

# Control del proceso térmico para la obtención de películas semiconductoras usando el método de transporte de vapor en espacio reducido

R. CASTRO-RODRÍGUEZ, V. REJÓN, M. ZAPATA-TORRES,  
A. ZAPATA-NAVARRO Y J.L. PEÑA

*Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN Unidad Mérida  
Apartado postal 73 Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., México*

Recibido el 13 de octubre de 1994; aceptado el 3 de mayo de 1995

RESUMEN. Se presenta la aplicación de un sistema de control para la obtención de películas semiconductoras, usando el método de transporte de vapor en espacio reducido. El método ha sido modificado añadiendo una fuente de evaporación para lograr la impurificación controlada en semiconductores II-VI [1]. Este sistema controla y sincroniza por medio de un programa de cómputo que permite introducir variables de control: velocidad de calentamiento ( $V_1$ ) y enfriamiento ( $V_4$ ), tiempos de isoterma intermedia ( $T_1$ ) y crecimiento de la película ( $T_2$ ). El sistema de control es capaz de mantener las isotermas con una desviación menor de 1%, en el régimen de crecimiento de la película. Se presentan resultados de un proceso para la obtención de películas semiconductoras de CdTe impurificadas con indio.

ABSTRACT. We present the application of a control system to obtain semiconductor films, using the close-space vapor transport technique, which has been modified by adding an evaporation source to achieve controlled doping in II-VI semiconductors [1]. This system controls and synchronizes by means of a computer program which permits introducing variables of control: speed of warm-up ( $V_1$ ) and cooling ( $V_4$ ), intermediate times of isothermal ( $T_1$ ) and growth of the film ( $T_2$ ). The control system is capable of keeping temperature constant with a deviation of less than 1%, in the regime of growth of the film. We present results of a process to obtain indium-doped CdTe films.

PACS: 07.20.-n; 07.20.Hy

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales semiconductores en forma de película delgada son ampliamente usados en aplicaciones tecnológicas como dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. Procesos numerosos se utilizan para el crecimiento de capas semiconductoras en fase vapor; por ejemplo, evaporación libre, evaporación libre con pared caliente (*hot wall free evaporation*, HWFE), evaporación por haz de electrones y por haz molecular (*electron beam evaporation and molecular beam evaporation*), "sputtering", etc. Uno de esos procesos, transporte de vapor en espacio reducido (*closed space vapor transport*, CSVT), se emplea desde hace algunos años para depositar capas epitaxiales de materiales semiconductores. Este proceso está basado en calentar a diferentes temperaturas el material semiconductor, para ser depositado en un sustrato en forma de película. Usualmente, el agente transportador es

un gas inerte (por ejemplo, argón) a través del cual todos los átomos sublimados, tanto del semiconductor como del impurificante, emigran hacia el sustrato donde se condensan y forman la película.

Las impurezas en el material semiconductor tienen un papel importante, debido a que ellas introducen en la brecha de energía niveles intermedios, produciendo modificaciones en sus propiedades eléctricas y ópticas. Por ello, el control del material impurificante en el semiconductor es muy importante, ya que la aplicación tecnológica de estos materiales depende de esas propiedades y, en consecuencia, del control que se haya tenido sobre las mismas durante la fabricación del material. El control de dichas propiedades es afectado directamente por el control térmico que se tenga de los elementos que intervienen durante el proceso de obtención de las películas.

En algunos semiconductores se dificulta la incorporación de contaminantes, cuando se crecen películas desde fase vapor. Fortman *et al.* [2] y Anthony *et al.* [3] han investigado la incorporación de impurificantes en semiconductores de la familia II-VI, como el CdTe, cuando se usa el método de HWFE y CSVT. Suzuki *et al.* [4] han reportado la contaminación de CdTe con indio, coevaporando polvo de CdTe e indio metálico. Castro-Rodríguez *et al.* [1] reportan una técnica novedosa que combina el método de CSVT y evaporación libre para impurificar CdTe con indio, logrando variar las propiedades eléctricas, empleando la temperatura de la fuente de evaporación del contaminante como parámetro de control.

En este trabajo se logra una solución para controlar automáticamente el proceso de obtención de películas de CdTe impurificadas con indio, reportada por Castro-Rodríguez *et al.*, la cual implica sincronizar y controlar el calentamiento del sustrato, del material semiconductor y del material impurificante.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA CSVT COMBINADO CON EVAPORACIÓN LIBRE

La técnica CSVT se distingue por una distancia de 8 mm entre el material fuente y el sustrato. La cámara de crecimiento consiste de un grafito en forma de anillo de pared caliente, que sirve de espaciador entre los dos bloques de grafito, que calienta a la fuente y al sustrato, respectivamente [1]; el calentamiento se realiza por efecto Joule, usando los grafitos como resistencias. En la mayoría de los casos la diferencia de temperatura entre la fuente y el sustrato es de 100°C. La Fig. 1 muestra el esquema del sistema CSVT combinado con evaporación libre. Los grafitos son de alta pureza fabricado por la empresa "Ultra Carbon Corporation" y no reaccionan con el material semiconductor. Las temperaturas típicas de evaporación del semiconductor se encuentran en el intervalo de 500°C a 900°C y dependen de la presión que se tenga en la campana donde se ubica todo el sistema de crecimiento, que típicamente se encuentra al vacío y una presión de argón menor a  $5 \times 10^{-5}$  torr. El bloque de grafito que evapora al material semiconductor, tiene al centro una perforación de 6 mm de diámetro con rosca, para incorporar una campana de grafito. El propósito de esta campana es guiar los átomos impurificantes en forma de vapor e introducirlos a la cámara de crecimiento de la película. Se emplean termopares tipo K para sensar y registrar las temperaturas del sustrato ( $T_1$ ), del material fuente ( $T_2$ ) y del material impurificante ( $T_3$ ). Las temperaturas del sustrato y la fuente se

seleccionan con base en la temperatura de sublimación del semiconductor. La temperatura del impurificante es con base en el nivel de contaminación.

### 3. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE CONTROL

El sistema de control para el método CSVT combinado con evaporación libre, consiste básicamente de tres controles térmicos, una tarjeta de interface adaptada a una computadora tipo PC compatible con IBM y un programa que permite introducir parámetros de control.

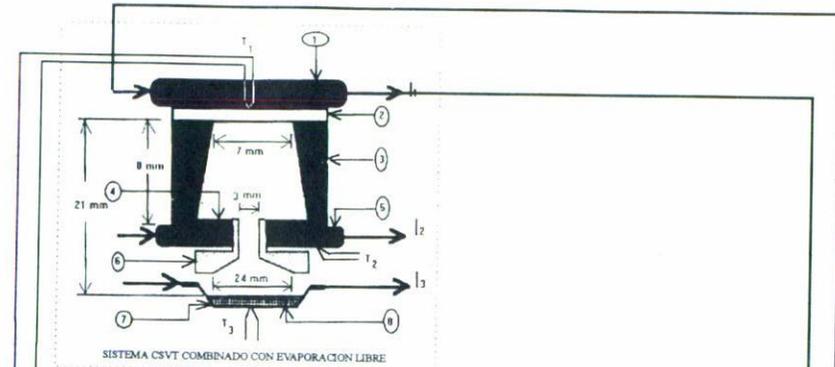
En principio se necesita un tipo de sensor; un transductor que transforme la temperatura a una señal de voltaje, que puede ser procesada por los circuitos electrónicos; además se genera una referencia por medio de la interface con la PC, la cual se compara con la señal amplificada del transductor para que el sistema genere la señal que controle la potencia a los sistemas de calentamiento.

La razón de utilizar la interface con la computadora es la de enviar datos digitales en forma paralela a través de un *bus* de datos y transformar esa señal, a tipo analógico por medio de convertidores digital-analógico. Mediante el uso de un programa, en lenguaje C, estos datos pueden ser enviados por la computadora por tiempos definidos y a niveles de voltajes proporcionales a las temperaturas.

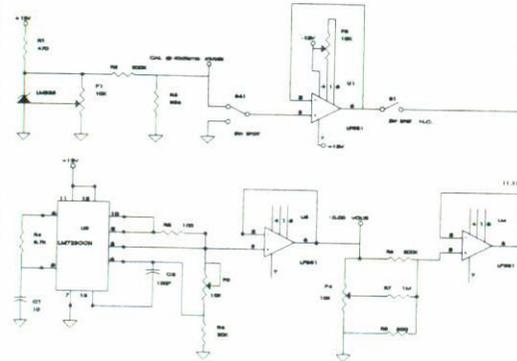
En la Fig. 1 se muestra el circuito de control térmico, el voltaje del termopar es preamplificado por U5, éste tiene un voltaje de referencia que compensa las variaciones de temperatura ambiente. Posteriormente, la señal es amplificada por U5A, U5B, U5C, las cuales están configurados como amplificador de instrumentación, cuya sensibilidad es de  $-10 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ . La comparación se realiza con U5D, que está configurado como sumador de tres entradas con ganancia 8. Tiene como entradas a la referencia (DAC1) que es positiva, y a la señal del termopar que está invertida; ambos se restan y producen una señal de error. La tercera entrada sirve para calibrar un "offset", cuando las otras dos entradas son cero volts, el "offset" polariza al transistor Q1 a punto de conducir; de esta manera el voltaje de error controla la corriente del colector. Como carga de colector de Q1 existen tres "LED's" en serie; uno de ellos sirve como monitor y los otros dos para acoplar ópticamente el controlador con la etapa de potencia.

La etapa de potencia se realiza con un control por recorte de fase que emplea un TRIAC para "dosificar" potencia de línea al primario de un transformador, cuyo secundario suministra potencia para calentar en forma controlada a un grafito. El transformador empleado en este trabajo es de 120 a 5  $V_{\text{rms}}$ , 60 Hz; con una capacidad de potencia de 1200 watts en el secundario, para poder realizar el efecto Joule y elevar la temperatura del grafito hasta  $900^\circ\text{C}$  como máximo. El control por recorte de fase, tiene dos circuitos RC en cascada; de acuerdo con los cálculos que se realizan [7], la función de transferencia de este circuito es de segundo orden, lo que garantiza un suministro de potencia más controlado. El coeficiente de amortiguamiento debe ser mayor que 0.7; si los resistores y los capacitores del control de fase son iguales, entonces el coeficiente de amortiguamiento es 1.5. En nuestro diseño hemos introducido dos fotorresistores R15 y R16 acoplados a los "LED's" D1 y D2, de tal modo que a mayor intensidad, mayor potencia hacia la carga. El TRIAC está protegido contra voltajes transitorios y ruidos.

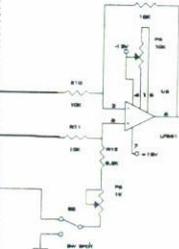
- 1 CALENTADOR DE GRAFITO PARA EL SUBSTRATO.
- 2 SUBSTRATO.
- 3 CAMARA DE GRAFITO PARA EL CRECIMIENTO.
- 4 SEMICONDUCTOR DE CdTe EN POLVO.(FUENTE)
- 5 CALENTADOR DE GRAFITO PARA EL CdTe.
- 6 CAMPANA DE GRAFITO.
- 7 CALENTADOR DE GRAFITO O TUNGSTENO PARA EL DOPANTE.
- 8 INDIO METALICO



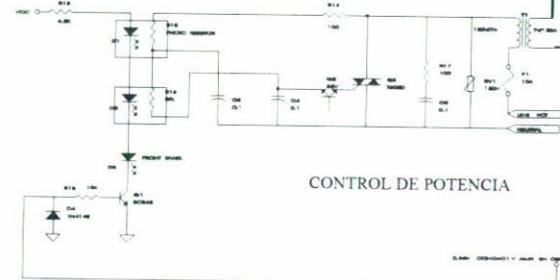
### COMPESADOR DE TEMPERATURA



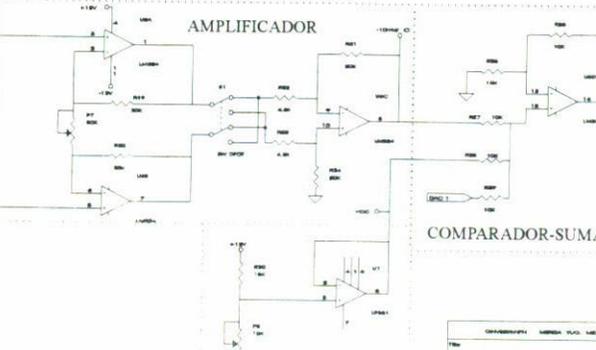
### PREAMPLIFICADOR



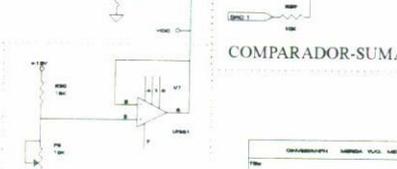
### CONTROL DE POTENCIA



### AMPLIFICADOR



### COMPARADOR-SUMADOR



DESARROLLADO POR	LUIS ALVARO LEBLANC
FECHA	1974
TITULO	CONTROL TERMICO DEL DEPOSITO
PROYECTO	CONTROL TERMICO
NO.	CONTROL DE PROCESO CSVT
SECCION	CONTROL T. 1974

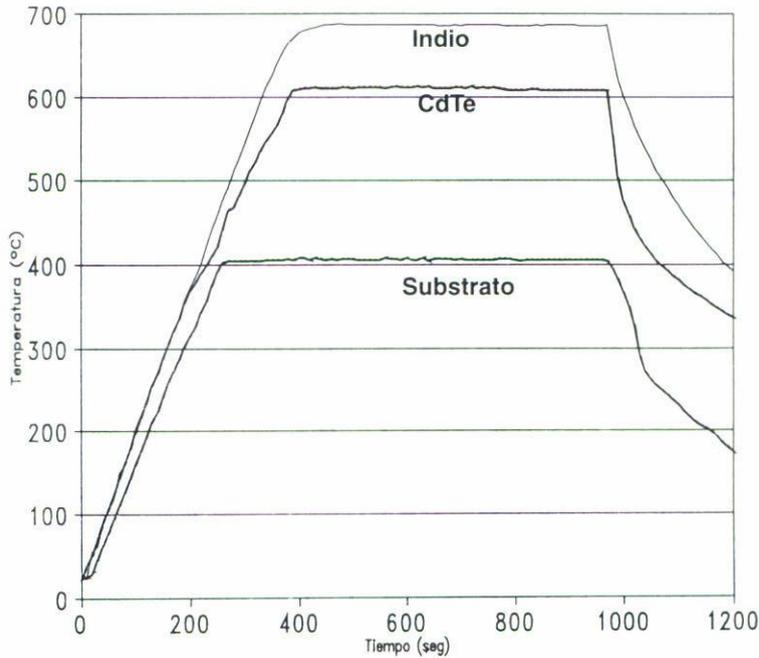


FIGURA 2. Temperaturas de calentamiento en función del tiempo de las fuentes de evaporación del CdTe, del indio y del substrato.

Para obtener el control térmico sobre los bloques de grafito, se construyeron tres controladores similares; sin embargo, debido a que en el proceso de obtención de la película de interés es necesario sincronizar el calentamiento de los tres elementos de evaporación, se realizó un programa de cómputo —en lenguaje C— que a su vez programa a un circuito integrado 8255 [8,9] que contiene tres puertos paralelos de 8 bits cada uno y configurables como entrada y salida. Para nuestro uso, éste fue programado en modo 0; es decir, los tres puertos se emplean como salida, en los que se conectan convertidores D/A MC1408 de 8 bits, para obtener la señal de referencia desde la computadora personal.

Se creó un menú que permite introducir parámetros tales como: velocidad 1, isoterma 1, tiempo de isoterma 1, velocidad 2, isoterma 2, tiempo de isoterma 2, velocidad 3, isoterma 3, tiempo de isoterma 3, velocidad 4. Tales parámetros deben ser congruentes con las inercias térmicas del sistema físico. Una limitante para el calentamiento es que la velocidad del mismo debe ser menor a  $2^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ . La velocidad de enfriamiento depende de las temperaturas de trabajo y puede ser de hasta  $25^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ , a temperaturas altas.

#### 4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se crecieron películas semiconductoras de CdTe impurificadas con indio metálico en un sistema convencional de evaporación al vacío marca EDWARDS E306A. Los parámetros de crecimiento fueron los siguientes:  $T_{\text{substrato}} = 400^{\circ}\text{C}$  y  $V_{1\text{sub}} = 1.25^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ ;  $T_{\text{CdTe}} =$

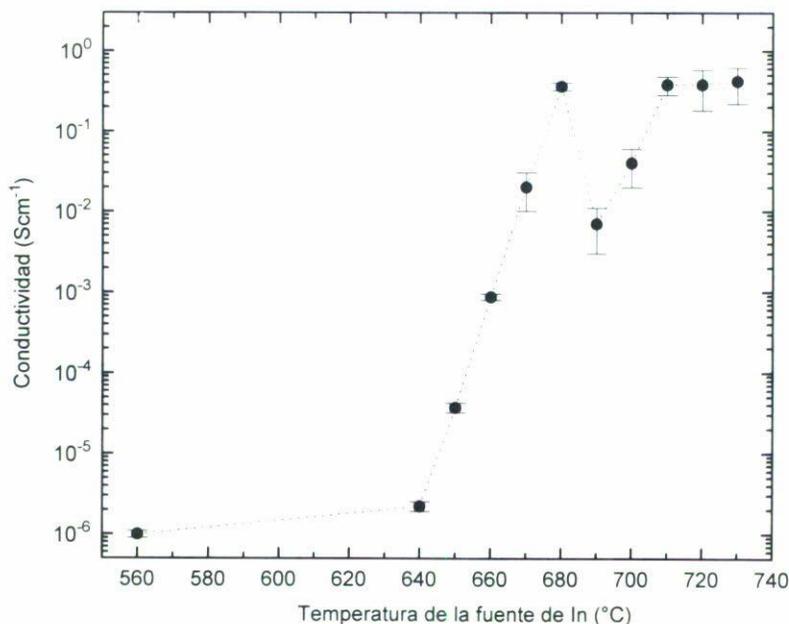


FIGURA 3. Variación de la conductividad eléctrica de películas de CdTe impurificadas con indio en función de la temperatura de la fuente de evaporación del indio.

600°C y  $V_{1\text{CdTe}} = 1.66^\circ\text{C}/\text{seg}$ ;  $560^\circ\text{C} \leq T_{\text{Indio}} \leq 730^\circ\text{C}$  y  $V_{1\text{In}} = 1.38^\circ\text{C}/\text{seg}$ , y un vacío en la cámara de crecimiento de  $5 \times 10^{-5}$  torr. En la Fig. 2 se observa un proceso típico para un tiempo de crecimiento de 600 segundos. En este caso las variaciones de temperatura durante el crecimiento de la película fueron del orden del 1%; los datos registrados de la temperatura en función del tiempo, fueron obtenidos mediante un equipo de barrido marca "Cole-Parmer modelo 92800-00". Una serie de cinco películas fueron crecidas por cada temperatura seleccionada de la fuente de evaporación del indio, las cuales se mantuvieron en el intervalo de temperatura 560°C hasta 730°C. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio *corning* 7059, y presentan un color gris oscuro, con geometría circular con diámetro de 7 mm, firmemente adheridas al sustrato. Los espesores fueron evaluados con un medidor de espesores marca "Mitutoyo IDC112-Me" encontrando valores entre 5  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$ , dependiendo del tiempo de crecimiento. Las mediciones de conductividad se realizaron con el método de Van der Pauw. En la Fig. 3 se muestran los valores de conductividad en función de la temperatura de la fuente de indio, donde las incertidumbres señaladas garantizan que los valores de la conductividad son reproducibles en un intervalo de variación de hasta 7 órdenes de magnitud.

El sistema de control para el método CSVT combinado con evaporación libre mejora la reproducibilidad de las propiedades en las películas, lo cual aumenta las posibilidades de aplicación tecnológica que éstas pudieran tener. También puede ser empleado para otros experimentos que requieran procesos térmicos muy específicos, como el sinterizado de superconductores de YBaCuO, el cual requiere de isotermas y tiempos de oxidación diversos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el CONACyT a través del proyecto número 211085-5-2006E.

REFERENCIAS

1. R. Castro-Rodríguez and J.L. Peña, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (1993) 3.
2. C.M. Fortmann, A.L. Fahrenbruch and R.H. Buve, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 2038.
3. T.C. Anthony, A.L. Fahrenbruch and M.G. Peters, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 400.
4. T. Suzuki, Y. Ema, and T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1988) 1626.
5. Katsuhiko, *Ingeniería de Control Moderno*, 2da ed., Prentice Hall, México (1993) pp. 117 y 471.
6. Intel, *Peripheral Design Handbook*, USA (1980) p. 173.
7. Lewis C. Eggebrecht, *Interfacing to the IBM Personal Computer*, Ed. SAMS, USA (1991).