

## OPTIMIZACIÓN DE SISTEMA DE CRECIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

*Hugo Gómez Torres<sup>1</sup>, Pedro Hidalgo Alcalde<sup>2</sup>, Ana Isabel Cremades Rodríguez<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Graduado en Ingeniería de Materiales por la Universidad Complutense de Madrid, [hgomez01@ucm.es](mailto:hgomez01@ucm.es)

<sup>2</sup>Departamento de Física de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.

**Resumen:** En el presente trabajo se realiza una optimización del sistema de enfriamiento para distintos procesos de laboratorio. Para ello se utilizarán dispositivos Peltier. El efecto Peltier consiste en la conversión de una diferencia de potencial en una diferencia de temperatura. El trabajo se basará en el uso de este dispositivo como “holder” en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y como substrato frío en un sistema de crecimiento por pulverización catódica. De esta manera se espera conseguir condiciones en las cuales la temperatura sea lo suficientemente baja para estos dos procesos de laboratorio. Para caracterizar las propiedades de los recubrimientos creados utilizaremos el microscopio electrónico de barrido (SEM) y la espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) para conocer la composición química, y la espectroscopía de absorción para conocer la respuesta óptica del material a la radiación.

**Palabras clave:** dispositivo termoeléctrico, célula Peltier, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de absorción.

### 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los módulos termoeléctricos Peltier se basan en el efecto Peltier [1] para generar una diferencia de temperatura a partir de una corriente que circula por una unión bimetalica. Estos sistemas aplicados al enfriamiento se han desarrollado de forma profusa en los últimos años para aplicaciones a grandes escalas en el campo de la energía. El aumento de la demanda de electricidad, junto con la subida de precio de los combustibles fósiles y la preocupación con la contaminación del medio ambiente ha hecho plantearse nuevas fuentes de electricidad como la energía solar [1].

A menores escalas, como la de un laboratorio de investigación, la utilización de estos módulos también reporta importantes beneficios ya que ocupan poco espacio, no tienen partes móviles y son sistemas baratos y de fácil control.

El objetivo general de este Trabajo de Fin de Grado es aplicar los conocimientos obtenidos en el Grado de Ingeniería de Materiales a un caso práctico de utilidad en el laboratorio de Investigación del Grupo FINE-UCM.

El primer objetivo específico de este trabajo es instalar un sistema de enfriamiento termoeléctrico con células Peltier en el sistema de crecimiento por sputtering en el laboratorio. El enfriamiento del substrato utilizado para realizar depósitos de láminas delgadas nos permitirá variar su morfología e incluso llegar a obtener nanoestructuras si se limita suficientemente la difusión sobre la superficie de crecimiento. El segundo objetivo específico es la sustitución del sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido y gas utilizado para enfriar los microscopios SEM, estimando el ahorro obtenido.

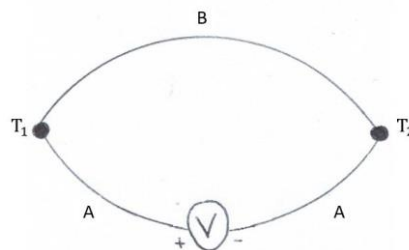
### 2. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO BASADO EN CELULA PELTIER

El fenómeno de la termoelectricidad fue observado por Thomas Johann Seebeck en 1821, un científico alemán de principios del siglo XIX. Seebeck descubrió que si los dos polos de un circuito eléctrico con uniones bimetalicas o termopares estaban a diferentes temperaturas, la aguja de una brújula se desviaba. Esto sucedía porque se generaba una corriente eléctrica que producía un campo magnético. En 1834, el físico francés Jean Peltier descubrió de manera independiente el fenómeno inverso al que descubrió Seebeck. En 1851, Lord Kelvin (William Thomson) descubrió el menos conocidos de los efectos termoeléctricos, el llamado efecto Thomson, logrando demostrar además que el efecto Seebeck, el Peltier y el Thomson están relacionados por las ecuaciones de Kelvin o Thomson.

El efecto Peltier consiste en la conversión de una corriente eléctrica en una diferencia de temperaturas en los termopares. En la Figura 1 vemos un esquema del fenómeno. Tenemos dos materiales unidos formando un circuito, al hacer pasar una corriente por el circuito se genera una diferencia de temperatura entre las uniones de forma que:

$$\dot{Q} = \Pi_{AB} * I \quad (1)$$

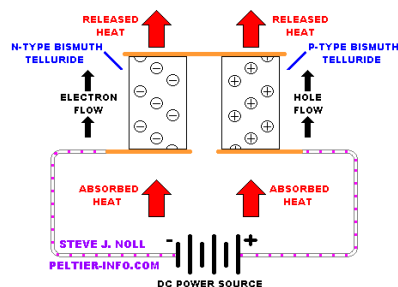
Donde  $\dot{Q}$  = Potencia generada o absorbida por la célula Peltier (W),  $\Pi_{AB}$  = Coeficiente Peltier entre dos materiales (V) e  $I$  = Intensidad de corriente (A).



**Figura 1.** Esquema de efecto Peltier

De los termopares metálicos utilizados inicialmente se ha pasado a la utilización de semiconductores

combinando en una sola célula termoeléctrica materiales (de tipo n y p) dispuestos alternamente y conectados en serie mediante uniones metálicas que están en contacto con la cara fría y la caliente, como se observa esquemáticamente en la Figura 2. Sobre las uniones metálicas se coloca un material que sea aislante eléctrico, de esta manera los electrones solo fluyen por las uniones metálicas. Este material, sin embargo, debe ser buen conductor térmico para que el calor se transmita eficientemente.



**Figura 2.** Esquema de la corriente generada al aplicar un voltaje entre los dos tipos de semiconductores.

Fuente: [www.peltier-info.com](http://www.peltier-info.com) ©2003 Steve J. Noll

Para seleccionar las células adecuadas hay que tener en cuenta varios parámetros de operación de estas. El primer parámetro que debemos tener en cuenta es la diferencia de temperatura que alcanza la célula, así como el rango de temperaturas para el que su eficiencia es mayor. La mayoría de ellas alcanzan una diferencia de temperatura de unos 75 K, y partiremos de temperaturas alrededor de la temperatura ambiente.

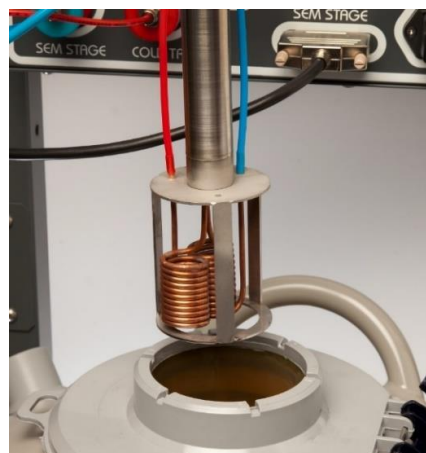
### 3. AHORRO EN LA IMPLEMENTACIÓN DE UNA CÉLULA PELTIER COMO PORTAMUESTRAS DE ENFRIAMIENTO EN UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Actualmente en el laboratorio del grupo FINE-UCM se utiliza un sistema de portamuestras de enfriamiento mediante gas asistido por nitrógeno líquido para los microscopios electrónicos de barrido, que permiten realizar distintas medidas a baja temperatura. Aunque es un sistema efectivo que consigue alcanzar bajas temperaturas, alrededor de 100K, el problema reside en el alto consumo de nitrógeno tanto líquido como gas, que implica un gasto elevado.

Antes de comenzar a enfriar se hace pasar gas nitrógeno a través de los conductos del portamuestras, de esta manera se consigue arrastrar cualquier molécula que haya dentro de los tubos evitando que quede vapor de agua. Si hubiese vapor de agua podría congelarse y atascar el circuito al hacer pasar el gas de nitrógeno frío. Una vez que el sistema ha operado a baja temperatura, se deja que alcance la temperatura ambiente, mediante el funcionamiento de resistencias.

Para hacer una estimación del coste de este sistema de enfriamiento al año, tendremos en cuenta los gastos asociados al uso anual de gas nitrógeno del grupo FINE-UCM. No tendremos en cuenta el gasto eléctrico de las células ya que es pequeño y comparable o menor que el consumo del controlador de temperatura que se usa con

el sistema de refrigeración por gas. Para el sistema de enfriamiento Peltier tendremos en cuenta el precio de adquisición únicamente, incluyendo 3 células que podrían funcionar en serie.



**Figura 3.** Conductos en forma de espiral que están sumergidos en nitrógeno líquido. Fuente: [www.quorumtech.com](http://www.quorumtech.com)

El sistema consiste en una botella de nitrógeno gas, que se conecta a un dewar (recipiente usado para almacenar líquidos criogénicos). El gas circula dentro del dewar por una espiral metálica que está sumergida en nitrógeno líquido (77K), similar a la de la Figura 3. Ese nitrógeno líquido se va perdiendo por evaporando y hay que rellenar el dewar repetidamente. El gas que ha sido enfriado al circular por el dewar pasa por conductos de teflón hacia el interior de la cámara del SEM y circula por una espiral interior del portamuestras de enfriamiento que es de cobre.

**Tabla 1.** Gastos del servicio anual de nitrógeno gas y nitrógeno gas y nitrógeno líquido frente al sistema por célula Peltier.

Servicio	Precio (€)
9,4 m <sup>3</sup> gas nitrógeno	248,06
Trazabilidad de envases por botella	1,45
Servicio de almacén	55,29
Tasas de medio ambiente/	0,83
Servicio de seguridad	0,98
<b>Total por botella</b>	<b>306,61</b>
<b>Total por 12 botellas anuales</b>	<b>3679,32</b>
Alquiler 3 botellas de gas nitrógeno	862,35
Gasto nitrógeno líquido anual	597,58
<b>Total anual</b>	<b>6001,60</b>
3 células Peltier	85,47
Controlador	327,65
<b>Total anual</b>	<b>413,12</b>

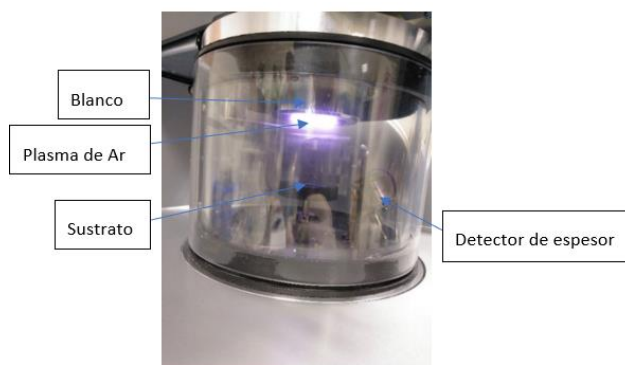
Utilizando células Peltier en lugar del sistema actual basado en el enfriamiento con nitrógeno líquido nos ahorraríamos unos 6000 € al año, teniendo que adquirir el sistema termoeléctrico por unos 400 €. Los gastos en el enfriamiento con nitrógeno son constantes todos los meses. Sin embargo, en el caso de las células Peltier, necesitamos hacer una gran inversión al comienzo, pero no genera más gastos los siguientes meses. Los gastos corresponden solo a las células y al controlador y

aunque no se llegue a alcanzar una temperatura de 100K como con el sistema de enfriamiento actual sería razonable estimar que se alcanzarían con tres células al menos unos 150 K. El ahorro compensa con creces la sustitución o al menos el uso regular del sistema termoeléctrico Peltier.

#### 4. IMPLEMENTACIÓN DE UNA CÉLULA PELTIER COMO PORTAMUESTRAS DE ENFRIAMIENTO DE UN SISTEMA DE CRECIMIENTO DE LÁMINA DELGADA POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA

##### 4.1. Técnica de crecimiento

La pulverización catódica con plasma de argón o sputtering es una técnica de depósito físico en fase vapor (PVD). En su configuración más simple, se aplica una diferencia de potencial entre el cabezal que contiene el blanco y el sustrato, mientras que se introduce una cierta presión de Argón en la cámara creándose un plasma en la zona entre blanco y sustrato debido a la ionización de Ar. En esta técnica el blanco es bombardeado por iones Ar<sup>+</sup> muy energéticos generados en el plasma, haciendo que los átomos del blanco salgan despedidos del mismo. Estos átomos se difunden y son condensados en un sustrato en forma de película delgada. También se emiten electrones secundarios de la superficie del blanco como resultado del bombardeo iónico. Estos electrones juegan un rol importante en mantener el plasma.



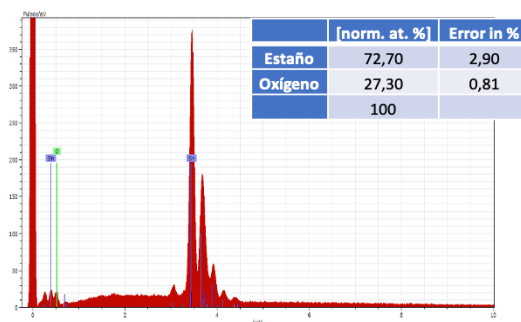
**Figura 4.** Cámara en la que se realiza el sputtering.

##### 4.2. Técnicas de caracterización empleadas

Para conocer las propiedades morfológicas y composición de los recubrimientos de Sn se emplea un SEM y la técnica asociada de EDX. El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que a través de interacciones entre los electrones del haz y la muestra bajo estudio es capaz de producir imágenes de alta resolución. La técnica EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) es una técnica usada para conocer la composición química de una muestra. Esta técnica suele estar integrada en los microscopios SEM ya que usa los rayos X generados por el haz de electrones incidente. Además, se ha empleado la espectroscopía de absorción para conocer las propiedades ópticas de la lámina depositada. En esta técnica se mide la absorción de la muestra en función de la energía de los fotones incidentes.

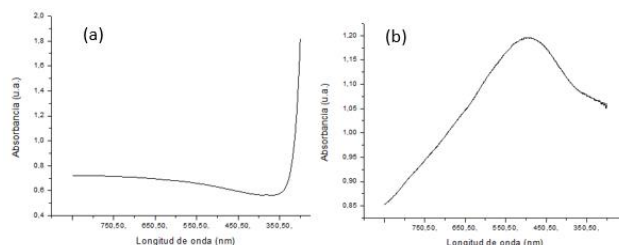
##### 4.3. Resultados experimentales y discusión

Para la preparación de las muestras se ha utilizado un blanco de Sn. Con el objetivo de asegurarnos que el blanco, que ha venido siendo utilizado en la cámara de sputtering, no contiene impurezas por encima del límite de detección de la técnica de EDS, lo caracterizamos previamente utilizando un microscopio SEM, que tiene integrada la técnica EDX. En la Figura 5 se observa que el blanco está parcialmente oxidado. Normalmente esto no es un problema ya que en la primera etapa de creación del plasma se opera con una máscara y se limpia el blanco. Las primeras capas del blanco se erosionan hasta que se retira la máscara o shutter y se procede al depósito sobre el sustrato.



**Figura 5.** Composición química de la superficie de Sn.

El recubrimiento de Sn se oxida con cierta facilidad formándose primero el SnO que continúa oxidándose hasta alcanzar el óxido más estable, SnO<sub>2</sub>. Los espectros de absorción son útiles.



**Figura 6.** Espectro de absorción del depósito de Sn (a) y del Sn oxidado.

En la Figura 6 (a) vemos el espectro de absorción de un depósito de Sn recién realizado y evitando en todo momento su oxidación. Al ser una muestra metálica se ve una absorción muy pequeña en el rango del visible. Es bien conocido que los metales no tienen banda de energía prohibida y no absorben en el visible. La absorción sube lentamente hacia el infrarrojo, donde suele haber absorción por electrones libres, y sube bruscamente hacia el ultravioleta porque es donde se encuentra el plasmón superficial del Sn. El valor de la energía del plasmón superficial ( $\omega_p$ ) del Sn masivo está entre 8.25 y 9.20 eV [2]. En nuestro caso al sacar nuestra muestra de la cámara de crecimiento y dado que era una lámina delgada con un espesor de 5 nm, se comienza a oxidar transcurrido un cierto tiempo. Esto hace que el plasmón superficial se desplace a mayores longitudes de onda, hacia el ultravioleta cercano.

Para ver la evolución de la oxidación parcial del depósito se ha realizado el mismo espectro de absorción

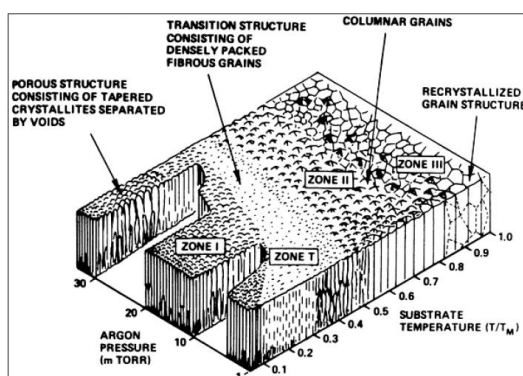
sobre una muestra que ha estado en contacto con el aire durante dos semanas después de su depósito, oxidándose de forma natural. Observamos como el pico de absorción se ha desplazado a valores de longitudes de onda en el visible, Figura 6 (b). Las pequeñas partículas de Sn han sido oxidadas y rodeadas de  $SnO_x$ . Para calcular la energía de resonancia del plasmón superficial utilizamos la aproximación [2]:

$$\omega_{lsp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_{inter} + 2\epsilon_{host}}} \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que  $\omega_p$  del Sn tiene valores entre 8.25 y 9.20 eV y suponiendo que estas partículas tienen una  $\epsilon_{inter}$  (constante dieléctrica) de 1 y el óxido que lo rodea tiene valores entre 3.2 (SnO) y 5.5 ( $SnO_2$ ) obtenemos unos valores de  $\omega_{lsp}$  entre 2.38 y 3.03 eV. La absorción del espectro está en unos 500 nm, es decir, 2,5 eV, por lo que esta suposición en la que hay oxidación parcial de la lámina es consistente con los datos experimentales.

#### 4.4. Simulación de deposición a diferentes temperaturas

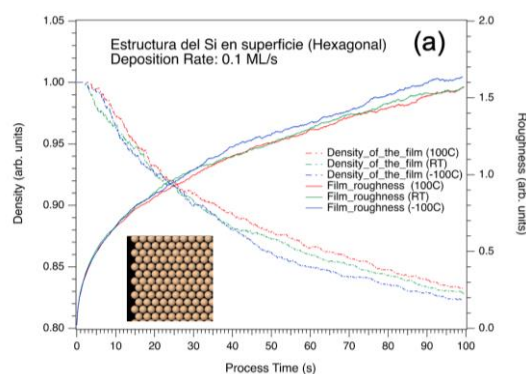
Para conocer el efecto que tendrá el enfriamiento del sustrato con la célula Peltier utilizamos el modelo de zonas de Thornton [3], en el cual vemos cómo será la morfología del sustrato en función del ratio  $T_S/T_M$ , donde  $T_S$  es la temperatura del sustrato y  $T_M$  es la temperatura de fusión del material depositado.



**Figura 7.** Modelo de zonas de Thornton. Fuente: Thornton, J (1974) [3]

Este control en la morfología con la temperatura permite la aplicación de los recubrimientos en distintos dispositivos que necesitan características diferentes. Se queremos utilizar el recubrimiento para hacer un contacto transparente para un sensor de gases necesitamos una estructura más porosa, para que los gases puedan penetrar por la estructura. Sin embargo, si queremos crecer multicapas es más conveniente una estructura más plana, con menos rugosidad.

En la Figura 8 vemos los resultados obtenidos de la simulación. La figura representa la densidad (derecha) y la rugosidad (izquierda) de la lámina depositada a tres temperaturas distintas. Debemos saber que la rugosidad y la densidad varían de forma inversa, cuanto menor sea la rugosidad, la densidad será mayor.



**Figura 8.** Densidad y rugosidad de la lámina a diferentes temperaturas. Inset: Sustrato hexagonal sobre el que se ha realizado el depósito.

En la simulación vemos que cuando la temperatura es alta (373,15 K) la densidad de la lámina es alta y la rugosidad es baja. Tenemos una muestra muy plana. A temperaturas más bajas 173,15 K), temperaturas que podemos alcanzar con células Peltier, vemos que la rugosidad es mucho mayor.

El inset representa el sustrato hexagonal de silicio (corresponde a una orientación (111) cristalina) sobre el que se ha realizado el depósito. Se realizaron los mismos estudios sobre un sustrato cúbico (corresponde a una orientación (100)) pero los resultados no fueron tan concluyentes, por tanto, la orientación del sustrato también es importante.

## 5. CONCLUSIONES

Se ha comprobado como los costes en el enfriamiento de los microscopios SEM disminuyen drásticamente al usar célula Peltier. Además, se trata de un sistema más simple y con una alta precisión de la temperatura, aunque de menor rango de enfriamiento.

Se han realizado depósitos de Sn por sputtering a temperatura ambiente, caracterizando su morfología, composición y absorción óptica, que varían debido al proceso de oxidación que sufren las muestras al exponerse al ambiente. Mediante una simulación comprobamos como podemos controlar la morfología del recubrimiento en función de la temperatura que podríamos alcanzar con la célula Peltier.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Najafi, H., & Woodbury, K. A. "Optimization of a cooling system based on Peltier effect for photovoltaic cells", Solar Energy, 91, 152–160. 2013.
- [2] Kjeldsen MM, Hansen JL, Pedersen TG, Larsen AN. "Tuning the plasmon resonance of metallic tin nanocrystals in si-based materials", Applied physics a: materials science & processing, 2010;100(1):31-37.
- [3] Thornton, J., "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coating", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 11, (1974) 666-670.