

---

# Internet Electronic Journal\*

## Nanociencia et Moletrónica

Abril 2006, Vol.4, N°1, pp 611-619

### **Cambios estructurales en heteroestructuras nanométricas tratadas térmicamente**

**E. L. Zeballos-Velásquez**

Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú  
E-mail: ezeballosv@unmsm.edu.pe

recibido: 13 Noviembre 2005

revisado: 22 Enero 2006

publicado: 30 Abril 2006

Citation of the article:

E. L. Zeballos-Velásquez, Cambios estructurales en heteroestructuras nanométricas tratadas térmicamente, Internet Electrón. J. Nanocs. Moletrón. 2006, Vol. 4, N° 1. 611-619

---

copyright © BUAP 2006

---

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

## **Cambios estructurales en heteroestructuras nanométricas tratadas térmicamente**

**E. L. Zeballos-Velásquez**

Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú  
E-mail: ezeballosv@unmsm.edu.pe

recibido: 13 Noviembre 2005

revisado: 22 Enero 2006

publicado: 30 Abril 2006

---

*Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón.* 2006, vol. 4, No. 1, pags. 611-619

### **RESUMEN**

La producción de heteroestructuras incluye diversos materiales, entre cristalinos, amorfos y últimamente superconductores, a fin de estudiar sus diversas propiedades. La información sobre la estructura de estos sistemas es fundamental porque los espesores nominales de las capas varían con el proceso de su crecimiento y porque la calidad de las interfaces influye en los efectos cuánticos. En consecuencia, el estudio de la calidad estructural de estos sistemas y su estabilidad térmica vía tratamientos a diferentes temperaturas es importante.

En este trabajo, heteroestructuras amorfas fueron sometidas a procesos térmicos en vacío utilizando un horno controlado electrónicamente. A fin de entender los cambios estructurales inducidos por la temperatura y con el propósito de evaluar la influencia del espesor de escala nanométrica de las capas en los procesos de difusión y cristalización, estos sistemas fueron caracterizados por Difracción de Rayos-X a bajo y alto ángulo.

En el estudio de la estabilidad térmica fue confirmado el efecto del espesor de las capas de las heteroestructuras investigadas. Las muestras con capas más delgadas mostraron ser más estables, presentando un retardo en el proceso de cristalización. Esta cristalización ocurre después de completarse la difusión de los elementos.

**Palabras llave:** Difracción de rayos X; heteroestructuras; cristalización.

## 1 Introducción

En la fabricación de heteroestructuras de semiconductores amorfos es de especial interés el estudio de la estabilidad térmica de los materiales. Estas estructuras, formadas por capas de materiales diferentes y depositadas alternadamente, constituyen sistemas periódicos que van de unidades a decenas de nanómetros (nm) capaces de difractar los rayos X [1-6]. A fin de entender los cambios estructurales producidos por la temperatura en este tipo de sistemas y con el propósito de evaluar la influencia del espesor de las capas en los procesos de difusión y cristalización de los materiales, en este trabajo sistemas amorfos de a-Si:H/a-Ge:H crecidos por descarga luminiscente [7-13] con plasma de radio frecuencia (*rf-glow discharge*), son sometidos a tratamiento térmico y caracterizados por difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXRD) y alto ángulo (XRD).

La cristalización ocurre por proceso de nucleación y crecimiento. En la nucleación homogénea, la cristalización se produce cuando los núcleos alcanzan un radio superior al radio crítico  $r_c$ , que en el caso de núcleos esféricos es dado por la relación

$$r_c = 2\gamma / \Delta G_v \quad (1)$$

donde  $\gamma$  es la energía libre interfacial por unidad de área y  $\Delta G_v$  es el decrecimiento de la energía libre por unidad de volumen. En el caso de heteroestructuras con espesores menores que  $r_c$ , debemos considerar otros factores además del radio crítico. Tanaka et al. [14], usando un modelo de energía libre, estudiaron la estabilidad térmica de heteroestructuras amorfas en términos de las temperaturas de cristalización, concluyendo que: tanto el espesor de las capas como la naturaleza de la interface determinan la estabilidad en estos sistemas.

Consideremos la cristalización del semiconductor amorfo A que forma el sistema de capas alternadas con otro material amorfo B. Asumiendo que el crecimiento del núcleo es columnar, el cambio de energía libre en este proceso de transformación es dado por

$$\Delta G = -\pi r^2 d \Delta G_v + 2\pi r^2 \Delta\gamma + 2\pi r d \gamma_{ac} \quad (2)$$

con

$$\Delta\gamma = \gamma_{bc} - \gamma_{ba}$$

donde  $r$  es el radio del núcleo cristalino cilíndrico,  $\Delta G_v$  el decrecimiento de la energía libre por unidad de volumen en la transición amorfo-cristalino,  $\Delta\gamma$  el aumento de la energía libre por unidad de área entre el material A y B cuando el material A es cristalizado,  $\gamma_{ac}$  la energía libre por unidad de área entre la fase amorfa y cristalina del material A,  $d$  el espesor de la capa A,  $\gamma_{bc}$  la energía libre entre B y el material cristalizado A y  $\gamma_{ba}$  la energía libre entre B y la fase amorfa de A.

La cristalización ocurrirá cuando  $d > \frac{2\Delta\gamma}{\Delta G_v}$ ; de la derivada  $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$  obtenemos el valor para  $r_c$ , y el valor máximo ( $\Delta G_M$ ) de  $\Delta G$ , entonces

$$r_c = d \gamma_{ac} / (d \Delta G_v - 2\Delta\gamma) \quad (3)$$

$$\Delta G_M = \pi(d \gamma_{ac})^2 / (d \Delta G_v - 2\Delta\gamma) \quad (4)$$

Analizando estas relaciones, notamos lo siguiente:

- Para  $\Delta\gamma > 0$ , tanto  $r_c$  como  $\Delta G_M$  aumentan a medida que  $d$  disminuye hasta el valor crítico  $2\Delta\gamma / \Delta G_v$ .
- Cuando  $\Delta\gamma < 0$ , los valores de  $r_c$  y  $\Delta G_M$  disminuyen para valores decrecientes de  $d$ .

Observamos que tanto  $d$  como  $\Delta\gamma$  determinan los valores de  $r_c$  y  $\Delta G_M$ , donde la temperatura de cristalización,  $T_c$ , puede ser deducida de  $\Delta G_M$ , puesto que  $kT_c \propto \Delta G_M$  ( $k$ : constante de Boltzmann), asumiendo que la cristalización es principalmente controlada por la tasa de nucleación.

Por consiguiente,  $T_c$  aumentará con la disminución de  $d$  cuando  $\Delta\gamma > 0$ , aumentando la estabilidad térmica del material a medida que el espesor de la capa A disminuye para valores menores que el tamaño del núcleo. Por lo contrario,  $T_c$  y  $d$  disminuirán o aumentarán cuando  $\Delta\gamma < 0$ , disminuyendo o aumentando la estabilidad del material.

## 2 Metodología

Las muestras fueron depositadas sobre sustrato de vidrio y sometidas a procesos térmicos durante 30 min., con intervalos de temperatura de 50°C, usando un horno con control electrónico. Las medidas de difracción a bajo y alto ángulo fueron realizadas después de cada tratamiento térmico, usando un difractómetro con geometría  $\theta$ -2 $\theta$  [15], radiación de  $\text{CuK}\alpha$  y barradura por paso.

## 3 Resultados y discusión

En la figura 1 presentamos los diagramas SAXRD de las muestras antes del tratamiento térmico. Iniciamos el tratamiento a 300°C; las condiciones son presentadas en la tabla 1. En este proceso, el sustrato de vidrio no sufrió alteración mecánica.

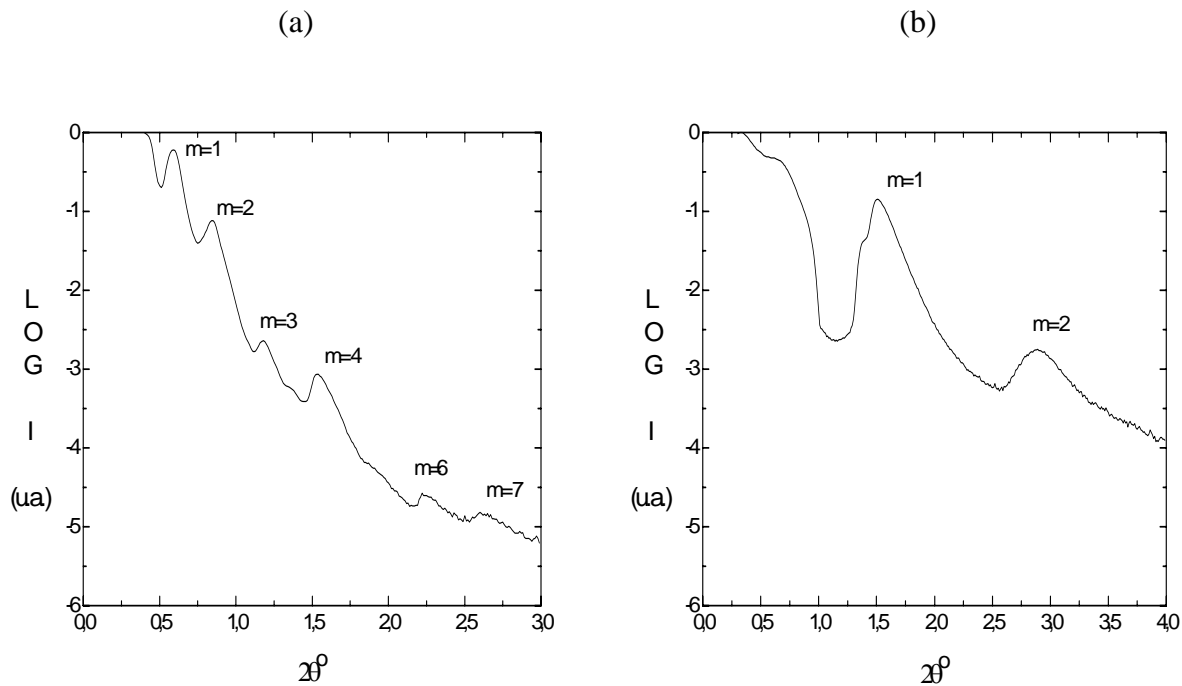


Figura 1. Medidas SAXRD de la muestra H-1 (a) y H-2 (b), antes del tratamiento térmico.

MUESTRA	$d_{Si}$ (nm)	$d_{Ge}$ (nm)	d (nm)	TEMPERATURA (°C)
H-1	13.0	9.3	23.9	300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650
H-2	3.2	1.4	6.2	300, 350, 400, 450, 500, 600, 650

Tabla 1. Espesor de las capas ( $d_{Si}$ ,  $d_{Ge}$ ), período (d) de las heteroestructuras y temperaturas de tratamiento térmico.

Las medidas a bajo ángulo no presentan picos de difracción a 300°C para la muestra H-1 (figura 2), indicando con esto que se ha producido un cambio estructural en el sistema producido por la difusión de los elementos. Para el caso de la muestra H-2, con espesor de capa menor que aquel de H-1, observamos un retardo en el proceso de difusión (figura 3); el pico que aún aparece a 450°C (a), desaparece a 500°C (b).

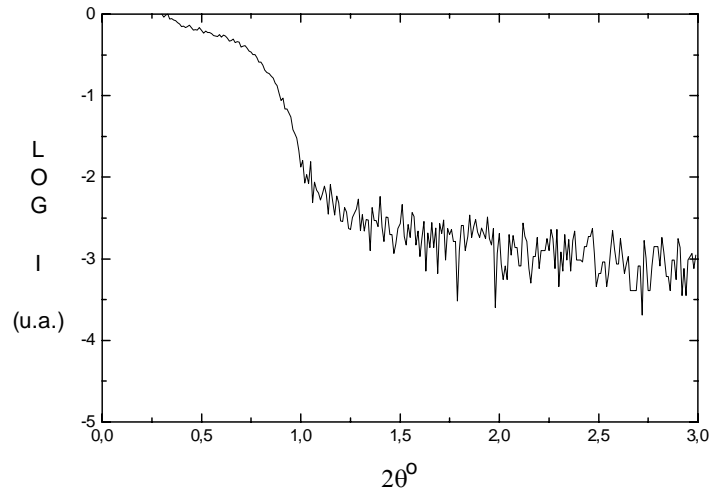


Figura 2. Medidas SAXRD de la muestra H-1 después del tratamiento térmico a 300°C.

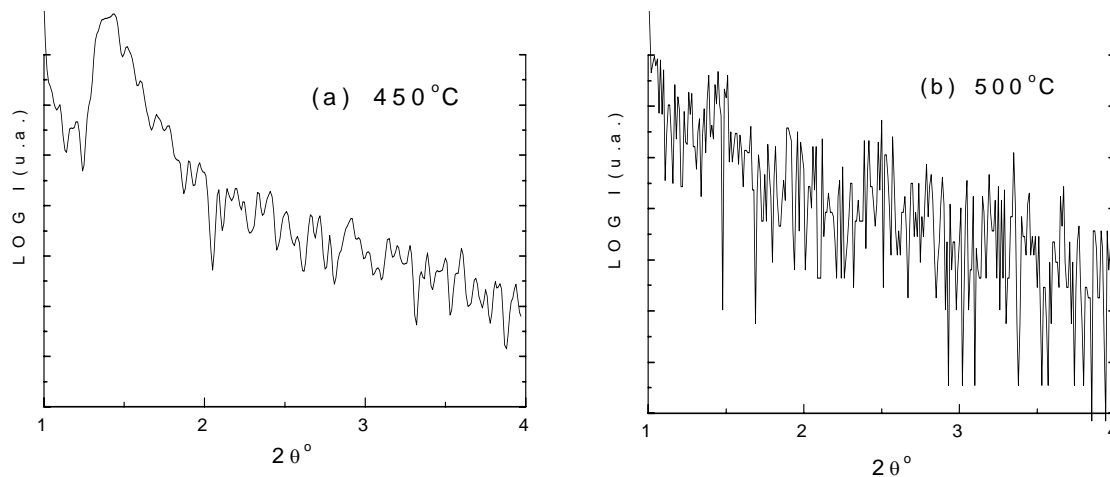


Figura 3. Medidas SAXRD de la muestra H-2 mostrando un retardo en la difusión de los materiales: (a) después del tratamiento térmico a 450°C, antes de la difusión; (b) a 500°C, después de la difusión.

Luego del tratamiento a 600°C de la muestra H-1, aparece un pico entre 27,5° y 28,5°, como registra la medida de difracción que presentamos en la figura 4, mostrando el inicio de la cristalización de los materiales, en este caso la formación de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , que prosigue para temperaturas mayores. Similarmente sucede con la muestra H-2, como mostramos en la figura 5.

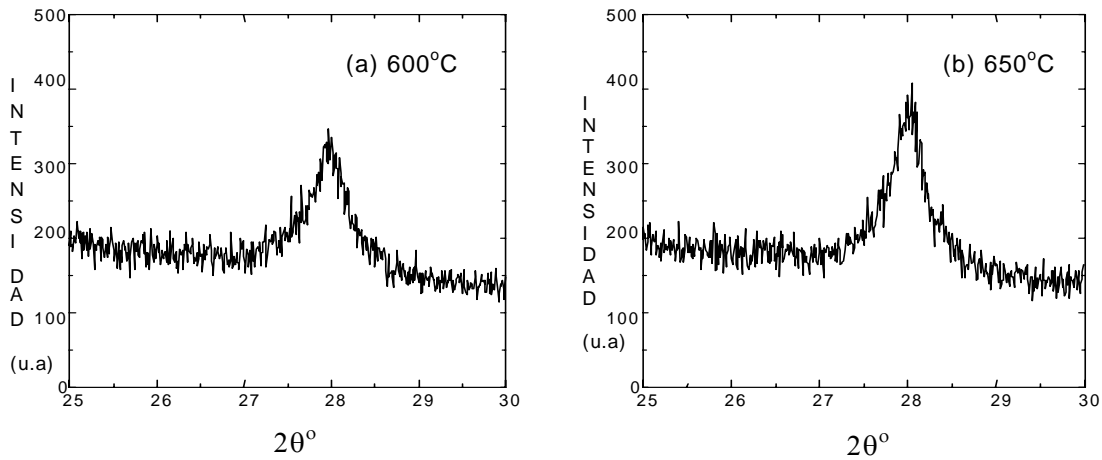


Figura 4. Difractogramas de la muestra H-1 mostrando un pico de difracción en  $2\theta \cong 28^\circ$  a la temperatura de  $600^\circ\text{C}$  (a). La cristalización prosigue a  $650^\circ\text{C}$  (b). A temperaturas inferiores no aparecen picos de cristalización.

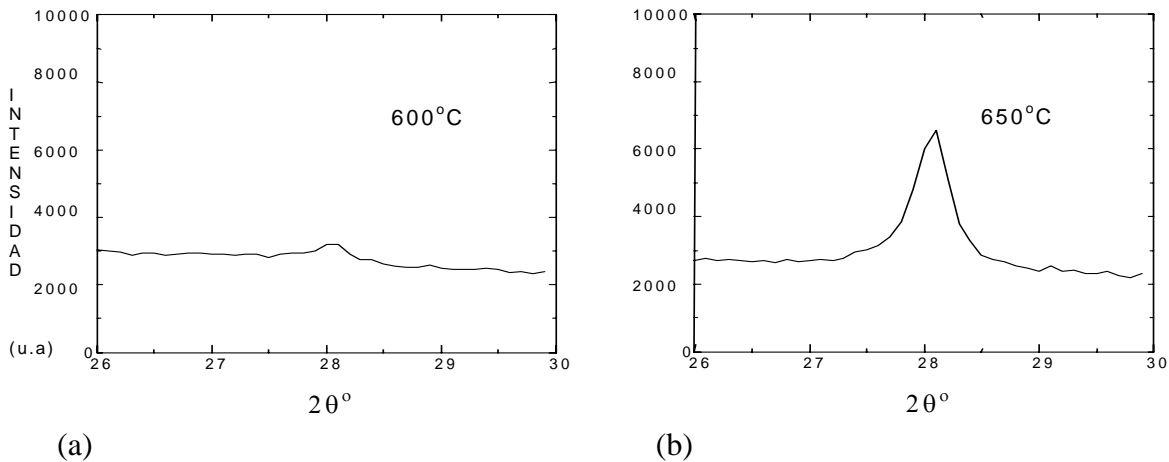


Figura 5. Difractogramas de la muestra H-2 mostrando pico de difracción en  $2\theta \cong 28^\circ$  a la temperatura de  $600^\circ\text{C}$  (a). La cristalización prosigue a  $650^\circ\text{C}$  (b). A temperaturas inferiores no aparecen picos de cristalización.

La cristalización se produce sólo después de la difusión de los materiales. Las posiciones angulares de las reflexiones de cristalización para ambas muestras son presentadas en la Tabla 2.

MUESTRA	2 $\theta$ °	
	600°C	650°C
H-1	27.97	28.0
H-2	28.04	28.06

**Tabla 2.** Posiciones angulares (2 $\theta$ ) de los picos de difracción.

#### 4 Conclusiones

Para la muestra H-1, en el tratamiento de 300 a 650°C, se produce la difusión de los materiales a la temperatura de 300°C, en tanto que para la muestra H-2, con capa de espesor más fino, esta difusión se manifiesta a una temperatura mayor, 500°C. A 600°C ambas muestras presentan picos de cristalización correspondiente a la formación de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> cristalino; la formación de este material prosigue a temperaturas mayores.

Estos resultados dan una clara evidencia del efecto del espesor de las capas en la estabilidad de la heteroestructura, esto es, mientras más fina la capa, mayores temperaturas son necesarias para provocar la difusión de los elementos, retardando así la cristalización de los materiales, puesto que la cristalización se produce sólo después de la difusión de los materiales en los sistemas estudiados. Estos resultados son compatibles con el modelo descrito aquí para el caso de  $\Delta\gamma > 0$ , lo cual indica una ganancia de energía libre en el proceso de cristalización.

#### 5 Bibliografía

- [1] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev. 14 (1970) 61.
- [2] H.J. Trodahl and A. Bittar, Advanced Materials Special Edition, Vol. 13, N°. 12-13 (2001) 1031.
- [3] G. F. Grom, L. Tsybeskov, P. M. Fauchet, J. P. McCaffrey, J.-M. Baribeau, G. I. Sproule and D. J. Lockwood, V. Timoshenko, J. Diener, H. Heckler, D. Kovalev, F. Koch, and T. N. Blanton, Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 588 (2000) 173.
- [4] S. Zolner, A. Konkar, G. F. Grom and L. Tsybeskov, MRS Symposia Proceedings-638, F5.1, An Arbor, MI, (2001).
- [5] L. Tsybeskov, B.V. Kamenev and D.J. Lockwood, Proceedings of ECS 2003 Meeting, Paris, France (2003).
- [6] J.M. Jensen, A.B. Oelkers, R. Toivola, David C. Johnson, J.W. Elam and S. M. George, Chemistry of Materials, 14 (2002) 2276.
- [7] J. Kakalios, H. Fritzche, N. Ibaraki and S.R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids 66 (1984) 339.



- 
- [8] S. Tsuda, H. Tarui, T. Matsuyama, T. Takahama, S. Nakayama, Y. Hishikawa, N. Nakamura, T. Fukatsu, M. Ohnishi, S. Nakana and Y. Kawano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 28.
- [9] G. Raghvan, R. Divakar, S. Tripurasundari, D. Sundararaman, A.K. Tyagi and K. Krishan, *Scripta Materialia* 38 (1998) 59.
- [10] L. Tsybeskov, K. D. Hirschman, S. P. Dutttagupta, M. Zacharias, P. M. Fauchet, J. P. McCoffrey and D. J. Lockwood, *Appl. Phys. Lett.* 72, (1998) 43.
- [11] [M. Zacharias](#), [J. Bläsing](#), [P. Veit](#), [L. Tsybeskov](#), [K. Hirschman](#), and [P. M. Fauchet](#); *Applied Physics Letters*, Vol. 74 (1999) 2614.
- [12] M. Zacharias and P. Streitenberger, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8391.
- [13] M. Zacharias, P. Streitenberger, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 638, (2001).
- [14] K. Tanaka, I. Honma, H. Tamaoki and H. Komiyama, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 118 (1988) 343.
- [15] H.P. Klug and L.E. Alexander, “X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials”, Ed. John Wiley & Sons, N.Y. (1974).