{dT} \qquad \textit{Ec 2.6}$$

De esta forma podemos decir que para conocer las propiedades termoeléctricas de un material, sólo necesitamos conocer uno de sus coeficientes termoeléctricos.

2.4. Materiales termoeléctricos.

2.4.1. Definición.

Los materiales termoeléctricos son aquellos en los que se establece una diferencia de potencial entre sus extremos cuando son sometidos a un gradiente térmico. Esta definición hace referencia solamente al efecto Seebeck y gracias a las relaciones de kelvin, podemos comprobar si un material experimentará a su vez el efecto Peltier o el efecto Thomson.

La mayoría de los materiales semiconductores y conductores experimentan efectos termoeléctricos, algunos de forma más notable. Las excepciones a esta afirmación son el plomo, los superconductores y los semiconductores intrínsecos. El plomo tiene valores de coeficientes termoeléctricos bajos, en especial el coeficiente de Thomson. Los superconductores no experimentan fenómenos termoeléctricos ya que no sufren variación en la movilidad de los portadores de carga en función de la temperatura. Los semiconductores intrínsecos tienen un coeficiente de Seebeck nulo puesto que poseen igual concentración de portadores de carga negativos y positivos.

Existe un criterio más restrictivo para la definición de material termoeléctrico y está muy relacionado a la figura de mérito ZT. Un material se puede considerar termoeléctrico cuando la figura de mérito ZT alcanza valores superiores a 0.5. Debemos tomar en cuenta que el producto ZT refleja la eficiencia de un material termoeléctrico.

2.4.2. Principales familias de materiales termoeléctricos.

La clasificación en forma de familias se realiza tomando en cuenta la dimensionalidad, estructura cristalina y composición del material. A continuación se realiza una recopilación de las principales familias de materiales termoeléctricos:

2.4.2.1. Compuestos de talio.

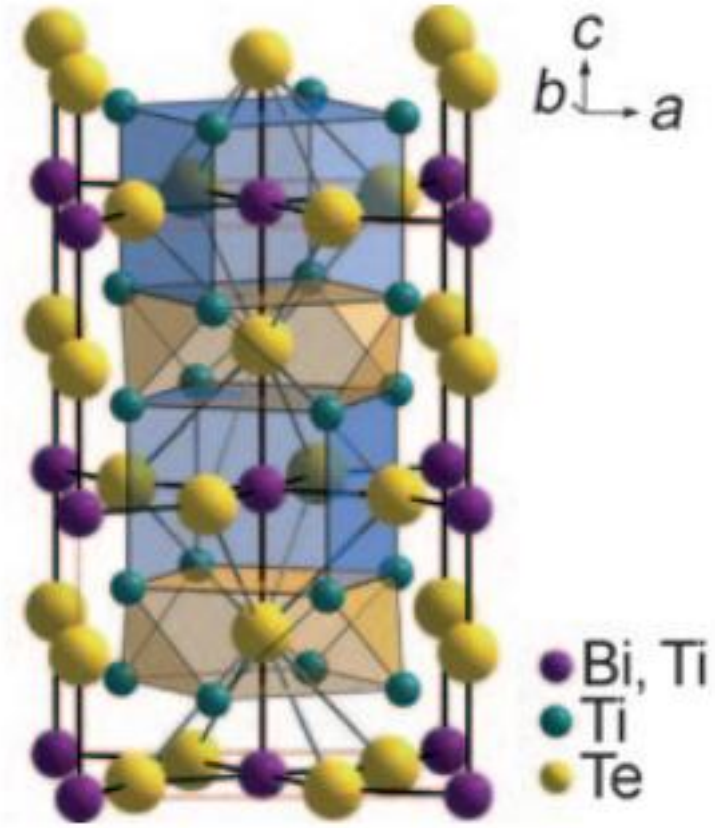
En los últimos años esta familia ha sido estudiada debido a que dicho elemento presenta numerosas peculiaridades. Sus propiedades cristalográficas y químicas son similares a las del potasio, pero el talio presenta una mayor electronegatividad. Esta condición nos predice que la sustitución del potasio por galio genera compuestos con una mejor conductividad eléctrica, debido a que se forman enlaces que son menos iónicos. Además de esto, el talio tiene un peso atómico elevado, por lo que se espera que los compuestos que contienen talio presenten buenas propiedades termoeléctricas.

Una de las aleaciones que presenta las mejores propiedades termoeléctricas de entre todos los compuestos de talio es el Tl_9BiTe_6, el cual ha sido objeto de bastantes estudios. Este compuesto llega a valores de ZT= 1.2 a 500 K mediante dopaje para mejorar su conductividad.

Estas buenas propiedades termoeléctricas son debidas principalmente a que presenta una baja conductividad térmica, de 0.5 $Wm^{-1}K^{-1}$ [1]; este factor se mantiene en la mayoría de los compuestos de talio que han sido estudiados. La baja conductividad térmica de la aleación Tl_9BiTe_6 se debe a que dos tercios del total de los átomos de esta son átomos pesados y por las posiciones octaédricas de los átomos de TL y Bi, como se muestra en la figura 2.1.

El resto de los compuestos de talio que han sido estudiados también poseen una baja conductividad térmica, pero debido a sus diferentes estructuras cristalinas y otros factores, pocos presentan valores de ZT buenos debido a su mala conductividad eléctrica.

A pesar de que los compuestos de talio presentan datos que mereces ser tomados en cuenta para su elección, el talio es un elemento altamente tóxico y es por esto que no se han desarrollado aplicaciones a este material.



Figra 2.1. Estructura cristalina de la aleación Tl_9BiTe_6 [1].

2.4.2.2. Semiconductores desordenados ó Materiales Nanoestructurados no homogéneos.

Existen dos tipos de semiconductores desordenados [1], el primero es la familia de los compuestos de Pb, Sb, Ag y Te (LAST: Lead, Antimony, Silver y Tellurium) de la forma $AgPb_mSbTe_{m+2}$, donde, debido a que el compuesto representa la solución sólida total del sistema AgSbTe-PnTe con estructura NaCl, puede ser cualquier número de cero a infinito.

En este caso, la baja conductividad térmica de los LAST, alrededor de 0.4 $Wm^{-1}K^{-1}$ [2], es debido a la presencia de microfases y a la distribución aleatoria de los tres átomos diferentes para un tipo de posición atómica de la red.

Los compuestos de la familia LAST tienen un comportamiento semiconductor con un band gap de 0.25 eV, y su conductividad eléctrica aumenta al aumentar m, llegando a valores muy altos para m=18. En estos materiales se pueden alcanzar valores de ZT= 1.7 a 700K, por lo que es un buen candidato para la generación de electricidad en la zona de temperaturas media. Pero debido a que contiene plomo y a su compleja composición, no es comúnmente utilizado.

El segundo tipo son los compuestos de Zn-Sb, como la fase β del antimoniuro de zinc (β-Zn_4Sb_3). Estos compuestos no son comúnmente estudiados a pesar de poseer un buen número ventajas, como lo son su disponibilidad, facilidad de fabricación y baja toxicidad. Las desventajas al emplear estos compuestos en la construcción de dispositivos son la estabilidad química de la fase y el hecho de no poder ser dopada como tipo n. Los valores de ZT alcanzados para la fase están alrededor de 1.4 a 675 K.

2.4.2.3. Phonon Glass-Electron Crystal (PGEC).

El concepto del phonon glass-electron cristal es explicado a detalla por G.A. Slack en 1995 [2]. Consisten en materiales que contienen átomos resonadores confinados en una red cristalina formada por átomos con enlaces covalentes poco polares. Estos átomos resonadores presentan oscilación y rotación gracias a moléculas o átomos unidos por enlaces débiles. Estos átomos resonadores tienen la función de disminuir la conductividad térmica del material ya que realizan una gran dispersión de fonones. La buena conductividad eléctrica es permitida por la red cristalina. De esta forma independizamos una conductividad de la otra, ya que cada propiedad depende de un componente distinto de la red, y de esta forma es posible modificar cada una de las conductividades por separado.

La investigación de estos materiales no produjo avances significativos durante mucho tiempo. Los primeros de estos nuevos materiales son materiales basados en la estructura del arseniuro de cobalto, skutterudita, es por esto que a estos materiales se les llama skutteruditas llenas o *filled skutterudite,* su estructura cristalina se aprecia en la figura 2.2.

De entre todas las estructuras de esta familia, la composición $LnFe_3CoSb_{12}$ (Ln=La, Ce) [3], perteneciente a la familia de skutteruditas de antimonio, alcanza valores de ZT= 1.4 a 1100 K, esto porque el tamaño de sus átomos crean amplios huecos, permitiendo grandes amplitudes de oscilación. Así mismo, los clatratos semiconductores se estudian bajo el concepto PGEC, en estos casos se han llegado a conseguir valores de ZT de .87 a 870 K.

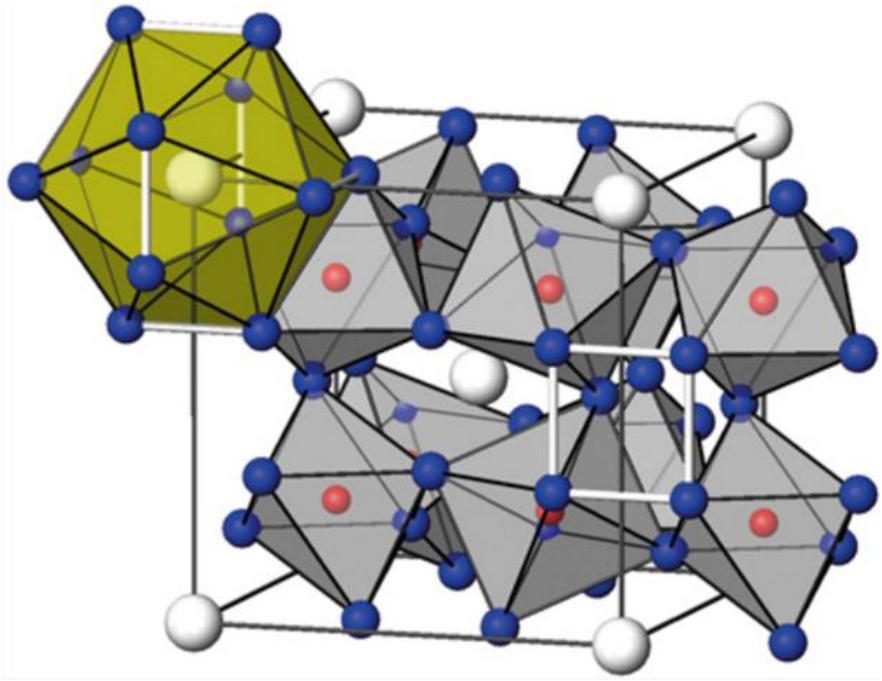


Fig. 2.2. Estructura cristalina skutterudita [4].

2.4.2.4. Telururos (calcogenuros).

El telururo de bismuto y los telururos de plomo fueron unos de los primeros materiales sintetizados e investigados para su empleo en aplicaciones termoeléctricas, y en la actualidad son los materiales termoeléctricos más utilizados para fabricación de dispositivos termoeléctricos, con casi nula competencia.

Estos materiales son aleaciones de teluro con plomo o bismuto que forman compuestos semiconductores y encajan en lo que Abram Fedorovich Ioffe recomienda, ya que son compuestos semiconductores con coeficientes de Seebeck altos y con conductividades térmicas relativamente bajas gracias al elevado pero atómico de los tres elementos que los componen.

Dentro de esta familia, el más conocido y utlilizado es el telururo de bismuto (Bi_2Te_3), que tiene una estructura cristalina tipo tetradimita, como se ve en la figura 2.3. Se puede encontrar de forma natural en un mineral llamado telurobismutita. Este compuesto ha sido exitoso como material termoeléctrico debido a su muy baja conductividad térmica, gracias al elevado peso atómico de sus componentes y a su estructura cristalina que favorece a la dispersión de fonones.

El telururo de bismuto tiene un rango composicional amplio de estabilidad, lo que permite modificarlo mediante el exceso de Bi o Te. Al tener un exceso de Bi, se obtiene un material tipo p, y al obtener un exceso de Te, se obtiene un material tipo n [5]. Es importante tomar en cuenta que esto no altera la conductividad térmica de forma considerable, y que esta se mantiene en valores alrededor de 1.8 $Wm^{-1}K^{-1}$.

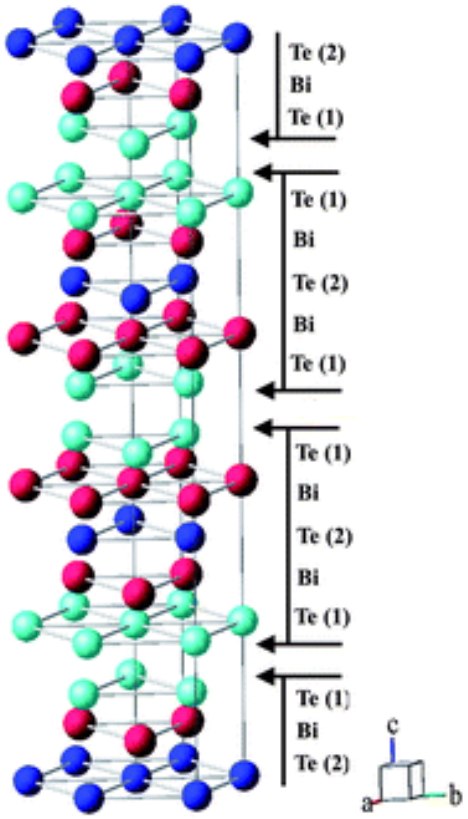


Fig. 2.3. Estructura cristalina del compuesto Bi_2Te_3 [6].

Es posible disminuir aún más la conductividad del material mediante la sustitución parcial de átomos de Te por Se, o de Bi por Sb, sin modificar el coeficiente de Seebeck ni la conductividad eléctrica, lo cual nos da valores de ZT cercanos a 1 a 400 K [7].

El telururo de plomo es también estudiado y se han podido obtener valores de ZT = 0.75 a 700K mediante la sustitución de átomos de Pb por Sn [8]. De igual forma se ha podido doblar el valor de ZT a temperatura ambiente mediante la aleación con porcentajes inferiores al 1% molar de Bi_2Te_3 [7].

2.4.2.5 Calcogenuros mixtos.

El estudio del telururo de bismuto y telururo de plomo dio lugar a la investigación de compuestos ternarios y cuaternarios. Estos compuestos son semiconductores de gap pequeño, con baja conductividad térmica.

El sistema PbTe- Bi_2Te_3 comprende varios compuestos y estructuras, siendo una aleación destacada la Pb Bi_4Te_7, que se comporta como un semiconductor tipo n [9]. La estructura del compuesto Pb Bi_4Te_7 se puede ver en la figura 2.4, esta estructura es similar en todos los compuestos del sistema PbTe- Bi_2Te_3.

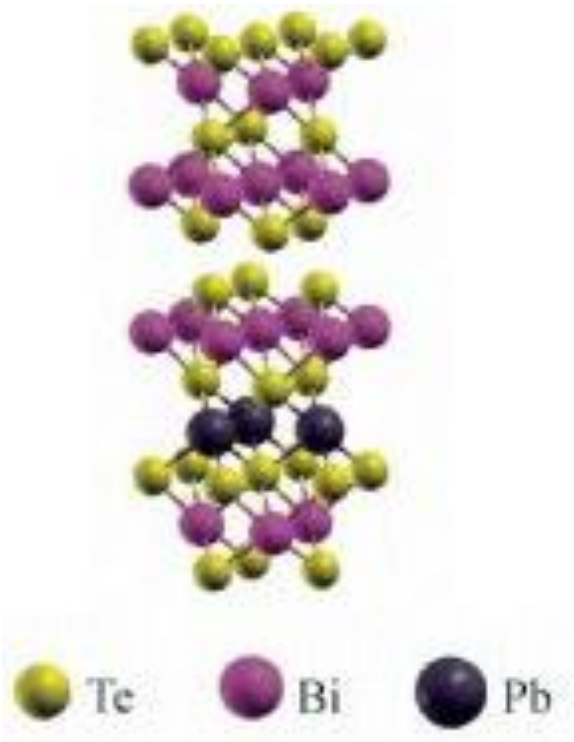


Fig. 2.4. Estructura cristalina del compuesto $PbBi_4Te_7$ [10].

El calcogenuro mixto más prometedor es el telururo mixto de bismuto y cesio ($CsBi_4Te_6$) [11], su estructura cristalina se puede observar en la figura 2.5. La conductividad térmica es reducida gracias a los pares Bi-Bi. Este calcogenuro es un semiconductor degenerado que puede doparse para obtener un material tipo n y tipo p, mejorando su factor de potencia. Trabaja a una temperatura óptima entre 180 y 250 K.

Se han realizado estudios sobre otros colcagenuros mixtos pero con resultados poco importantes o remarcables. Existen algunos materiales basados en seleniuros o sulfuros, pero la menor masa atómica del Se y del S comprometen la conductividad térmica y la aumentan.

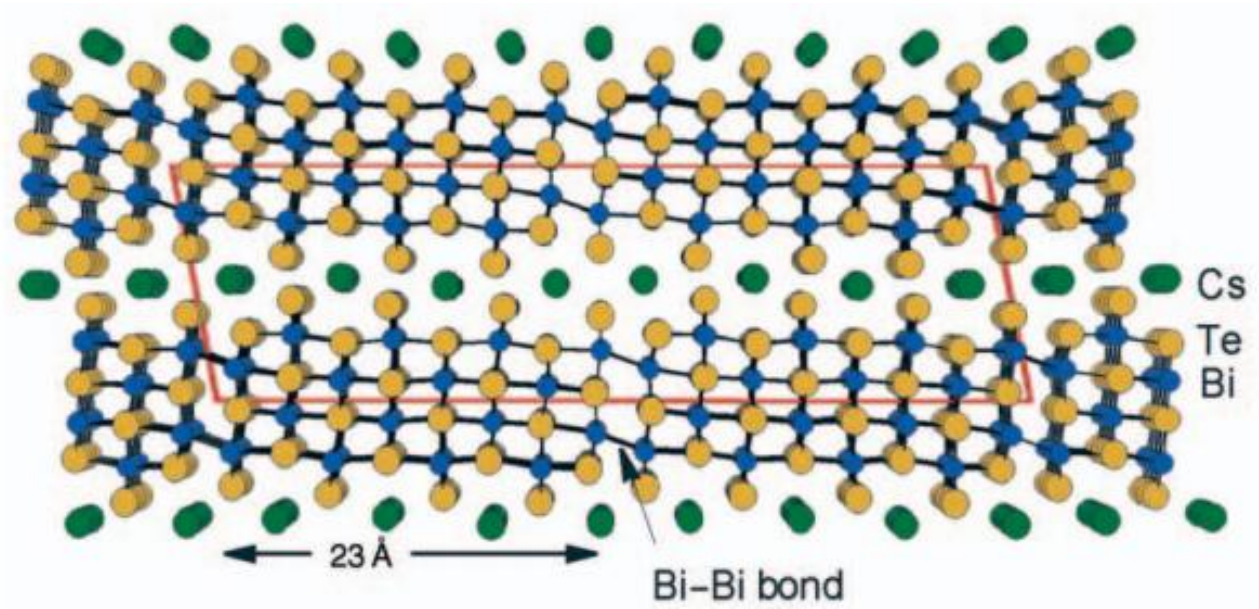


Fig. 2.5. Estructura cristalina del calcogenuro $CsBi_4Te_6$ [12].

2.4.2.6 Aleaciones silicio-germanio.

Estas aleaciones pueden ser estudiadas de forma cristalina y de forma amorfa. Representan una familia de materiales termoeléctricos muy importante debido a la importancia de su aplicación. Estas aleaciones fueron las primeras estudiadas para aplicaciones de alta temperatura y son utilizadas, entre otras aplicaciones, en satélites. Estas aleaciones fueron usadas en la misión NASA SNAP-10 en 1965 en generadores termoeléctricos de radioisótopos (RTGs) operando entre 600 – 1000°C.

En su forma cristalina, su uso a temperaturas intermedias resulta poco útil debido a su bajo rendimiento, ya que su temperatura de eficiencia máxima es alrededor de los 1200 K. Ambos, Si y Ge, tienen una estructura cristalina de tipo diamante con enlaces rígidos. Su bajo peso atómico da como resultado una conductividad térmica elevada, en silicio llega a un valor de 150 $Wm^{-1}K^{-1}$.

La conductividad térmica de la aleación silicio-germanio en forma cristalina puede ser disminuida modificando el porcentaje de aleación, llegando a valores de 5-10 $Wm^{-1}K^{-1}$ [13], y como resultado podemos obtener aleaciones con valores de ZT cercanos a 0.9 [14].

Al trabajar con estas aleaciones en forma cristalina, se deben tomar en cuenta las temperaturas elevadas de trabajo a las que se verán sometidas en funcionamiento o en procesos posteriores, como el dopaje, ya que se cuida no deformar la estructura cristalina.

Las aleaciones Si-Ge en forma amorfa han sido estudiadas de igual manera y son el objeto de estudio de este trabajo. Las características térmicas amorfas son aprovechables, ya que presentan una baja conductividad térmica, pero es conocido que estos materiales presentan también una baja conductividad eléctrica.

Es por esto último que se han desarrollado materiales amorfos nanoestructurados, esto es con micro o nanocristales incorporados. Estos granos nos ayudan incluso a reducir la conductividad térmica, ya que entre más grande sea la fracción de volumen de nanopartículas, más pequeña será la conductividad térmica. Esto es gracias a la dispersión de fonones, la cual aumenta si reducimos el tamaño de las nanopartúculas a un tamaño menor al valor del camino libre medio. Esto causa que el camino libre medio de los fonones se vea reducido, y por lo tanto se reduce la conductividad térmica de la red [15]. La conductividad térmica se puede reducir si se considera el efecto de dopantes.

Estas aleaciones son baratas y sus compuestos son abundantes, por lo que son una buena selección para aplicaciones termoeléctricas. Estas aleaciones se estudiarán a lo largo de este trabajo.

2.4.3. Selección.

Es, y ha sido, un parámetro básico para la selección de un material el rendimiento de este, es decir y según su aplicación, su capacidad para transformar una gran fracción de la energía en forma de calor que lo atraviesa en energía eléctrica o su capacidad de generar

una diferencia de temperatura para una cantidad de energía eléctrica dada, todo lo anterior para una temperatura de trabajo determinada. Eso es lo que ve reflejado en la ZT del material.

El denominador de la ecuación de la figura adimensional de mérito es llamado factor de potencia ($\alpha^2\sigma T$), y puede ser un parámetro de selección del material si nos es más importante la capacidad de generar valores elevados de potencia que el rendimiento del material. Esto para aplicaciones donde somos capaces de aportar y extraer calor de manera rápida, como al tener un gran reservorio de calor y frío.

También es muy importante que al momento de evaluar la viabilidad de materiales termoeléctricos de debe tomar en cuenta factores importantes como la abundancia del material en la tierra, la potencia obtenida o simplemente, su precio.

La gran mayoría de las investigaciones, aplicaciones y trabajos sobre materiales termoeléctricos están basadas en materiales poco abundantes, caros, exóticos o cuyos métodos de formación los convierten en malos candidatos para una aplicación generalizada, ya que uno de los sustentos para la selección de un material para su optimización y uso como elemento termoeléctrico en esta investigación son los aspectos de la abundancia y por lo tanto, del precio. Si se piensa en un material termoeléctrico con el propósito de una aplicación en la vida cotidiana, se piensa en un material barato, abundante y sencillo de sintetizar, compatible con el proceso de fabricación CMOS. Si se tiene una aplicación hipotética, como la obtención de energía del calor residual de calentadores, hornos, chimeneas o tubos de escape, la demanda global del material no sería cubierta por la tasa de extracción anual de los materiales actualmente usados, tal es el caso del Telurio, del cual simplemente no existe suficiente material en la corteza terrestre: es el noveno elemento más raro en la tierra, cuya predicción de agotamiento está previsto para 2020 con el uso actual.

Gran parte de estos materiales presentan una elevada toxicidad, con lo cual está descartado su uso en aplicaciones a gran escala. Un ejemplo de este caso es el telururo de plomo, usado actualmente en aplicaciones de generación de energía a temperaturas

intermedias (alrededor de los 500°C). En caso de mejorar su eficiencia, sería un material idóneo, pero el teluro es altamente tóxico, y el uso del plomo choca con los esfuerzos globales para la eliminación de este en gran parte de la industria debido a su toxicidad.

Cuando la finalidad del material termoeléctrico es la generación de energía eléctrica, podemos observar dos escenarios:

El primer escenario es la generación de energía eléctrica en instalaciones remotas o de difícil acceso. Ejemplos de este escenario son satélites y estaciones espaciales, equipo de monitoreo y control en zonas remotas, sensores localizados en zonas poco accesibles, entre otros. En este caso, el coste del dispositivo es justificable debido a los ahorros en operaciones de mantenimiento.

El segundo escenario es más restrictivo: debemos tener la capacidad de fabricar dispositivos cuyo costo sea inferior al precio de la energía eléctrica que sean capaces de generar, para un periodo de retorno de la inversión razonable. Es aquí donde el costo de las materias primas y del proceso de fabricación juegan un rol muy importante.

El presente proyecto está enfocado al estudio, caracterización y mejoramiento de un material abundante y barato, compatible con la tecnología CMOS y capaz de ser sintetizado por métodos tradicionales ampliamente implantados en la industria: el silicio amorfo nanoestructurado y sus aleaciones con Ge.

2.5. Estado del Arte.

La eficiencia de los dispositivos termoeléctricos está asociada fuertemente con la figura de mérito adimensional ZT. Para realizar un material de alto rendimiento termoeléctrico es necesaria un alta conductividad eléctrica, un alto coeficiente de Seebeck y una baja conductividad térmica. La figura de mérito ZT nos sirve como indicador para la valuación de la potencial eficiencia de dispositivos termoeléctricos: un buen material termoeléctrico tiene un valor de ZT cercano a la unidad.

Como se ha mencionado, la mayoría de los materiales encontrados por las investigaciones principales se basan en Te y tierras raras. Debido a la escasez y alto costo de estos materiales, es clave para la termoeléctrica futura encontrar materiales libres de Te que sean baratos y con un factor de potencia alto.

Al buscar una alternativa a materiales termoeléctricos de alta eficiencia, se ha investigado con el uso de materiales más comúnmente usados en dispositivos semiconductores como son el Si y el Ge.

El uso de semiconductores policristalinos como el SiGe se ha intentado previamente en tecnologías compatibles con el proceso CMOS de fabricación de circuitos integrados, sin embargo han resultado en valores del factor ZT de apenas 0.034 a temperatura ambiente [16]. El Holey Silicon es un material compuesto de membranas de silicio decoradas con alta densidad de huecos nanoscópticos [17] ha resultado apenas en valores de ZT del orden 0.4, y su proceso requiere la realización de patrones del orden de 55 nm y menores mediante litografía. Recientemente, mediante el uso de membranas de silicio altamente dopadas usando tecnología de silicio sobre aislante (SOI) se han obtenido generadores termoeléctricos con potencias de salida de 4.5 $\mu W/cm^2$, bajo una diferencia de temperatura de 5K [18].

Es por esto que se infiere que la búsqueda de materiales abundantes, baratos y compatibles con la tecnología del silicio es un tema abierto del que se puede obtener mucho desarrollo y en espera de grandes resultados.

Como se mencionó anteriormente, en este trabajo se proponen los parámetros para la obtención de materiales nanoestructurados en base Si y sus aleaciones con Ge, que serán depositados mediante la técnica PECVD con los valores adecuados de presión, flujo, temperatura y razón, entre otros, para la inclusión de nanocristales en una estructura amorfa, con el propósito de sintetizar un material termoeléctrico de alto rendimiento, también se propone y se diseña un microchip de pruebas eléctricas y termoeléctricas para realizar dichas mediciones a películas delgadas de forma rápida y ágil. Se generará nuevo conocimiento sobre materiales termoeléctricos así como en métodos de depósito y caracterización. El depósito mediante PECVD es una técnica muy versátil en la cual podemos ajustar las propiedades de un material ahí obtenido en función de las condiciones de depósito.

3. MATERIALES AMORFOS.

3.1. Introducción a materiales amorfos y materiales microcristalinos.

La palabra “Amorfo” viene del lenguaje griego, i.e. α (=sin) + μορφως (=forma), que significa “sin forma definida”. Un semiconductor amorfo es un “sólido sin una forma definida” o un “sólido deforme sin una estructura cristalina”. La físisca de los sólidos cristalinos es un campo viejo y bien desarrollado, grandes científicos se han dedicado a su estudio. En cambio, la investigación de las propiedades eléctricas y ópticas de los semiconductores amorfos es joven, ya que fueron iniciados apenas en la década de los 70´s, esto por la complejidad que presenta dicho estudio. Lo anterior se justifica, como se verá más adelante, a que un sólido amorfo puede asumir una gran diversidad de estados y propiedades, tanto estructurales como termodinámicas, a ciertas temperaturas y presiones fijas. Esto es muy diferente al caso de los materiales cristalinos donde se tienen estructuras fundamentales bien conocidas y que están definidas para temperaturas y presiones dadas. Esta característica es usada como diferencia esencial entre los amorfos cristalinos y los sólidos. En los estudios iniciales de los semiconductores amorfos estos fueron considerados como la contraparte sucia o inferior de los cristalinos.

En resumidas cuentas, un material amorfo es un material estructuralmente desordenado, cuyas propiedades están influenciadas por el gran número de defectos en su estructura atómica. Los materiales microcristalinos consisten de materiales amorfos que contienen granos cristalinos incorporados en su matriz.

Los semiconductores amorfos presentan propiedades eléctricas y tecnológicas únicas que los hacen un material adecuado para la experimentación. Como se verá en este trabajo, los materiales amorfos son materiales que se encuentran en un estado de no equilibrio termodinámico, por lo que puede obtener una enorme variedad de estados macroscópicos dependiendo del proceso de sintetización, el cual debe ser un proceso también fuera de equilibrio termodinámico. En la figura 3.1 se puede observar un diagrama que muestra la transición de silicio cristalino a silicio amorfo, pasando por su forma policristalina y microcristalina.

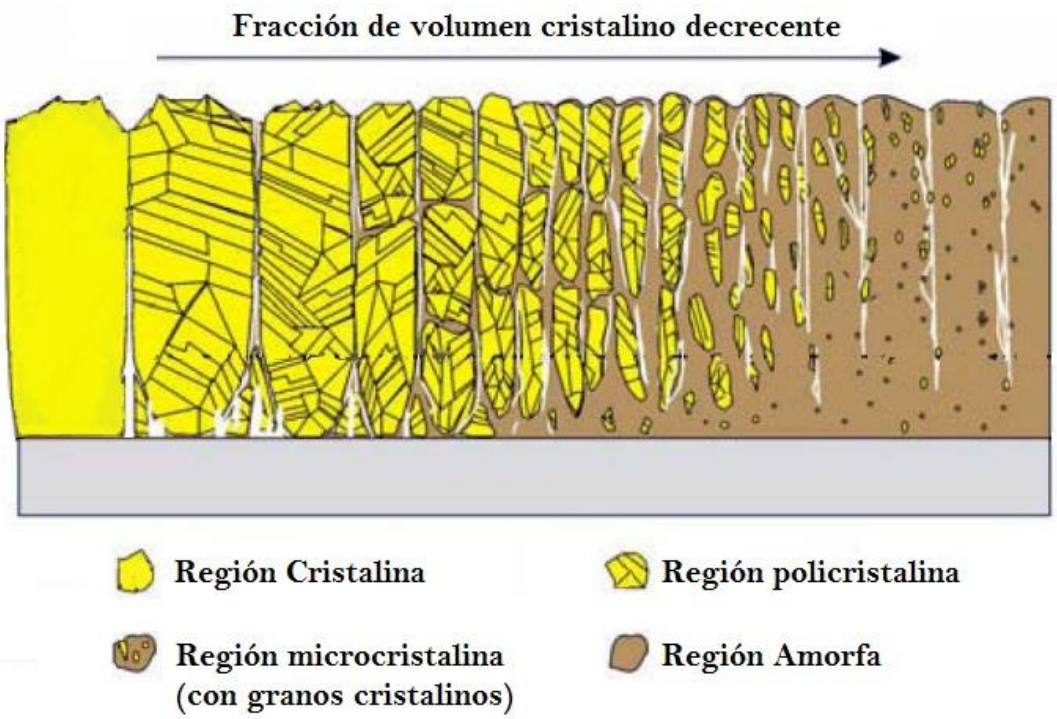


Fig. 3.1. Diagrama esquemático de la transición de Silicio cristalino en el extremo izquierdo, a silicio amorfo en el extremo derecho [64].

3.2. El estado termodinámico.

Para entender mejor los sólidos amorfos, se analizará primero su estado macroscópico. Un material puede tomar uno de los tres estados (sólido, líquido o gaseoso) de la materia cuando existen condiciones ambientales como temperatura y presión. En equilibrio térmico, "sólido" significa estado cristalino, mientras que los gases y los líquidos se pueden describir termodinámicamente como formas estables o meta estables, con la excepción de algunos casos especiales, como gases ionizados o soluciones de electrolitos.

Para entender qué define la estabilidad, hay que saber representar el estado de un sistema mediante su energía libre G y relacionarlo con la entalpía H, la entropía S y la temperatura T. Esta relación la podemos ver en la ecuación 3.1, la cual es llamada ecuación de energía libre de Gibbs. Recordemos que en termodinámica, la entalpía es una magnitud cuya variación expresa una medida de la cantidad de energía que el sistema cede o absorbe, en otras palabras, la cantidad o monto de energía que un sistema intercambia con su entorno. La entalpía se obtiene sumando el trabajo necesario para llevar el sistema final a un volumen V a presión constante p, a la energía interna U, como muestra la ecuación 3.2.

$$G = H - TS \qquad Ec\ 3.1$$

$$H = U + pV \qquad Ec\ 3.2$$

La energía de Gibbs G es uno de los 4 potenciales termodinámicos, el cual nos da la condición de equilibrio. La energía interna de un sistema, U, representa la energía requerida para crear un sistema en la ausencia de cambios en temperatura o volumen, es por esto que podemos decir que G es función de presión y volumen. El producto TS representa la energía que el sistema puede obtener del ambiente, la cual reduce la energía necesaria para crear el sistema. Esta contribución de energía neta para un sistema creado en un ambiente de temperatura T de un volumen inicial es la energía libre de Gibbs, y sirve para definir el estado inicial de un cuerpo o sistema. El estado termodinámicamente estable, o meta-estable, corresponde a la presencia de G en un punto mínimo.

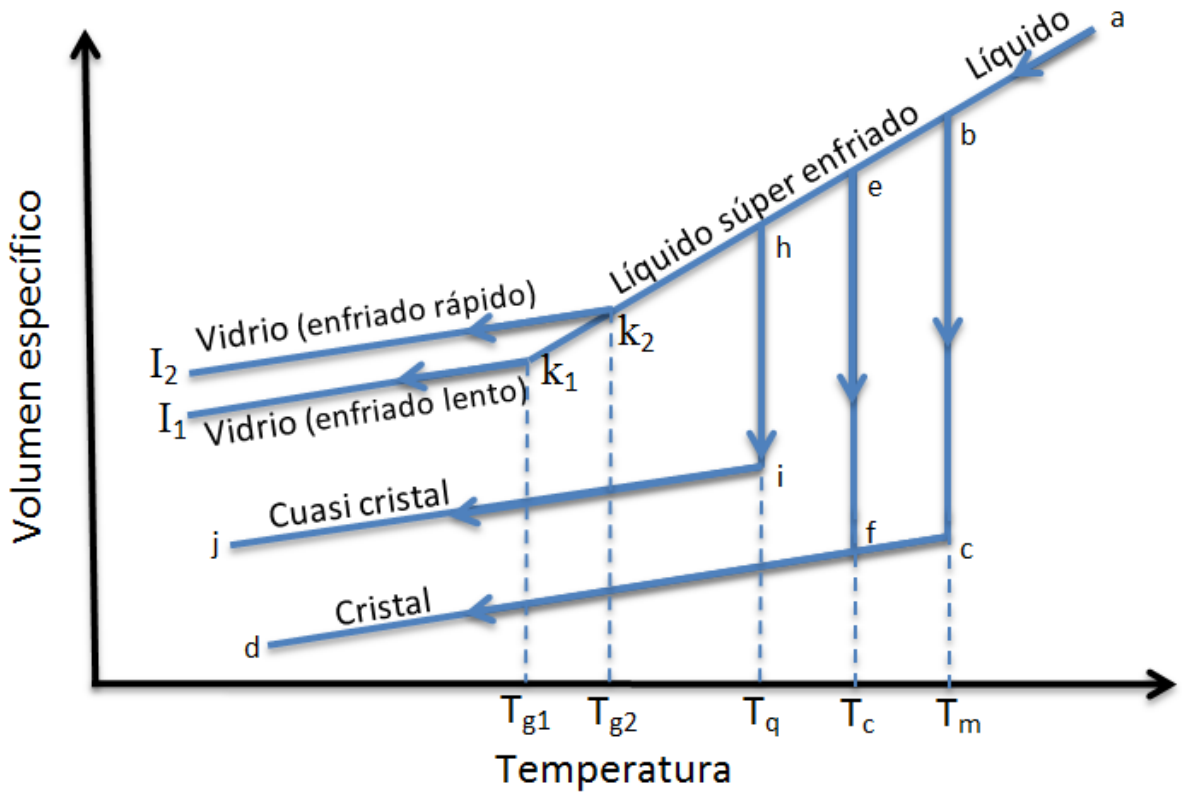


Fig. 3.2. Varios estados de un material representado en un diagrama de volumen específico contra temperatura [26].

El estado termodinámico de un sólido amorfo puede ser designado como un estado fuera de equilibrio, esto es, G no está en un mínimo. La figura 3.2 muestra el volumen específico de un material graficado en función d la temperatura.

Si un líquido es enfriado cuasi-estáticamente sin perturbar el equilibrio térmico, se solidificará a la temperatura T_m para formar una estructura cristalina (ruta a → b → c → d en Fig.3.2). Esta es la transición de fase de primer orden que es acompañada por liberación de calor (reacción exotérmica). En caso contrario, si un sólido es calentado, se derrite a T_m para convertirse en un líquido con calor absorbido (reacción endotérmica). T_m es el punto de fusión, valor específico para cada material.

En otras palabras, mientras que un sólido cristalino representa un estado estable con la energía libre del sistema minimizada a un rango de temperaturas debajo de T_m, el estado estable a temperaturas por encima de T_m es un líquido. Esto significa que en la ecuación 3.1, la energía libre G del sistema es **minimizada** cuando reducimos la entalpía H a $T<T_m$, o bien cuando aumentamos la entropía, o desorden, a $T>T_m$. Esto se puede observar en la figura 3.3, donde la energía libre es graficada contra el arreglo atómico para estos sistemas. Nótese en esta figura que en la ruta D, el estado amorfo no se encuentra en el punto de mínima energía libre, como se ha mencionado anteriormente.

Al elevar el ritmo de enfriamiento, el líquido no cristalizará en T_m debido a su viscosidad y se convertirá en un líquido súper enfriado. Si elevamos el ritmo de enfriamiento aún mas de tal forma que el líquido no puede convertirse en un líquido súper enfriado, el líquido se solidificará en una forma sólida, siendo un “líquido congelado”, que conserva la estructura desordenada del líquido. A este estado se le llama vidrio o sólido amorfo.

Es lógico pensar, pues, que en los sólidos amorfos existen una cantidad enorme de formas y cambios dependiendo de la razón de enfriamiento, como estados en no equilibrio termodinámico. Esto quiere decir, que dependiendo de esta razón de enfriamiento, las características (estados macroscópicos) del sólido amorfo pueden variar mucho. La entropía en estos materiales se eleva casi tanto como en los líquidos, con una entalpía fija a un punto mucho mayor del que encontramos en un cristal.

En resumen, ***un sólido amorfo es un estado de no equilibrio termodinámico de un material que puede poseer una gran y compleja variedad de diferentes estados macroscópicos dependiendo del proceso de preparación.***

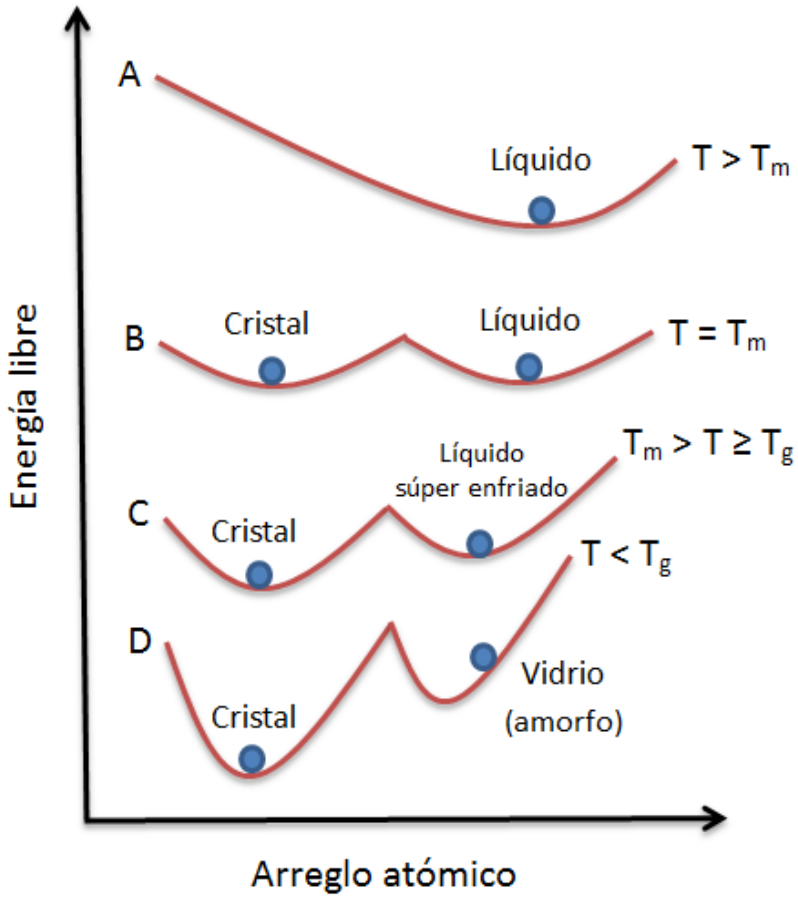


Fig. 3.3. Cambios en el estado de un material en respuesta a la variación de temperatura representado en un diagrama de energía libre contra arreglo atómico [26].

3.3. Desorden Estructural.

El arreglo atómico de la estructura amorfa no es único, como en el caso de materiales cristalinos y puede tomar lugar una gran cantidad de desorden estructural, es por esto que es necesario describir el grado de este desorden, o grado de irregularidad. El grado de desorden requiere ser medido con referencia al arreglo cristalino o cuasi cristalino.

En los materiales amorfos no tiene sentido tener una discusión acerca del espacio recíproco, la única manera de describir la estructura amorfa es tratar estadísticamente el orden estructural en espacio real. El concepto de distribución estadística es una forma de describir la estructura estática de sistemas desordenados.

Primero, se analizará el grado de orden en términos de la relación entre un átomo y sus vecinos, ya que una de las variables más importantes es el parámetro geométrico que nos

permite discutir la disposición de los átomos en función de su distancia espacial desde un punto específico, en este caso, un átomo. Cuando se toman en cuenta los átomos adyacentes al átomo de referencia, en los estados cristalinos y cuasi cristalinos las distancias atómicas entre estos son constantes, esto quiere decir que el orden de corto alcance (*short-range order*, SRO) se conserva. En el caso del estado amorfo, en los átomos adyacentes existen pequeñas variaciones en las distancias atómicas entre los átomos vecinos, pero estas fluctuaciones no son tan grandes, debido a las propiedades químicas del elemento específico que persisten en la relación entre los átomos y sus vecinos. Se puede decir, pues, que aún en la naturaleza imperfecta del estado amorfo, existe un SRO presente.

Si ahora nos alejamos del átomo de referencia, digamos, una docena de distancias atómicas, se harán notorias diferencias sustanciales entre le estado cristalino, cuasi cristalino y amorfo.

En el caso del estado cristalino, existe simetría traslacional, por lo que la distancia atómica es constante a lo largo del cristal debido a su estructura periódica y existe un orden de largo alcance (*long-rage order*, LRO), un orden entre átomos que están muy separados el uno del otro. Este LRO existe también en cuasi cristales, aunque en los cristales este orden se caracteriza por la periodicidad, y en el caso de los cuasi cristales existe una auto similitud no periódica que puede ser descrita con una expresión.

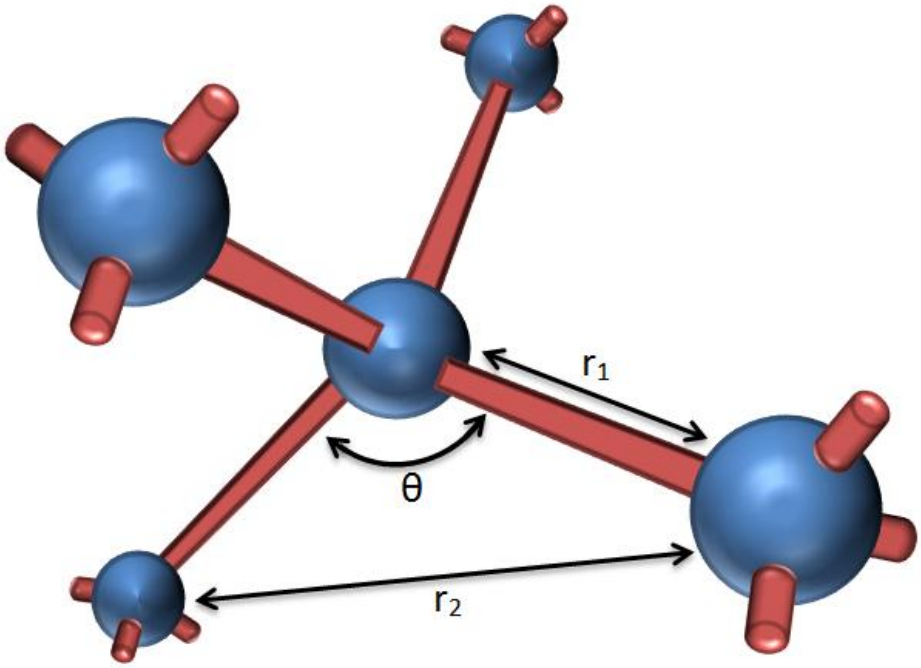


Fig. 3.4. Ilustración de SRO basado en orbitales sp^3, mostrando los parámetros que se requieren considerar para su descripción.

En contraste, los sólidos amorfos no tienen LRO, cualquier orden persistente es eliminado al alejarse del átomo referencia. El desorden estructural de los sólidos amorfos se caracteriza por la ausencia de LRO, mientras que el SRO se mantiene, situación similar a la de los líquidos.

Para estudiar el LRO usando un modelo de red tridimensional con parámetros que describen sus propiedades, como ejemplo se encuentra el silicio-germanio amorfo. El silicio amorfo tiene una estructura con enlaces covalentes, cada uno de los átomos de silicio y germanio tienen 4 enlaces covalentes basados en los orbitales híbridos sp^3.

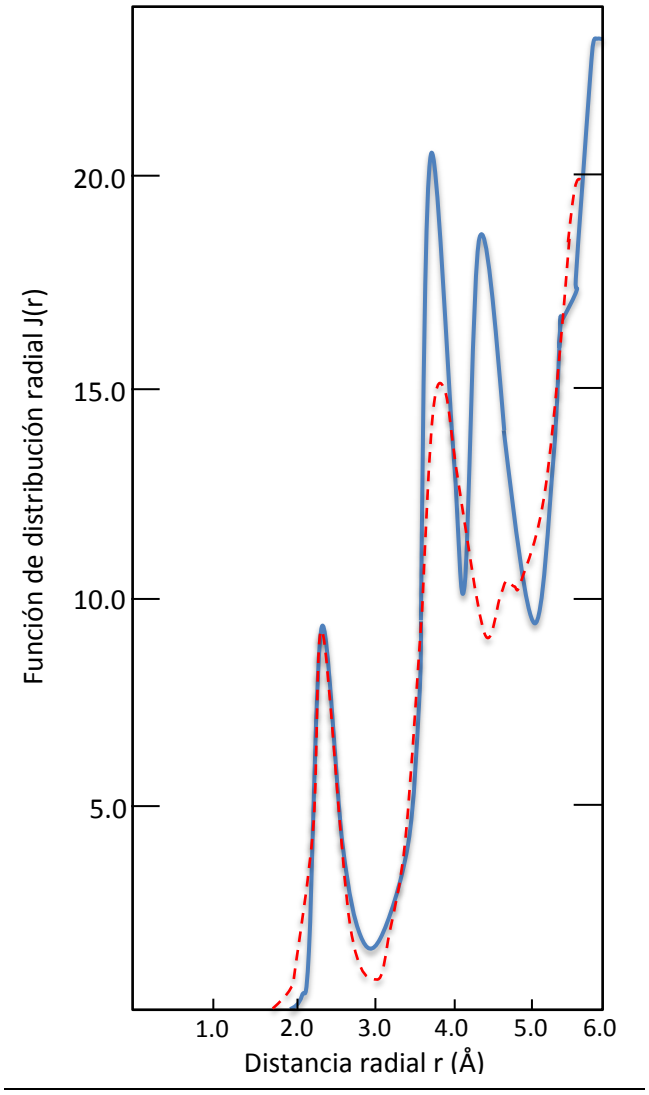


Fig. 3.5. Comparación de las funciones de distribución radial del c-Si (——) y a-Si (- - - - -), [19].

Los factores que se toman en cuenta para determinar SRO son las fluctuaciones en la longitud del enlace covalente (r_1), el ángulo de enlace (θ) y la distancia entre segundos vecinos (r_2). Estos parámetros se observan en la figura 3.4. En el caso de orden de alcance

intermedio (*intermediate-range order*, IRO) se toman en cuenta también las distancias entre terceros vecinos (r_3) y el ángulo diédrico (ϕ). En la física de sólidos amorfos, el IRO juega un papel importante, como se verá más adelante.

La presencia de SRO en sólidos amorfos se puede comprobar mediante estudios de difracción. Cuando la intensidad de la dispersión de rayos X se mide en función del ángulo de dispersión γ, el factor de estructura S(q) es obtenido en función del vector de onda q = (4πSinγ)/l. La transformada de Fourier del factor de estructura resulta en una distribución de pares g(r) para la correlación de 2 cuerpos entre átomos o una función de distribución radial (RDF), J(r), que es proporcional a $r^2g(r)$. La figura 3.5 muestra la función de distribución radial, J(r), de a-Si (silicio amorfo) y c-Si (silicio cristalino) obtenida como se explicó anteriormente.

El primer pico corresponde al enlace covalente Si-Si con longitud r_1. El valor de r_1 para a-Si es casi igual al de c-Si (r_1 = 2.34 Å) con una variación de 2-3%. El ancho del pico es determinado por las vibraciones térmicas. Mediante la integración del primer pico se determina el número de coordinación de los vecinos cercanos, es decir el número de átomos de Si localizados en una esfera de radio r_1. El número de coordinación es 4 para ambos a-Si y c-Si, esto es una evidencia de la presencia de SRO en el silicio amorfo.

El segundo pico corresponde a la distancia interatómica para el segundo vecino cercano, r_2. El área del pico sugiere que una esfera de radio r_2 tiene 12 átomos de Si, que es similar a la estructura cristalina del diamante. En a-Si, la intensidad del segundo pico es reducida y se amplía, lo que implica una mayor fluctuación que r_1, resultando en pérdida de orden. Esto implica que el ángulo de enlace puede variar hasta 10% de acuerdo a la relación entre r_1, r_2 y θ mostrada en la ecuación 3.3 .La diferencia más grande es que el tercer pico, correspondiente a r_3 no existe en a-Si.

$$r_2 \cong 2r_1 \sin(\theta/2) \qquad \textit{Ec 3.3}$$

3.4. Silicio amorfo hidrogenado.

El silicio hidrogenado, a-Si:H, que contiene hidrógeno en su red, es reconocido como un material substancialmente binario. A pesar de esto, el SRO (r_1, r_2, θ) y el IRO (r_3, ϕ) en la red Si-Si se asemeja mucho a la red libre de hidrógeno a-Si mencionada anteriormente.

A partir de datos obtenidos mediante difracción de rayos X y de difracción de neutrones, la función de distribución radial J(r) del a-S:H, obtenida por transformadas de Fourier,

coincide cualitativamente con la información obtenida ara el silicio amorfo mostrada en la fig. 3.5, especialmente en los siguientes aspectos: (a) r_1 es casi igual al valor encontrado en c-Si, (b) la anchura a media altura (FWHM) del pico correspondiente a r_2 es más amplio, (c) no existe el tercer pico correspondiente a r_3 del c-Si.

La diferencia más sobresaliente es el hecho de que el número de coordinación aparente (el número de átomos de Si alrededor de un átomo de Si, los primeros vecinos) decrece a medida que el contenido de hidrógeno enlazado C_H aumenta, debido a la presencia de enlaces Si-H.

El contenido de hidrógeno en películas de a-Si:H se puede estudiar mediante varios métodos, entre los que se encuentran:

1. Absorción de IR.
2. SIMS.
3. Métodos de reacción nuclear.
4. Evolución térmica de hidrógeno.
5. Espectroscopia de doble resonancia nuclear protón-electrón.
6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR).

Cada método tiene sus ventajas y desventajas. La concentración total de hdrógeno se puede encontrar mediante los métodos 2 al 5. La absorción IR permite la colección de información sobre hidrógeno enlazado, es decir, nos da información detallada acerca del tipo de enlace entre silicio e hidrógeno. El tipo de enlace puede ser alguno de los siguientes:

- SiH
- SiH_2
- $(SiH_2)_n$
- SiH_3

Más adelante, se verá a detalle cómo la presencia de hidrógeno sirve para reducir la cantidad de defectos mediante la forma en que este se incorpora al material, es por esto que conocer el tipo de enlace es de suma importancia.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear da información acerca del ambiente local en el que residen los átomos de hidrógeno. NMR proviene de transiciones entre los diferentes estados de spin del núcleo que son divididos por un campo magnético aplicado. Un protón aislado tiene una precisa y definida frecuencia de resonancia, pero la interacción entre átomos en un sólido modifica la resonancia mediante una variedad de mecanismos.

En referencia a la distribución espacial del hidrógeno, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica (H-NMR) proporciona información muy útil en el a-Si:H. El hidrógeno tiene un spin nuclear I de ½, por lo que tiene alta sensibilidad en NMR, es decir, el radio giro-magnético γ es alto. La figura 3.6 muestra ejemplos de espectros de resonancia para a-Si:H, donde los diferentes anchos de línea proporcionan información acerca de la distribución espacial del hidrógeno. El procedimiento detallado para el cálculo del contenido de hidrógeno y distribución espacial de este se puede ver en [20] y [21].

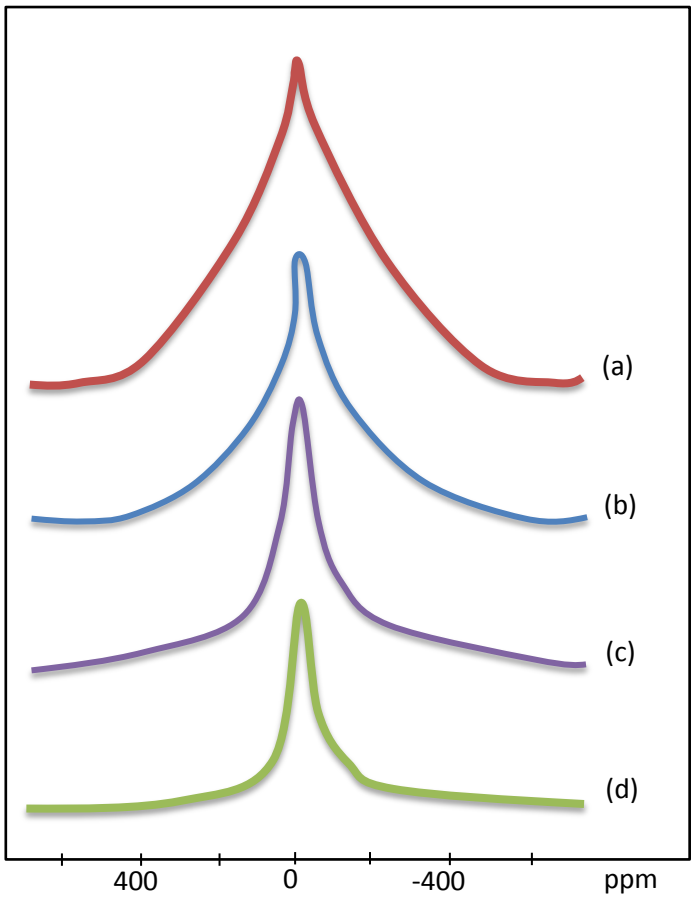


Fig. 3.6. Espectro de NMR protónica de muestras a-Si:H crecido con diferentes condiciones de depósito, el rango de concentración de hidrógeno va de 32% en (a) hasta 8% en (d), [20].

La habilidad del hidrógeno para moverse en, sobre y dentro del a-Si:H resulta en ambas propiedades benéficas e indeseables. La baja densidad de defectos es un resultado benéfico del enlace del hidrógeno en enlaces débiles o rotos en la red del a-Si. Sin embargo, el hidrógeno es también responsable de la inestabilidad del a-Si:H en altas temperaturas. El hidrógeno se remueve completamente del a-Si:H por encima de los 400°C, degradando sus propiedades de tal manera que esta degradación no puede ser reversible, a menos que se reintroduzca el hidrógeno deliberadamente. A temperaturas

intermedias (100 – 300°C), la movilidad del hidrógeno causa fenómenos meta-estables reversibles.

Cuando el a-Si:H se calienta a una razón fija, como 20°C/min, el hidrógeno se libera de la película arriba de una cierta temperatura. Las velocidades de evolución del hidrógeno a varias temperaturas se pueden ver en la figura 3.7, donde se observa que las muestras preparadas a bajas temperaturas de sustrato T_S muestran dos picos, y en los casos donde T_S es mayor a 200°C, el pico de baja temperatura es eliminado y se produce una curva con un solo pico.

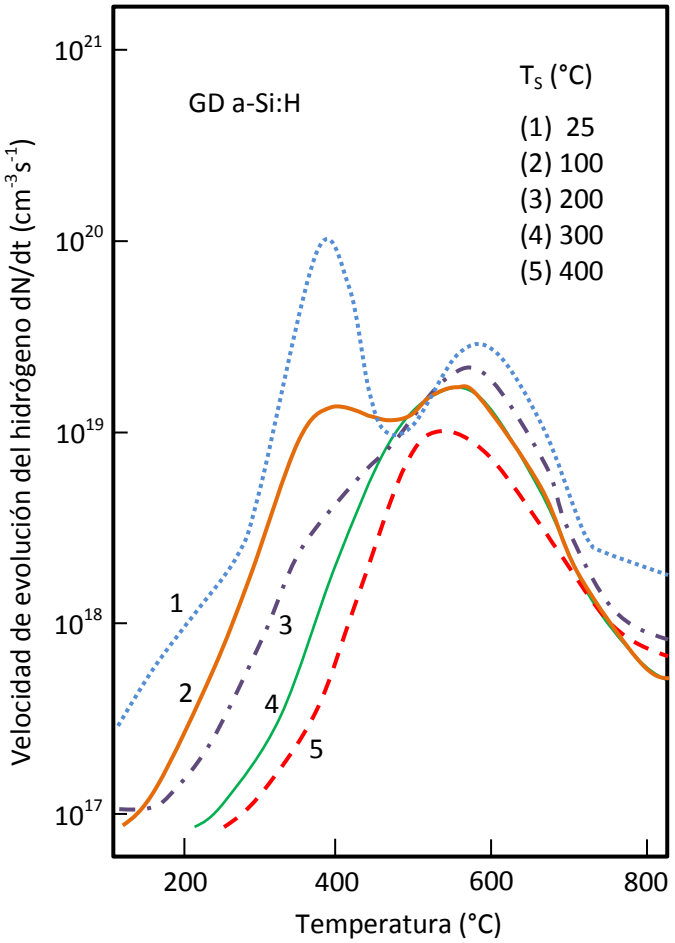


Fig. 3.7. Velocidades de evolución del hidrógeno de muestras de a-Si:H preparado por método mediante descarga luminosa (GD a-Si:H) para diferentes temperaturas de sustrato T_S; la razón de calentamiento es de 20°C/min. [22]

En base de las medidas del pico de alta temperatura es que se ha estimado el coeficiente de difusión D del hidrógeno y la energía de difusión E_D del hidrógeno atómico [22, 23]. Se ha demostrado que D_0= 100 cm^2s^{-1}, E_D= 2.3 eV para a-Si:H preparado a T_S= 25°C, y que D_0= $3x10^{-2}$ cm^2s^{-1}, E_D= 1.6 eV para muestras preparadas a T_S= 300°C.

La difusión de hidrógeno con respecto al pico de alta temperatura puede pensarse como un proceso combinado donde ocurre de manera simultánea la liberación de hidrógeno de enlaces Si-H y el re-arreglo de enlaces adyacentes Si-Si, es decir que la liberación térmica de una gran cantidad de hidrógeno no necesariamente deja una gran cantidad de enlaces abiertos en la película. La formación y difusión de moléculas de hidrógeno en el pico de baja temperatura constituye un proceso exotérmico, a pesar del re-arreglo de los enlaces Si-Si, ya que la formación de H_2 libera 4.5 eV de energía de enlace.

Como el pico de bajas temperaturas se observa solamente en las muestras preparadas a bajas T_S, se especula que el H_2 se forman de hidrógeno concentrado $[H]_b$ localizado en los huecos y que se difunde entre las estructuras columnares perpendicular a la superficie de la película. La distancia promedio entre átomos de hidrógeno en el estado concentrado es menor que 1.9Å [24]. En este caso, la densidad de la película aumenta, o la red se hace más densa, permitiendo la relajación estructural, ya que se livera el calor adecuado a partir de la formación de H_2 antes que la temperatura se acerque a la del pico de alta temperatura [22]. Esta es una de las razones por la que las moléculas de hidrógeno H_2 no son las especies principales que se difunden en la región de alta temperatura donde el pico de alta temperatura ocurre.

3.5. Defectos e Impurezas.

3.5.1. Defectos.

Un cristal tiene periodicidad regular (simetría transnacional) con respecto a la configuración atómica, un defecto se define como el desplazamiento de un átomo de su posición en una red perfecta. La ausencia de un átomo de un punto de la red se llama vacancia, mientras que un átomo presente fuera de la red regular se llama átomo intersticial. Si estas definiciones se aplican a un sólido amorfo, todos los átomos representan defectos [25]. Como la red amorfa carece de LRO, la posición relativa de los átomos es significativa sólo en términos de distribución estadística.

En semiconductores amorfos con enlace covalente, el defecto estructural se define como una anomalía en el enlace covalente en relación al SRO. Un átomo de un elemento del grupo N de la tabla periódica tiene N electrones de valencia, y cuando se incorpora a una red, la red es energéticamente más estable cuando el número de coordinación es igual a N, si $N < 4$, o $(8 – N)$ si $N > 4$, de acuerdo a la regla de Mott. Este tipo de enlace se conoce como enlace estructural normal (*Normal structural bonding*, NSB), cualquier enlace

diferente al NSB se llama configuración electrónica desviada (*Deviant electronic configuration*, DEC) [26].

Los cinco tipos de defectos estructurales (o DEC) en a-Si:H que se han propuesto hasta ahora se muestran en la figura 3.8 en forma de modelos bidimensionales. Usando silicio que tiene número de coordinación 4 como estándar (NSB), se definen los siguientes enlaces: enlaces abiertos para el átomo de silicio sub-coordinado con número de coordinación 3 [26], enlaces flotantes para el átomo sobre-coordinado con número de coordinación 5 [27] y tres enlaces centrados para el caso en que el átomo de hidrógeno está unido a dos átomos de silicio [28].

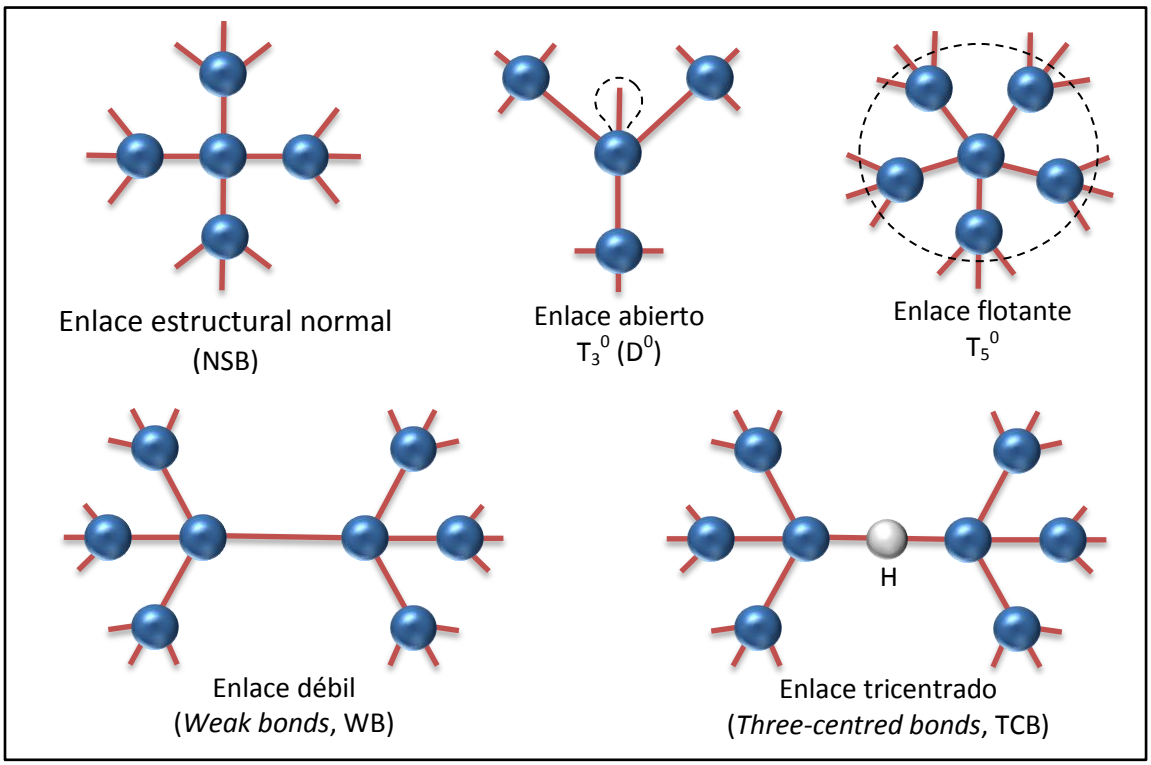


Fig. 3.8. Modelos estructurales bidimensionales que ilustran los varios tipos de defectos (DEC's) en a-Si:H; ver también tabla 3.1.

Si se extiende la definición de defectos estructurales, los enlaces débiles Si-Si que tienen longitudes de enlace más grandes de lo normal también se considerarían como otro tipo de defecto. También se han propuesto átomos sub-coordinados con número de coordinación 2, defectos cargados (enlaces abiertos con huecos o dos electrones), defectos complejos que involucran nitrógeno, carbono u oxígeno y átomos de impurezas como átomos donadores o aceptores [26, 29, 30].

La tabla 3.1 resume las características de los defectos. Sin embargo, es importante mencionar que no todos los defectos estructurales propuestos han sido demostrados

experimentalmente. La mayoría, con excepción de T_3^0 y T_5^0 se han propuesto con el propósito de entender las características de niveles localizados dentro del gap, esto se verá a detalle más adelante.

Tabla 3.1 Modelos de defectos propuestos para silicio amorfo.

Tipo de defecto (DEC)	Notación [a, b]	Observaciones.
Átomo de Si con coordinación triple (neutro)	T_3^0	Enlace abierto (DB). Electrón desapareado localizado en el componente s del Si (cercano a p^3), menor que sp^3. ¿Posible energía de correlación efectiva negativa? [30].
Átomo de Si con coordinación triple (carga positiva)	T_3^+ (D^+)	No hay electrones desapareados [30]. ¿Cercano a sp^2?
Átomo de Si con coordinación triple (carga negativa)	T_3^- (D^-)	Pares de electrones no enlazantes. ¿Cercano a p^3?
Átomo de Si con coordinación quíntuple	T_5^0	Enlace flotante (*Floating bond,* FB) [27] Electrón desapareado distribuido sobre seis átomos de Si.
Átomo de Si con coordinación doble	T_2^0	¿T_2^+, T_2^- en estados de cola de banda?[30]; (¿energía de correlación efectiva positiva?) ¿Estado de cola de banda?
Enlace débil Si-Si	WB	Estados antienlazantes se producen en los estados de cola localizadas debajo de la banda de conducción
Enlace tricentrado (defecto complejo con hidrógeno)	TCB	Enlace Si – H – Si; tres electrones mantienen dos enlaces ¿Posible energía de correlación efectiva negativa? [28]
Defecto complejo con impurezas	$*D^-$ y otros	P_4^+ - T_3^- ($*D^-$), etc. [29] Defectos complejos con N, O, C o B [26, 30] ¿Posible energía de correlación efectiva negativa?
Enlace normal estructural	T_4^0	Coordinación cuádruple en el orbital híbrido sp^3

[a]T = Átomo de Silicio enlazado tetraédricamente donde el superíndice representa el estado cargado y el subíndice representa el número de coordinación.
[b]D = Enlace abierto.

3.5.2. Impurezas.

El concepto de impurezas no se refiere a los dopantes que se agregan intencionalmente para controlar el semiconductor, aceptores o donadores, en este caso se refiere a aquellas que no son agregadas intencionalmente al a-Si:H durante el proceso de preparación. Los dopantes agregados intencionalmente se verán más adelante.

La concentración de defectos son del orden de 10^{15} cm^{-3} en a-Si:H. Hay impurezas de átomos de algunas especies que están contenidas en el material a concentraciones superiores a esta. Especies representativas de estas impurezas incluyen oxígeno, nitrógeno y carbono, que pueden alcanzar concentraciones tan altas como 10^{18}–10^{20} cm^{-3} cuando se preparan en PECVD convencional [31].

El oxígeno se puede incorporar ya sea de las paredes de la cámara de vacío en la forma de H_2O, CO ó CO_2, o como contaminante del gas SiH_2, en forma de $(SiH_3)_2O$, el nitrógeno puede provenir de fugas de la cámara o liberarse de las paredes o como contaminante en el SiH_2 y el carbón puede ser introducido como CO ó CO_2 en la línea de salida de gases o como contaminante de las bombas de vacío [32].

Para reducir estas impurezas, se ha intentado usar un sistema de vacío ultra alto (*ultrahigh vacuum*, UHV) [33, 34]. Mediante este sistema se han podido reducir los niveles de estas impurezas hasta los siguientes valores:

- $[O] = 3x10^{17} – 2x10^{18}$ cm^{-3}
- $[C] = 2x10^{17}$
- $[N] = 6x10^{16} – 9x10^{17}$

Estos valores son concentraciones mayores que los de los enlaces abiertos. Aún no se ha realizado un estudio sistemático de cómo estos altos niveles de impurezas se incorporan a la red o afectan el transporte de portadores.

3.6. Formación: métodos de preparación y procesos de crecimiento.

Como ya se mencionó, los materiales que no se encuentran en estado de equilibrio termodinámico pueden tener varias estructuras dependiendo del proceso de preparación. Es por eso que es vital que al estudiar los materiales amorfos se observe y entienda el proceso microscópico de la formación de la estructura y poder tener control adecuado de dicho proceso.

En concordancia al no-equilibrio termodinámico de los materiales amorfos, la preparación de estos se puede considerar como una técnica para implementar un estado de no-equilibrio, en el que el estado es siempre congelado a través de un estado de no-equilibrio.

3.6.1. Breviario de métodos de preparación.

La preparación de amorfos sólidos se puede clasificar en términos de sus fases iniciales:

1. Congelamiento de un líquido.
2. Congelamiento de un gas.
3. Modificación de un sólido.

Los procesos de no-equilibrio correspondientes a estas fases son:

1. Enfriamiento rápido.
2. Condensación gaseosa o procesos de reacción física/química en la interfase sólido-gas.
3. Implantación iónica.

La relación entre estos procesos es ilustrado en la fig. 3.9 [35], las técnicas 1 y 2 son las más frecuentemente usadas en la preparación de semiconductores amorfos, la técnica 3 no es usada comúnmente. De hecho, todos los materiales se pueden hacer amorfos usando el proceso 2 de congelamiento de gas.

La dificultad para formar una estructura amorfa varía ampliamente dependiendo del material. Un semiconductor amorfo consiste en una red de enlaces covalentes, con la estabilidad mecánica de esta estructura muy relacionada con los números de coordinación de los átomos. Como ya se mencionó, la regla de Mott es la que rige estos números de coordinación.

Se ha calculado el número de coordinación promedio, M, igual a 2.45 cuando el número de restricciones por átomo, N_C, es igual a tres, correspondiente al número de dimensiones en el espacio normal (red en su forma más estable) [36]. El valor de M fue modificado más adelante a M = 2.4 [37].

En casos donde el número de coordinación es más grande que 2.4, el número de restricciones N_C incrementa para retener más la energía de deformación (entalpía) en la red de la estructura amorfa. Si M es mucho más chico que 2.4, puede suceder que la entropía de la configuración incremente, lo que reduce la temperatura de transición del vidrio, i.e. la fase líquida es el estado más probable, o la entalpía se vuelve más difícil de congelar y el sistema es más difícil de cristalizar, aún si se mantiene a bajas temperaturas.

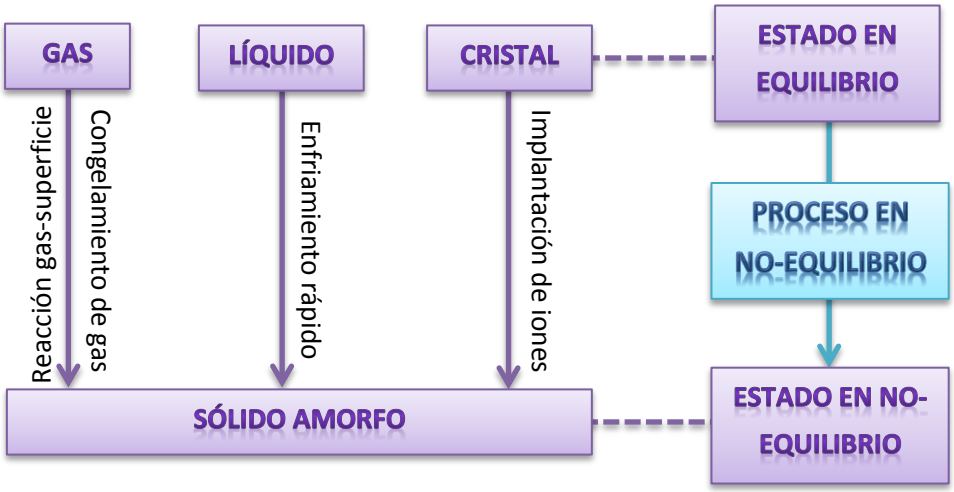


Fig. 3.9. Relación entre los varios métodos de preparación usados para producir sólidos amorfos [35].

A continuación se verán los métodos principales para preparar amorfos sólidos vistos más a fondo:

a. Método de enfriamiento de un líquido.
   Este método se usa en la preparación de sólidos amorfos a través de la fase de líquido súper-enfriado, con el resultado de un volumen de sólido amorfo. Esta técnica es sólo efectiva para la obtención de calcogenuros, y no es aplicable para materiales con enlaces tetraédricos.

b. Método de condensación de gas.
   Películas amorfas de semiconductores de calcogenuros se pueden preparar mediante evaporación o "*sputtering*", métodos que se conocen generalmente como depósito físico en fase a vapor (*physical vapour deposition*, PVD).

En el caso de materiales tetraédricamente enlazados, PVD es también un proceso aplicable a partir de formas cristalinas, sin embargo no incorpora hidrógeno a la estructura. La incorporación de hidrógeno durante el proceso de preparación se obtiene sólo mediante el depósito químico en fase a vapor (*chemical vapour deposition*, CVD), el cual es un proceso en el que especies gaseosas reaccionan sobre sustratos sólidos para formar películas sólidas no volátiles.

La mayor diferencia entre CVD y PVD es que la presión del gas dentro de la cámara de reacción del PVD está establecida para que el camino libre medio de las partículas del gas sea más pequeño que las dimensiones geométricas de la cámara para propiciar reacciones en la fase gaseosa.

La energía necesaria para activar las reacciones químicas puede provenir de diferentes formas e.g. térmica, fotónica o plasma. Cuando se utiliza un plasma para dar algo de la energía necesaria en un proceso CVD, el proceso se llama depósito químico en fase a vapor asistido por plasma (*plasma-enhanced chemical vapour deposition,* PECVD), también conocido como método mediante descarga luminosa (*glow* discharge).

A continuación se hace un resumen de los métodos de depósito, para luego estudiar a detalle el método PECVD, puesto que este es el método utilizado en este trabajo para la sintetización de silicio amorfo hidrogenado:

1. Depósito químico en fase a vapor asistido por plasma, PECVD.

   Es un proceso de plasma CVD en el que el silano (SiH_4), a menudo diluido en H_2 o Ar, se descompone mediante una descarga luminosa y el silicio se deposita sobre un sustrato caliente a T= 150 – 300°C. Mediante este método se obtiene a-Si:H con un contenido atómico de 10-20% de hidrógeno. El diseño del reactor puede ser de dos tipos: acoplado capacitivamente o inductivamente, como se muestra en la figura 3.10.

   El plasma con radiofrecuencia, RF, usado generalmente es de 13.56 MHz, también se puede utilizar corriente directa, DC, o diferentes frecuencias. La descarga luminosa se caracteriza por el uso de un plasma fuera de equilibrio (plasma de baja temperatura), que forma una fase gas fuera de equilibrio, o en no-equilibrio. Fuera de equilibrio significa en este caso que la energía del electrón en un plasma es de 1-10eV, correspondiente a 10^4 - 10^5K en la temperatura del electrón, T_e, mientras que las moléculas del gas se encuentran a una temperatura T_{gas} cercana a la temperatura del sistema de depósito, i.e. $T_e/T_{gas} \approx 10^2 – 10^3$.

   La energía cinética del electrón es la responsable de la descomposición de las moléculas. Debido a la colisión de un electrón, una molécula es activada a un

estado energético más alto, y sucede una disociación o ionización. Por esta razón es que a este método se le llama también método de plasma a baja temperatura.

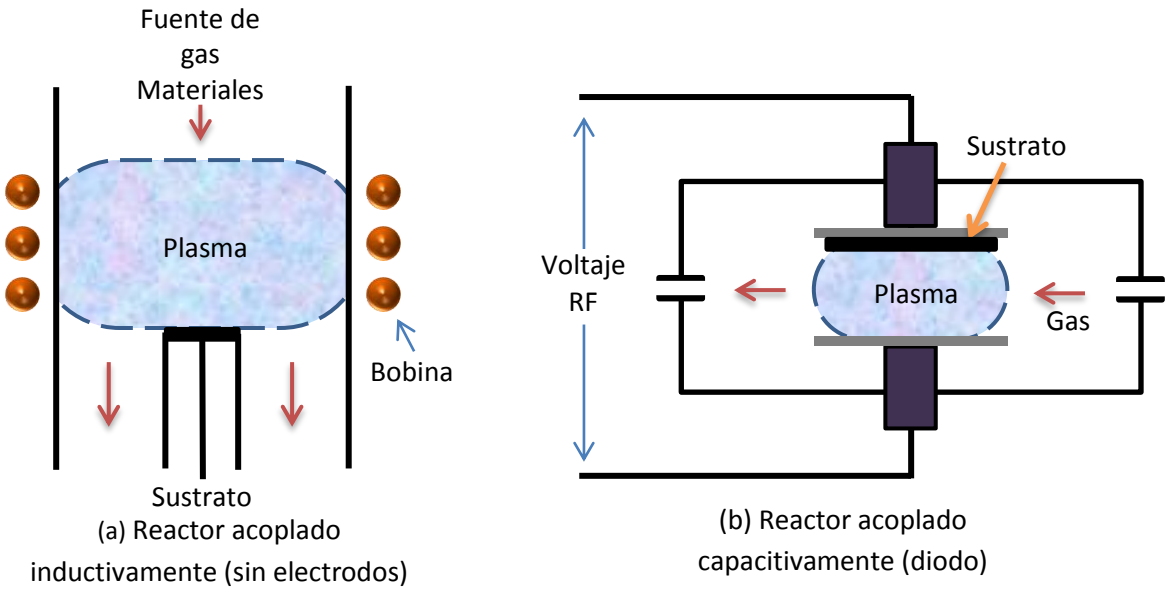


Fig. 3.10. Representaciones esquemáticas de los dos tipos de reactores usados en el método de PECVD.

2. "*Sputtering*" reactivo.

   En esta técnica se usa un blanco, o *target*, de silicio cristalino y una mezcla de argón e hidrógeno como el gas para realizar el *sputtering*, se puede depositar a-Si:H sobre sustratos a 200 – 300°C.

   Mediante este método se puede controlar con mucha exactitud y sin restricciones el contenido de hidrógeno mediante la relación Ar/H_2 [38, 39]. Como la T_e del plasma es mucho más grande que la usada en el método PECVD, todos los átomo y las moléculas son activadas con facilidad y se pueden incorporar muchas impurezas al a-Si:H. Incluso se pueden llegar a incorporar átomos de argón bajo ciertas condiciones.

   También es difícil controlar la dosificación de dopantes de forma exacta, pero la adhesión mecánica del a-Si:H al sustrato se ha demostrado ser muy buena. Mediante este método se demostró experimentalmente por primera vez que el hidrógeno juega un papel vital en la reducción de defectos.

3. CVD térmico.

   Es un proceso en el que el silano es térmicamente disociado a temperaturas de 500 – 650°C, depositado en sustratos a la misma temperatura. La energía de

activación para una óptima razón de crecimiento es de 1.5 eV, y si la temperatura excede los 680°C, la película se vuelve policristalina.

Este método es simple y muy adecuado para producciones en masa, pero tiene ciertas desventajas, como requerir muy altas temperaturas comparado con otros procesos, y puede llevar a resultados que contengan alta densidad de defectos debido al bajo contenido de hidrógeno con el que resultan las películas. Así mismo, las propiedades de dopado del a-Si preparado con este método son generalmente inferiores a los preparados mediante PECVD.

4. Método PICVD (*Photo-initiated chemical vapour deposition*).

   A diferencia del método de descarga luminosa, PECVD, en el que el silano es activado, disociado y descompuesto usando la energía cinética de los electrones, en el método PICVD, o foto-CVD, se utiliza la energía del fotón para descomponer el silano, directa o indirectamente; usa ambos espectros infrarrojo, IR, y Ultravioleta, UV, para activar el proceso químico de depósito. La temperatura de depósito T_d juaga un rol importante, ya que la estructura amorfa mantiene sus propiedades, una vez sintetizada, mientras en su aplicación no se rebase T_d, esto debido a que al rebasar esta temperatura sucede un cambio en la estructura de la red cristalina.

   Usando radiación IR (láser CVD), la energía se imparte directamente a los niveles de vibración por encima de su límite de disociación. Mientras que en el uso de la radiación UV, la energía para la excitación electrónica se transmite a los reactivos ya sea directamente o a través de especies atómicas extrañas al proceso, como mercurio.

   Como en el caso de PECVD, el proceso se realiza a temperaturas bajas (150 – 300°C). En comparación con la excitación del plasma donde la excitación es inducida por colisiones con electrones, el método foto-CVD tiene como ventajas que la excitación es muy selectiva y que las películas pueden ser depositadas sobre áreas seleccionadas mediante el uso del láser.

5. Otros métodos.

   A continuación se enlistan otros métodos utilizados para sintetizar silicio amorfo:

   - Método de descarga luminosa con DC [38].
   - Método de CVD con especies excitadas [40].
   - Método de haz de iones (*ion-cluster-beam,* ICB) [38].
   - Método de CVD con cable caliente [41].
   - Método de depósito químico [42].
   - Método de reacción líquida (depósito electrolítico) [43].

3.6.2. Depósito químico en fase a vapor asistido por plasma, PECVD.

Para entender este método de preparación, es necesario entender el concepto de plasma y la física involucrada en este. En tiempos antiguos, se pudo pensar en el plasma como una forma de magia u otra expresión sobrenatural; tal es el caso de las Auroras Borealis, una forma de plasma presente en la naturaleza y que en la mitología nórdica se pensaba era la armadura de las vírgenes guerreras valkirias, que emitían una extraña luz destellante al galopar por los cielos nocturnos. El plasma está muy presente fuera de la tierra, en la ionosfera o en el espacio exterior: ahí casi todo está en forma de plasma. En la figura 3.11.a, b y c podemos ver ejemplos de lo anterior. En la figura 3.11.d podemos ver un ejemplo muy conocido del plasma aplicado a un artículo de novedad inventado por Nikola Tesla, la lámpara de plasma o bola de plasma. Otro ejemplo son las lámparas fluorescentes. Además de esos plasmas, no es común encontrar plasmas en la vida diaria.

Fig. 3.11. Ejemplos de plasma fuera de la tierra (a, b, c) y creado por el hombre (d). (a) La mayor parte del sol es plasma, especialmente la corona solar, (b) la cola de los cometas son plasmas polvorientos, (c) la Aurora Borealis es otro ejemplo de plasma en la naturaleza; (d) las bolas de plasma o lámparas de plasma es un artículo de novedad muy conocido cuya fotoluminiscencia involucra la generación de plasma.

Plasma es materia calentada más allá de su estado gaseoso, calentado a una temperatura tan alta que los átomos son despojados de al menos un electrón de sus orbitales externos, en tal forma que lo que queda son iones positivos en un mar de electrones libres. No todos los átomos tienen que ser ionizados: los plasmas más fríos usado en los procesos

por plasma son solo entre 1 y 10% ionizados, el resto del gas son átomos neutrales o moléculas. A temperaturas más altas, como las usadas en la investigación de fusión nuclear, el plasma se hace completamente ionizado, queriendo decir que todas sus partículas están ionizadas, no que los núcleos han sido despojados de todos sus electrones.

Un plasma se puede definir como un gas parcialmente ionizado y cuasi-neutral. Si el muy bajo número de partículas cargadas (iones y electrones) existentes en cualquier gas a cualquier temperatura aumenta por una fuente externa, el campo eléctrico debido a la separación de carga puede llegar a ser tan grande como para limitar su movimiento propio y mantener neutralidad macroscópica, en el caso de un gas ionizado, se le llama plasma.

Ya que hay un balance entre las densidades de las cargas positivas y negativas en volúmenes macroscópicos, se usa con más frecuencia el término más apropiado de cuasi-neutralidad.

Entre las diferentes clases de energía que se pueden aplicar para mantener el plasma por tiempos prolongados, la descarga eléctrica es la más simple y la más usada. Los plasmas pueden ser vagamente clasificados en dos grupos genéricos: en no-equilibrio (no isotérmicos o “fríos”) y en equilibrio (isotérmicos o “térmicos”).

En un plasma térmico todas las especies tienen la misma temperatura, debido a su pequeña trayectoria libre media y alta frecuencia de colisión, características de las condiciones de alta presión. La aplicación de un campo eléctrico es solo un medio conveniente de dar la energía suficiente para alcanzar alta temperatura.

Caso contrario, bajo condiciones de campo eléctrico alto, DC o RF, aplicadas para generar plasmas en no-equilibrio a presiones bajas (.5 – 500 mtorr), los electrones libres son acelerados a altas energías (1 – 10eV). Sin embargo, debido a su alta masa, los iones y la materia neutra en el plasma tienen algunas centésimas de eV, muy poca energía. Esta diferencia de energía resulta en alta temperatura para electrones (50,000 K) y baja temperatura para iones y neutros (500 K). Bajo estas condiciones fuera de equilibrio, se da el inicio de las reacciones químicas mediante colisiones con los “electrones calientes”. Esto permite que las temperaturas de proceso sean mucho menores que las usadas en los procesos térmicos convencionales usando la misma química. La ciencia del plasma frío ha desarrollado los sofisticados procesos mediante los cuales la integración a escala muy grande (*Very large scale integration,* VLSI) ha alcanzado su desarrollo actual.

El proceso de plasma permite la formación de materiales a bajas temperaturas, mientras que de manera simultánea permite que la química resulte de disociación/ionización de los

gases fuente mediante los electrones de alta energía, que normalmente pudo haber ocurrido en procesos térmicos a mucha más alta temperatura.

Los plasmas fríos usados en procesos de depósito y grabado de materiales se caracterizan porque la distribución de energía de los electrones no es Maxwelliana, y por moléculas en las que la distribución entre los grados internos de libertad no es de Boltzmann. Esto resulta en que las típicas densidades de materia neutra sea de $10^{13} – 10^{16}$ cm^{-3}, y razones de especies cargadas/neutrales en el rango de $10^{-4} – 10^{-7}$, lo cual lo hace un plasma de baja densidad.

En una descarga eléctrica, los electrones tienden a dominar las características del plasma, ya que son responsables de las colisiones elásticas que resultan en excitaciones electrónicas, rotacionales y vibracionales, ionización y disociación, así como colisiones elásticas. Durante las colisiones inelásticas, la transferencia de energía de los electrones a las partículas pesadas es alta y es canalizada en los diferentes grados de libertad de las especies blanco. En el caso de las colisiones elásticas, los electrones experimentan grandes cambios de momento, energía y dirección, mientras que la energía interna de las especies neutras permanece sin cambio.

Los principales eventos químicos que ocurren debido a las colisiones inelásticas por impacto de electrones son las siguientes:

- Disociación.

$$e + AB \rightarrow A + B + e$$
$$e + AB \rightarrow e + AB^{*} \rightarrow A + B + e$$

- Ionización.

$$e + AB \rightarrow AB^{+} + 2e$$

- Ionización disociativa.

$$e + AB \rightarrow A^{+} + B + 2e$$

- Adjuntar.

$$e + AB \rightarrow AB^{-}$$

- Adjuntar-Disociar.

$$e + AB \rightarrow AB^{-} \rightarrow A^{-} + B$$

- Recombinación.

$$e + A^{+} \rightarrow A$$

Los procesos de excitación debidos a colisiones eléctricas son los siguientes:

- Excitación vibracional.

$$e + AB\ (n > 0) \rightarrow e + AB(w)$$

Donde n y w son números cuánticos vibracionales con w>n.

- Excitación electrónica.

$$e + AB\ (n = 0)\ \rightarrow AB^* + e$$

- Excitación disociativa.

$$e + AB\ \rightarrow AB^* \rightarrow A^* + B + e$$

Como se mencionó antes, cuando existe una separación de un gran número de electrones de iones positivos en un reactor de plasma, se viola la neutralidad y un campo eléctrico, como un condensador de placas paralelas, aparece entre las capas de cargas positivas y negativas. De hecho, debido a su alta energía y poca masa, generalmente los electrones se difunden hacia la superficie en contacto con el plasma (paredes y electrodos), dejando el volumen cargado positivamente.

Así, todas las superficies en contacto con el plasma presentan una carga negativa y el campo eléctrico relativo genera una envoltura delgada. Este aspecto es de particular importancia en un plasma producido mediante RF en una descarga luminosa en un reactor típico de placas paralelas.

Para entender a fondo el plasma, es necesario involucrarse en la teoría cinética del plasma, y para esto hay que tener en cuenta dos cosas: la primera es que el plasma es un fluido con carga, las partículas de un plasma interactúan no solo mediante colisiones, también mediante campos eléctricos y magnéticos de gran alcance. Esto es más complicado que tratar sólo con partículas cargadas, como en el caso de un haz de electrones, ya que los campos son modificados por el mismo plasma y las partículas de plasma se pueden mover para enmascarar una de otra la influencia del campo. La segunda consideración es que los plasma son tan tenues y calientes para ser considerados un fluido continuo tal como el agua (~$3x10^{22}$ cm^{-3}) o aire (~$3x10^{19}$ cm^{-3}). Con densidades de partículas del orden de 10^9 – 10^{13}, no siempre se comporta un plasma como un fluido continuo, lo que hace la diferencia es la naturaleza discreta de iones y electrones.

Un plasma es un fluido cargado, inter-penetrado de iones y electrones, que obedece las ecuaciones de Maxwell, pero de una manera complicada. Los campos eléctricos y magnéticos en el plasma controlan la órbita de las partículas. Al mismo tiempo, el

movimiento de las partículas forma cúmulos de carga, que crea campos eléctricos o corrientes que crean campos magnéticos. El análisis completo de la cinética del plasma se puede ver en [44].

El reactor utilizado para ionizar y disociar el SiH_4 mediante colisión de electrones es un reactor acoplado capacitivamente con una fuente de RF, como el mostrado en la figura 3.10.b. Solamente los electrones que tienen energía mayor a 8 eV son usados para disociar el SiH_4, la energía promedio de estos electrones corresponde a una temperatura de electrón T_e de aproximadamente 10^4 K, que es dos órdenes de magnitud más grande que la temperatura del gas, T_g. Por esto, el plasma se designa en estado de no-equilibrio, como se mencionó anteriormente. El proceso primario del proceso de descomposición del SiH_4 se ve en la figura 3.12.

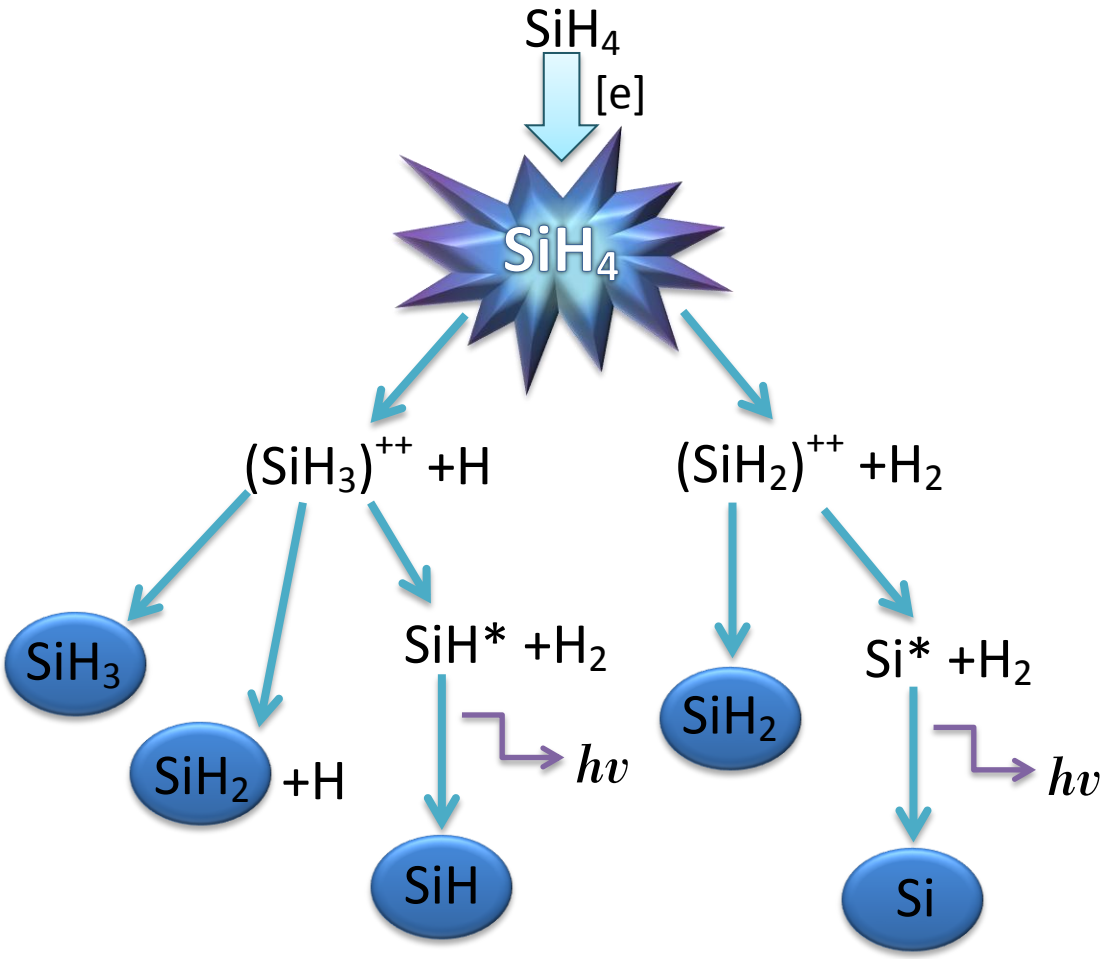


Fig. 3.12. Ilustración de los procesos primarios de descomposición del SiH_4 debido a colisión de electrones y generación de radicales neutros.

Existe poco entendimiento en los múltiples y complejos procesos de interacción que suceden entre el plasma y la superficie, en el punto en el que hay disociación y formación de enlaces químicos. El conocimiento de estos procesos es fundamental para entender el proceso PECVD. Las especies producidas en el plasma reaccionen con la superficie sólida para producir compuestos volátiles que destruyen y/o construyen bloques para el crecimiento de la película.

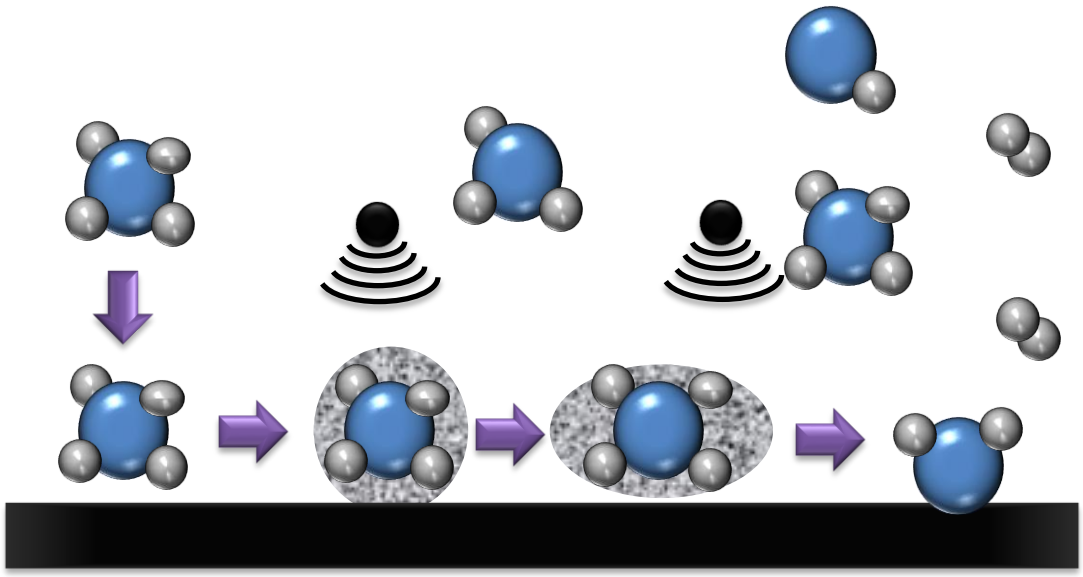


Fig. 3.13. Diagrama esquemático que muestra la activación de la quimisorción disociativa del SiH_4 debido a especies energéticas producidas por plasma.

Uno de estos procesos es la adsorción química o quimisorción, donde se forman enlaces químicos entre las moléculas del adsorbato y localizaciones específicas o sitios activos de la superficie del adsorbente. En el proceso PECVD, las moléculas pueden ser adsorbidas químicamente en su estado molecular o pueden ser disociadas en átomos. Este último evento, conocido como quimisorción disociativa, constituye la esencia de la disociación inducida por colisión o el mecanismo de activación que causa que una molécula no reactiva se convierta en una molécula reactiva en la superficie. Por lo tanto, la energía involucrada en la adsorción y disociación es influenciada por la exposición al plasma y se dicta por el grado de las energías de activación E_a. Los factores principales que pueden cambiar los valores de las energías de activación en el plasma son un gran número de procesos físicos, como el bombardeo con iones, electrones, especies calientes y fotones, que inducen excitación de las especies adsorbidas. Estos procesos físicos nos pueden llevar a los siguientes resultados:

- La formación de especies disociadas con alta probabilidad de difusión en el sustrato o interacción con otras especies en la superficie.

- La formación de sitios de defectos superficiales, lo cual reduce la energía de activación.
- La eliminación de especies extrañas de la superficie, que pueden interferir o inhibir la quimisorción disociativa.

Entonces podemos concluir que el plasma tiene un rol dual: (1) proveer energía interna a las moléculas y/o radicales que se pueden potencialmente disociar en la superficie y (2) producir especies energéticas (átomos calientes o iones), que colisionan col moléculas adsorbidas, dando energía para su disociación, como se ilustra en la figura 3.13.

Las principales tres interacciones plasma-superficie en un sistema de depósito de silicio amorfo típico son detallados a continuación:

1) **Proceso de adsorción/desorción.** Es una hipótesis común considerar a este proceso como fuerte paso intermediario en el proceso de depósito. Estas reacciones químicas superficiales ocurren a lo largo de rutas favorables que involucran especies superficiales en equilibrio energético con la superficie [45]. Como la superficie es parte del material semiconductor, el proceso de quimisorción es afectado fuertemente por sus características eléctricas, de hecho, cualquier factor que modifica el nivel de Fermi del semiconductor, modificará el equilibrio adsorción/desorción.

2) **Procesos superficie-reactivo.** Una vez adsorbidas, las especies pueden reaccionar unas con otras o con radicales gaseosos y después la desorción de moléculas estables da lugar a especies de silicio con enlaces libres: sitios activos para el crecimiento del material. Estos procesos también incluyen reacciones de grabado de silicio. En este proceso es de suma importancia el rol del hidrógeno, pues se controla el contenido de hidrógeno en el material, y a su vez reduce la densidad de enlaces abiertos, y modifica las propiedades opto-electrónicas del material. De hecho, se considera a la aleación SiH_3 como la principal fuente precursora del a-Si:H, que incluso controla la velocidad de crecimiento de este.

3) **Bombardeo superficial de partículas cargadas.** Muy relacionado con las propiedades eléctricas del plasma, el bombardeo de superficie puede jugar un rol muy relevante en la cinética de crecimiento y en las propiedades del material, por que actúa en los procesos (1) y (2) discutidos anteriormente. Los tres procesos discutidos están presentes de forma constante durante el depósito de películas.

3.7. Características eléctricas y térmicas.

Cuando existe un orden de rango corto (SRO) presente en una configuración de enlaces químicos locales, y a pesar de ser un material amorfo, se ha comprobado de forma precisa y usando un modelo Hamiltoniano de enlace fuerte que existe un *gap* de energía tal como en la estructura cristalina [50], como se describe en [48] y [49].

La forma en la que se generan estas bandas es la siguiente: en los enlaces presentes en el silicio amorfo, donde cada átomo de Si está unido con un enlace químico basado en los orbitales híbridos sp^3 a otros cuatro átomos de Si, ocho orbitales híbridos son separados en cuatro orbitales enlazante y cuatro orbitales antienlazante.

Los orbitales enlazantes de baja energía son llenados por cuatro electrones de valencia externos brindados por cada uno de los átomos de Si, mientras que los orbitales antienlazantes permanecen vacíos. Como resultado de la interacción entre orbitales adyacentes, los orbitales enlazantes forman una banda de valencia llena de electrones, mientras que los orbitales antienlazantes forman una banda de conducción vacía., como se ve en la figura 3.14. Existe un *band gap* finito entre las dos bandas, y como el nivel de Fermi está localizado dentro del *gap*, el silicio amorfo presenta propiedades de un semiconductor.

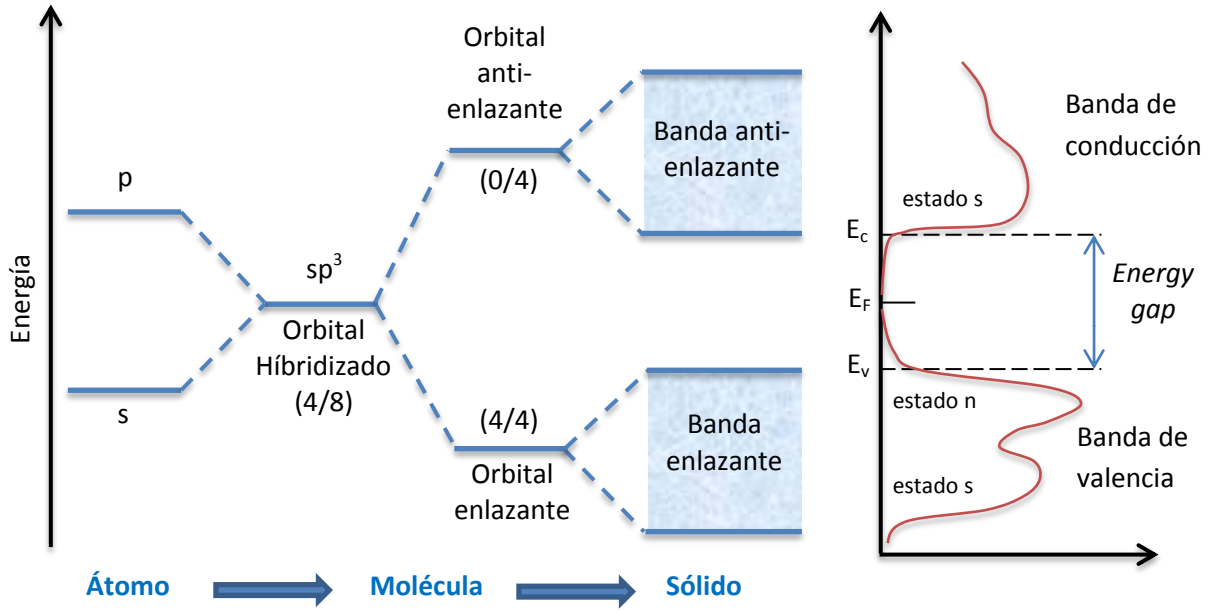


Fig. 3.14. Estructura de bandas de un semiconductor con enlace tetraédrico, representado mediante el uso de la teoría de enlaces químicos.

Al *band gap* presente en los materiales amorfos se le conoce como *pseudo band gap* por el simple hecho de que existen estados presentes, a diferencia del estado cristalino donde a esta banda se la llama banda prohibida, ya que no puede haber estados en ella, y si los hay, son considerados defectos o trampas.

A pesar de esta similitud entre el estado amorfo y cristalino, existe una gran diferencia entre las estructuras electrónicas de estos dos estados. En un semiconductor cristalino con LRO, el vector de onda $\boldsymbol{k}$ del electrón es un número cuántico adecuado para describir el estado electrónico en base al teorema de Bloch y la relación de dispersión, $E=E(\boldsymbol{k})$, existe entre la energía del electrón E y el vector de onda $\boldsymbol{k}$. La discusión sobre la estructura electrónica del semiconductor cristalino depende básicamente de su relación de dispersión. En el caso de un semiconductor amorfo, que carece de LRO, el vector de onda $\boldsymbol{k}$ ya no es un número cuántico adecuado, y la relación de dispersión no puede ser definida. En lugar de esto, la función de distribución de densidad de estados (*density-of-states,* DOS), *N(E)*, es la mejor herramienta para describir la estructura electrónica de los semiconductores amorfos [51].

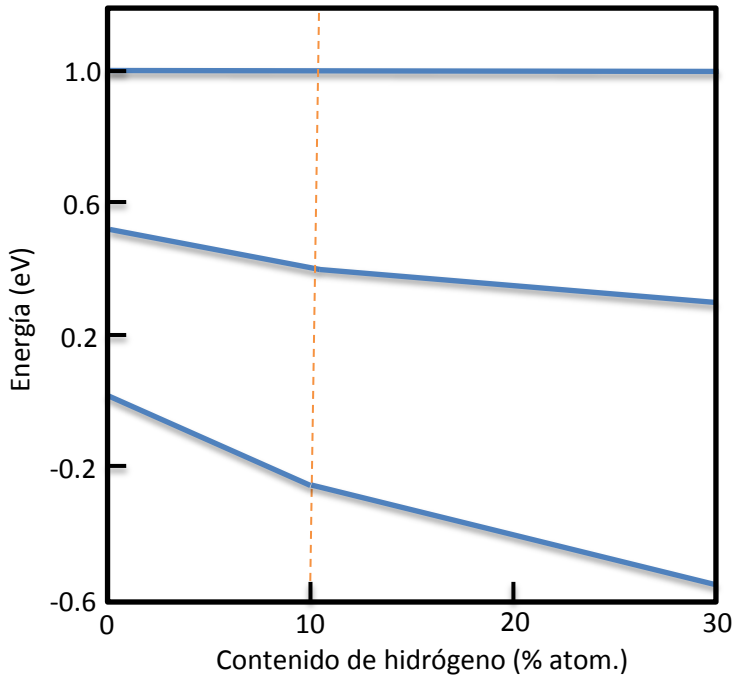


Fig. 3.15. Dependencia de la orilla de la banda de energía con contenido de hidrógeno [52].

Al estudiar las bandas de los materiales amorfos, hay que tener muy en cuenta el contenido de hidrógeno, aunque este sea poco, ya que se ha demostrado que la presencia de hidrógeno causa que la orilla de la banda de valencia se desplace hacia el lado de menor energía al remover los orbitales de enlace Si-Si en la vecindad de la orilla de banda

de valencia. Como consecuencia, el *band gap* se expande continuamente al aumentar el contenido de hidrógeno enlazado, como se aprecia en la fig. 3.15.

Los efectos del desorden estructural se observan claramente en la orilla de las bandas, donde se ve afectado el proceso electrónico del semiconductor, i.e. la orilla de la banda del material amorfo es estirada hacia el *energy gap,* tomando forma de una cola de banda localizada, como se ilustra en el lado derecho de la figura 3.14. y de la figura 3.16, también existe la presencia de una orilla de movilidad que separa los estados localizados presentes en la cola de banda de los estados extendidos.

Se cree que la energía de la orilla de banda controlada por la fluctuación espacial debido al desorden estructural. Se considera a esta fluctuación como un potencial efectivo al cual los electrones de la orilla de banda son sensibles, constituidos por un arreglo de pozos de potencial tridimensionales de simetría esférica, como se ilustra en la figura 3.16.

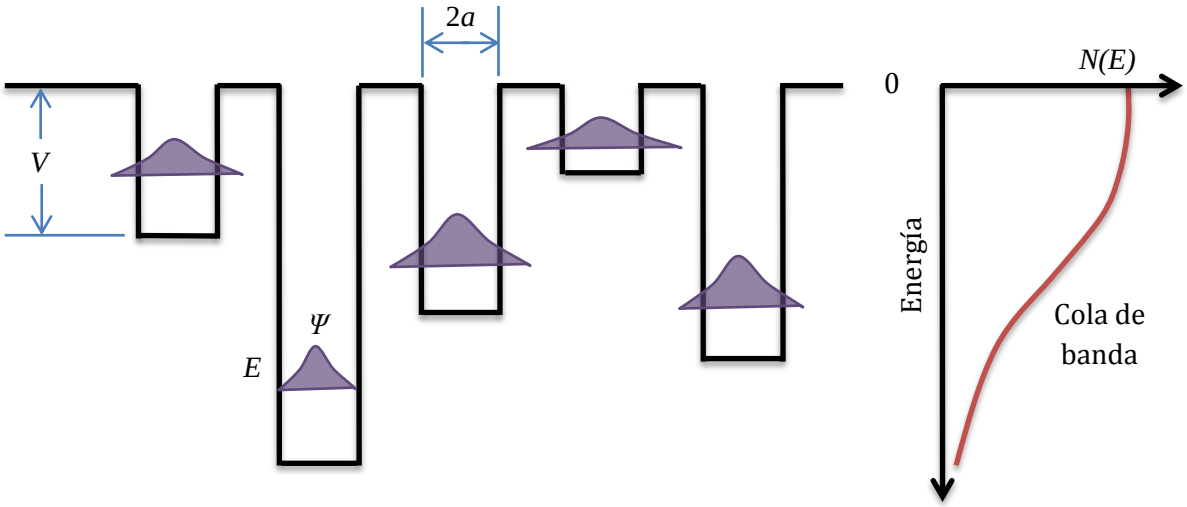


Fig. 3.16. Modelo simplificado de las fluctuaciones de potencial en la orilla de la banda y los estados de cola de banda.

La DOS es formada *en masse* por los estados enlazados creados en los pozos cuánticos de profundidad aleatoria. La transferencia de electrones entre pozos adyacentes (tuneleo cuántico) se considera nulo, i.e., la función de onda del electrón se considera muy localizada en la vecindad de cada pozo.

La discusión de la localización se ha realizado hasta ahora bajo el entendimiento implícito de que la cola de banda se encuentra en el estado localizado de Anderson [53]. Cada estado localizado puede ser representado como una sumatoria de estados de Bloch.

Se denotará Δ a la diferencia del nivel de energía entre un pozo cuántico (denominado sitio) y otro sitio separado de este por una distancia *r*, y la fuerza del acoplamiento entre estos niveles V(*r*). Entonces, un electrón se puede mover entre dos sitios si V(*r*) > |Δ|/2. Suponiendo que V(*r*) ~ V(0) exp(-2*r*/λ), y que la energía del sitio es distribuida uniformemente sobre un ancho *W*, correspondiente a la dispersión y siguiendo las ideas de Anderson, en lugar de una distribución Gaussiana, la probabilidad *P*(*r*) de encontrar un sitio en el que un electrón se puede mover por primera vez, entre un rango de distancia *r* de un sitio, es dada por la ecuación 3.4, donde ρ representa el número de sitios en una unidad de volumen.

$$\frac{d}{dr}P(r) = \frac{2V(0)}{W}\rho \exp\left(-\frac{2r}{\lambda}\right)[1 - P(r)] \qquad \textit{Ec 3.4}$$

Si la ecuación 3.4 es integrada bajo la condición donde *P*(0) = 0, ya que el electrón no se puede mover a él mismo, obtenemos la ecuación 3.5.

$$P(\infty) = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi V(0)\lambda^3\rho}{W}\right) \qquad \textit{Ec 3.5}$$

De la ecuación 3.5 es evidente que *P*(∞) no puede ser igual a 1, al menos que W = 0. En otras palabras, *si hay desorden, entonces la probabilidad de que un electrón en un sitio fracase para moverse a otro sitio, es finita, i.e. puede permanecer localizado en un sitio*. Se ha demostrado que la vecindad de la cola de banda es localizada, al menos en la región que es más profunda que el DOS exponencial. Aún en un sistema que involucra desorden, existe un eigenestado y no es concebible que coexistan estados localizados y extendidos en una misma energía. Es por esto que existe una posición que los separa, llamada la borde u orilla de movilidad E_c (*mobility edge*).

Además de separar los estados localizados de los estados extendidos, la orilla de movilidad se utiliza como referencia para definir la energía de activación E_A, que es la distancia entre el nivel de Fermi y la orilla de movilidad, y también separa los tipos de conducción: en los estados extendidos domina el arrastre y en los estados localizados domina la conducción por *hopping,* la cual domina en temperaturas bajas y consiste en "saltos" (*hopping*) entre estados localizados, que realmente son una secuencia incoherente de transiciones de tuneleo cuántico de portadores de carga entre estados localizados en las colas de banda que se asimila a una serie de saltos entre sitios distribuidos aleatoriamente.

Existe una teoría de escalamiento de localización, que predice que en la cercanía de la orilla de movilidad, la conductividad del material depende de su tamaño. Lo cual significa para un electrón que la constante de difusión depende del tamaño. La teoría de escalamiento proporciona un parámetro de escalamiento adimensional *g* que rige la

dependencia del tamaño. Edwards y Thouless [54] definieron este parámetro como la razón entre dos escalas de tiempo – el tiempo de Heisenberg y el tiempo de Thouless – y demostraron que esta razón es esencialmente una medida de la conductancia. El tiempo de Thouless es el tiempo que le toma a un electrón de conducción dentro de una muestra llegar a la frontera o extremo de esta mediante su movimiento en zigzag, mientras que el tiempo de Heisenberg es el tiempo más largo que un paquete de onda de un electrón puede viajar dentro de una muestra de tamaño finito sin visitar la misma región dos veces.

Ese criterio de Thouless de localización de Anderson afirma que los estados son localizados cuando $g < 1$. Este criterio también demostró tener validad universal: la teoría de escalamiento adoptó la conductancia adimensional g como su único parámetro.

En general, los materiales amorfos tienen baja conductividad térmica debido a que su estructura desordenada promueve la dispersión de fonones, los principales responsables de la conductividad térmica. En el caso del silicio amorfo, la presencia de pozos cuánticos de estados localizados promueve esta dispersión de fonones, lo cual reduce aún más la conductividad térmica [55].

4. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS.

4.1. Introducción a materiales nanoestructurados.

Las películas delgadas de silicio han ganado gran aceptación y uso como el material de selección para fabricar dispositivos electrónicos tales como celdas fotovoltaicas, dispositivos fotosensores, transistores, diodos, circuitos integrados, arreglos de memorias, sensores y demás. Esto es debido a que las películas delgadas de silicio pueden ser fabricadas en varias formas microestructurales desde silicio amorfo (a-Si) hasta nanocristalino (nc-Si), microcristalino (µc-Si) y policristalino (pc-Si), con un rango amplio de propiedades eléctricas y ópticas controlables.

En el comienzo de las investigaciones de este material, se le refería como silicio microcristalino, debido al tamaño de los granos. Pero las investigaciones han evolucionado a lo largo del tiempo y así mismo el nombre, por esto ahora se denomina silicio nanocristalino. Las nomenclaturas se dan dependiendo del tamaño de los cristales. En esta tesis se usa más el término "nanocristalino", como es más usado comúnmente en la actualidad.

El silicio en cualquier microestructura puede alearse con otros elementos (C, Ge, N, O…) dando lugar a una gran variedad de materiales que pueden ser depositados sobre sustratos con área grande a un costo relativamente bajo y que poseen características eléctricas, ópticas y térmicas en función del número de aleaciones presentes en el material, el tipo de aleación, las condiciones de depósito.

El silicio amofo hidrogenado (a-Si:H) presenta algunas limitaciones debido a sus pobres propiedades de transporte electrónico inherentes a su naturaleza amorfa; sin embargo, el uso de esta tecnología permite reducir el coste de fabricación de forma muy notable. El silicio microcristalino (µc-Si:H) es esencialmente una forma policristalina del silicio y consiste en un agregado de cristales cuyos tamaños son típicamente del orden de algunas decenas de nanómetros, por esto también se le llama nanoestructurado. En ambos materiales, el hidrógeno juega un papel similar y presenta la propiedad de pasivar enlaces covalentes abiertos de silicio generados durante el crecimiento del material.

El silicio microcristalino no tiene un sistema definido, es una estructura que consiste en silicio amorfo, microcristales (o granos) y espacios vacíos, como se ve en la figura 3.1. Las propiedades físicas del µc-Si:H son similares a las del silicio cristalino, pero conserva muchas propiedades del silicio amorfo. Presenta una mayor absorción óptica debido a efectos internos de dispersión de la luz relacionados con la naturaleza rugosa de la

superficie [47] y presenta una mejor conducción eléctrica, razón principal por la cual se ha seleccionado para este trabajo. Estas propiedades se modifican según la cantidad de microcristales y el tamaño de grano.

Este material es estructuralmente heterogéneo y contiene material componente amorfo, por lo que no tiene orden de largo alcance. Como en silicio amorfo, existen defectos como enlaces abiertos, y además de los defectos propios del material amorfo, se suman defectos en las fronteras de los granos, entre los cristales y de la superficie.

El silicio nanocristalino ha sido altamente investigado para ser utilizado en celdas solares, debido a que presenta varias propiedades aprovechadas en esta aplicación, entre ellas su degradación con la luz es menor que otros, su uso como materiales termoeléctricos es reciente.

4.2. Formación.

Estas películas se fabrican de forma similar a las películas de silicio amorfo hidrogenado, la transición de silicio amorfo a silicio microcristalino sucede usando plasmas de silano con hidrógeno, y se puede controlar con la dilución en H_2, con la presión y con la temperatura.

La estructura particular del μc-Si:H depende fuertemente de las condiciones de depósito [47]. Se ha demostrado, por ejemplo, que las condiciones que llevan a una alta razón de depósito, también nos llevan a un material poroso y microcristalino. La estructura depende no sólo de las condiciones de depósito, también dependen den sustrato usado, por ejemplo en sustratos de aluminio es más probable obtener un crecimiento cristalino, a diferencia del vidrio, donde suele obtenerse un crecimiento amorfo.

A una dilución dada de hidrógeno (H_2), la cual se recomienda sea grande, durante el proceso de depósito PECVD, el crecimiento de la película evoluciona primero desde capas amorfas.

El proceso de formación de granos de microcristales y nanocristales a alta presión durante el proceso de depósito mediante PECVD se ilustra en la figura 4.1. Al estar bajo alta presión y mientras la película de silicio amorfo crece mediante las reacciones necesarias en la superficie del sustrato, las moléculas del gas, o gases, no crean los granos directamente en la superficie, sino separada de esta. Al formarse los microcristales, estos caen por gravedad al sustrato, donde son adsorbidos por el silicio amorfo en formación.

Este proceso genera una película de silicio amorfo hidrogenado con microcristales o nanocristales incorporados. Cuando incrementa la cristalinidad existe un decremento en

la razón de depósito, y el tamaño del grano incremente conforme incrementa el grosor de la película.

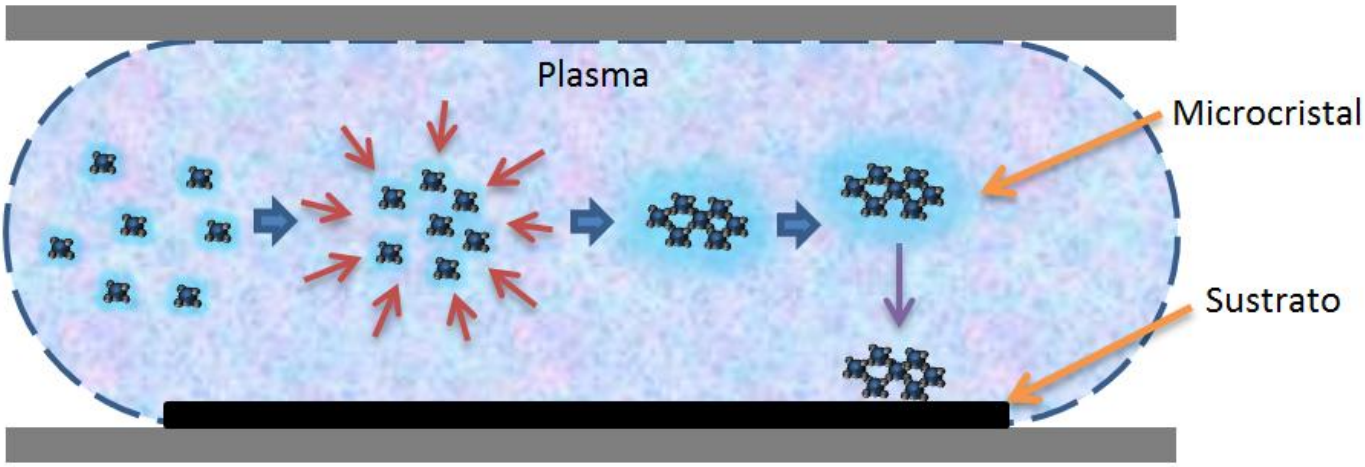


Fig. 4.1. Diagrama esquemático que muestra el proceso de formación de microcristales a alta presión durante el método de depósito mediante PECVD.

4.3. Características eléctricas.

El silicio amofo hidrogenado (a-Si:H) presenta algunas limitaciones debido a sus pobres propiedades de transporte electrónico inherentes a su naturaleza amorfa. En materiales desordenados el transporte eléctrico se produce entre estados localizados y depende del nivel energético de dichos estados, de la forma de la densidad de estados (DOS), del nivel de Fermi y de la temperatura. Se mencionó anteriormente que al salto o tuneleo de los portadores entre un estado ocupado a otro desocupado se conoce como “hopping”.

En el caso de silicio microcristalino se ha demostrado mediante mediciones que el mecanismo de transporte más apropiado para explicar las propiedades eléctricas en películas delgadas de silicio microcristalino es el de hopping con un amplio rango de absorción de energía entre estados de defectos próximos al nivel de Fermi, y no una conducción electrónica por los estados extendidos en la banda, a pesar del alto grado de cristalinidad y el amplio rango de valores de conductividad que presentan algunas películas. Este modelo permite además obtener información sobre la forma y magnitud de la DOS a partir de medidas de conductividad en función de la temperatura [56].

5. CARACTERIZACIÓN.

Para la realización este trabajo ha sido necesario el empleo de varias técnicas de caracterización. Las primeras de ellas se han empleado con la finalidad de obtener datos numéricos con los que cuantificar las propiedades eléctricas de los materiales sintetizados.

El enfoque a las propiedades eléctricas es debido a que se ha demostrado que las propiedades térmicas son más constantes en estos materiales, mientras que las eléctricas son las que pueden variar con más facilidad según las condiciones de depósito. De esta forma se buscan condiciones en las cuales se obtienen las mejores propiedades eléctricas en comparación con a-Si:H, para luego determinar su composición y confirmar su estructura micro o nanocristalina.

Así mismo, se diseñó un microchip con las estructuras de prueba necesarias para determinar los coeficientes de las propiedades térmicas y eléctricas, y de esta forma obtener la figura de mérito ZT.

En este capítulo se muestra el trabajo llevado a cabo para la obtención y caracterización de las muestras estudiadas así como los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización utilizadas. Asimismo se detalla el diseño y funcionamiento del microchip para caracterización termoeléctrica de películas delgadas TERM-PRU-MA1.

5.1. Métodos de caracterización.

Mediante la caracterización eléctrica mediante la relación corriente-voltaje (*I(V)*) en función de la temperatura de las películas depositadas, es posible conocer algunas propiedades importantes como la energía de activación (E_A) y el coeficiente térmico de la resistencia (*Temperature Coefficient of Resistance*, TCR). Además, se determinan otras características del material como la resistividad eléctrica, propiedades ópticas y de composición.

Para la caracterización, los depósitos de películas delgadas generalmente se realizan sobre corning glass (2974) para caracterizar la rugosidad superficial o conocer su espesor mediante la técnica de perfilometría. También se usa el mismo sustrato con electrodos de titanio para realizar la caracterización eléctrica a diferentes temperaturas. El depósito realizado sobre corning glass (1737) se utiliza para la caracterización óptica, y el realizado sobre silicio de alta resistividad se ocupa para la caracterización de la composición de las

películas depositadas mediante la técnica de espectroscopía por transformada de Fourier en infrarrojo (FTIR).

5.1.1. Caracterización *I(V)* a diferentes temperaturas.

El arreglo experimental para realizar la caracterización *I(V)* consta de un criostato de ciclo abierto modelo ST-200 (Janis Research), dentro del cual se coloca una muestra del material depositado sobre corning glass (2974) con electrodos de titanio (2000Å). Dentro del criostato, la muestra está en condiciones de oscuridad y a un nivel de vacío de 80 mTorr.

Se utiliza un controlador de temperatura modelo 331 (Lake Shore) para realizar las mediciones de la muestra iniciando en 300 K y aumentando la temperatura gradualmente en pasos de 10 K, hasta llegar a los 420 K. En cada paso de temperatura se obtiene la recta *I(V)*.

La caracterización eléctrica se realiza con un electrómetro (6517A, KEITHLEY) el cual es controlado por PC mediante un programa ejecutado en LabView. El diagrama del arreglo experimental se muestra en la figura 5.1.

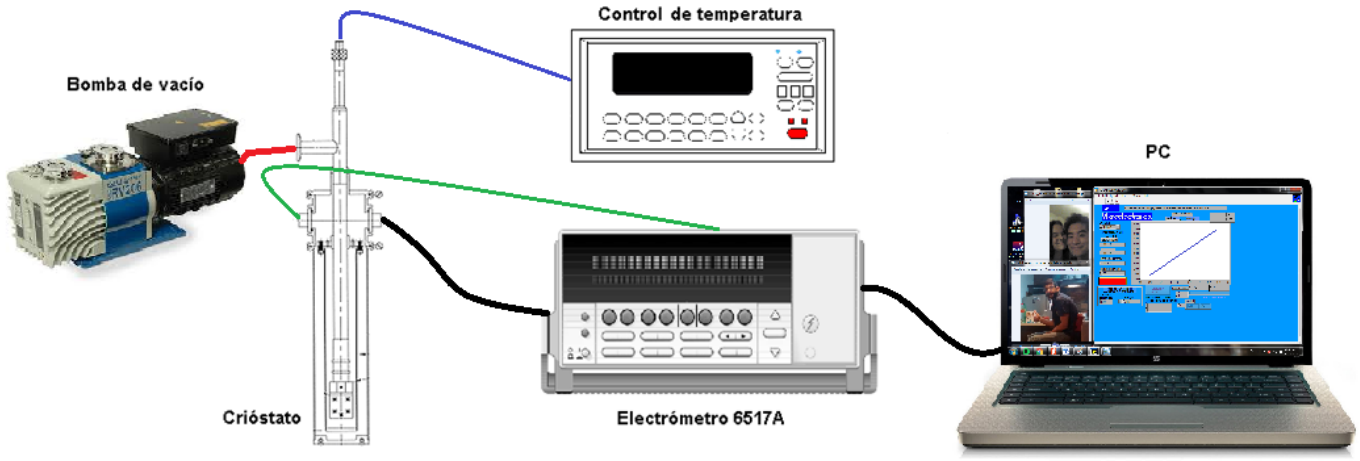


Fig. 5.1. Arreglo experimental para mediciones corriente-voltaje a diferentes temperaturas.

La resistencia de la película tiene dependencia con la temperatura en la forma:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_A/kT) \qquad \textit{Ec. 5.1}$$

donde E_A es la energía de activación.

El TCR se define como:

$$TCR(T) = \frac{1}{R}\left|\frac{dR}{dT}\right| = \frac{E_A}{kT^2}. \qquad \textit{Ec. 5.2}$$

Aplicando logaritmo natural a la ecuación 5.1 se obtiene la ecuación 5.3, que es la ecuación de una línea recta y donde el valor de la pendiente es la energía de activación.

$$\ln(\sigma) = \sigma_0 - E_A \frac{1}{kT} \qquad \textit{Ec. 5.3}$$

Conociendo el valor de E_A se puede determinar el TCR mediante la ecuación 5.2. De la caracterización *I(V)* a diferentes temperaturas se obtiene una gráfica de Arhenious.

Con los valores obtenidos es posible conocer el valor de E_A realizando un ajuste lineal de los datos y posteriormente se calcula el valor de TCR. E_A es una función del nivel de Fermi (Ea = EC-EF, donde EC es el nivel de energía mínimo en banda de conducción y EF el nivel de Fermi), y por tanto depende de la densidad de dopantes en el material. En el caso de semiconductores polimorfos intrínsecos, E_A es función de la cantidad de defectos presentes en el material. En caso de semiconductores polimorfos dopados, una mayor cantidad de dopantes tienen como consecuencia una reducción de E_A y por tanto del TCR.

5.1.2. Caracterización de composición mediante FTIR.

La técnica FTIR es empleada para el análisis de la composición de materiales orgánicos e inorgánicos, en fase sólida, líquido y gas. Esta técnica permite identificar y cuantificar

diferentes enlaces químicos moleculares en una material. Los enlaces químicos en una molécula puede determinarse, mediante la interpretación del espectro de absorción IR. En nuestro caso, la técnica FTIR permite determinar los enlaces Si-H y Ge-H en las películas termo-sensibles. Estas películas se analizaron en un espectrofotómetro FTIR (modeloVector 22, Bruker) para conocer la composición molecular de las películas depositadas en el rango de 400 a 2500 cm-1. Es importante mencionar que para realizar la caracterización de la composición de las películas de pm-SixGey:H, el depósito se realiza sobre un sustrato de silicio de alta resistividad. Resultados de esta medición se pueden ver en la figura 5.2.

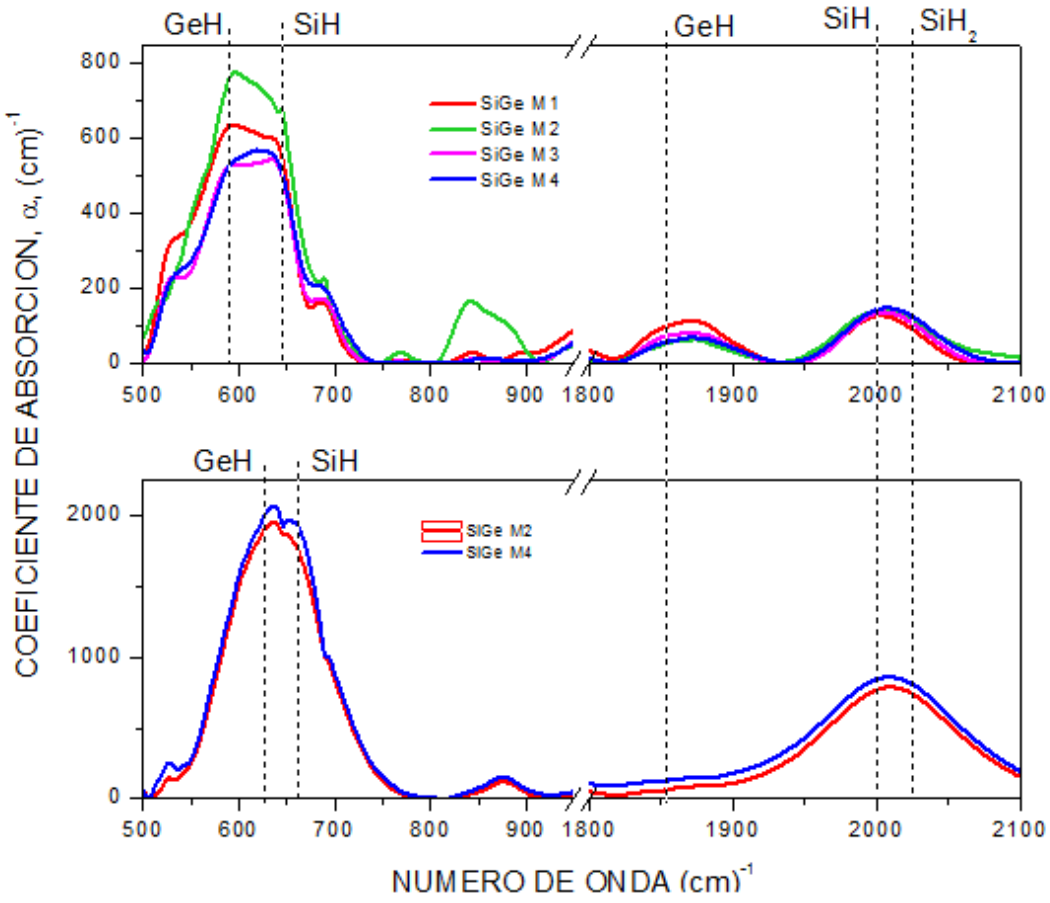


Fig. 5.2. Análisis FTIR de muestras de a-SiGe:H.

5.1.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica que se utiliza para examinar la rugosidad en la superficie de algún material. Al realizar el rastreo de una muestra, es capaz de registrar de manera continua su topografía mediante una punta afilada. Esta

técnica ha resultado una herramienta útil en el desarrollo de la nanotecnología para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas. Para determinar la rugosidad superficial de las películas de pm-SixGey:H,y de ese modo determinar la presencia de nanoclusters en la superficie del material se usó un microscopio AFM Nanosurf Easy Scan2.3 para escanear áreas de 2 x 2 hasta 50x50 μm^2.

5.1.4. Transmitancia UV-visible.

Las mediciones de transmitancia en el rango del espectro ultravioleta-visible (UV-Vis) se realizan con el fin de determinar los parámetros ópticos de las películas depositadas, como el coeficiente de extinción (k) y el ancho de banda prohibida del material (Eg). Esta caracterización se realizó en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda3B, realizando un barrido en el intervalo de 200-900 nm con incrementos de 1 nm.

Los resultados de la caracterización de transmitancia fueron interpretados por el software PUMA (Point wise Unconstrained Minimization Approach) [57], como resultado del software se obtiene el espesor de la película, entre otros datos.

5.2. Proceso experimental y resultados iniciales.

El material fue depositado mediante PECVD, con los parámetros de partida sugeridos en [58] para la obtención de silicio-germanio amorfo nanoestructurado, a partir de aquí se varió temperatura, presión y razón de gases para de esta forma cambiar la estructura nanocristalina y por lo tanto sus propiedades eléctricas.

El proceso experimental se empezó con la caracterización eléctrica del material mediante el uso de un criostato, conectado a una fuente y medidor de voltaje-corriente, con el cual se pueden obtener gráficas de corriente contra voltaje en función de la temperatura. La predicción es que la conductividad aumente en función de la temperatura.

Las pruebas iniciales se realizaron en depósitos que sólo contenían flujo de silano, argón e hidrógeno, más adelante se realizaron más depósitos adicionando germano, esto debido a la disponibilidad de dicho gas. Las condiciones de depósito de las muestras con mejores resultados, aquellas con germano, se pueden ver en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Condiciones de depósito para muestras de SiGe microcristalino								
Muestra	**Temperatura (°C)**	**Potencia RF (W)**	**Presión (Torr)**	**SiH4 (sccm)**	**GeH4 (sccm)**	**Ar (sccm)**	**H2 (sccm)**	**Tiempo (min)**
1	200	300	1	50	50	40	100	20
2	200	300	1.3	50	50	40	100	20
3	200	300	1	80	80	40	0	20
4	200	300	1	80	80	40	100	17
5	200	300	1	90	10	40	100	20

Los resultados de la caracterización eléctrica, espesor y razón de depósito se pueden ver en la tabla 5.2, la conductividad mínima se obtuvo a temperatura ambiente, la máxima se obtuvo a 460K. Se puede observar que los mejores resultados fueron los de la muestra 4.

	Tabla 5.2. Resultados de mediciones eléctricas (ver tabla 5.1).					
Muestra	**σ mínima (1/Ωcm) (a 300K)**	**σ máxima (1/Ωcm) (a 460K)**	**E_A (eV)**	**TCR (%K^{-1})**	**Espesor (Å)**	**Razón de depósito (Å/min)**
1	2.75E-6	1.26E-3	0.632	8.14	1300	65
2	4.77E-9	3.32E-4	0.447	5.76	130	6.5
3	1.55E-4	9.03E-2	0.636	8.2	2000	100
4	1.78E-4	8.83E-2	0.621	8	2000	117.6
5	2.19E-7	2.71E-3	0.492	6.34	1900	95

En la figura 5.3.a se observa la gráfica de Arhenious de las muestras 1 y 2; en el depósito de la muestra 2 se utilizó una presión de 1.3 Torr, pero se observó que su razón de depósito fue lenta y sus resultados de menor calidad. Esto demuestra lo anteriormente mencionado: las condiciones que llevan a una alta razón de depósito también nos llevan a un material poroso y microcristalino.

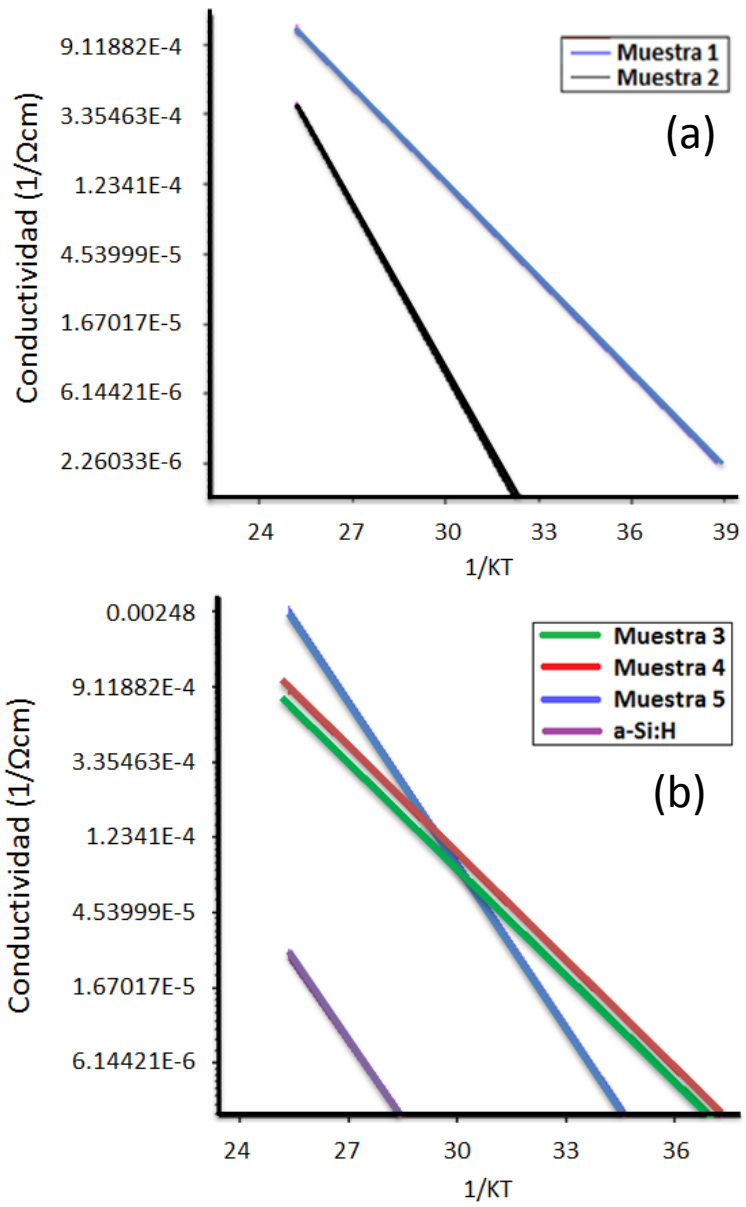


Fig. 5.3. (a) Gráficas de Arhenious para depósitos con diferente presión (muestras 1 y2) y (b) Gráficas de Argenious para depósitos con diferente flujo de gases (muestras 3, 4 y 5) y referencia de silicio amorfo hidrógenado.

En la figura 5.3.b se observa la gráfica de Arhenious de las muestras 3, 4 y 5, así como una muestra de silicio amorfo hidrogenado como referencia. Las muestras 3 y 4 muestran un comportamiento deseado y son las que mostraron mejores resultados en las mediciones. Los parámetros de la muestra 4 son los seleccionados para realizar pruebas termoeléctricas debido a que presenta los mejores resultados.

5.3. Microchip TERM-PRU-MA1 para caracterización termoeléctrica de películas delgadas.

Para el proceso de determinación de las propiedades eléctricas y termoeléctricas de un material, son necesarias estructuras de prueba que garanticen la determinación del coeficiente de Seebeck y de la figura de mérito ZT de forma rápida y confiable. Es por esto que se diseñó el microchip TERM-PRU-MA1, en el cual se incluyen diferentes estructuras de pruebas eléctricas, termoeléctricas y mecánicas que nos servirán para describir las propiedades deseadas del material.

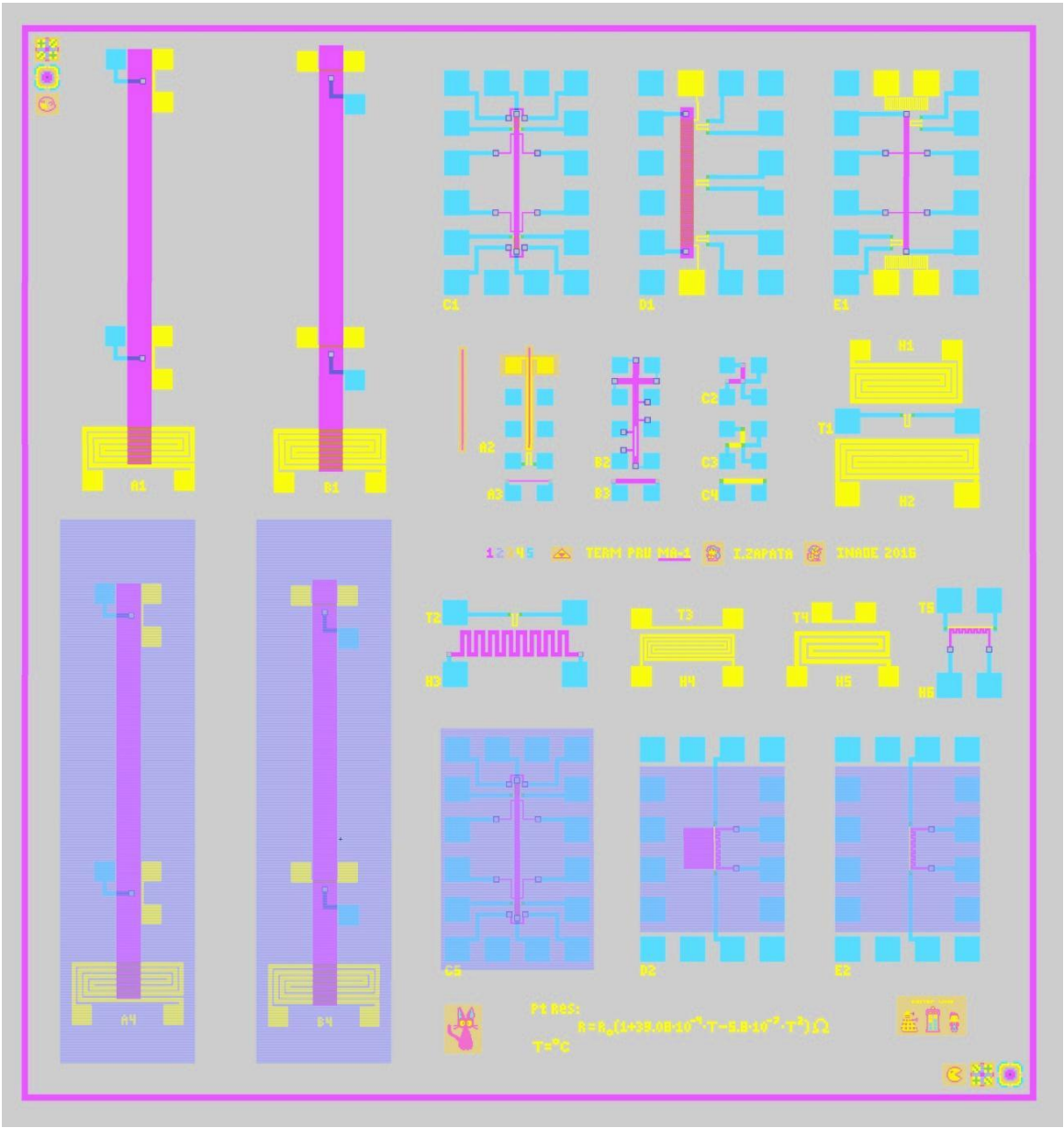


Fig. 5.4. Layout del microchip TERM-PRU-MA1.

A continuación se detallará el funcionamiento de las estructuras incluidas en el microchip TERM-PRU-MA1. Con el propósito de tener claridad en las imágenes del Layout, se asignó el código de colores de la figura 5.5., donde “a-Si:H” es el material al cual se le realizan las pruebas termoeléctricas.

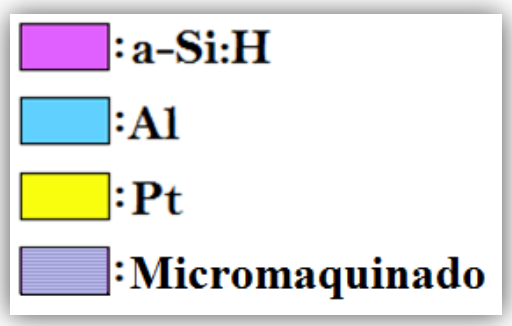


Fig. 5.5. Código de colores para layout del microchip TERM-PRU-MA1.

5.3.1. Estructuras T1, T2, T3, T4 y T5: Termómetros de platino.

El platino es un material cuya resistencia varía de forma cuasi lineal con respecto a la temperatura. El platino es un metal estable muy resistente al ataque químico, que puede trabajar con alto voltaje pero de preferencia con baja corriente.

Además del comportamiento cuasi lineal de su resistencia con respecto a la temperatura, Es seleccionado para su uso por poseer un rango de trabajo de 15 a 1000K una resolución de .00001 K y una sensibilidad de 0.3 ~0.6% 1/K. En la figura 5.6 se puede apreciar una gráfica común de resistencia vs temperatura de platino.

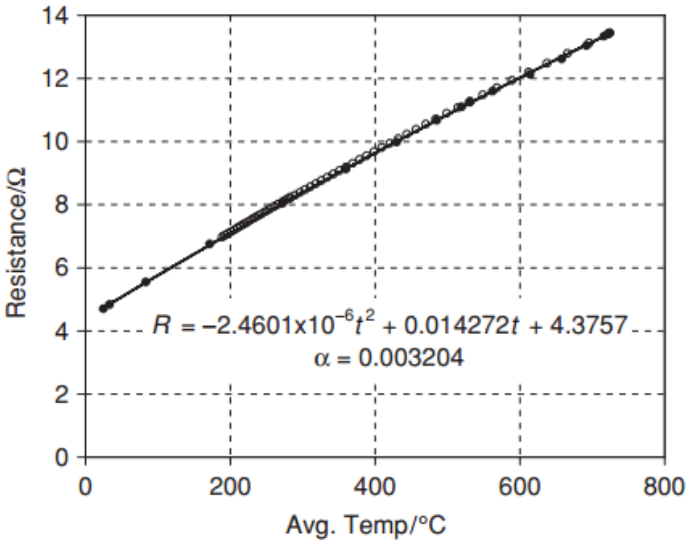


Fig. 5.6. Resistencia vs temperatura de un termómetro de platino [59].

Las estructuras T1, T2, T3, T4 y T5 fueron incluidas y diseñadas para caracterización de los termómetros de platino, se aprecian en la figura 5.7.

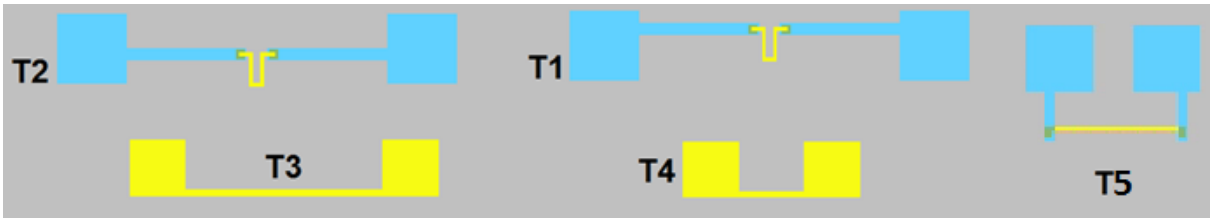


Fig. 5.7. Estructuras T1, T2, T3, T4 y T5 para caracterización de termómetros de platino del microchip TERM-PRU-MA1.

5.3.2. Estructuras H1, H2, H3, H4 y H5: *Calentadores ó Heaters*.

Estas estructuras sirven para producir calor haciendo circular en ellas una corriente eléctrica entre sus pads.

Las estructuras H1, H2, H3. H4 y H5 fueron incluidas y diseñadas para caracterización de los heaters de platino y del material a medir, se aprecian en la figura 5.8.

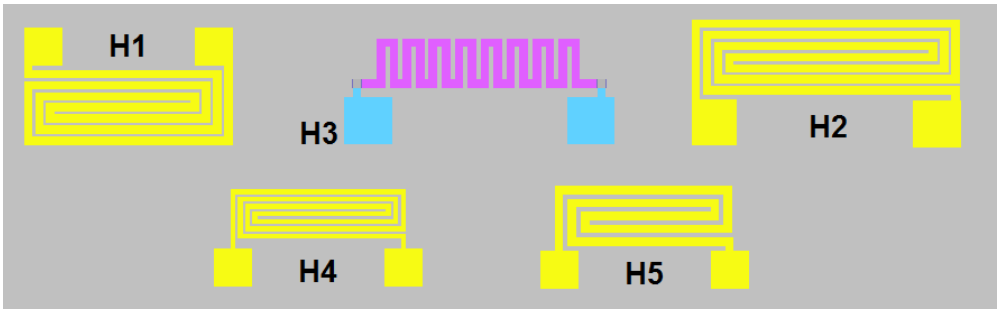


Fig. 5.8. Estructuras H1, H2, H3, H4 y H5 para caracterización de heaters de platino y del material a medir del microchip TERM-PRU-MA1.

5.3.3. Estructuras C1 y C5.

Con estas estructuras, reportadas en [60], se pueden medir el coeficiente de Seebeck y el efecto Peltier. La diferencia entre la estructura C1 y C5 es que la estructura C5 se encuentra aislada térmicamente del sustrato mediante micromaquinado, proceso que se describirá más adelante.

En estas estructuras los calentadores son conformados por el mismo material a medir (pads 1-4 y 13-16). La temperatura en los extremos se obtiene de dos formas: mediante los termómetros de platino (pads 5-6 y 11-12) o mediante el TCR (thermal coefficent of resistence).

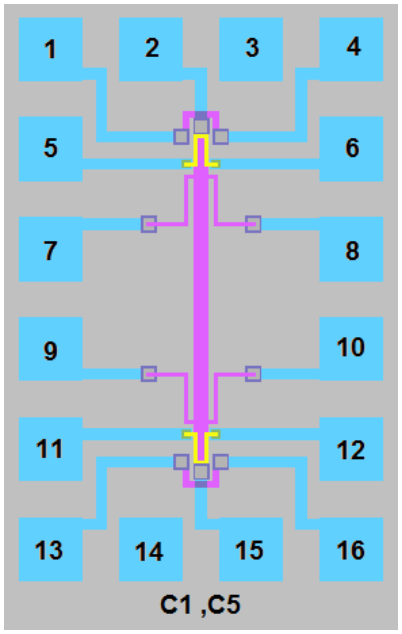


Fig. 5.9. Estructuras C1 y C5 para obtención de coeficiente de Seebeck y medición de efecto Peltier.

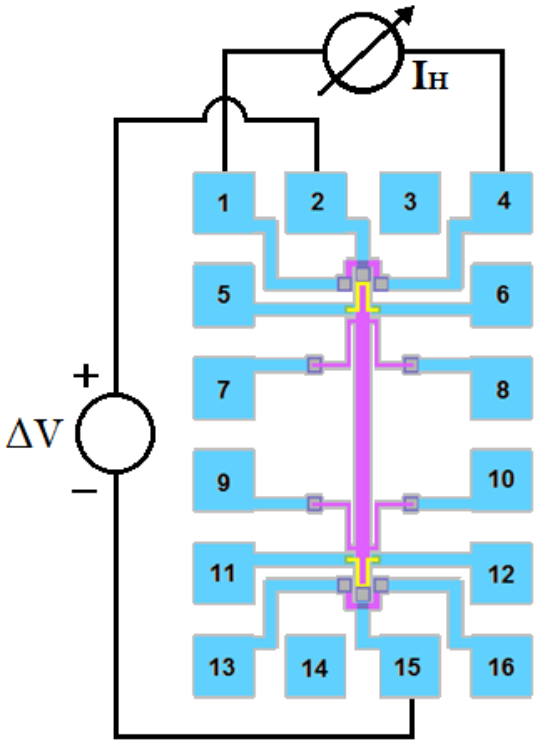


Fig. 5.10 Arreglo experimental para la medición del potencial de Seebeck en las estructuras C1 y C5.

Para medir el coeficiente de Seebeck, se requiere medir el potencial de Seebeck generado en la película al mantener ambos extremos de esta a diferentes temperaturas. En la figura 5.10 se muestra el arreglo experimental para la medición del coeficiente de Seebeck. Un lado del canal es calentado al aplicar una corriente I_H a través del calentador. El potencial de Seebeck medido, ΔV, a través del canal debe incrementar a medida que la corriente del calentador aumenta, el signo del potencial de Seebeck depende del tipo de portadores del material a medir.

El siguiente paso es medir la temperatura a ambos extremos del canal bajo las mismas condiciones de calentamiento (I_H). Esto se realiza aplicando una pequeña corriente a través de los extremos del canal principal, I_{CH}, y midiendo la caída de voltaje a través de una pequeña parte del canal cercano a ambos extremos del canal (V_H y V_C), como se ve en la figura 5.11. Las resistencias del canal, R_H y R_C, se obtienen mediante ley de Ohm. El cambio de estas resistencias se usa para determinar la temperatura a ambos extremos mediante el TCR del material. La ventaja de ésta técnica es que se puede usar el mismo material para monitorear la temperatura sin necesidad de usar un sensor de temperatura.

Cabe mencionar que los voltajes medidos, V_H y V_C, se atribuyen parcialmente al potencial de Seebeck debido al gradiente térmico que existe a través del canal. Esto se puede remover promediando los voltajes medidos con diferentes direcciones de I_{CH}. El coeficiente de Seebeck se puede determinar de una gráfica ΔV vs (T_H - T_C).

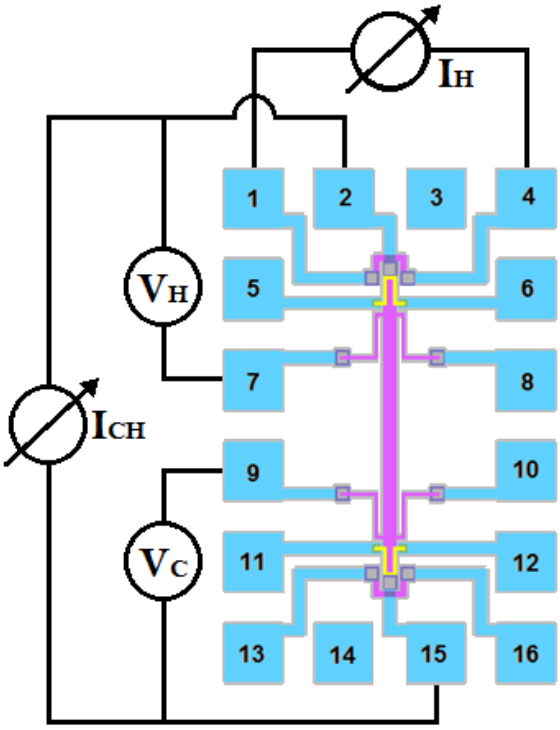


Fig. 5.11. Arreglo experimental para la medición de temperatura de los extremos del canal principal en las estructuras C1 y C5.

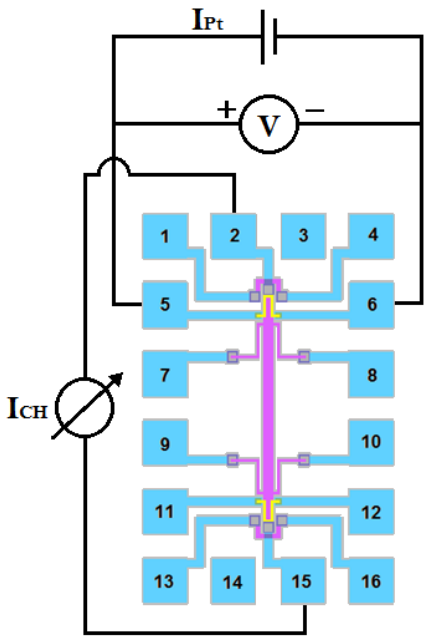


Fig. 5.12. Arreglo experimental para la medición del efecto Peltier en las estructuras C1 y C5.

Si se desea examinar el efecto Peltier, se mide la diferencia de temperatura a ambos extremos del canal al aplicar una corriente a este (I_{CH}). La temperatura en este caso es medida con el termómetro de platino implementado. Se mide el cambio de la resistencia del platino en función de la corriente aplicada al canal. Al cambiar la dirección de ésta corriente, se puede observar el comportamiento térmico asimétrico inducido del efecto Peltier. El arreglo experimental es mostrado en la figura 5.12.

5.3.4. Estructuras A1, B1, A4 y B4.

El propósito de esta estructura es medir el coeficiente de Seebeck, se observa en la figura 5.13. Se produce calor introduciendo una corriente a través de los pads 7 y 8 (*heaters*). ΔV se obtiene entre los pads 1 y 4 para las estructuras A1 y A4, y entre los pads 3 y 6 para las estructuras B1 y B4. ΔT se obtiene con los termómetros de platino (2-3, 5-6 para A1 y A4; 1-2,4-5 para B1 y B4).

Las estructuras A1 y A4 tienen los termómetros de platino colocados fuera de la estructura a medir, esto puede eliminar un paso en el proceso de fabricación en caso de ser necesario. Las estructuras A4 y B4 se encuentran aisladas térmicamente del sustrato mediante micromaquinado.

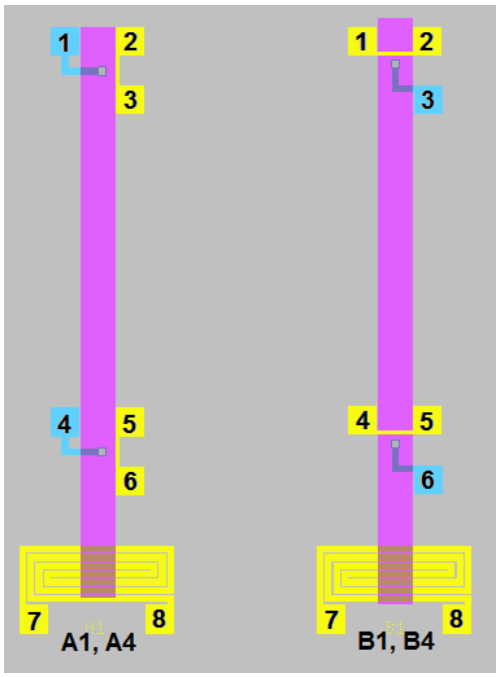


Fig. 5.13. Estructuras A1, A4, B1, B4 para obtención de coeficiente de Seebeck.

5.3.5. Estructura D1

Esta estructura mostrada en la figura 5.14, sirve para observar la uniformidad en la distribución de calor tanto en el material (pads 5-11) como en el heater (pads 2-14), para esto se tienen tres termómetros de platino (pads 3-6, 8-10 y 12-15) distribuidos a lo largo de la estructura.

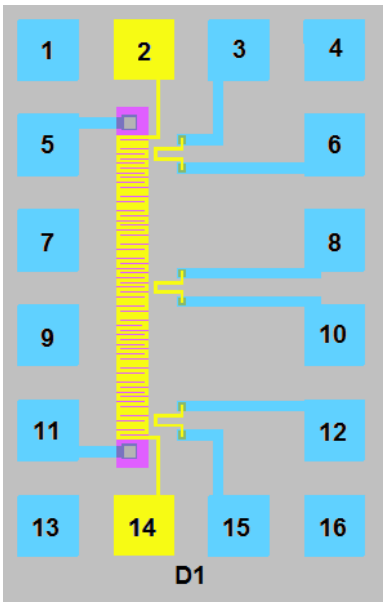


Fig. 5.14. Estructura D1.

5.3.6. Estructura E1

Esta estructura mostrada en la figura 5.15 es similar a las estructuras C1 y C5, con los mismos principios de funcionamiento y medición. Los heaters son de platino (pads 1-3 y 14-15) y los termómetros no están sobre el material (esto puede eliminar un paso del proceso de fabricación).

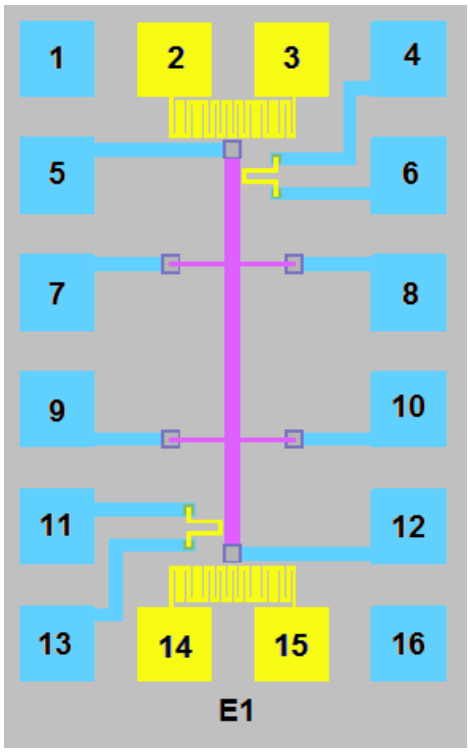


Fig. 5.15. Estructura E1 para obtención de coeficiente de Seebeck y medición de efecto Peltier.

5.3.7. Estructuras D2 y E2 para obtención de conductividad térmica κ.

Para poder realizar las mediciones, estas estructuras propuestas en [61] deben estar aisladas térmicamente mediante micromaquinado, suspendidas en una membrana delgada de Si_3N_4. En las mediciones se calienta un extremo para así generar un gradiente de temperatura a través de la muestra depositada sobre la membrana delgada, a esta área se le llama trampolín. Con un termómetro colocado cerca del extremo caliente, se mide el aumento de temperatura. Las estructuras se observan en la figura 5.16.

El principio de operación de la estructura reside en el hecho de que, cuando una potencia P es disipada en el heater, la temperatura de la orilla del trampolín donde se encuentra el área de la muestra es incrementada ΔT con respecto al sustrato (lado contrario del heater). En estado estacionario, el flujo de calor que se lleva a cabo en el trampolín y en el soporte mecánico, así como en el aire, balancea el calor producido por la potencia P.

Consecuentemente, existe la relación entre P y ΔT descrita en la ecuación 5.4, donde G_T es la conductividad térmica de todo el trampolín.

$$\mathrm{P} = G_T \Delta T \qquad \textit{Ec. 5.4}$$

Si se considera la contribución de las membranas de soporte mecánico, el cuerpo total del trampolín y el aire como aditivas en la estructura, se puede obtener la aproximación en ecuación 5.5 sustentada en [61], donde G_M, G_B y G_A son la conductividad térmica de la membrana mecánica, el cuerpo del trampolín y el aire, respectivamente.

$$G_T = G_M + G_B + G_A \qquad \textit{Ec. 5.5}$$

Para la conductividad térmica del trampolín, se puede escribir la ecuación 5.6, donde la suma debe realizarse sobre todas las diferentes películas delgadas del cuerpo del trampolín. K_i, d_i, w y l son la conductividad térmica, el grosor de la película, así como el ancho y largo del trampolín, respectivamente.

$$G_B = \sum_i \frac{\kappa_i d_i w}{L} \qquad \textit{Ec. 5.6}$$

Como fue propuesto en [62], la conductividad térmica de una película *i*, es obtenida sustrayendo la medición del trampolín con y sin la película de interés, es por esto que la estructura D2 tiene la película de interés y la E2 no, siendo la estructura referencia.

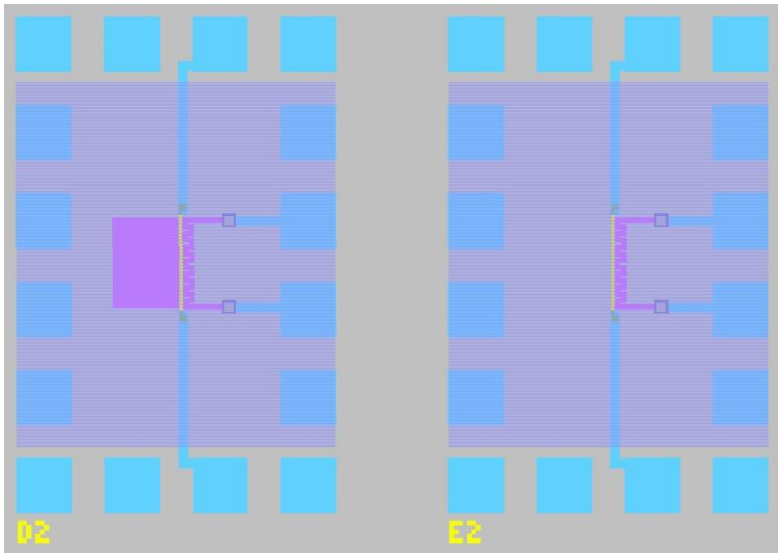


Fig. 5.16. Estructuras D2 y E2 para obtención de conductividad térmica.

Debido a que la presencia o ausencia de una película respectivamente aumenta o decrementa la conductividad térmica del trampolín, la medición de κ para una película de interés es posible.

Para las mediciones se realiza el arreglo experimental mostrado en la figura 5.17, que permite calentar el trampolín micromaquinado mediante la corriente I_H del calentador. La diferencia de temperatura ΔT producida en dicha forma es simultáneamente medida a través del termómetro de platino. Para reducir los errores de medición, la corriente fija I_H es aplicada al heater, mientras que la corriente del termómetro, I_{th}, realiza un barrido de I_{th}-ΔI_{th} a I_{th}+ΔI_{th}, donde I_{th} es un valor fijo alrededor de 10µA.

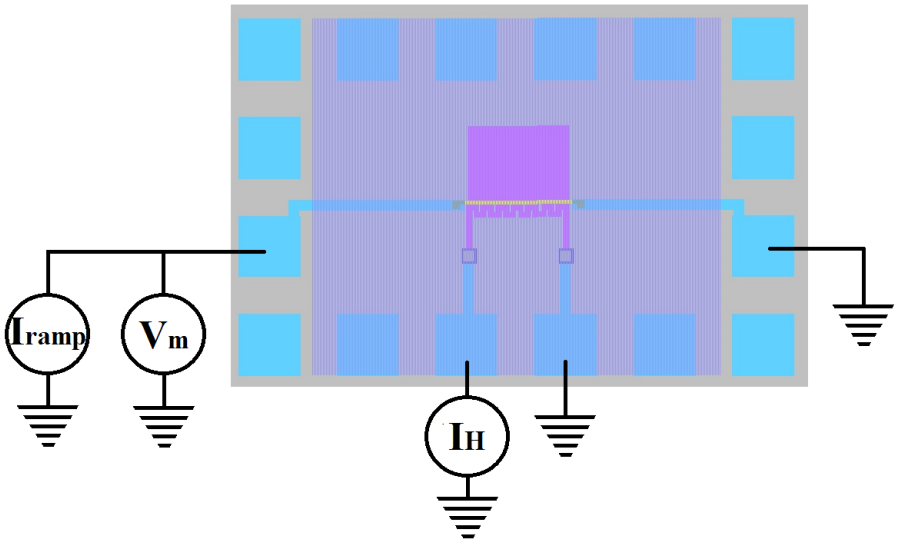


Fig. 5.17. Arreglo experimental de estructuras D2 y E2 para obtención de conductividad térmica.

Esto es realizado para varios valores de I_H, para obtener varios ΔT, correspondientes a diferentes potencias. Una vez que las diferencias de temperatura han sido determinadas, la conductividad térmica se puede calcular de la ecuación 5.7, donde P_H es la potencia disipada por el heater y está dada por la ecuación 5.8.

$$G_T = \frac{P_H}{\Delta T} \qquad \textit{Ec. 5.7}$$

$$P_H = I_H^2 R_H \qquad \textit{Ec. 5.8}$$

Conociendo las conductividades térmicas de los trampolines de prueba y de referencia, y tomando en cuenta la ecuación 5.2, la conductividad térmica κ_L puede ser calculada de la siguiente forma:

$$\frac{\kappa_L d_L w_L}{L} = \left|G_L - G_{ref}\right| \qquad \textit{Ec. 5.9}$$

Por lo que:

$$\kappa_L = \left|G_L - G_{ref}\right| \frac{L}{\kappa_L d_L w_L} \qquad \textit{Ec. 5.10}$$

Donde d_L, w_L y L son el grosor, ancho y largo de la película de interés, respectivamente.

5.3.8. Estructura A2 para daño estructural por calor.

Esta estructura sirve para visualizar el daño estructural que las altas temperaturas causan al material, para esto se tiene una línea de Silicio amorfo como referencia y una línea de silicio amorfo colocada entre un heater (pads 1-2).

El procedimiento es hacer pasar una corriente a través de los pads 1 y 2 para calentar la estructura central y comparar el daño estructural con la referencia. La temperatura se puede medir con el termómetro de platino colocado entre los pads 7 y 8. La estructura A2 se observa en la figura 5.18.

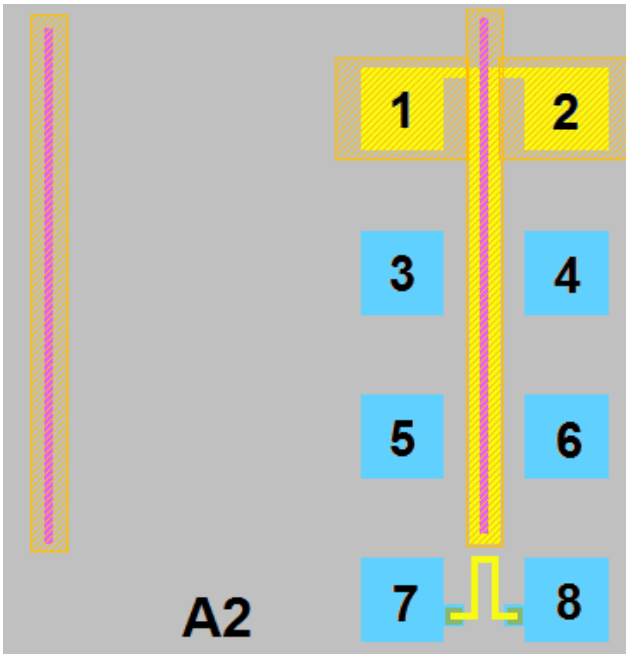


Fig. 5.18. Estructura A2 para observar daño estructural debido a altas temperaturas del material a medir del microchip TERM-PRU-MA1.

5.3.9. Estructuras A3, B3 y C4

Resistores para caracterización eléctrica (B3, C4) y prueba de electromigración (A3). Son estructuras simples de dos terminales que al medirlas proporcionan una resistencia total que incluye las combinaciones parásitas considerables: las resistencias de contacto y de las puntas de prueba utilizadas al medir.

Fig. 5.19. Resistores para caracterización eléctrica y prueba de electromigración del platino y del material a medir del microchip TERM-PRU-MA1.

5.3.10. Estructura Cruz-Puente B2

Esta estructura se compone de dos estructuras puente y una estructura cruz (o van der Paw). A partir de este vehículo se pueden obtener, por mediciones eléctricas, los valores de Rs, del ancho efectivo de línea intracapa (Wei) y el espaciamiento efectivo intercapa (Sei).

La porción de cruz proporciona directamente a Rs mediante una medición típica de 4 puntas. Ya conocida Rs, Wei y Sei se encuentran relacionando a Rs con las resistencias medidas y las dimensiones de cada uno de los puentes. Ésta técnica elimina cualquier contribución parásita como las resistencias de contacto y de las puntas de prueba [63].

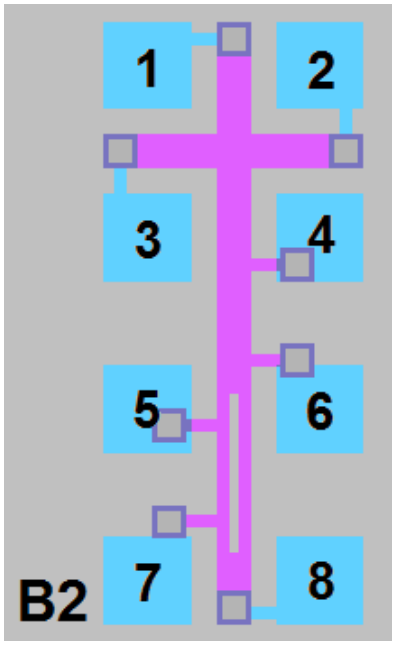


Fig. 5.20. Estructura cruz-puente.

5.3.11. Estructuras Kelvin C2 y C3

Los contactos óhmicos hacia las regiones del material que se desea medir son de considerable interés, es necesario producir contactos óhmicos de alta calidad. Las conexiones eléctricas entre el metal y el material a medir se obtienen abriendo ventanas en el material aislante para después depositar el metal de manera que cubra esas ventanas, haciendo contacto con el material. Es necesario medir una "resistencia de contacto" que pueda ser usada para estimar los factores de corrección en las mediciones y para monitorear el proceso de fabricación.

Un medio directo y preciso de evaluar la resistencia de contacto Rc es proporcionado por los resistores Kelvin de cuatro terminales, mostrados en la figura 5.20. Para obtener el valor de Rc se hace pasar una corriente constante entre los pads 2-3 para C2 y 6-7 para C3, y se mide el voltaje entre los pads 1-4 para C2, y 5-8 para C3. La Rc está determinada por la relación de la ecuación 5.11.

$$\mathrm{R}_C = \frac{V_{14}}{\mathrm{I}_{32}} \qquad \textit{Ec. 5.11}$$

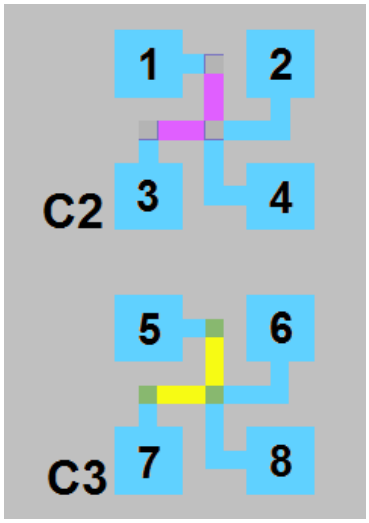


Fig. 5.21. Estructuras Kelvin para la obtención de Rc.

5.3.12. Marcas de alineación y vehículos ópticos

Las marcas de alineación son necesarias en el proceso de fabricación para llevar a cabo un proceso de litografía y definición de patrones exitosos. Las marcas de alineación se observan en la figura 5.23.

Para observar la calidad del proceso de grabado de las películas depositadas, se acostumbra agregar vehículos ópticos que requieren de una inspección visual. En este caso se han seleccionado vehículos ópticos basados en personajes de cultura popular. Los vehículos ópticos se pueden observar en la figura 5.22.

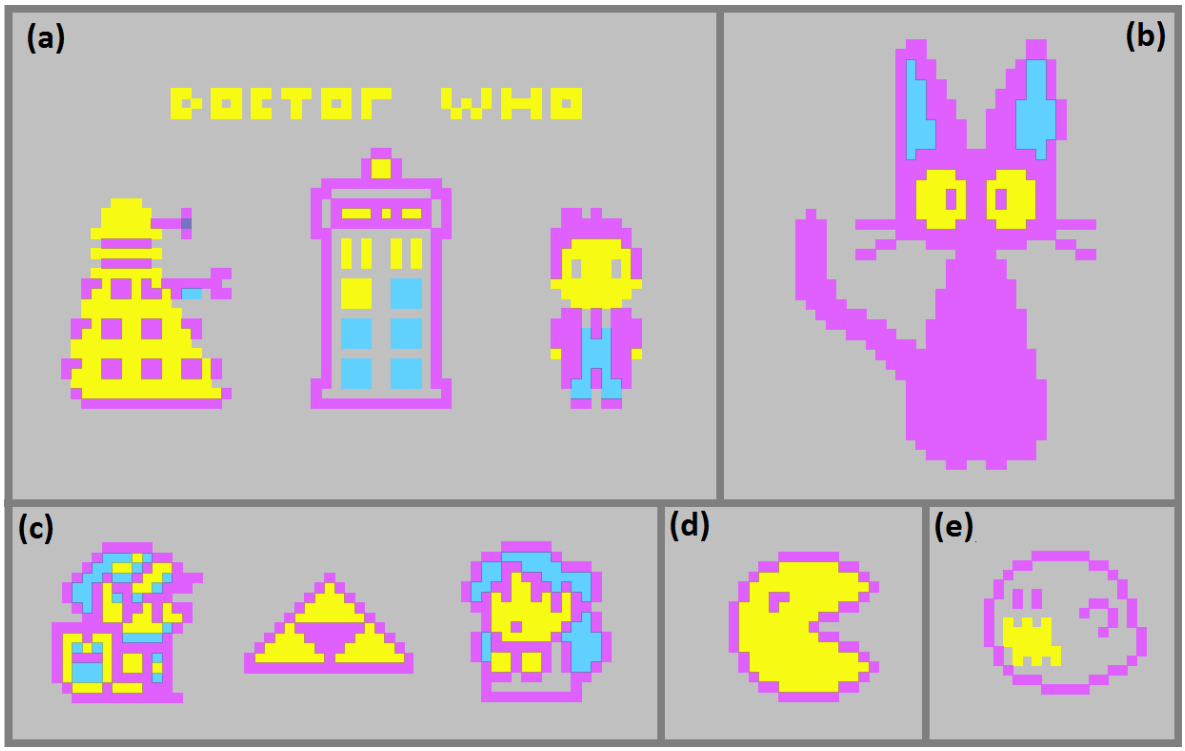


Fig. 5.22. Vehículos ópticos del microchip TERM-PRU-MA1, basados en personajes de cultura popular: (a) Dalek, TARDIS, 10th doctor, "Doctor Who" de BBC, (b) Jiji, "kiki's delivery service" de Studio Ghibli, (c) Link, Trifuerza, Marine, "The Legend of Zelda: Link's Awakening" de Nintendo, (d) Pac-man de Namco, (e) Boo, "Super Mario Bros 3", de Nintendo.

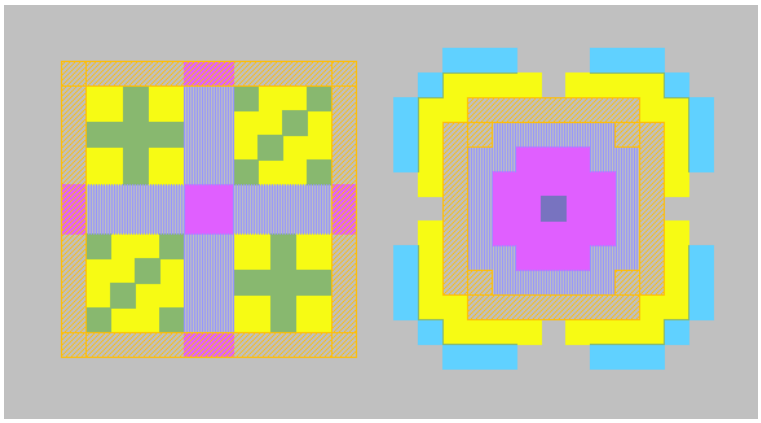


Fig. 5.23. Marcas de alineación del microchip TERM-PRU-MA1.

5.4. Proceso de fabricación de Microchip TERM-PRU-MA1.

Para fabricar el microchip TERM-PRU-MA1 se requieren 5 mascarillas:

- La mascarilla 1 define los patrones del Silicio Amorfo.
- La mascarilla 2 define las ventanas para el grabado anisotrópico con el propósito de aislar térmicamente la estructura.
- La mascarilla 3 define las ventanas en el óxido.
- La mascarilla 4 define los patrones del platino.
- La mascarilla 5 define los patrones en el titanio.

Cabe mencionar que el número de mascarilla no impone el orden de proceso de fabricación, ya que el proceso de fabricación está disponible a modificaciones.

A continuación se detallan los pasos para el proceso de fabricación seguido, las obleas fueron sometidas a limpieza RCA I y RCA II:

1.- Depósito de de Si_3N_4 en ambas caras de la oblea mediante LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition). La razón por la que se seleccionó LPCVD sobre PECVD es porque en la segunda opción, el nitruro de silicio resultante es de naturaleza porosa, no cual no lo hace apto para el proceso de micromaquinado. Los gases utilizados fueron SiH_4 ($9.7x10^{-1}$ torr), NH_3 (2.8 torr), Si_3N_4 (4.13 torr), a 760°C.

2.-. Abrir ventanas de fotoresina mediante fotolitografía en la parte posterior de la oblea con la mascarilla 2. A continuación se graban estas ventanas para eliminar el Si_3N_4 con plasma de CF_4 a 200W y 300 mTorr durante 10 minutos.

3.- Realizar un grabado húmedo anisotrópico del sustrato en KOH a 80°C (14 horas para obleas de 4” y 4.5 horas para obleas de 2”).

4.- Depósito de material, en este caso a-Si:Ge (1000Å). Las condiciones de depósito son las de la muestra 4 de la tabla 5.1, con un tiempo de 6 minutos y un espesor esperado de 700 Å.

5.- Definición de patrones del material mediante mascarilla 1.

6.- Grabado seco de patrones del material con plasma de CF_4 a 250 W y 50 mTorr en intervalos de 20, 10, 5 segundos para asegurarse de no grabar la membrana de nitruro.

7.- Depósito de óxido (spin-on-glass) para aislar el material de las capas metálicas que se colocarán encima. El curado del spin-on-glass se realiza a 160° C durante 6 o 7 horas, aumentando la temperatura lentamente.

8.- Definición de patrones de ventanas mediante mascarilla 3.

9.- Apertura de las ventanas en el óxido mediante grabado húmedo, con solución 7:1 durante un minuto con diez segundos.

10.- Evaporación de titanio o aluminio (5000 Å) y definición de patrones de contactos con mascarilla 5. La definición de patrones se realiza mediante grabado húmedo: en caso de titanio se sumerge la muestra 10 segundos en una mezcla de agua DI, ácido nítrico y HF (30:1:1, respectivamente) a temperatura ambiente; en caso de aluminio se sumerge la oblea 5 minutos en Al-etch a temperatura ambiente.

11.- Evaporación de platino (1000 Å) y definición de patrones con mascarilla 4, se realiza por lift-off debido a que el platino es un material químicamente resistente, que se graba sólo con agua regia, una solución agresiva. En caso de que el proceso de lift-off se lleve a cabo en el LNN se sugiere que antes de evaporar el platino, se evapore una capa de 10nm de titanio con el propósito de promover la adhesión del platino y la protección de la limpieza de la cámara de evaporación. Es posible grabar el platino con agua regia (ácido nítrico y ácido clorhídrico, 1:3) a una temperatura de 80-100°C, por unos segundos.

El diagrama esquemático del proceso de fabricación se puede observar en la figura 5.24.

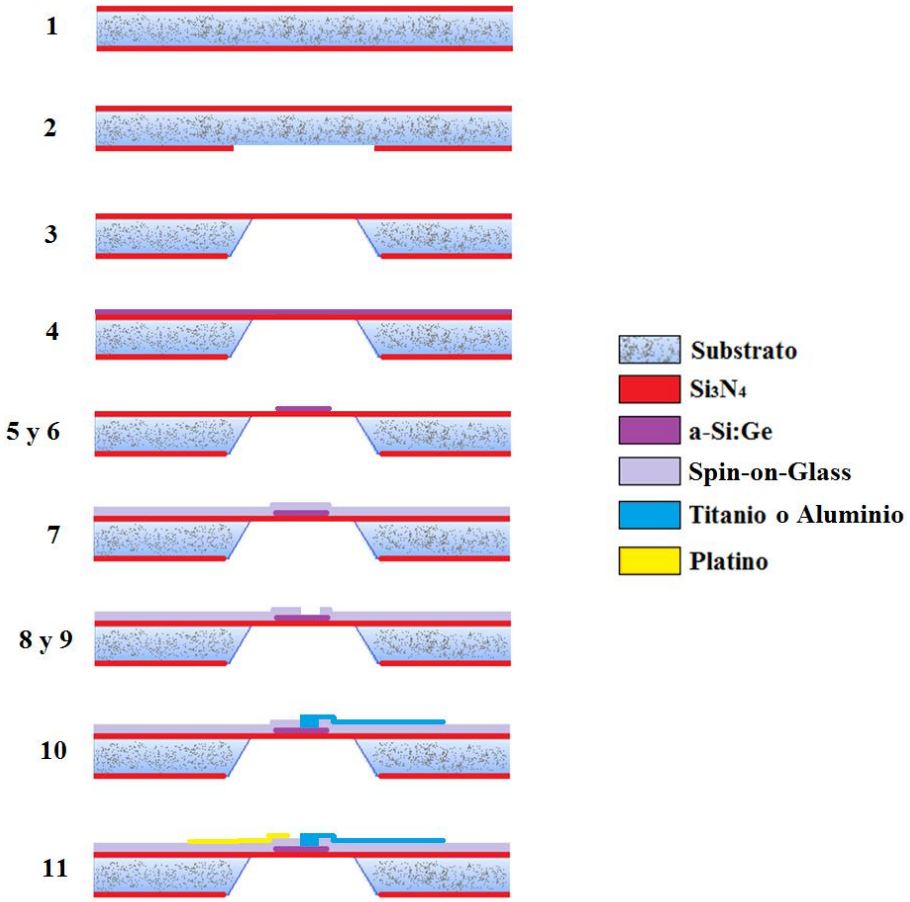


Fig. 5.24. Diagrama esquemático del proceso de fabricación del microchip TERM-PRU-MA1.

6. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

6.1. Resultados.

El microchip TERM-PRU-MA1 fue fabricado para probar el material depositado mediante PECVD con las características de depósito de la muestra 4 de la tabla 5.2. Las mediciones eléctricas del material depositado fueron similares a las de la tabla 5.3 y se observan en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Resultados de mediciones eléctricas del material caracterizado en el microchip TERM-PRU-MA1.

σ máxima (1/Ωcm) (a 450K)	E_A (eV)	TCR ($\%K^{-1}$)	Espesor (Å)
8.14E-2	0.625	8.05	7200

Por cuestiones de tiempo, los termómetros de platino no fueron añadidos, ya que el proceso de evaporación de platino requiere caracterización, ya que al ser un metal muy químicamente inerte, el proceso de definición de patrones más recomendado es mediante lift-off, lo cual precisa introducir el sustrato con resina a la evaporadora. Es por esto que se requiere una caracterización completa de la resina para asegurar la no contaminación de la cámara, o bien, evaporar una película de titanio de 10nm de grosor la cual también promueve adherencia. En la figura 6.1 se pueden observar imágenes obtenidas en microscopio de algunas estructuras del microchip.

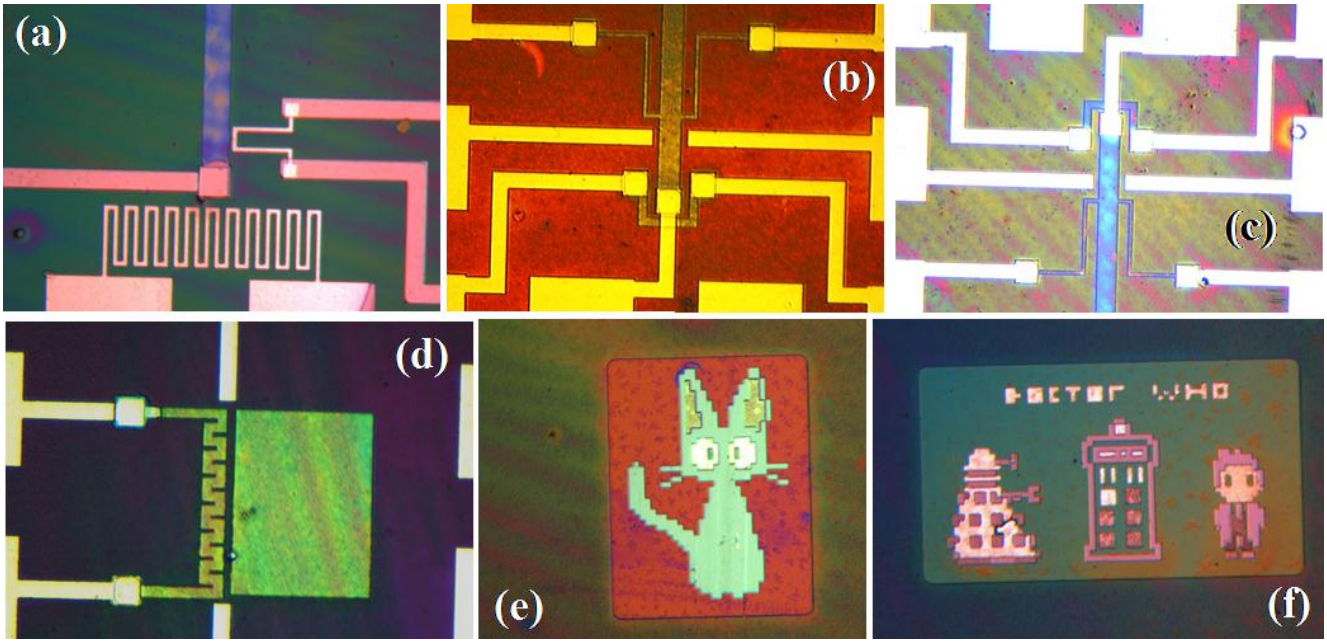


Fig. 6.1. Imágenes de microscopía de (a) estructura E1, (b) y (c) estructuras C1 y C5, (d) estructura D2, (e) y (f) vehículos ópticos.

Debido a la ausencia de los termómetros de platino, las estructuras D2 y E2 no pueden utilizarse, por lo que al considerar la conductividad térmica se hace un barrido de resultados obtenidos en [65], [66] y [67]. La temperatura de las estructuras C1, C5 y E1 se obtiene mediante un cálculo con el TCR del material con el arreglo de la figura 5.10. El espesor de la película obtenido en perfilómetro es de 72nm. En la figura 6.2 se observa el resultado de éstas mediciones.

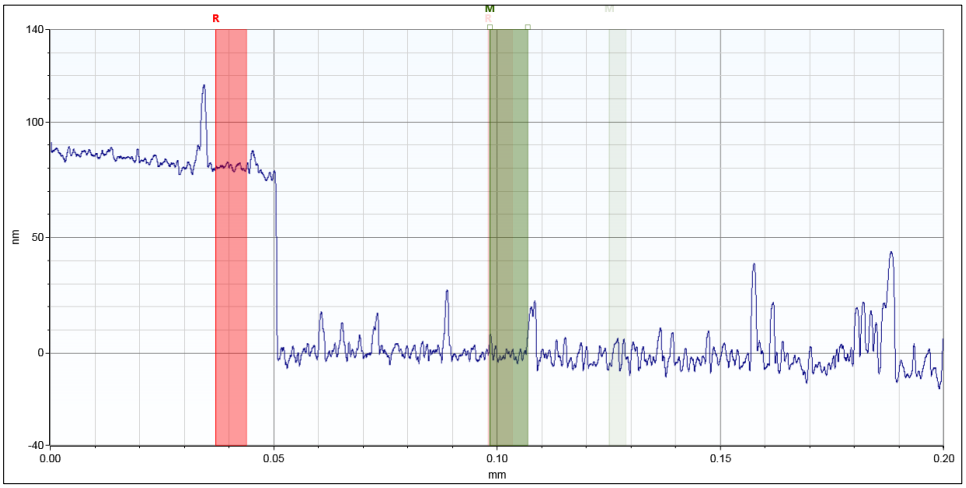


Fig. 6.2. Resultados de perfilometría.

El voltaje de Seebeck medido en 5 dados diferentes con el arreglo mostrado en la figura 5.10 utilizando la estructura E1 se puede observar en la figura 6.3, graficado contra la corriente del calentador.

El voltaje de Seebeck es significativamente mayor que el reportado en [60] debido a que el reportado tiene un calentador del mismo material, en cambio el propuesto en E1 tiene un calentador de metal que debido a su baja resistividad alcanza mayores temperaturas.

Tras el cálculo de la diferencia de temperatura mediante el método TCR, se estima que el coeficiente de Seebeck es de $2.03 \times 10^{-3} \pm .07$ V/K.

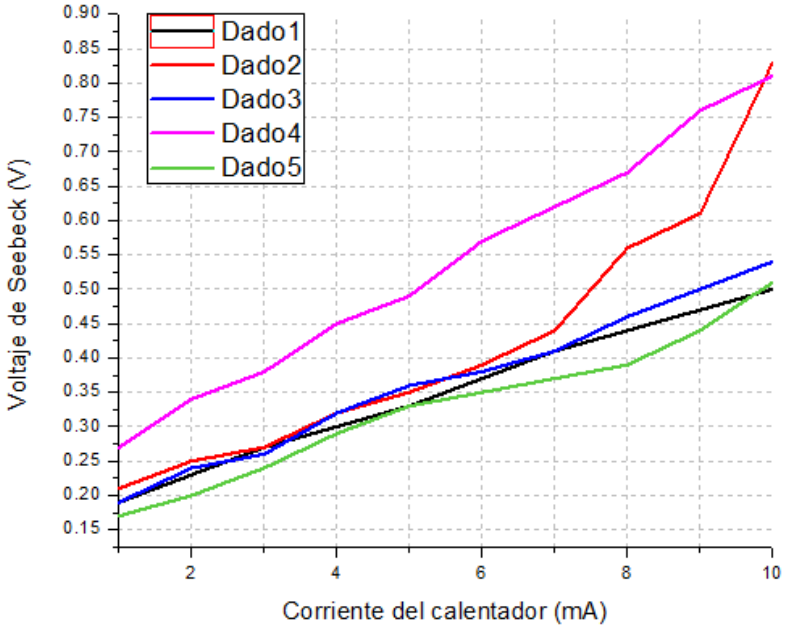


Fig. 6.3. Voltaje de Seebeck VS corriente del calentador, estructura E1.

Para el cálculo de ZT a temperatura ambiente se toman diferentes valores de κ previamente reportados en la literatura, del valor más alto [67] al más bajo [66]. Se estima que por las propiedades del material, el ZT a temperatura ambiente del material depositado en el microchip se encuentra entre .83 y 1.1. En la figura 6.4 se muestra la gráfica de la figura de mérito ZT a diferentes valores de κ reportados para los espesores también manejados en éste trabajo [67].

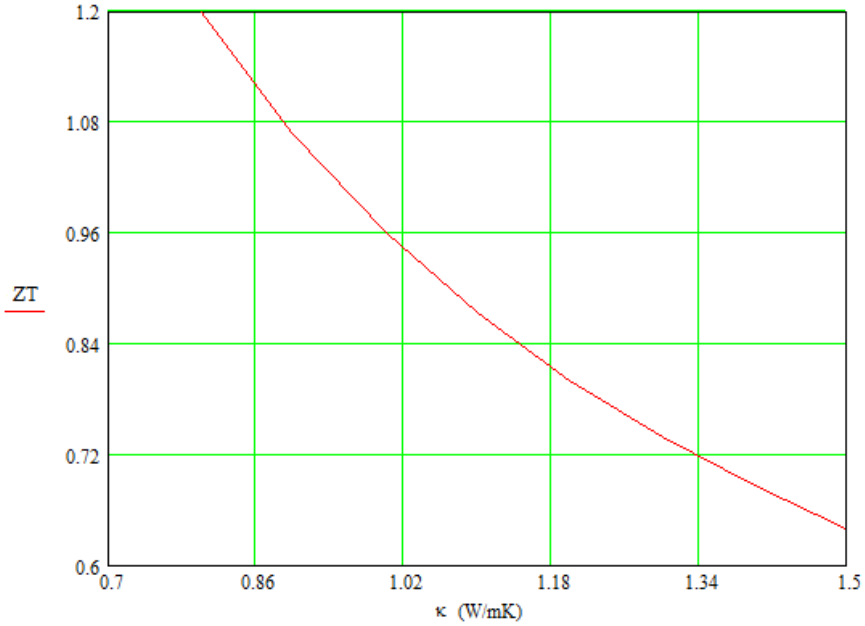


Fig. 6.4. ZT vs κ (W/mK).

En la figura 6.5 se observan mediciones de ZT para diferentes materiales en volumen (*bulk*) [68], demostrando que el valor estimado a temperatura ambiente es muy bueno (nc a-SiGe;H en la gráfica) y que al trabajar con películas delgadas nanoestructuradas aumenta la figura de mérito ZT. En la figura 6.6 se muestra la eficiencia (%) de varios materiales con diferentes ZT como generadores termoeléctricos a diferentes temperaturas de fuente de calor, siendo ZT = 4 el valor competitivo [69]. Se demuestra que el material caracterizado en éste trabajo presenta un valor de ZT eficiente.

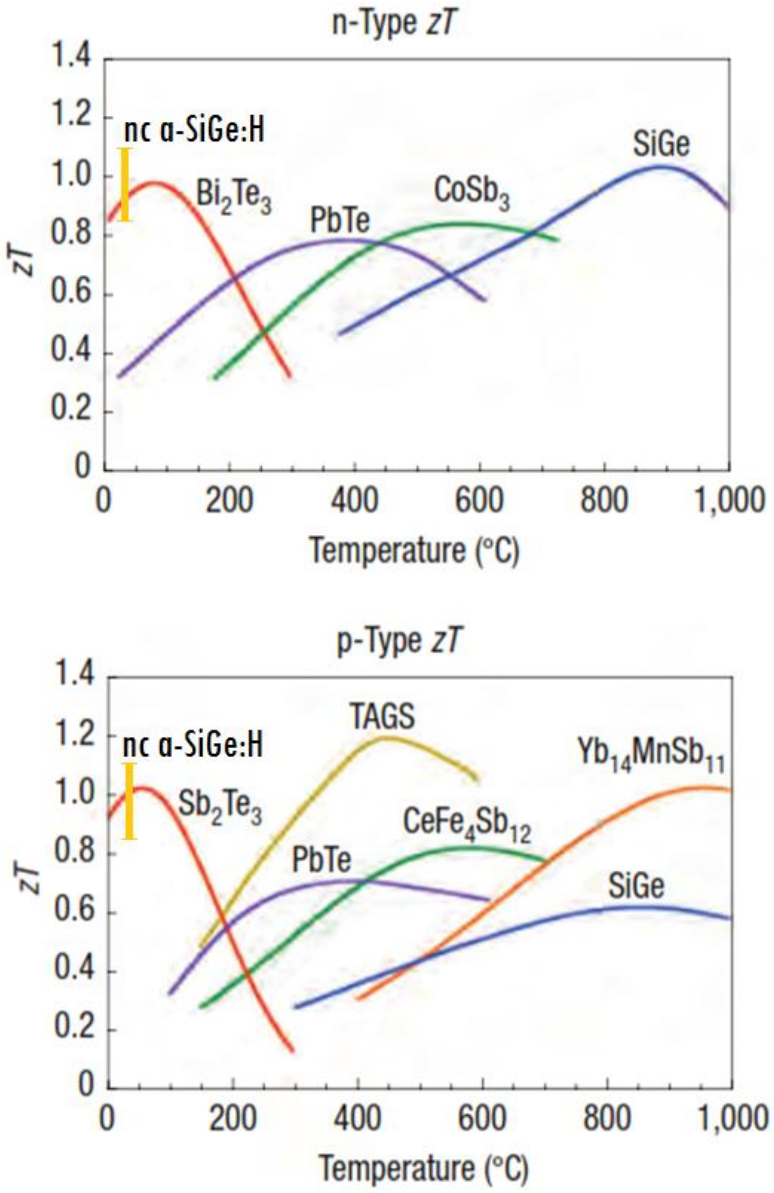


Fig. 6.5. ZT vs T para diferentes materiales dopados en volumen [68].

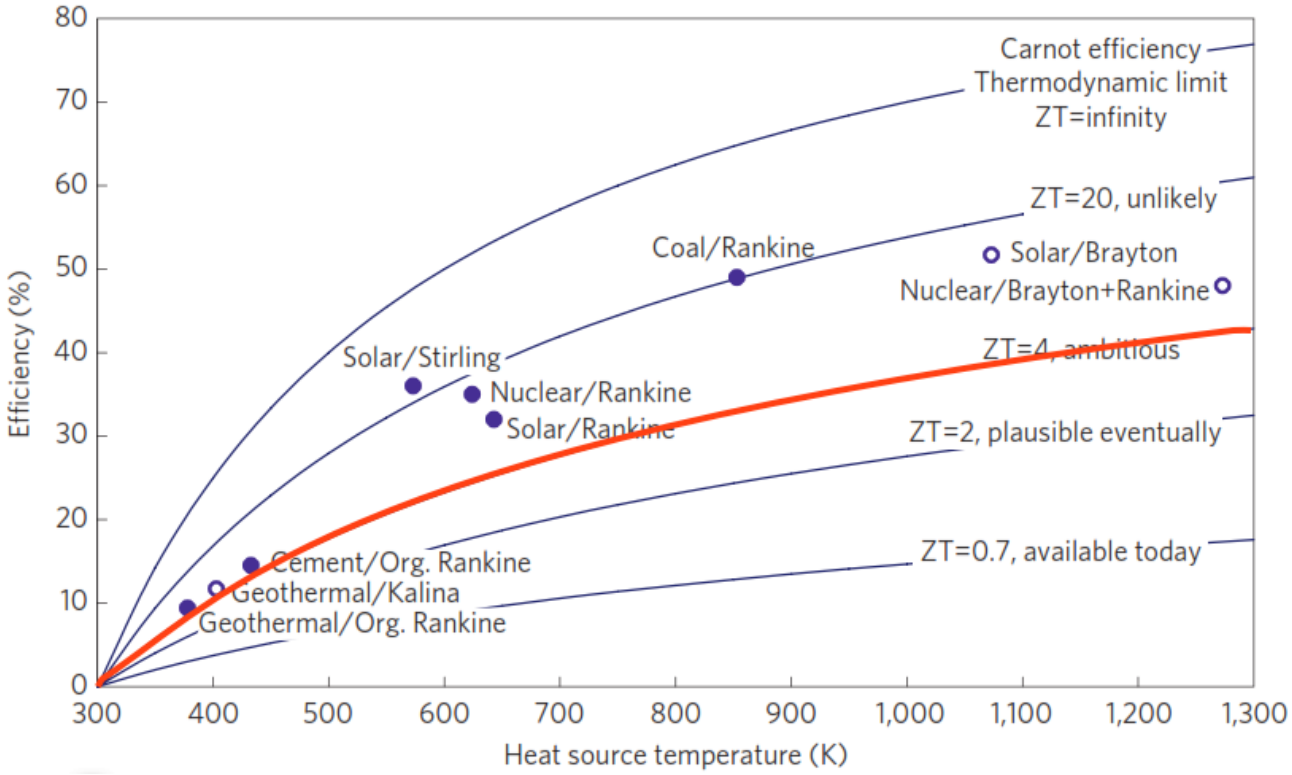


Fig. 6.6. Eficiencia (%) vs temperatura de fuente (K) para diferentes valores de ZT [69].

Los resultados de microscopía mediante el microscopio electrónico Scios de alta resolución se muestran en las figuras 6.7 y 6.8. Al comparar las imágenes obtenidas mediante TEM de silicio amorfo nanoestructurado observadas en la figura 6.9, reportadas en [70], se observa que en efecto el material presenta conglomerados nanométricos que posiblemente sean nanocristales, hace falta observar la película en TEM de alta resolución o en análisis microraman para confirmar la nanocristanilidad.

Se observa que el material posee estructuras nanométricas con un tamaño de grano de entre 15 y 25 nm. Esto confirma la teoría de que las estructuras nanométricas ayudan a mejorar las propiedades termoeléctricas del material.

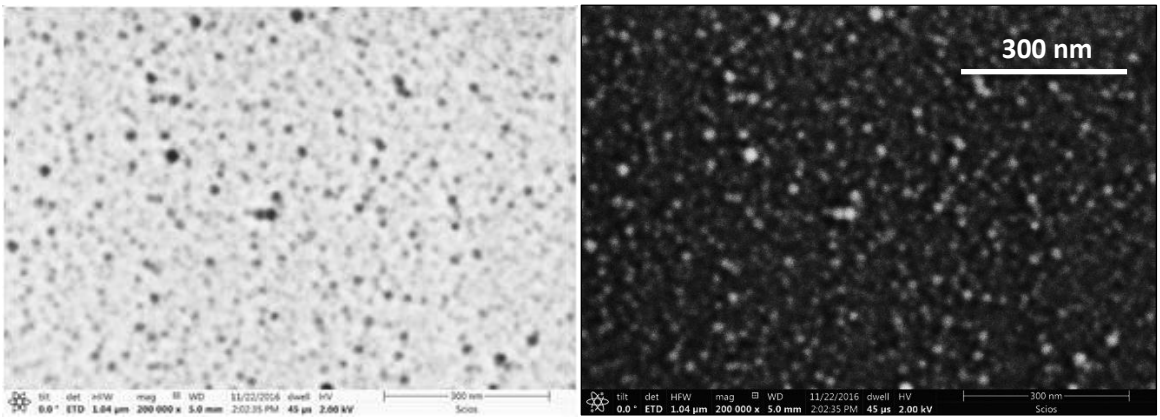


Fig. 6.7. Campo claro y oscuro de estructuras nanocristalinas vistas en el microscopio electrónico Scios de alta resolución.

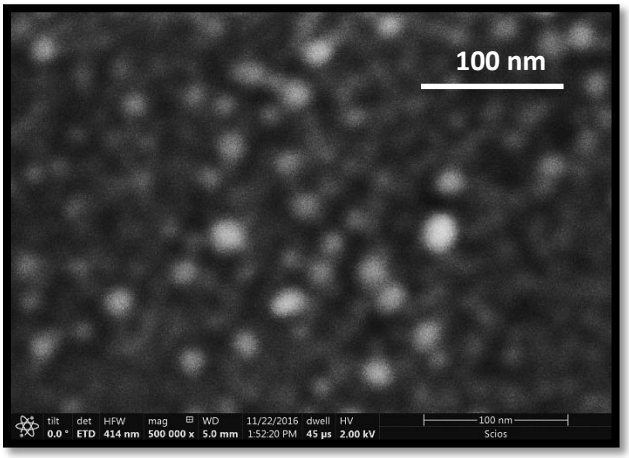


Fig. 6.8. Acercamiento a estructuras nanocristalinas vistas en el microscopio electrónico Scios de alta resolución.

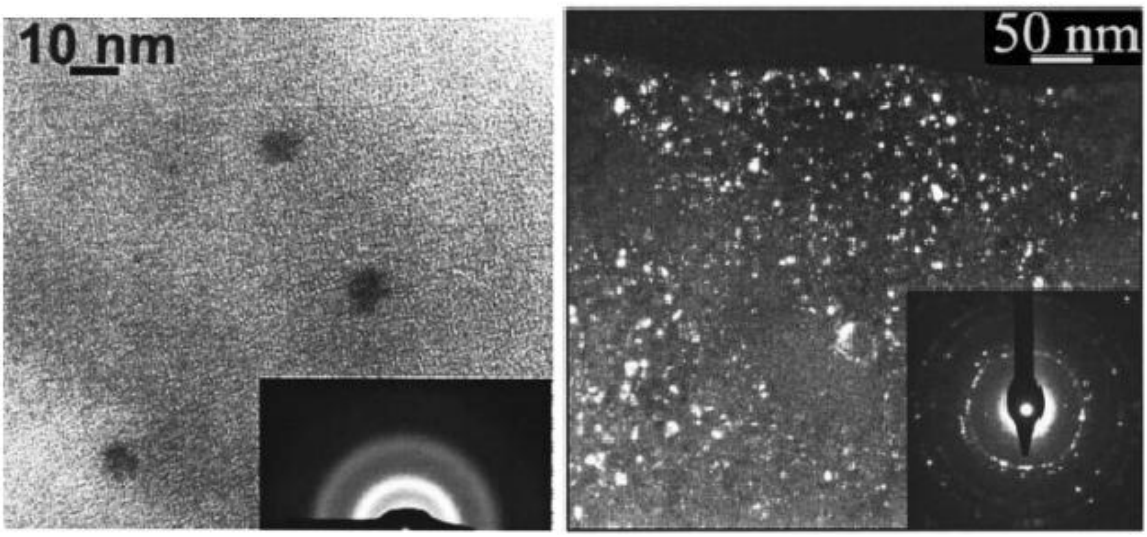


Fig. 6.9. Imágenes de silicio amorfo nanoestructurado obtenidas mediante TEM [70].

6.2. Conclusiones.

Se realizó el depósito y caracterización de películas de a-Si_xGe_y:H microcristalino con Ar con valores altos de conductividad eléctrica, coeficiente de Seebeck y TCR. El proceso de formación se llevó a cabo mediante un sistema de depósito PECVD, donde se ajustan las condiciones de depósito de forma sencilla. Se muestra que variando las condiciones de depósito, como la presión en la cámara del PECVD, y la razón de flujo de los gases precursores (SiH_4/GeH_4/H/Ar), es posible ajustar las propiedades de las películas con el propósito de obtener una película con las características deseadas para la aplicación en generadores termoeléctricos.

El valor más alto de conductividad se alcanzó con las condiciones de depósito de la muestra 4 de la tabla 5.1. A partir de estas condiciones se obtiene un material amorfo microcristalino apto para su uso en recolectores de energía termoeléctricos.

Con el propósito de medir las propiedades termoeléctricas de la película sintetizada, se diseñó y se fabricó el microchip TERM-PRU-MA1, el cual tiene como propósito obtener parámetros eléctricos y termoeléctricos (coeficiente de Seebeck, Peltier y conductividad térmica) de cualquier película delgada compatible con el proceso de fabricación de circuitos integrados CMOS que no sea altamente resistiva.

Cada estructura del microchip tiene su método de medición y sus principios físicos. Se incluyen también estructuras que sirven para observar algunas propiedades mecánicas del material (electromigración, efectos de altas temperaturas).

Tras las mediciones realizadas en las estructuras de prueba, se estima que el valor de ZT del material a temperatura ambiente se encuentra entre .83 y 1.1, un valor muy bueno y que puede mejorarse. Las nanoestructuras que posee el material y los efectos de película delgada ayudan a mejorar las propiedades termoeléctricas de este.

6.3. Trabajo futuro.

Se propone fabricar el microchip TERM-PRU-MA1 incluyendo los termómetros y calentadores de platino, para lo cual es necesario caracterizar el proceso de evaporación y definición de patrones mediante la mascarilla 4. En caso de que sea necesario agregar una capa de 10nm de titanio, es necesario estudiar sus efectos en el sensor de temperatura. Una vez fabricados los termómetros y los calentadores, es necesario caracterizarlos.

Para aumentar la figura de mérito ZT del material y hacerlo más eficiente, se propone doparlo con diferentes concentraciones de fósforo, y hacer pruebas con aleaciones de carbono.

Una vez obtenido el material con ZT>1, se propone el diseño y fabricación de recolectores de energía termoeléctricos basados en este material. Los recolectores fabricados serán compatibles con los procesos de fabricación CMOS y podrán ser incluidos en arreglos de sistemas inalámbricos de sensores que funcionan a altas temperaturas.

REFERENCIAS

[1] Sootsman, J. R., Chung, D. Y., & Kanatzidis, M. G. (2009). New and old concepts in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie International Edition*, *48*(46), 8616-8639.

[2] Slack, G. A., & Rowe, D. M. (1995). Thermoelectric Handbook. *Chemical Rubber, Boca Raton, FL*, 407.

[3] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 33, 1–34 (2003), K. A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli und V. K. Pecharsky (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam.

[4] Poudeu, P. F., D'Angelo, J., Kong, H., Downey, A., Short, J. L., Pcionek, R. & Kanatzidis, M. G. (2006). Nanostructures versus Solid Solutions: Low Lattice Thermal Conductivity and Enhanced Thermoelectric Figure of Merit in $Pb_{9.6}Sb_{0.2}Te_{10-x}Se_x$ Bulk Materials. *Journal of the American Chemical Society*, *128*(44), 14347-14355.

[5] Abrikosov, N. (1958). KH. BANKINA, VF The phase diagram for the system Te-Bi. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, *3*, 659-67.

[6] Ko, J., Kim, J. Y., Choi, S. M., Lim, Y. S., Seo, W. S., & Lee, K. H. (2013). Nanograined thermoelectric $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ with ultralow phonon transport prepared from chemically exfoliated nanoplatelets. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(41), 12791-12796.

[7] Yang, J., Aizawa, T., Yamamoto, A., & Ohta, T. (2000). Thermoelectric properties of p-type $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing. *Journal of alloys and compounds*, *309*(1), 225-228.

[8] Zhu, P., Imai, Y., Isoda, Y., Shinohara, Y., Jia, X., & Zou, G. (2006). Composition-dependent thermoelectric properties of PbTe doped with Bi_2Te_3. *Journal of alloys and compounds*, *420*(1), 233-236.

[9] Otake, M., Sato, K., Sugiyama, O., & Kaneko, S. (2004). Pulse-current sintering and thermoelectric properties of gas-atomized silicon–germanium powders. Solid State Ionics, 172(1), 523-526.

[10] Ashalley, E., Chen, H., Tong, X., Li, H., & Wang, Z. M. (2015). Bismuth telluride nanostructures: preparation, thermoelectric properties and topological insulating effect. Frontiers of Materials Science, 9(2), 103-125.

[11] Chung, D. Y., Hogan, T., Brazis, P., Rocci-Lane, M., Kannewurf, C., Bastea, M. & Kanatzidis, M. G. (2000). CsBi4Te6: A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications. Science, 287(5455), 1024-1027.

[12] Tritt, T. M., & Subramanian, M. A. (2006). Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. MRS bulletin, 31(03), 188-198.

[13] Baba, T., Iida, T., Hirahara, H., Itoh, T., Akasaka, M., & Takanashi, Y. (2006). Thermoelectric Properties of Polycrystalline Si1-xGex Grown by Die-Casting Vertical Bridgman Growth Technique.

In MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS (Vol. 886, p. 449). Warrendale, Pa.; Materials Research Society; 1999.

[14] Otake, M., Sato, K., Sugiyama, O., & Kaneko, S. (2004). Pulse-current sintering and thermoelectric properties of gas-atomized silicon–germanium powders. Solid State Ionics, 172(1), 523-526.

[15] Mingo, N., Hauser, D., Kobayashi, N. P., Plissonnier, M., & Shakouri, A. (2009). "Nanoparticle-in-Alloy" approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe. Nano letters, 9(2), 711-715.

[16] Wang, Z., Su, J., van Andel, Y., Nguyen, H., & Vullers, R. J. M. (2011, June). Material optimization of phosphorus-doped polycrystalline silicon germanium for miniaturized thermoelectric generator. In Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference (TRANSDUCERS), 2011 16th International (pp. 346-349). IEEE.

[17] Tang, J., Wang, H. T., Lee, D. H., Fardy, M., Huo, Z., Russell, T. P., & Yang, P. (2010). Holey silicon as an efficient thermoelectric material. Nano letters, 10 (10), 4279-4283.

[18] Perez-Marín, A. P., Lopeandía, A. F., Abad, L., Ferrando-Villaba, P., Garcia, G., Lopez, A. M. & Rodríguez-Viejo, J. (2014). Micropower thermoelectric generator from thin Si membranes. Nano Energy, 4, 73-80.

[19] S.C. Moss and J.F. Graczyk, Proceedings of the 10th International Conference on the Physics of Semiconductors, edited by S. P. Keller, United States Atomic Energy Commission, Oak Ridge (1970) 658.

[20] Street, R. A. (2005). Hydrogenated amorphous silicon. Cambridge University Press.

[21] Reimer, J. A. (1981). NMR Investigations of Hydrogenated Amorphous Silicon. Le Journal de Physique Colloques, 42(C4), C4-715.

[22] Beyer, W., & Wagner, H. (1983). The role of hydrogen in a-Si: H—results of evolution and annealing studies. Journal of Non-Crystalline Solids, 59, 161-168.

[23] Beyer, W., & Wagner, H. (1982). Determination of the hydrogen diffusion coefficient in hydrogenated amorphous silicon from hydrogen effusion experiments. Journal of Applied Physics, 53(12), 8745-8750.

[24] Reimer, J. A. (1981). NMR Investigations of Hydrogenated Amorphous Silicon. Le Journal de Physique Colloques, 42(C4), C4-715.

[25] Tanaka, K. (1989). Glow-discharge hydrogenated amorphous silicon (Vol. 4). Kluwer Academic Pub.

[26] T. Shimizu, Fundamentals of Amorphous Semiconductors, edited by M. Kikuchi and K. Tanaka, OHM Publishing Company, Tokyo (1982) 59, (en japonés).

[27] Pantelides, S. T. (1986). Defects in amorphous silicon: a new perspective. Physical review letters, 57(23), 2979.

[28] Fisch, R., & Licciardello, D. C. (1978). Negative-U states in the gap in hydrogenated amorphous silicon. Physical Review Letters, 41(13), 889.

[29] K. Tanaka, H. Okushi and S. Yamasaki, Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, edited by D. Adler and H. Fritzche, Plenum, New York (1985) 239.

[30] Adler, D. (1978). Density of states in the gap of tetrahedrally bonded amorphous semiconductors. Physical Review Letters, 41(25), 1755.

[31] Tanaka, K., & Matsuda, A. (1987). Glow-discharge amorphous silicon: growth process and structure. Materials Science Reports, 2(4), 139-184.

[32] D.E. Carlson, Hydrogenated Amorphous Silicon, Part D: Semiconductors and semimetals, edited by J. I. Pankove, Academic Press, NY, 21, (1984) 1.

[33] Tsai, C. C., Knights, J. C., Lujan, R. A., Wacker, B., Stafford, B. L., & Thompson, M. J. (1983). Amorphous Si prepared in a UHV plasma deposition system. Journal of Non-Crystalline Solids, 59, 731-734.

[34] S. Nakano, S. Tsuda, H. Tarui, T. Tanakawa, H. Haku, K. Watanabe, M. Nishikuni, Y. Hishikawa and Y. Kuwano, Matter. Res. Soc., 70 (1986) 511.

[35] Applied Physics Handbook, edited by the Japanese Society of Applied Physics, Maruzen, Tokyo (1990) Chapter 11, 587 (in Japanese)

[36] Phillips, J. C. (1979). Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys. Journal of Non-Crystalline Solids, 34(2), 153-181.

[37] Döhler, G. H., Dandoloff, R., & Bilz, H. (1980). A topological-dynamical model of amorphycity. Journal of Non-Crystalline Solids, 42(1), 87-95.

[38] Pankove, J. I. (1984). Hydrogenated Amorphous Silicon, Part A: Semiconductors and semimetals, Vol. 21, Academic Press, NY.

[39] Iizima, S., Okushi, H., Matsuda, A., Yamasaki, S., Nakagawa, K., Matsumura, M., & Tanaka, K. (1980). Preparation and characterization of reactively-sputtered amorphous Si: H films. Japanese Journal of Applied Physics, 19(S1), 521.

[40] Toyoshima, Y., Kumata, K., Itoh, U., Arai, K., Matsuda, A., Washida, N. & Katsuumi, K. (1985). Ar (3P2) induced chemical vapor deposition of hydrogenated amorphous silicon. Applied Physics Letters, 46(6), 584-586.

[41] Mahan, A. H., Williamson, D. L., & Furtak, T. E. (1997). Observation of improved structural ordering in low H content, hot wire deposited a-Si: H. In MRS Proceedings (Vol. 467, p. 657). Cambridge University Press.

[42] Shibata, N., Fukuda, K., Ohtoshi, H., Hanna, J. I., Oda, S., & Shimizu, I. (1987). Preparation of polycrystalline silicon by hydrogen-radical-enhanced chemical vapor deposition. Japanese journal of applied physics, 26(1A), L10.

[43] Elwell, D., & Feigelson, R. S. (1982). Electrodeposition of solar silicon. Solar Energy Materials, 6(2), 123-145.

[44] Thompson, W. B. (2013). An introduction to plasma physics. Elsevier.

[45] Laidler, K. J. (1954). Kinetic laws in surface catalysis. Catalysis, 1, 138-145.

[46] Poruba A., Remes Z., Fric J., Vanecek M., Torres P., Beck N., Wyrsch N., Shah A. V., Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona 1997 (H. S. Stephens and Associates, Bedford, UK) p2105.

[47] O. Vetterl. On the Physics of Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells. PhD thesis, Heinrich-Heine Universitat Dusseldorf, 2001.

[48] Kittel, C. (2005). Introduction to solid state physics. Wiley.

[49] Wolf, S. (2004). Microchip manufacturing (p. 308). Sunset Beach, CA: Lattice press.

[50] Weaire, D., & Thorpe, M. F. (1971). Electronic properties of an amorphous solid. I. A simple tight-binding theory. Physical Review B, 4(8), 2508.

[51] Yonezawa, F. (Ed.). (2012). Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors: Proceedings of the Kyoto Summer Institute Kyoto, Japan, September 8—11, 1980 (Vol. 25). Springer Science & Business Media.

[52] Papaconstantopoulos, D. A., & Economou, E. N. (1981). Calculations of the electronic properties of hydrogenated silicon. Physical Review B, 24(12), 7233.

[53] Anderson, P. W. (1958). Absence of diffusion in certain random lattices. Physical review, 109(5), 1492.

[54] Edwards, J. T., & Thouless, D. J. (1972). Numerical studies of localization in disordered systems. Journal of Physics C: Solid State Physics, 5(8), 807.

[55] Uher, C., & Tritt, T. M. (2001). Recent trends in thermoelectric materials research I. Semiconductors and Semimetals, 69, 139-253.

[56] Concari, S. B., & Buitrago, R. H. (2013, April). INTERPRETACIÓN DE LOS MECANISMOS DE TRANSPORTE EN SILICIO MICROCRISTALINO INTRÍNSECO Y DOPADO. In ANALES AFA (Vol. 14, No. 1).

[57] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. M. Martínez, Estimation of optical constants of thin films using unconstrained optimization, Journal of Computational Physics 151, pp. 862-880, 1999.

[58] A. Torres Sánchez, (2016), “Depósito y caracterización de películas delgadas de Si, SiGe y Ge nanoestructuradas” (tesis de maestría).

[59] Kreider, K. G., Ripple, D. C., & Kimes, W. A. (2009). Thin-film resistance thermometers on silicon wafers. Measurement Science and Technology, 20(4), 045206.

[60] Liao, C. N., Chen, C., & Tu, K. N. (1999). Thermoelectric characterization of Si thin films in silicon-on-insulator wafers. Journal of applied physics, 86(6), 3204-3208.

[61] Roncaglia, A., Mancarella, F., Sanmartin, M., Elmi, I., Cardinali, G. C., & Severi, M. (2006, October). Wafer-level measurement of thermal conductivity on thin films. In 2006 5th IEEE Conference on Sensors (pp. 1239-1242). IEEE.

[62] Von Arx, M., Paul, O., & Baltes, H. (2000). Process-dependent thin-film thermal conductivities for thermal CMOS MEMS. Journal of Microelectromechanical systems, 9(1), 136-145.

[63] F. Javier De la Hidalga-Wade (1992), “Circuito de Pruebas para la Optimización del Proceso de Fabricación de Circuitos Integrados ECMOS-INAOE” (tesis de licenciatura), Universidad Autónoma de Puebla.

[64] http://www.faculty.jacobs-university.de/dknipp/group/research.htm

[65] Zink, B. L., Pietri, R., & Hellman, F. (2006). Thermal conductivity and specific heat of thin-film amorphous silicon. Physical review letters, 96(5), 055902.

[66] Feldman, J. L., Kluge, M. D., Allen, P. B., & Wooten, F. (1993). Thermal conductivity and localization in glasses: Numerical study of a model of amorphous silicon. Physical Review B, 48(17), 12589.

[67] Moon, S., Hatano, M., Lee, M., & Grigoropoulos, C. P. (2002). Thermal conductivity of amorphous silicon thin films. International Journal of Heat and Mass Transfer, 45(12), 2439-2447.

[68] Snyder, G. J., & Toberer, E. S. (2008). Complex thermoelectric materials.Nature materials, 7(2), 105-114.

[69] Vining, C. B. (2009). An inconvenient truth about thermoelectrics. Nature materials, 8(2), 83-85.

[70] Viera, G., Mikikian, M., Bertran, E., i Cabarrocas, P. R., & Boufendi, L. (2002). Atomic structure of the nanocrystalline Si particles appearing in nanostructured Si thin films produced in low-temperature radiofrequency plasmas. Journal of applied physics, 92(8), 4684-4694.

“Everything not saved will be lost”

-Nintendo “Quit screen” message.