



CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS, S.C. POSGRADO UNIVERSIDAD DE SONORA POSGRADO

"CdS dopado con Cu por medio de la técnica Depósito por Láser Pulsado (PLD)"

Tesis que como requisito para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES presenta:

Rolando Mizquez Corona

Asesor Interno de Tesis

Dr. Eduardo Martínez Guerra

Asesor Externo de Tesis

Dr. Santos Jesús Castillo

Co-asesor de Tesis

Dr. Manuel Quevedo López

Hermosillo, Sonora, Julio de 2013

ii

RESUMEN

En este trabajo de tesis se ha estudiado el dopaje de películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS) obtenidas por la técnica de Depósito por Láser Pulsado, para transformar el tipo de semiconductor del CdS originalmente de tipo *n* a tipo *p*. Se utilizaron dos blancos, uno de CdS como material base y el otro de Cu₂S, como fuente de impurezas o dopante. Se utilizó un láser de exímeros (KrF) con una densidad de energía de 1.3 J/cm², y una presión de fondo de 20 a 100 mTorr de gas inerte (Argón) en la cámara de vacío.

Se realizaron tres series experimentales, la primera utilizó el método CCS (Continuous-Compositional Spread, ó Esparcimiento Composicional Continuo), la segunda y tercer serie utilizaron el método de Co-depósito, donde en la segunda serie el substrato se mantuvo a temperatura ambiente, y en la tercera serie se mantuvo a 100°C. Se utilizaron substratos de vidrio de portamuestras, y obleas de 2 pulgadas de diámetro de Silicio monocristalino (1 0 0) dopado con Boro (tipo p), con una película delgada dieléctrica(90nm HfO₂) depositada en su lado pulido.

Se caracterizaron las muestras por medio de mediciones de transmisión óptica, para obtener su energía de banda prohibida, también se caracterizó su resistividad por el método CTLM, su estructura cristalina por Difracción de Rayos-X, su composición química por Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X, y su tipo conductividad por el Efecto Hall.

La energía de brecha prohibida en las películas delgadas se mantuvo muy cercano a 2.4 eV, y la estructura hexagonal Wurtzita se encontró presente en todas las muestras. En el caso del CdS base, su resistividad aumenta al incrementar la presión de fondo en la cámara de depósito; por otra parte su resistividad también se incrementa conforme aumenta la cantidad (concentración) de dopante, hasta llegar a un valor máximo a partir del cual comienza a disminuir mientras más dopante es introducido. Mediante mediciones del efecto Hall se confirmó el cambio de conductividad de n a tipo p, de la muestra con la misma cantidad de pulsos láser sobre el material base y material dopante. Se calculó la cantidad atómica del Cobre como material de impureza en ésta muestra, y resultó ser de 24% at., muy cercano a la cantidad de Azufre de la muestra. Esto nos indica que es más bien un material compuesto y no un dopaje en sí.

Se fabricaron transistores de película delgada (Thin-Film Transistors) por dos métodos, Levantamiento de metal (Lift-Off) y Fotolitografía; la misma arquitectura de Contactos-arriba, Compuerta-Debajo se utilizó en ambos métodos. Se les realizó una caracterización eléctrica de Voltaje de Compuerta contra Corriente de Drenador, para observar el cambio de conductividad en el canal formado entre contactos Fuente-Drenador. En las muestras de CdS puro con la medición para semiconductor tipo *n* se observa este cambio con respecto al voltaje aplicado a la Compuerta, el TFT "encendió". En las muestras de CdS dopado no se alcanza a apreciar este cambio significativo de conductividad en el canal.

SUMMARY

Doping of CdS thin films has been studied in this thesis work, obtained by means of the Pulsed Laser Deposition technique, to transform the semiconductor type of the originally *n*-type CdS to *p*-type CdS. Two target sources were used, CdS as base material and Cu₂S as the source of impurities or dopant. An (KrF) eximer laser was used, with an energy density of 1.3 J/cm², and a background pressure of inert gas (Ar) inside the vacuum chamber from 20 to 100 mTorr.

Three experimental series were made, the first used the Continuous-Compositional Spread Method, the second and third used the co-deposit method, in which the second series the substrate remained at room temperature, and on the third series the substrate was held at 100°C. The substrates used were microscope glass slides and two inch diameter Silicon wafers (1 0 0) oriented and Boron-doped (*p*-type), with a dielectric thin film deposited (90nm HfO_2) on its polished side.

The samples were characterized to obtain their band-gap energy by the optical transmission measurement, their resistivity by the CTLM method, crystalline structure by XRD, chemical composition by XPS and its conductivity type by Hall effect.

The band-gap energy remained around 2.4eV with different amount of dopant, and the hexagonal Wurtzite structure was present in all of the doped samples. In the base CdS samples, their resistivity increments while the background pressure of the deposition chamber rises; however, its resistivity also increments while the dopant concentration rises, until it reaches a maximum value, from which it starts to fall while more dopant concentration is introduced. The Hall Effect confirmed the transformation in semiconductor type to change from n to p type, this was the sample with the same amount of laser pulses on the base target and the dopant target. The atomic quantity of Copper in this sample was calculated, and turned to be 24% at., very close to the Sulfur percentage of this same sample. This points out that this material is more like a compound rather than a doped one.

Thin-Film Transistor devices were made by two methods, Lift-Off (the metal's) and Photolithography; the same Bottom-Gate & Top-Contacts architecture was used for all of the transistors. An electrical characterization was performed for Gate Voltage versus Drain Current, to observe the change in conductivity in the channel formed between the Source-Drain contacts. In the pure CdS films with the "n" type measurement this change is observed while a voltage is applied on the Gate, the TFT turned "on". In the doped-CdS samples the change in conductivity of the channel isn't as significant.

ÍNDICE

RESUMEN	iii
SUMMARY	iv
ÍNDICE	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	ix
AGRADECIMIENTOS	x
RECONOCIMIENTOS	xi
Capítulo I Introducción	1
1.1 Introducción	
1.2 Antecedentes	1
1.2.1 Transistores de película delgada (TFT's)	1
1.2.2 Pantallas flexibles	2
1.2.3 Semiconductores II-VI	3
1.2.4 Técnicas de Depósito	4
1.2.5 Dopaje	5
1.3 Justificación	
1.4 Hipótesis	
1.5 Objetivo Principal	
1.6 Objetivos Particulares	
1.7 Referencias	10
Capítulo II Materiales y Métodos	11
2.1 Materiales para el depósito	11
2.1.1 El Cobre como material dopante ó impureza	12
2.2 Depósitos por Láser Pulsado	13
2.2.1 Serie 1 - Depósito Binario CCS.	14
2.2.2 Serie 2 - Codepósito con substrato a Temperatura ambiente	15
2.2.3 Serie 3 - Codepósito con substrato a 100° C	18
2.2.4 Depósito para dispositivos TFT por Fotolitografía.	18
2.3 Substratos	20
2.3.1 Limpieza	20
2.4 Cálculo de razón de depósito	20
2.5 Tratamiento Térmico con mezcla de gas	20
2.6 Fabricación de Dispositivos	22
2.6.1 Unión Metal-Semiconductor	22
2.6.2 Metalización (Depósito de Contactos)	23
2.7 Diseño de dispositivos TFT.	25

2.7.1 Fabricación de TFT's por método "Lift-off"	25
2.7.2 Fabricación de TFT's por Fotolitografía	26
2.8 Caracterización	_ 29
2.8.1 Caracterización Física y Química	29
2.8.1.1 Espectrofotometría: Transmisión UV-VIS	29
2.8.1.2 Difracción de Rayos X (X-ray Diffraction, XRD)	29
2.8.1.3 Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM)	30
2.8.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy	, XPS)
2.8.2 Caracterización Eléctrica	30 31
2.8.2.1 Método de longitud de transferencia circular (Circular Transfer Length Method. CTLM)	31
2.8.2.2 Efecto Hall	32
2.8.3 Curvas Voltaje Compuerta contra Corriente Drenador (I _{Drain} -V _{Gate}) de dispositivos TFT's	33
2.8.3.1 TFT's por "Lift-off" y fotolitografía	33
2.9 Referencias	_ 35
Capítulo III Resultados y Discusión	37
3.1 Serie 1 - Depósito Binario por método CCS.	37
3.1.1 Muestra 1A	37
3.1.2 Muestra 1B	40
3.1.3 Muestra 1C	42
3.2 Serie 2 - Codepósito con substrato a Temperatura ambiente	_ 46
3.3 Serie 3 - Codepósito con substrato a 100° C	_ 52
3.4 Dispositivos TFT fabricados por Fotolitografía	_ 61
3.5 Conclusiones	_ 63
3.5.1 Trabajo a futuro	65
3.6 Referencias	_ 66
Capítulo IV Apéndices	_67
4.1 Apéndice 1: Depósito por Láser Pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD)	_ 67
4.2 Apéndice 2: Depósito de capas atómico (Atomic Layer Deposition, ALD)	_ 70
4.3 Apéndice 3: Espectrofotometría UV-Vis de Transmisión/Absorción	_ 71
4.4 Apéndice 4: Difracción de rayos-X (X-ray Diffraction, XRD)	_ 72
4.5 Apéndice 5: Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM)	_ 73
4.6 Apéndice 6: Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (X-ray Photoelectror Spectroscopy, XPS)	, 74
4.7 Apéndice 7: Efecto Hall	_ 76
4.8 Referencias	_ 77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Arquitecturas de los TFT	2
Figura 2 El llamado "Papel electrónico" por las compañías LG y Philips se lazó en 2007 como prototipo	3
Figura 3 Estructura cristalina hexagonal "Wurtzita"	3
Figura 4 Comparación del PLD con otros métodos de depósito	5
Figura 5 Dopaje en Silicio	5
Figura 6 Blancos utilizados para el depósito por PLD, (a) CdS, (b) Cu₂S	11
Figura 7 Difractograma del blanco CdS, de estructura Hexagonal.	12
Figura 8 Método de depósito CCS (Esparcimiento Composicional Continuo)	14
Figura 9 Diagrama de flujo del proceso de depósito por metodología CCS para la Serie 1	15
Figura 10 Método de Co-depósito a temperatura ambiente (Serie 2)	16
Figura 11 Diagrama de flujo del proceso de depósito de la Serie 2 y Serie 3 de experimentación.	16
Figura 12 Método de Co-deposito con substrato a 100°C. (Serie 3)	
Figura 13 Horno atmosférico Thermco MiniBrute.	21
Figura 14 Diagrama de bandas	22
Figura 15 Evaporador por haz de electrones Temescal BJD 1800	23
Figura 16 Diagrama esquemático del funcionamiento del evaporador por haz de electrones.	24
Figura 17 Geometría de contactos superiores de TFT's por "Lift-Off"	25
Figura 18 Técnica "Lift-off", para el depósito de patrón de contactos metálicos.	25
Figura 19 Patrones del contacto de Compuerta de Oro depositado sobre el substrato aislante.	26
Figura 20 Ya se encuentran los patrones del semiconductor v del dieléctrico debaio de éste	27
Figura 21 TFT's terminados Éstos tienen la capa activa (semiconductor) de CdS puro.	
Figura 22 TFT's terminados. Éstos tienen la capa activa (semiconductor) con 34% de pulsos de dopante.	
Figura 23 TFT's terminados. Éstos tienen el semiconductor con 50% de pulsos de dopante.	28
Figura 24 Geometría de contactos circulares para mediciones CTLM.	31
Figura 25 Resultado de I_0 - V_c para un TFT con semiconductor tipo "n" (CdS).	
Figura 26 Resultado de I _n -V _c para un TFT con semiconductor tipo "p" (PbS.)	
Figura 27 Depósito Binario CdS-Cu ₂ S	
Figura 28 Difractograma de rayos X de 5 regiones seleccionadas en la muestra 1A.	
Figura 29 Micrografíg SEM de la muestra 1A. Región 1	
Figura 30 Micrografía SEM de la muestra 1A, Región 2	
Figura 31 Micrografía SEM de la muestra 1A, Región 3	
Figura 32 Micrografía SEM de la muestra 1A, Región 4	
Figura 33 Micrografía SEM de la muestra 1A, Región 5	
Figura 34 Muestra 1B, se muestran las regiones y los contactos superiores.	40
Figura 35 Voltaie de Compuerta (V_c) contra Corriente de Drenador (I_p) de TFT's	41
Figura 36 Regiones medidas de la muestra de la serie 3.	42
Figura 37 Gráficas ID-VG de TFT's	42
Figura 38 Gráficas ID-VG de TFT's	
Figura 39 Espectros de Transmisión óptica de muestras recién fabricadas.	46
Figura 40 Espectros de Transmisión óptica de muestras sometidas a un tratamiento térmico a 150°C	47
Figura 41 Espectros de Transmisión óptica de muestras sometidas a un tratamiento térmico a 300°C	47
Figura 42 Energía de brecha prohibida en relación con el porcentaje de pulsos del material dopante	
Figura 43 Resistividad de la película semiconductora	0 50
Figura 44 Difractograma de muestras control v dopadas.	52
Figura 45 Resistividad en relación al porcentaie de pulsos del dopante	53
Figura 46 CdS base 100°C. 80mTorr. 0% pulsos de dopante.	55
Figura 47 CdS-Cu ₂ S 100°C, 80mTorr, 31.5% Pulsos	56

Figura 48 CdS-Cu ₂ S 100°C, 80mTorr, 50% Pulsos	57
Figura 49 Gráfica de pastel de las cantidades elementales en las muestras de la Serie 3	58
Figura 50 Estudio del parámetro Auger en técnica XPS.	59
Figura 51 Parámetros Auger de varios estados de enlace del Cobre, extraído de J.F. Moulder	60
Figura 52 Parámetros Auger del Cobre obtenidos del autor Wagner	60
Figura 53 TFT's con diferentes porcentajes de disparos relativos de dopante	61
Figura 54 Secuencia cronológica de ablación por láser pulsado del blanco	68
Figura 55 Diagrama esquemático de cámara de vacío y proceso de depósito de PLD	68
Figura 56 Diagrama esquemático de un ciclo completo de reacción ALD.	70
Figura 57 Esquema de la técnica de transmisión UV-Vis	71
Figura 58 Esquemático de la ley de Bragg.	72
Figura 59 Esquematización del microscopio electrónico de barrido	73
Figura 60 Esquema de un equipo XPS	75
Figura 61 Modelo atómico del efecto fotoeléctrico (proceso de emisión XPS)	75
Figura 62 Configuración y diagrama eléctrico de medición del efecto Hall	76

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades generalizadas del CdS	4
Tabla 2 Antecedentes de CdS dopado con Cu por varios métodos de depósito	6
Tabla 3 Blancos utilizados para la técnica PLD	11
Tabla 4 Porcentajes atómicos obtenidos por EDS del Blanco CdS	11
Tabla 5 Porcentajes atómicos obtenidos por EDS del Blanco Cu ₂ S	11
Tabla 6 Estudio de impurezas sustitucionales para el Cd ⁺² en CdS	13
Tabla 7 Parámetros PLD de los tres depósitos diferentes para esta serie	15
Tabla 8 Experimentación Serie 2	17
Tabla 9 Experimentación Serie 3	18
Tabla 10 Parámetros de depósito seleccionados para dispositivos TFT	19
Tabla 11 Algunas funciones de trabajo de metales	23
Tabla 12 Tipos de medición para TFT's con canal de semiconductor tipo n ó p	34
Tabla 13 Espesores de película por región	40
Tabla 14 Razón de depósito del material dopante a 65 mTor	49
Tabla 15 Efecto Hall de muestras con tratamiento térmico a 300°C	51
Tabla 16 Efecto Hall de muestras fabricadas a 100°C y sin tratamiento térmico	54
Tabla 17 Cantidades atómicas elementales de las muestras de la Serie 3	57
Tabla 18 Parámetros directamente controlables en el equipo PLD.	69
Tabla 19 Parámetros ajustables indirectamente del equipo PLD.	69

AGRADECIMIENTOS

A mi Familia, quienes me han apoyado siempre y han sido mi inspiración a superarme.

A mi madre por todas las atenciones, sus palabras de aliento y consolación, sus acciones que me hacen sentir que vale la pena seguir adelante.

A mi padre, que siempre me ha inculcado el estudio, apoyado a concentrarme en él y ayudarme a comprender.

A mi hermana que siempre me dio palabras de ayuda para superarme, siempre mantuvo sus esperanzas en mí.

A mi hermano quien siempre creyó en mi capacidad aunque yo no, es a quien espero abrirle el camino correcto, que es el camino verdadero.

A mi novia quien ha sido una inspiración y una referencia de quien he aprendido infinidad de cosas, agradezco su fé y motivación que impone en mi.

A mis amigos y compañeros de Maestría Pancho, Beto, Amarillo, Edgardo, Marco, Luis, Lucía, Nancy, Antonio, y Eulices, quienes han sido una gran parte de mi vida con quienes he compartido experiencias muy especiales.

RECONOCIMIENTO

Con el apoyo del programa de becas nacionales y mixtas de CONACyT he podido realizar éste trabajo de tesis y mi Maestría en Ciencias de Materiales, pero no hubiera sido posible sin en trabajo sinérgico entre las Instituciones CIMAV y Universidad de Sonora, por la formación del posgrado en Nanotecnología el cual me ha abierto la puerta a un mundo de conocimiento que no me imaginaba. Quiero agradecer también al apoyo de los Doctores Enrique Álvarez, Jesús Castillo, Manuel Quevedo, Eduardo Martínez y Servando Aguirre para la estancia de investigación en la Universidad de Texas en Dallas, especialmente al Dr. Manuel Quevedo que me permitió ser parte de un equipo de investigación de primer mundo y experimentar el trabajo con equipos vanguardistas.

Agradezco a las amistades que me ayudaron enormemente en esta institución extranjera, a Norberto, Víctor, Anita, John, Israel, Marco, Marcela, Juan Carlos, Gerardo, y Jen quienes no solo me enseñaron del trabajo, sino también dieron muy buenos consejos.

También debo agradecer a todos los Maestros que me impartieron clases, de los cuales aprendí lo suficiente para saber que nunca terminas de aprender cosas. Agradezco a la Dra. Josefina Alvarado y al Ing. Roberto por brindarme apoyo con estudios de espectrometría fotoelectrónica de rayos-X.

Agradezco especialmente al Dr. Eduardo Martínez Guerra, porque ha sido un gran apoyo y una verdadera conexión con la institución CIMAV.

Capítulo I.- Introducción

1.1 Introducción

La era en la que vivimos es conducida por la tecnología de la información y la computación, la internet domina la nueva economía. Los dispositivos basados en materiales semiconductores son de suma importancia en esta nueva era industrial, debido a que sus propiedades físicas pueden ser alteradas rápidamente, y su respuesta a señales externas puede ser adaptada en una manera que permita al dispositivo implementar toda la información necesaria para la operación de procesos.

Los dispositivos semiconductores pueden ser usados para implementar la lógica booleana, amplificar señales, generar señales, guardar y recuperar información, entre otras cosas [1].

Los dispositivos semiconductores como diodos, transistores y circuitos integrados se encuentran en todos lados en nuestra vida diaria. Hemos llegado a confiar en ellos y comenzar a esperar mayor desempeño a menores costos. El factor principal que maneja el grande y exitoso crecimiento de la industria de los semiconductores es que, a través de las habilidades industriales y los avances tecnológicos, se consigue hacer transistores más y más pequeños (miniaturización de los dispositivos). Estos dispositivos año con año traen mejor desempeño y menor consumo de energía, y debido a su menor tamaño pueden ser fabricados a un menor costo unitario.

Una aplicación de los semiconductores extensamente utilizada es en forma de películas delgadas, las cuales presentan procesos de fabricación, propiedades fisicoquímicas y precios muy convenientes, ya que con poco volumen del material se pueden recubrir grandes superficies en forma de películas, con espesores micro y nanométricos.

En este trabajo de tesis se pretende crear una película delgada semiconductora fabricada con el conocido calcogenuro ó semiconductor II-VI: Sulfuro de Cadmio, CdS, para entonces doparla con Cobre y transformar su tipo de conductividad de "*n*" a "*p*"; La técnica de depósito fue una variante de la ablación láser, llamada Depósito por Láser Pulsado, utilizando dos blancos, uno de CdS como material base y el otro de Cu₂S como el material de impureza ó dopante.

Al utilizar dos blancos por separado es posible tener un control muy preciso de la cantidad de dopante que se introduce a la película delgada a fabricar.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Transistores de película delgada (TFT's)

Los transistores de película delgada son el gran avance tecnológico de la industria electrónica de pantallas planas, justo como los chips de Silicio para la revolución de la electrónica de computadoras. Creados por Lilienfeld en 1934 fue llamado al principio dispositivo de efecto de campo. El TFT (del inglés Thin-Film Transistor) es un dispositivo electrónico de conmutación en estado sólido, es una clase especial de los FET (Field Effect Transistor), compuesto de cuatro materiales principales: La capa activa ó semiconductor, la capa dieléctrica polarizable, los contactos metálicos y un substrato como soporte. La Figura 1 muestra las partes y unas arquitecturas posibles para los TFTs.



Figura 1 Arquitecturas de los TFT, nomenclatura dependiente de la localización de la capa activa ó semiconductor. La flecha indica el flujo de corriente convencional, y los signos + indican el canal en el semiconductor.

En 1971, Lechner et. al. publicaron la aplicación principal de los TFT, como elementos no lineales en cada intersección *x-y* dentro de una matriz activa en pantallas de cristal líquido. De ahí en adelante, las aplicaciones para pantallas de los TFT estaban motivando a la mayoría de los grupos de investigación en este campo. Con la introducción de nuevos materiales semiconductores como el Silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), con comportamiento cercano al Silicio cristalino, se consiguen mejores características de conmutación, aparte de que son baratos de fabricar [2].

1.2.2 Pantallas flexibles

La tecnología de pantallas planas de matriz activa de cristal líquido (LCD) data desde fines de la década de los 1970's, ésta es una industria que evoluciona y mejora rápidamente conforme a los descubrimientos y desarrollos llevados a cabo por ingenieros y científicos en el mundo. Esto ha conducido a la elaboración de dispositivos electrónicos portables y llevado a un incremento en la necesidad de componentes para pantallas durables, ligeras y baratas, por lo tanto se ha invertido significativamente en la investigación y desarrollo de tecnologías para pantallas flexibles.

Para conseguir una pantalla plana flexible se necesita usar un substrato flexible que reemplace los substratos convencionales de vidrio, los cuales pueden ser plásticos, láminas delgadas metálicas ó un híbrido de plástico con vidrio delgado. Las tecnologías de pantallas planas flexibles ofrecen varias ventajas potenciales, tales como perfiles muy delgados, muy bajo peso y ser un sistema muy resistente, la habilidad de ser flexible, curvarse, moldearse, enrollarse, y doblarse para portabilidad extrema, alto rendimiento de manufactura, pantallas en vestimenta embebidas en textiles, y libertad de diseño.

La tecnología de las pantallas flexibles constituye un campo de investigación ecléctico y potencialmente una gran industria en el futuro. Su rango altamente interdisciplinario combina los principios básicos de ingeniería, física, química y manufactura [3].

Uno de los mayores retos para los substratos poliméricos es la temperatura de proceso requerida para las subsecuentes capas de la pantalla.

Se ha investigado mucho acera de los semiconductores orgánicos para estas aplicaciones, pero debido a que reaccionan rápidamente al contacto de Oxígeno y agua, se deben de crear procesos para encapsular los dispositivos y aislarlos de estos agentes. Los semiconductores inorgánicos, por otra parte, tienen una gran capacidad de mantener sus

propiedades aún en ambientes con oxígeno y muy húmedos, esto los hace grandes candidatos para la fabricación de dispositivos de uso rudo, inertes y más baratos, dado que no es necesario una forma de encapsulamiento.



Figura 2 El llamado "Papel electrónico" por las compañías LG y Philips se lazó en 2007 como prototipo.

1.2.3 Semiconductores II-VI

Los compuestos binarios del grupo IIB y VIA de la tabla periódica de los elementos, conocidos comúnmente como compuestos II-VI, son CdO, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe y ZnTe, los cuales tienen aplicaciones tecnológicas importantes. Con excepción a los compuestos HgSe y HgTe que se consideran semi-metales, todos ellos son semiconductores con altas probabilidades de transición óptica para absorción y emisión. Éstos compuestos tienen energía de banda prohibida más alta que los compuestos correspondientes III-V, debido a la mayor ionicidad en los compuestos II-VI[4].

El Sulfuro de Cadmio (CdS) es un compuesto II-VI con enlace iónico, es un sólido de color amarillo a anaranjado, conocido como el mineral Greenockita que tiene una estructura cristalina hexagonal isoestructural a la Wurtzita[5], y también puede presentar una estructura cúbica tipo Zinc-blenda[6]. Utilizado como colorante amarillo-37[7] y como pigmento con alta estabilidad térmica en polímeros, requerida en ingeniería de plásticos[8].



Figura 3 Estructura cristalina hexagonal "Wurtzita", (a) celda unitaria hexagonal, las bolas blancas representan el Cd y las más grandes rellenas representan el S, (b) celda unitaria hexagonal compacta, las bolas rojas representan el Cd, mientras que las amarillas representan el S.

El CdS es un semiconductor tipo "n" (exceso de electrones como portadores de carga) de brecha prohibida de transición directa de 2.42 eV a temperatura ambiente[7], con

propiedades químicas y físicas muy adecuadas para aplicaciones como catálisis fotoquímica, sensores de gas, fotodetectores de radiación visible e infrarroja, material de óptica no lineal, dispositivos optoelectrónicos[9] y también como capa activa en transistores de película delgada[2]. Su aplicación como capa ventana en celdas solares de película delgada de alta eficiencia con CdTe[10] ó CIGS[11] son las más estudiadas. Con una homounión de CdS tipo n y CdS tipo p, es posible fabricar celdas solares de película delgada con alta eficiencia, diodos de emisión de luz verde. Se ha observado que la formación de CdS-p es difícil de conseguir debido a la gran auto-compensación por vacancias de Azufre[12].

Tabla 1 Propiedades generalizadas del CdS		
Estructura estable	Wurtzita (Hexagonal)	
Parámetros de red (Å)	a ₀ =4.1368, c ₀ =6.7163	
Densidad	4.825 g/cm ³	
Punto de Fusión	1475°C, 1748 °K	
Punto de Ebullición	980°C, 1253°K (Sublimación)	
Módulo de Young	45 GPa	
Dureza (Escala de Mohs)	3.8	
Coef. de expansión térmica (500 °K)	α ₁ =6.26x10 ⁻⁶ /°K; α ₃ =3.5x10 ⁻⁶ /°K	
Calor específico	0.47 J/g°K	
Conductividad térmica (a 25°C)	0.2 W/cm°K	
Transmitancia máxima (λ =2.5-15 µm)	≥71 %	
Coeficiente Absorción (λ =10.6 µm)	$\leq 0.007 \text{ cm}^{-1}$ (incluyendo 2 superficies)	
Índice de Refracción (λ =10.6 µm)	2.2	
Relación máx. diám./long. de cristal	Ø 40x30 mm	
Energía de brecha prohibida	2.42 eV	
Tipo de conductividad	tipo n	
Afinidad electrónica χ	4.5 eV	
Función de Trabajo φ	4.7 eV	
Resistividad	10 ³ - 10 ⁵ Ω•cm	

1.2.4 Técnicas de Depósito

En las últimas décadas se ha reportado la fabricación de películas delgadas de CdS por diferentes técnicas de depósito, como: evaporación térmica[13], pulverización catódica por radio frecuencia[14], depósito físico en fase de vapor[15], epitaxia por haz molecular [16], electrodepósito[17], pirólisis en aerosol[18], depósito metal-orgánico en fase de vapor [19], reacción de adsorción de capas iónicas sucesivas[20], impresión con máscaras[21], transporte de vapor en espacio cercano[22], depósito por baño químico [23][24][25][26], y ablación por láser pulsado [27].

Para este trabajo se disponía con la infraestructura de un equipo de depósito por láser pulsado (PLD). La comparación de esta técnica en función de la calidad de las películas y los costos de fabricación es presentada en la Figura 4.

Comparción de procesos de fabricación de películas delgadas:

Proceso de Fabricación	Calidad cristalina de Película	Coste Capital
MBE (epitaxia por hax molecular)	Monocristal (monofásico)	> \$ 6,500,000.00
CVD (depósito vapor químico)	Monocristal / Policristalino (mono/multifásico)	> \$ 1,300,000.00
Láser (PLD) (Depósito láser pulsado)	Policristalino (mono/multifásico)	~ \$ 130,000.00
Pulverización Catódica (haz ionico, r.f., C.D. , plasma, magnetrón)	Policristalino (mono/multifásico)	~ \$ 130,000.00
Depósito al Vacío (evaporación térmica)	Policristalino / amorfo	~ \$ 30,000.00

Figura 4 Comparación del PLD con otros métodos de depósito.

1.2.5 Dopaje

En los semiconductores existe un fenómeno llamado dopaje, que viene del inglés "doping" que significa agregar impurezas a un material semiconductor con el fin de modificar sus propiedades electrónicas. Éstas impurezas deben de estar uniformemente distribuidas en la red cristalina del material, y deben sustituir lugares atómicos del material base, para así poder influir directamente en las propiedades electrónicas del material.

El semiconductor puede ser elemental como Ge ó Si, ó un compuesto como son SnO, ZnO, CdS, CdTe, etc. La Figura 5 ilustra la cualidad principal del dopaje, con átomos de impurezas influyendo en los portadores libres de carga en el semiconductor. Por ejemplo, la nomenclatura de un material dopado puede ser escrita de la siguiente forma: SnO:In, el cual indica que el material base es SnO, y la impureza es In, que solamente es óxido de Estaño dopado con Indio. La gran mayoría de los libros de texto explican el dopaje con materiales elementales (normalmente Silicio ó Germanio), dado que es un ejemplo muy sencillo y práctico para explicar éste fenómeno.



Figura 5 Dopaje en Silicio (Si es del grupo IV, con estado de oxidación 4), con Fósforo del grupo V para tipo "n", y Boro del grupo III para el tipo "p".

Un material semiconductor tipo "*n*" debe tener electrones (carga negativa, e⁻) como portadores de carga mayoritarios, esto se consigue dopando al Silicio puro ó intrínseco con átomos del grupo V, por ejemplo. Mientras que un material semiconductor tipo "*p*" debe tener huecos (carga positiva, h^+) como portadores de carga mayoritarios, en este caso el Silicio puro ó intrínseco podría ser dopado con elementos del grupo III, por ejemplo.

1.3 Justificación

En la actualidad poco esfuerzo se ha realizado para depositar CdS tipo p sobre *substratos poliméricos flexibles*, con el fin de obtener dispositivos con la homounión *nCdSpCdS*, y crear pantallas flexibles semitransparentes usando TFT's y LED's, ó celdas fotovoltaicas flexibles y resistentes.

El CdS es un material de gran interés, utilizado en aplicaciones ópticas debido a su ancho de banda prohibida con transición directa y energía en el rango de la luz visible, por lo tanto, le da mucha ventaja en el campo de la optoelectrónica comparado con otros semiconductores.

Se sabe que la formación de CdS tipo p es posible, pero muy difícil debido al efecto de autocompensación por parte de las vacancias de S⁻².

El Cobre se ha utilizado como impureza de tipo "aceptor" (crea huecos) en el CdS, pero éste no es el único elemento dopante para este material; el estudio de dopantes para el Sulfuro de Cadmio ha sido estudiado desde hace más de 40 años[28]. Se ha reportado que el dopaje de CdS con Cobre que lo ha convertido exitosamente a tipo "p".

El depósito por láser pulsado es reconocido como una técnica importante para la fabricación de películas delgadas de varios componentes debido a su flexibilidad y depósito estequimétrico de los materiales, así como depósitos a temperatura ambiente.

A continuación se presenta una tabla con un resumen de los trabajos que se han realizado de CdS dopado con Cobre, fabricado por diferentes técnicas de depósito y de dopado.

Año	Autores	Síntesis	Características
1992	P.J. Sebastian	Depósito por baño químico	Baño a 60 °C
1992	Kashiwaba Y, Kanno I, Ikeda T.	Evaporación Térmica Cu + n-CdS y difusión del Cobre por tratamiento térmico	Depósito a 130 ó 200 °C Tratamiento térmico a 350 °C
1995	Keutoku S. Ezumi H. et. al.	Ablación láser de Nd:YAG, λ=355nm, Pulso=100mJ, Dens.En.=0.2J/cm²	Depósito con substrato a 200 °C Blanco fabricado con polvo de CdS y Cu.
1999	Dzhafarov T. Altunbas M. et. al.	Evaporación térmica n-CdS + Cu y difusión del Cobre por estimulación por láser	Depósito con substrato a 250 °C
2008	Mahdavi S.M. et. al.	Depósito por Láser Pulsado de Nd:YAG, λ=1064 nm, Pulso=130mJ	Blanco fabricado con polvo CdS y Cu a 500°C al aire. Tratam. térmico a 300°C.
2010	Kose S. Atay F. et. al.	Pirolisis en aerosol con ultrasonido	Depósito con substrato a 355 °C
2010	Xie H. Tian C. et. al.	Co-evaporación al vacío de CdS y Cu	Depósito a temperatura amb. Tratam. térmico a 185-355 °C

Tabla 2 Antecedentes de CdS dopado con Cu por varios métodos de depósito

Las siguientes referencias corresponden a las de la tabla anterior. [29][30][31][32][33][34][35]

En 1992, Sebastián utiliza la técnica de depósito por baño químico para dopar el CdS in situ con el depósito de la película delgada de CdS. Ésta técnica solamente llega a los 60°C, por lo tanto se podrían utilizar substratos poliméricos, pero la calidad cristalina y reproducibilidad de sus depósitos no siempre son óptimas, y el control de la concentración de las soluciones es difícil.

También en 1992, Kashiwaba utiliza dos depósitos, uno de Cobre y otro de CdS, y después de un tratamiento térmico a 350 °C se difunde el Cobre en la película para transformarla a tipo *p*. Esta temperatura es excesiva para la utilización de substratos poliméricos como PET ó Poliamidas, y el hecho de realizar dos depósitos es impráctico. El mismo caso se presenta en 2010, con Kose y Xie, con las técnicas de pirolisis en aerosol con ultrasonido, y co-evaporación de Cobre y CdS, donde la primera se fabrica con el substrato a 355°C, y la segunda obtiene resultados tipo *p* desde los 300°C.

En 1999, Dzhafarov utiliza la evaporación térmica de una capa de CdS tipo *n* y después una capa semitransparente de Cobre, con el substrato mantenido a 250°C, y entonces se ilumina con un láser de He-Ne (λ =632 nm, Pot.=15mW) para estimular la difusión del cobre en la película delgada, a temperaturas de ambiente. Ésta forma de difusión es adecuada para el uso de substratos poliméricos, pero el método de depósito utilizado mantiene una temperatura inadecuada.

Finalmente, los siguientes dos autores utilizaron la técnica de ablación de un blanco de material por medio de láser, que es básicamente el funcionamiento de la técnica PLD.

En 1995, Keutoku utiliza la técnica de ablación láser, utilizando un blanco fabricado con polvos micrométricos de CdS y de Cu, donde se pesan los materiales y se fabrica el blanco con la cantidad de Cobre deseada, pero en su depósito fue necesario mantener el substrato a 200°C. La cámara de vacío se mantuvo a $2x10^{-3}$ Pa ó 0.015 mTorr durante el depósito. Como demuestran sus resultados, la cantidad de Cobre en la película depositada se encuentra en función de la cantidad de Cobre dentro del blanco, esto indica que es difícil tener un control preciso de la implementación de dopante al depositar la película delgada. El autor encontró un pico característico en difractograma perteneciente al compuesto Cu₂S, el cual es un semiconductor tipo **p**, y lo confirmó con la medición del efecto fotovoltaico en una unión p-n de estos materiales base y dopado, pero éste dispositivo necesitó de un tratamiento térmico a 330°C por media hora.

En 2008, Mahdavi utiliza la técnica de depósito por láser pulsado (PLD), y también fabrica su blanco con polvos de CdS y Cu, el cual lo somete a un tratamiento térmico a 500°C en aire, esto para obtener una mejor calidad mecánica en el blanco y que no se desprendan trozos microscópicos al ser iluminado por el láser; y hecho al aire para que se forme una capa de CdO en su exterior que mantenga el interior del blanco intacto a la sublimación del CdS. La cámara de vacío se mantuvo a 10^{-5} Torr, ó 0.01 mTorr de vacío. La película depositada se sometió a un tratamiento térmico de 300°C para conseguir que las películas delgadas aclaren de color para que permitan mayor transmisión óptica y también presenten propiedades de semiconductor tipo **p**. Los difractogramas muestran picos de CdS con la estructura hexagonal Wurtzita y con picos característicos del CdO, éstos debido a que los tratamientos térmicos fueron en aire.

En ambos experimentos se utiliza un gran vacío de 0.01 mTorr, temperatura de 200°C de substrato en el depósito ó un tratamiento térmico consecutivo para aclarar la película. En estos experimentos no se utilizó un ambiente inerte controlado, el cual se ha descubierto en este trabajo de tesis que es muy influyente en la resistividad de las películas. Ambos

autores también fabrican su blanco utilizando polvos micrométricos de CdS y Cu metálico, lo que añade trabajo extra para asegurarse de que el blanco tenga buenas características mecánicas y mantenga su proporción en peso de ambos materiales.

Con técnica de depósito por láser pulsado y utilizando dos blancos, uno para el material base y otro para el material dopante, es posible tener un control mucho más preciso de la cantidad y profundidad de penetración de las impurezas en la película delgada fabricada; y gracias a la naturaleza de éste método de depósito, no es necesario sobrepasar los 100°C en el calentamiento de substrato para obtener películas policristalinas y también tener el dopante completamente difundido por toda la muestra.

1.4 Hipótesis

Es posible fabricar películas delgadas de CdS dopadas con Cu que presentan comportamiento semiconductor tipo "*p*", por medio de la técnica de Depósito por Láser Pulsado (PLD) utilizando los blancos CdS y Cu₂S.

1.5 Objetivo Principal

El objetivo principal de la presente tesis es crear una película delgada semiconductora de Sulfuro de Cadmio, y agregarle impurezas (dopar) de Cobre para entonces estudiar sus propiedades físicas, químicas y eléctricas, con la finalidad de transformar el tipo de semiconductor sin impurificar (CdS) de tipo n a tipo p (CdS:Cu).

1.6 Objetivos Particulares

- ☑ Fabricación de un compuesto binario de CdS y Cu₂S usando la técnica PLD con el método CCS, y caracterizar sus propiedades físicas.
- ☑ Fabricar transistores de película delgada por el método "Lift-off" con este semiconductor y caracterizar sus propiedades como transistor.
- ☑ Depositar Películas Delgadas de CdS base y dopadas con Cu₂S utilizando la técnica PLD, usando el método de Codepósito, y caracterizar sus propiedades físicas, químicas y eléctricas.
- ☑ Fabricar dispositivos de película delgada por método completo de fotolitografía, utilizando como semiconductor el CdS base y dos cantidades de dopaje.
- Realizar la totalidad de los procesos para la fabricación de los TFTs a temperaturas compatibles con substratos poliméricos transparentes y flexibles (por ej. PET, PI, PEN).

1.7 Referencias

[1] Singh, J. Introduction. Semiconductor Devices: Basic Principles. John-Wiley 2001.

[2] Kagan, Ch, Andry P, Thin-Film Transistors Marcel Dekker Inc, New York. 2003

[3] Crawford, G. P. Flexible Flat Panel Displays John Wiley & Sons, Ltd. 2005

[4] Chu, T. L. Chu. S. S. Solid-State Electronics Vol. 38 No.3 pp. 553-549, 1995

[5] Urbanczyk M, Jakubik W, Maciak E. Molecular and Quantum Acoustics 26, (2005) p.273

[6] Paul, Klocek Handbook of Infrared Optical Materials, CRC Press (1991).

[7] Heinz K, Schrepping S, Piscator M. "Cadmium and Cadmium Compounds" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007 Wiley-VCH, Weinheim.

[8] Hugh MacDonald Smith (2002). High Performance Pigments. Wiley-VCH.

[9] Dumbrava A. Badea C. Prodan G. Ciupina V. Chalcogenide Letters 7, 2 (2010) p.111

[10] I. Oladeji, L. Chow, C. Ferekides, V. Viswanathan, Z. Zhao, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 61 (2000) 203.

[11] M. Contreras, M. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan, Thin Solid Films 403/404 (2002) 204.

[12] A. Fahrenbruch, R. Bube: Fundamentals of Solar Cells (1983) p.425

[13] R. Buckley, J. Woods, J. Phys., D, Appl. Phys. 6 (1973) 1084.

[14] C. Tsai, D. Chuu, G. Chen, S. Yang, J. Appl. Phys. 79 (1996) 9105.

[15] R. Birkmire, B. McCandless, S. Hegedus, Int. J. Sol. Energy, 12 (1992)145.

[16] P. Boieriu, R. Sporken, Y. Xin, N. Browning, S. Sivananthan, J. Electron. Mater. 29 (2000) 718.

[17] M. Ilieva, D. Dimova-Malinovska, B. Ranguelov, I. Markov, J. Phys., Condens. Matter 11 (1999) 10025.

[18] Y. Ma, A. Fahrenbruch, R. Bube, Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 423.

[19] H. Uda, H. Yonezawa, Y. Ohtsubo, M. Kosaka, H. Sonomura, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 75 (2003) 219.

[20] M. Sasagawa, Y. Nosaka, Electrochim. Acta 48 (2003) 483.

[21] S. Al Kuhaimi, Vacuum 51 (1998) 349.

[22] J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, A. Morales-Acevedo, O. Vigil-Galan, F. Cruz-

Gandarilla, J. Vidal-Larramendi, A. Escamilla-Esquivel, H. Hernandez-Contreras, M. Hesiquio-Garduno, A. Arias-Carbajal, M. Chavarria-Castaneda, G. Arriaga-Mejia, Semicond. Sci.Technol. 18 (2003) 111.

[23] G. Kitaev, A. Uritskaya, S. Mokrushin, Russ. J. Phys. Chem. 39 (1965) 1101.

[24] I. Kaur, D. Pandya, K. Chopra, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 943.

[25] P. Nair, J. Campos, M. Nair, Semicond. Sci. Technol. 3 (1988) 134.

[26] R. Call, N. Jaber, K. Seshan, J. Whyte, Sol. Energy Mater. 2 (1980) 373.

[27] C. Dai, L. Horng, W. Hsieh, Y. Shih, C. Tsai, D. Chuu, J. Vac. Sci. Technol. A. 10 (1992) 484.

[28] M. Lichtensteiger, I. Lagnado, H. Gatos: Applied Physics Letters 15, 12 (1969) p.418

[29] P.J. Sebastian *ptypw CdS thin films formed by in situ Cu doping in the chemical bath* Appl. Phys. Lett, 62, pp 2956 (1992)

[30] Kashiwaba Y, Kanno I, Ikeda T. *p-Type Characteristics of Cu-Doped CdS Thin Films* Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 31 pp 1170-1175 (1992)

[31]Keitoku S, Ezumi H, Osono H, Ohta M. Preparation of p-Type CdS Thin Film by Laser Ablation. Jpn. . Appl. Phys. Vol 34 pp 138-140 (1995)

[32]Dzhafarov T, Altunbas M, Kopya A, Novruzov V, Bacaksiz E. Formation of p-type CdS thin films by laser-stimulated copper diffusion. J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.32 pp 125-128 (1999)

[33] Mahdavi S.M., Irajizad A., Azariann A, Tilaki R.M. Optical and structural properties of Copper Doped CdS thin films prepared by Pulsed laser Depositin. Scientia Iranica V.15 No. 3 pp 360-365. Sharif University of Technology (2008)

[34] Kose S, Atay F, Bilgin V, Akyuz I, Ketenci E. *Optical characterization and determination of carrier density of ultrasonically sprayed CdS:Cu films* Appl. Surf. Sci. 256 pp 4299-4303 (2010)

[35] Xie H, Tian C, Li W, Feng L, Zhang J, Wu L, Cai Y, Lei Z, Yang Y. *Preparation of p-type CdS thin films and in situ dark conductivity in vacuum deposited CdS:Cu films.* Appl. Surf. Sci. 257 pp 1623-1627 (2010)

Capítulo II.- Materiales y Métodos

2.1 Materiales para el depósito

Los principales materiales utilizados para los depósitos se mencionan en la Tabla 2, son blancos de dos pulgadas de diámetro, fabricados para uso específico en sistemas de depósito por láser pulsado.

Tabla 3 Blancos utilizados para la técnica PLD			
Material	Pureza	Dimensiones (mm)	Fabricante
CdS	99.99%	25.4 diámetro X 6.35 espesor	Testbourne Ltd.
Cu ₂ S	99.9+%	25.4 diámetro X 6.35 espesor	Testbourne Ltd.



Figura 6 Blancos utilizados para el depósito por PLD, (a) CdS, (b) Cu₂S.

Para tener un punto de partida como referencia, la composición de los blancos se consiguió por medio de la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Rayos-X (EDS), medida por el Microscopio electrónico de barrido (SEM). A continuación se presentan los porcentajes atómicos elementales de ambos blancos utilizados.

Table / Daras	ntoion atómiana	obtonidoo	nor EDS	dal Planca	222
abla 4 FUICE	<i>inajes alonnicos</i>	obleriidos		uei Diarico	CuS

Elemento	% at.
Cd	36.65
S	38.29
0	21.59
Otros	3.47
Total	100

Tabla 5 Porcentajes atómicos obtenidos por EDS del Blanco Cu2S

Elemento	% at.
Cu	62.05
S	33.76
0	4.19
Otros	<1
Total	100

En el siguiente difractograma se ilustran los picos característicos del blanco CdS, el cual concuerda con la estructura Hexagonal "Wurtzita".



Figura 7 Difractograma del blanco CdS, de estructura Hexagonal.

2.1.1 El Cobre como material dopante ó impureza

La finalidad de esta tesis es crear un material semiconductor utilizando la técnica de Depósito por Láser Pulsado (PLD), utilizando dos blancos: CdS y Cu₂S. La razón del uso de estos blancos es crear una película delgada de Sulfuro de Cadmio con el primero, y utilizar el segundo blanco para agregar impurezas de Cobre a ésta película delgada, para entonces modificar sus propiedades portadoras de carga y convertirlas a las de un semiconductor tipo "*p*".

El Sulfuro de Cadmio, CdS, es un conocido semiconductor tipo "*n*", lo que significa que sus portadores mayoritarios de carga son electrones, esto debido a vacancias de Azufre en su estructura cristalina, que ocasionan que los átomos de Cadmio aporten sus electrones no enlazados (con el Azufre) a la conducción eléctrica en el material.

Si introducimos a la estructura cristalina del CdS una impureza de forma sustitucional al Cadmio, y si dicha impureza se enlaza con el Azufre al donarle 1 electrón, o sea con el estado de oxidación +1, el Azufre completa 7 de 8 electrones en su banda de valencia, lo cual crea un hueco eléctricamente activo en la red cristalina. En el caso de que tengamos un material estequimétrico de CdS e introduzcamos impurezas de esta naturaleza de manera sustitucional al Cd, se crearía un material con huecos disponibles para la conducción eléctrica.

El ion Cd⁺² en la estructura hexagonal del CdS tiene el Número de Coordinación 4, y radio iónico efectivo de 78 pm. A continuación se ilustra una tabla de propiedades de posibles impurezas sustitucionales del ion Cd⁺² en la red cristalina hexagonal del CdS:

lón	Radio iónico efectivo	Número de Coordinación	Comparación con radio Cd ²⁺
Sb ¹⁺	89 pm	6	- 6.3%
Cr ¹⁺	81 pm	4	+ 38%
Cu ¹⁺	60 pm	4	+ 23%
In ¹⁺	140 pm	6	+ 47%
Li ¹⁺	59 pm	4	- 24.3%
K ¹⁺	137 pm	4	+ 75%
Rb ¹⁺	152 pm	6	+ 60%
Na ¹⁺	99 pm	4	+ 26.9%
Ag ¹⁺	100 pm	4	+ 28.2%
TI ¹⁺	150 pm	6	+ 57.8%

Tabla 6 Estudio de impurezas sustitucionales para el Cd⁺² en CdS.

Se concluye en dicho estudio que el ion de Cu¹⁺ (remarcado en la tabla) tiene el tamaño razonablemente parecido y Número de Coordinación coincidente con el Cd⁺².El Cobre (Cu) es un elemento de la familia IB de los metales de transición y puede existir en estados de oxidación Cu¹⁺ ó Cu²⁺. De acuerdo al estudio de radios iónicos, el catión Cd²⁺ es 23% más grande que el ión de Cu¹⁺, esto significa que tiene posibilidades de entrar en la red cristalina del CdS, sustituyendo al Cd²⁺, hipotéticamente sin deformar de manera sustancial su estructura cristalina.

CdS es tipo *n* debido a no estequiometria entre Cd y S. Las vacancias de S se interpretan como excesos de átomos de Cd, que aportan cada uno de ellos 2 electrones disponibles, provocando la característica tipo *n* del material, que son los electrones los cuales facilitan el movimiento de cargas en el material.

2.2 Depósitos por Láser Pulsado

La técnica utilizada para la fabricación de la película delgada de CdS dopada con Cu es el Depósito por Láser Pulsado (Pulsed Laser Deposition). El **Apéndice 1** detalla esta técnica.

El sistema de depósito por Láser Pulsado es el Neocera , marca Pioneer 180 PLD. Este sistema utiliza el láser marca GAM LASER, INC. modelo EX200 que emite pulsos de 248 nm. de longitud de onda ó de 5 eV energía, esto es en la región Ultravioleta del espectro electromagnético. El láser es de tipo excímero (dímero excitado) y opera con un gas de mezcla KrF. El láser utiliza una fuente de 25kV para generar el láser de hasta 250mJ a la salida de este equipo. Su frecuencia máxima de operación es de 20Hz (Pulsos por segundo), y pulsos con duración de 20 a 26 nanosegundos. El láser debe mantenerse entre 30 y 33 grados de temperatura de operación. Todos estos parámetros permiten una gran versatilidad en los depósitos de películas delgadas para diferentes materiales.

La densidad de energía del punto donde impacta el láser se mantuvo en 1.3 J/cm² ±0.1, y varios flujos del gas Argón proporcionaron un ambiente inerte, y el control de presión dentro de la cámara de vacío del PLD. La temperatura del substrato se puede controlar por medio de una resistencia ubicada sobre el porta-substrato.

Los parámetros de depósito utilizados para la primera serie de experimentos se basaron en las curvas de operación y calibración del equipo PLD, los cuales son apropiados para su uso en dispositivos TFT's.

Posteriormente se cambiaron los parámetros de depósito en función de los resultados de depósitos anteriores.

La totalidad de los experimentos los podemos separar en tres series, que llamaremos:

Serie 1.- Depósito Binario CCS.

Serie 2.- Co-depósito con substrato a temperatura ambiente.

Serie 3.- Co-depósito con substrato a 100°C.

2.2.1 Serie 1 - Depósito Binario CCS.

El método de depósito llamado Esparcimiento Continuo Composicional (Continuous Compositional-Spread, CCS[1]), nos ofrece una variación continua y uniforme en la composición de la muestra; en este caso con el fin de obtener una mezcla homogénea de dos materiales sobre un mismo substrato y tener en dos extremos de éste la mayor riqueza de los materiales a depositar.

En esta serie se dispara un pulso del láser sobre el blanco de CdS con el sustrato fijo en una posición, después el carrusel de blancos se cambia al blanco de Cu₂S mientras el sustrato gira 180° de la posición anterior, deteniéndose para entonces dispararse uno ó tres pulsos láser consecutivos, y después repetir este ciclo **6 000** veces.



Figura 8 Método de depósito CCS (Esparcimiento Composicional Continuo)

Todos los depósitos en este conjunto de experimentos fueron sobre obleas de Silicio de 2 pulgadas de diámetro, y sobre la superficie pulida de la oblea se le depositó una película dieléctrica de HfO_2 de alrededor de 90 nm de espesor, por la técnica ALD.

Se mantuvo una temperatura de substrato de 22°C (temperatura ambiente) en todos los depósitos de esta serie.

El siguiente diagrama de flujo ilustra la metodología y el algoritmo del programa de depósito utilizado en el software Neocera PLD para esta primera serie de depósitos:



Figura 9 Diagrama de flujo del proceso de depósito por metodología CCS para la Serie 1 de experimentación.

Los parámetros modificados para los depósitos en esta serie se muestran en la siguiente tabla, donde los depósitos se separan en tres experimentos:

Experimento	Pulsos a CdS por ciclo	Pulsos a Cu ₂ S por ciclo	No. Pulsos Totales	Presión Argón
1A	1	1	12 000	100 mTorr
1B	1	3	24 000	100 mTorr
1C	1	3	24 000	65 mTorr

Tabla 7 Parámetros PLD de los tres depósitos diferentes para esta serie.

En la Tabla 7 "Experimento" indica la nomenclatura del depósito, Pulsos a CdS ó Cu₂S por Ciclo indica la cantidad de pulsos disparados hacia tal blanco por ciclo, definiendo el inicio del ciclo en cuanto se comienza a disparar hacia el blanco de CdS y el final justo antes de que se comience a disparar a éste mismo blanco; el Número de Pulsos Totales indica la cantidad de pulsos totales disparados sobre ambos blancos y la Presión de Argón indica la presión de este gas en el ambiente dentro de la cámara de vacío.

La modificación de estos parámetros fueron definidos al analizar un estudio previo de depósito de CdS usando PLD, realizado en la institución dueña del equipo. Se resumen los resultados en la sección de este capítulo llamada Caracterización.

2.2.2 Serie 2 - Codepósito con substrato a Temperatura ambiente

El método Codepósito consiste en disparar un número de pulsos al material base, intercalando entre este depósito una cantidad programada de pulsos al material dopante, con el fin de controlar el monto de material de impureza introducido a la muestra.

Con el fin de obtener un depósito homogéneo en la superficie del sustrato, se hizo girar el porta-sustrato a una velocidad angular de 240 grados por segundo(ω =240°/s), por otro lado la frecuencia de pulsos del láser se ajusta a 6 Hz (pulsos por segundo), lo que significa que en 1.5 segundos se disparan 9 pulsos, al mismo tiempo que el porta-sustrato completa una revolución. Este proceso se repite en todos los experimentos de esta serie.

Se dispara un número programado de pulsos hacia el blanco CdS, después se detienen los pulsos para ubicar el blanco Cu₂S en la trayectoria del láser, y entonces se dispara un múltiplo de 9 pulsos (donde 9 pulsos equivale a una revolución de la muestra), repitiéndose los ciclos programados.



Figura 10 Método de Co-depósito a temperatura ambiente (Serie 2)

Los substratos utilizados son cuadros de vidrio de portaobjetos de 2x2 cm. aproximadamente. Esto para tener la superficie requerida para caracterizarlos con la medición de transmisión óptica y la técnica CTLM para resistencia de película delgada.

Se mantuvo una temperatura de sustrato de 22°C (Temperatura ambiente) en todos los depósitos.

Se muestra a continuación un diagrama de flujo del proceso de Codepósito usando PLD:



Figura 11 Diagrama de flujo del proceso de depósito de la Serie 2 y Serie 3 de experimentación. El calentamiento del substrato se utilizó únicamente en la Serie 3.

En al siguiente Tabla 8 se enumeran los depósitos y parámetros modificados para esta serie de experimentación:

Presión Argón	Pulsos a CdS por ciclo	Pulsos a Cu₂S por ciclo	Pulsos por Ciclo	Número de Ciclos	Relación Pulsos dopante/base
	9 000	0		1	0%
	891	9	900	10	1%
	171	9	180	50	5%
	81	9	90	100	10%
	51	9	60	150	15%
65 mTorr	21	9	30	333	30%
	241	9	250	40	3.60%
	223	27	250	40	10.80%
	232	18	250	40	7.20%
	205	45	250	40	18%
	0	15 000		1	100%
20 mTorr	232	18	250	40	7.20%
20111011	205	45	250	40	18%
80 mTorr	232	18	250	40	7.20%
	205	45	250	40	18%

Tabla 8 Experimentación Serie 2.

Esta serie cuenta con tres presiones ambientales principales y varios porcentajes de relación de pulsos. Los depósitos dopados a 65 mTorr los separamos en dos partes según su lógica de pulsos, se indican en la tabla con diferente sombreado en gris.

Se escogieron tres presiones de argón en esta serie de acuerdo a esta premisa:

"A menor presión de depósito, menor la resistividad del material, y a mayor presión mayor resistividad."

Con esto se espera ver resistividad menor en los depósitos hechos a 20 mTorr comparados con los de 65 mTorr, y de mayor resistividad los hechos a 80 mTorr igualmente comparados.

Estos depósitos se puede decir que se hicieron en "multicapas" del material base intercalándose con capas del material dopante.

Los depósitos a 65 mTorr los podemos separar en dos arreglos de pulsos:

- Se mantienen 9 pulsos disparados hacia el dopante (1 revolución de la muestra) para cada N pulsos hacia el material base. Se aumentó la relación de pulsos de dopante/base en función de los pulsos disparados al material base, es decir, la capa de material base disminuye en cantidad de pulsos, en consecuencia los pulsos por ciclo disminuyen, por lo tanto el número de ciclos aumenta para mantener el espesor final.
- 2. Los pulsos por ciclo y el número de ciclos quedan fijos en 250 pulsos y 40 ciclos respectivamente. La relación de pulsos de dopante/base se aumenta en función del balanceo de pulsos al material base y al dopante. Se incrementaron los pulsos al material dopante en múltiplos de 9 para homogeneizar el esparcimiento de éste en n-revoluciones completas de la muestra.

Las muestras de esta serie fueron sometidas a dos tratamientos térmicos, ambos con duración de 1 hora, con un flujo de una mezcla de gases Hidrógeno y Nitrógeno (90% N_2 10% H_2), a 150°C y a 300°C, con el fin de observar las propiedades del material estudiado a una temperatura al límite de fusión si fuera substrato de polímero y a una después de ésta, muy cercana al cambio de fase del CdS.

2.2.3 Serie 3 - Codepósito con substrato a 100° C

En esta Serie de experimentación se utilizó el mismo procedimiento de Codepósito de la Serie 2, la única diferencia es la temperatura del sustrato, manteniéndola a 100° Centígrados; el diagrama de flujo se muestra en la anterior Figura 11.

El calentamiento consiste en aumentar la temperatura antes del depósito a una razón de 10°C/minuto, y al terminar disminuirla en etapas de 5°C/min.



Figura 12 Método de Co-deposito con substrato a 100°C. (Serie 3)

Presión Argón	Pulsos a CdS por ciclo	Pulsos a Cu ₂ S por ciclo	Pulsos por Ciclo	Número de Ciclos	Relación Pulsos dopante/base
	10 000	0	-	1	0%
60 mTorr	223	27	250	40	10.80%
00 111011	196	54	250	40	21.60%
	116	116	232	70	50%
	15 000	0	-	1	0%
	116	9	125	80	7.20%
80 mTorr	116	18	134	80	13.40%
	116	54	170	80	31%
	116	116	232	80	50%

Se hicieron las muestras de CdS base en dos presiones, 60 y 80 mTorr. El número de pulsos es mayor en la muestra hecha a 80 mTorr de presión de argón, con el fin de compensar la razón de depósito por pulsos; esto debido a la mayor concentración de átomos de argón que interfieren en la trayectoria media libre (mean free path) del material expulsado del blanco al ser impactado por el pulso láser, lo cual provoca que menor cantidad de material llegue al substrato.

2.2.4 Depósito para dispositivos TFT por Fotolitografía.

Con la misma técnica de depósito utilizada en la Serie 3 (substrato a 100°C) se fabricó la capa activa ó capa semiconductora de los dispositivos TFT.

Se utilizó substrato la oblea de 2" de Silicio monocristalino (1 0 0), con una capa de dióxido de Silicio con espesor de alrededor de 0.5 micrómetros, formado por la oxidación térmica del Silicio, al utilizar vapor de agua desionizada y calentamiento.

La siguiente tabla enumera las tres condiciones de depósito seleccionadas para los TFT que fueron fabricados por medio de la técnica de fotolitografía empleada en la institución extranjera.

Presión Argón	Pulsos a CdS por ciclo	Pulsos a Cu₂S por ciclo	Pulsos por Ciclo	Número de Ciclos	Relación Pulsos dopante/base
80 mTorr	8 000	0	-	1	0%
	117	54	171	50	31%
	117	117	234	50	50%

Tabla 10 Parámetros de depósito seleccionados para dispositivos TFT

2.3 Substratos

Los substratos utilizados para los depósitos del semiconductor fueron:

- □ Vidrio de portaobjetos para microscopio. 1mm espesor, marca Corning.
- Oblea de 2 pulgadas de diámetro de Silicio monocristalino orientado (1 0 0) altamente dopado tipo "p" (con Boro) espesor de 275 μm, Resistividad de 0.02-0.04 Ω•cm, marca <u>Silicon Inc</u>.

Al substrato Silicio se le depositó una película dieléctrica de HfO₂ de espesor de 90 nm, utilizando la técnica de Depósito de Capas Atómicas (ALD por sus siglas en inglés) descrito en el Apéndice 2. Ésta película dieléctrica es la primera capa depositada sobre el sustrato de Silicio para obtener la arquitectura "Bottom Gate - Top Contact" ó "Compuerta debajo - Contactos encima "de los TFT's.

2.3.1 Limpieza

Dado que limpieza de los sustratos es de suma importancia, no sólo para la adhesión del material a depositar, sino también para minimizar las imperfecciones y asegurar un depósito homogéneo, se llevaron a cabo con los siguientes pasos de limpieza de sustratos:

- 🏷 Limpieza con agua y jabón a mano, usando guantes de látex (sólo vidrio)
- 🎭 5 minutos de limpieza ultrasónica sumergido en Acetona
- 🄄 5 minutos de limpieza ultrasónica sumergido en alcohol isopropílico
- 🎭 5 minutos de limpieza ultrasónica sumergido en agua desionizada
- ✤ Secado con gas Nitrógeno a baja presión.

Estos substratos se limpiaron justo antes del depósito del semiconductor.

Al término de cada depósito, después de acabar con el proceso de apagado del equipo, cada muestra se identificó y guardó dentro de contenedores de plástico, los cuales se envolvían en papel Aluminio, para evitar contacto con la luz ambiental.

Una vez identificados y acomodados, cada contenedor de muestras se guardó dentro de una cámara de ambiente controlada llena de Nitrógeno, con el fin de mantener las propiedades originales intactas de depósito de cada muestra.

2.4 Cálculo de razón de depósito

La razón de depósito para películas delgadas hechas por PLD es el número de pulsos láser que impactan al blanco entre el espesor, en nanómetros, de la película delgada depositada sobre el substrato.

 $Razón \ de \ depósito = \frac{N \'umero \ Pulsos \ disparados \ al \ blanco}{Espesor \ final \ de \ la \ pel\'cula \ obtenida} = \frac{N \ pulsos}{1 \ nan\'ometro}$

2.5 Tratamiento Térmico con mezcla de gas

Una vez concluidas las mediciones eléctricas se aplica un tratamiento térmico a las muestras en el horno atmosférico Thermco MiniBrute, un horno por donde fluye gas de un extremo y sale por el otro, para crear un ambiente controlado.

La mezcla de gas (Forming Gas) es prefabricada de 90% Nitrógeno y 10% Hidrógeno. Este gas es usado en tratamientos térmicos para que el hidrógeno reaccione con los enlaces libres (dangling bonds en inglés, se les puede llamar radicales libres pero en este caso

inmovilizados en un sólido), con el fin de eliminar enlaces vacantes ó trampas que impidan el flujo libre de los portadores de carga.

Dicho tratamiento tiene una duración de 1 hora, una temperatura medida en 3 zonas a lo largo del horno, la cual se configuró a 150 ó 300 °C, y un flujo volumétrico del gas de formación de 4 sccm (standard cubic centimeters per minute, centímetros cúbicos estándar por minuto).



Figura 13 Horno atmosférico Thermco MiniBrute.

Los pasos a seguir para realizar el tratamiento térmico fueron las siguientes:

- Se programa la temperatura final del tratamiento térmico en los controladores de las 3 zonas del horno.
- Mientras el horno llega a temperatura, la muestra se coloca sobre un contenedor de cuarzo especial para tratamientos.
- Una vez llega el horno a temperatura, se inicia el flujo de 4 sccm del gas de formación. El gas entra por un extremo del tubo del horno y sale por el otro extremo abierto a presión atmosférica.
- Se coloca el porta-muestras en el extremo final del horno, antes de introducirlo a la primer zona del filamento caliente. Se sitúa ahí por 5 minutos previos a la introducción completa de la muestra. Esto con el fin de no crear un cambio brusco en la temperatura de la muestra, y no propiciar estrés sobre la película semiconductora.
- El porta-muestras se recorre hasta el centro del horno a razón de 30 centímetros por cada 30 segundos, es decir, se mueve 30 centímetros y se esperan 30 segundos para poder moverlo de nuevo hacia adentro.
- Se espera 1 hora de tratamiento, y entonces se procede a retirar la muestra, siguiendo el orden inverso de la introducción de la muestra. Se esperan igualmente 5 minutos con la muestra en el extremo final del horno para que baje su temperatura paulatinamente.
- Se retira la muestra y se procede a cerrar el flujo de gas y bajar la temperatura de las zonas del horno.

2.6 Fabricación de Dispositivos

2.6.1 Unión Metal-Semiconductor

El contacto de un metal con un semiconductor son comúnmente llamados dispositivos de barrera Schottky. En nuestro caso queremos una unión óhmica metal-semiconductor. Los contactos óhmicos tienen características de corriente–voltaje lineal ó cuasi-lineales. Los contactos deben ser capaces de suplir la corriente necesaria por el dispositivo, y la caída de voltaje a través del contacto debe ser pequeña comparada con las caídas de voltaje a través de las regiones activas del dispositivo. Un contacto óhmico no debe degradar al dispositivo a un grado significativo, y debe de inyectar portadores minoritarios de carga.

El *modelo Schottky* de una barrera metal-semiconductor se muestra en la Figura 14. Las bandas en energía se indican antes del contacto, en la parte superior de la figura, y después del contacto en la parte inferior. Se asume que el contacto entre metal y semiconductor es íntimo y sin alguna capa intermedia.



Figura 14 Diagrama de bandas: Antes de la unión metal-semiconductor (arriba), después de la unión (abajo).Nivel de conducción , E_C , Nivel de Fermi E_F , y Nivel de Valencia E_V .

La función de trabajo de un sólido es definida como la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi. La figura muestra las funciones de trabajo del metal y semiconductor, siendo la del metal Φ_M menor que la del semiconductor Φ_S en (a). La función de trabajo está dada como la energía Φ_M relacionada con el potencial ϕ_M por $\phi_M = \Phi_M/q$. En (b) $\phi_M = \phi_S$, y en (c) $\phi_M > \phi_S$. La altura de barrera ideal ϕ_B después del contacto para este modelo será:

$$\phi_B = \phi_M - \chi$$

Donde χ es la afinidad electrónica del semiconductor, y está definido como la diferencia de potencial entre el nivel mínimo de la banda de conducción y el nivel de vacío en la superficie del semiconductor.

De acuerdo a la teoría de Shottky, la altura de la barrera depende únicamente de la función de trabajo del metal y de la afinidad electrónica del semiconductor, y ésta es independiente de la densidad de impurezas del semiconductor. Esto debe de facilitar la variación de la altura de barrera sólo con el uso de metales con la función de trabajo apropiada para implementar cualquiera de los tres tipos de barreras de la figura. Se llaman Acumulación, Neutral y Agotamiento debido a que la mayoría de portadores de carga son acumulados, intactos (Neutral) ó agotados comparados con su densidad en el substrato neutral [2].

En el caso de la presente tesis se utilizó el metal Aluminio como material de los contactos en todas las Series de experimentación, pero en la fabricación de los TFT's por el método de fotolitografía se utilizó el metal Oro para la totalidad de sus contactos, con el fin de seguir los pasos específicos del proceso de fabricación establecido. La siguiente Tabla 11 muestra las funciones de trabajo de posibles metales para contactos, donde los cuadros en gris fueron los elementos utilizados[3]. Se ha encontrado que al Al forma una unión óhmica con el CdS[4]

 Tabla 11 Algunas funciones de trabajo de metales en comparación con la Afinidad electrónica del semiconductor en estudio. Los materiales remarcados en gris fueron los utilizados.

Afinidad electrónica	Función de Trabajo del Metal				
Semiconductor: CdS	Aluminio	Oro	Cobre	Plata	
4.3 a 4.5 eV	4.06 a 4.23 eV	5.1 eV	4.7 a 5.1 eV	4.5 a 4.7 eV	

2.6.2 Metalización (Depósito de Contactos)

La técnica para depositar películas delgadas metálicas que se utilizó fue la de evaporación por haz de electrones (e-beam evaporation, en inglés) y el equipo utilizado fue el Temescal BJD 1800, que cuenta con un carrusel de cuatro crisoles seleccionables para el depósito sin tener que romper el vacío en la cámara.



Figura 15 Evaporador por haz de electrones Temescal BJD 1800

Ésta técnica está basada en el calentamiento producido por el bombardeo de un haz de electrones sobre el material a depositar. Utiliza una cámara de ultra-alto vacío, y el material a depositar está dentro de un crisol donde es fundido. El haz de electrones es generado mediante un cañón de electrones, el cual utiliza la emisión termoiónica, producida por un filamento incandescente (cátodo), generalmente de tungsteno. Los electrones emitidos son acelerados hacia un ánodo por medio de un diferencial de potencia muy elevado (1-20 kV), y un campo magnético está presente para curvar la trayectoria del haz de electrones. El ánodo debe encontrarse con el material a depositar, y éste puede ser el propio crisol. La posibilidad de focalizar el haz permite obtener un calentamiento muy localizado sobre el material a evaporar y con una alta densidad de potencia de evaporación, esto permite un control de la velocidad de evaporación.

Utilizando un controlador de cuarzo para medir espesor de película delgada, se depositaron películas metálicas de 1200 Angstroms (120 nanómetros) de espesor. Se utilizó Aluminio para las muestras del CTLM y Aluminio u Oro para transistores, dependiendo de su método de fabricación.



Figura 16 Diagrama esquemático del funcionamiento del evaporador por haz de electrones.

Pasos para Cargar la Muestra y crear el vacío

- □ Se cierra la válvula del Alto-Vacío (bomba criogénica) y se esperan 20 segundos.
- Se abre la válvula de Ventilación. La presión debe subir y estabilizarse.
- □ Se abre la compuerta y se cierra la válvula de Ventilación.
- Se introduce la muestra coloca da en el porta-muestras y se asegura en su lugar. En este paso se introduce en un receptáculo el crisol que contiene el material a depositar, si es que no se encuentra ya dentro de la cámara.
- ❑ Se cierra la compuerta y se enciende la bomba mecánica de vacío (vacío de hasta 10⁻³ torr), para llegar a 10⁻² torr.
- □ Se apaga la bomba mecánica de vacío, se abre el Alto-Vacío y se espera que la lectura llegue a 6x10⁻⁶ torr o menor. En 25 minutos el vacío del sistema está listo.

Pasos para la Evaporación

- □ Se enciende el transformador de Alto Voltaje.
- □ La monitorea el espesor con un monitor de cristal de cuarzo, se introduce el valor de la densidad del material a depositar y se calibra en ceros.
- □ Se hace correr una corriente en el filamento, lentamente hasta verlo resplandecer.
- Ahora, lentamente se incrementa la corriente en el filamento para comenzar a evaporar el material. La presión de la cámara comenzará a subir. Se ajusta la corriente hasta que el monitor del espesor depósito deseada (Angstroms).
- □ Para evaporar sobre la muestra, se abre el obturador.
- Al llegar al espesor deseado se cierra el obturador, y se disminuye la corriente del filamento en pasos, y muy lentamente, para que se enfríe paulatinamente el material fundido.
- □ Se apaga el transformador de alto voltaje y se esperan 5 minutos a que se enfríe por completo la muestra y el crisol que contiene el material a depositar.

Pasos para ventilar la cámara

- Se cierra el Alto-Vacío y se esperan 20 segundos.
- □ Se abre la válvula de Ventilación. La presión debe subir y estabilizarse.
- □ Se abre la compuerta y se cierra la válvula de Ventilación.
- Se remueve el porta-muestras, y los crisoles que no van normalmente en la cámara de vacío.

2.7 Diseño de dispositivos TFT.

Los dispositivos TFT's fabricados en la Serie 1(utilizando la técnica de depósito CCS), se les depositaron contactos sobre la película delgada semiconductora usando la técnica "Lift-Off" detallada en la siguiente sección. Dichos dispositivos tienen una arquitectura "Bottom-gate Top-contact", esto implica que el mismo substrato hace la función de un contacto por debajo de la capa del dieléctrico. Para asegurar el contacto entre el equipo de caracterización y el substrato conductor se le depositó una capa de Aluminio del mismo espesor que los contactos de Fuente y Drenador. Se utilizó el substrato de Silicio altamente dopado debido a que se necesita un contacto común de compuerta para los TFT, el cual es el lado inferior del substrato.



Figura 17 Geometría de contactos superiores de TFT's por "Lift-Off"

Las terminales Fuente y Drenador ubicados sobre la película semiconductora son un par de contactos rectangulares de 50 µm de ancho por 500 µm de largo, como se aprecia en la Figura 17. El largo del contacto indica la medida del ancho del canal creado en el semiconductor, y la separación entre contactos es la llamada longitud de canal.

La fabricación de los contactos superficiales para los dispositivos TFT y para la técnica CTLM (explicada en la sección caracterización eléctrica), se utilizó la técnica "Lift-off" explicada a continuación.

2.7.1 Fabricación de TFT's por método "Lift-off"

"Lift-off", del inglés, significa levantamiento; que en este caso se refiere al del metal. Es esta técnica se utiliza un solo paso de fotolitografía, la cual emplea una capa delgada de un material fotosensible, una mascarilla y una fuente de luz ultravioleta para curarlo y solidificarlo. Los pasos a seguir en esta técnica se esquematizan en la siguiente Figura 18.



Figura 18 Técnica "Lift-off", para el depósito de patrón de contactos metálicos.
2.7.2 Fabricación de TFT's por Fotolitografía

Para la fabricación de los dispositivos se utilizó el procedimiento desarrollado en la institución extranjera, a continuación se presenta una lista de pasos resumida del proceso de fabricación de TFT's por fotolitografía:

- I. Se crecen 500 nm de SiO₂ térmico sobre la oblea de silicio de 2 pulgadas de diámetro, con el fin de tener un substrato aislante.
- II. Se depositan 10 nm de Cromo, y justo encima se depositan 100 nm de Oro. Depositados con técnica evaporación por haz de electrones. Se deposita Cromo antes del Oro debido a que tiene una mejor adhesión al SiO₂ que el Oro.
- III. 1º paso de Fotolitografía: Se deposita sobre la muestra una capa delgada de fotoresina por recubrimiento giratorio (spin coating), esta fotoresina llamada S1813 es del tipo positiva que significa cuando es expuesta a la luz UV ésta se convierte soluble al revelador de fotoresina, el cual es el MF-319 en este caso. Después del depósito de la fotoresina la muestra se coloca sobre un plato caliente a 115 °C por 60 segundos, luego se coloca debajo de la mascarilla para su exposición a rayos UV. Se calcula el tiempo de exposición en función de la intensidad de la lámpara UV y la dosis necesaria. Una vez expuesto, se sumerge en revelador de fotoresina por 60 segundos para remover la fotoresina expuesta. Así creamos una película con patrones de fotoresina sobre el metal depositado; la Figura 19 demuestra el resultado después del ataque al metal.
- IV. La muestra con patrón es atacada al sumergirla en removedor de Oro (Gold Etch) y después en removedor de Cromo. Para finalizar se le hace un baño ultrasónico en Acetona y después en Metanol por 60 segundos cada uno, para limpiarla completamente.



Figura 19 Patrones del contacto de Compuerta de Oro depositado sobre el substrato aislante.

- V. Se depositan 90 nm de HfO₂ por técnica ALD.
- VI. Se deposita la película delgada semiconductora por PLD. Se depositaron 3 muestras con diferentes cantidades de dopante (Cu₂S).
- VII. Se depositan 500 nm de Perileno, con el fin de proteger la película semiconductora de los siguientes ataques químicos. Equipo especial de depósito utiliza 925 mg de perileno y el horno se mantiene a 690 °C, con 2 horas de depósito. La muestra se mantiene a temperatura ambiente para que éste material se condense en su superficie.
- VIII. 2° paso de fotolitografía: se crea el patrón en el Perileno.
- IX. El Perileno es atacado en el removedor por iones reactivos (Reactive-ions Etch, RIE) con plasma de oxígeno. También llamado removedor en seco (Dry Etch). Con una potencia de 50 W, una presión de 100 mTorr de Oxígeno durante 8 minutos.
- X. 3° paso de fotolitografía: se crea el patrón sobre el semiconductor.
- XI. Son 3 muestras, una con semiconductor CdS puro y las siguientes con dos cantidades de Cu₂S en la película. El CdS es atacado con HCl diluido con realción

1:10 con agua desionizada, por 60 segundos para atacar 70 nm de semiconductor[5] y los otros dos con esta mezcla de HCl alternando con HNO_3 para atacar el Cu_2S .

- XII. Se limpian los substratos en baños de Acetona, Alcohol isopropílico y Agua desionizada, en ese orden, sin agitación ultrasónica para no afectar el Perileno.
- XIII. Se deshidrata la muestra dentro de un horno de imprimación de vapor, el cual se llena de vapor de HDMS (Hexametildisilazano, C₆H₁₉NSi₂). Este material es impreso sobre la muestra con el fin de mejorar la adhesión de la fotoresina sobre el dieléctrico HfO₂.
- XIV. 4° paso de fotolitografía: se crea el patrón sobre el dieléctrico HfO₂ para llegar al metal de la compuerta.
- XV. El HfO₂ es atacado con una mezcla del ácido Fluorhídrico (HF) diluida al 49%, llamada BOE (Buffered Oxide Etch, por sus siglas en inglés). La muestra se sumerge en este ácido contenido en un recipiente de plástico, ya que este ácido ataca el vidrio. Se realiza en dos inmersiones de 15 minutos de duración, con una enjuagado con agua desionizada intermedio.
- XVI. Limpieza con Acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada sin agitación ultrasónica.
- XVII. 5º paso de fotolitografía: se crea el patrón sobre Perileno para abrir las vías de Fuente y Drenador. Se remueve el Perileno por la técnica RIE por plasma de oxígeno, igualmente con 50 W, 100 mTorr de O₂ durante 8 minutos. La Figura 20 demuestra el resultado en este paso.



Figura 20 Ya se encuentran los patrones del semiconductor y del dieléctrico debajo de éste, ahora se abren las vías hacia el semiconductor, para que el metal de los contactos faltantes se deposite sobre él.

- XVIII. Limpieza con Acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada sin agitación ultrasónica.
- XIX. Evaporación de 120 nm de Oro sobre toda la muestra.
- XX. 6° paso de fotolitografía: patrón sobre el Oro para definir los contactos.
- XXI. Se ataca el Oro con removedor de Oro (Complejo KI-I₂, compuesto de fosfato). con una dilución de 1:10 durante 4 minutos
- XXII. Última limpieza con Acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada sin agitación ultrasónica.
- XXIII. Los dispositivos TFT's están listos para ser medidos.



Figura 21 TFT's terminados.. Éstos tienen la capa activa (semiconductor) de CdS puro.



Figura 22 TFT's terminados. Éstos tienen la capa activa (semiconductor) con 34% de pulsos de dopante.



Figura 23 TFT's terminados. Éstos tienen el semiconductor con 50% de pulsos de dopante. Se aprecia que uno de los contactos se degradó, esto fue debido al gran voltaje con el que se midió después de las mediciones iniciales, para intentar conseguir otro comportamiento de las gráficas I_D-V_G.

2.8 Caracterización

2.8.1 Caracterización Física y Química

2.8.1.1 Espectrofotometría: Transmisión UV-VIS

Con esta técnica se obtiene la transmisión ó absorción óptica del material, y con estos datos se puede calcular la energía de la brecha prohibida del semiconductor.

Se utilizó el equipo USB4000-UV-VIS de Ocean Optics, el cual trabaja en aplicaciones de 200 a 850 nm de longitud de onda.

Se configuró el equipo para que grafique longitud de onda en la abscisa contra el porcentaje de transmisión óptica en la ordenada. Antes de comenzar cada medición, la gráfica se calibró en ceros en su eje "Y" colocando un substrato limpio de vidrio para obtener las condiciones iniciales de transmisión óptica del substrato.

Dado que sólo existe película en un lado de la muestra con substrato de vidrio, se procede a obtener la gráfica de transmisión para las muestras de la siguiente manera:

- Se enciende la lámpara del equipo y se deja 5 minutos encendida para asegurar una radiación constante en el rango de longitudes de onda.
- Un substrato limpio de vidrio (del mismo fabricante que el de las muestras) se introduce en la ranura que está entre la emisión del haz de luz y la fibra óptica del detector, y después se cubre éste arreglo para aislarlo de la luz ambiental.
- □ Se crea una gráfica de transmisión óptica del vidrio.
- Después se hace el cambio del substrato limpio por la muestra con película delgada, y entonces se realiza la gráfica de transmisión, donde se le resta la del vidrio y se obtiene la transmisión de la película de la muestra.

En el **Apéndice 3** se desarrollan las bases matemáticas de la obtención de la gráfica de energía contra absorbancia para semiconductores con transición de Brecha Prohibida Directa, dado que el CdS tiene una brecha de energía prohibida de transición directa.

Se utilizó un ajuste lineal en el rango de transición de la gráfica resultante de energía contra absorbancia de brecha prohibida directa. Al extender esta recta se ve dónde se cruza con el eje de las abscisas, que indica la energía de la brecha de energía prohibida del semiconductor.

2.8.1.2 Difracción de Rayos X (X-ray Diffraction, XRD)

Con esta técnica se obtiene evidencia para describir la estructura cristalina del material, los planos cristalográficos preferentes de crecimiento, el grado de cristalinidad, entre otras cosas. El **Apéndice 4** explica los principios teóricos de ésta técnica.

Al comparar el difractograma obtenido con la base de datos, es posible definir la composición química del material, aunque es posible que se pueda malinterpretar con otro material que tenga una estructura cristalina casi idéntica.

El equipo de medición utilizado es el "Rigaku Ultima-III X-ray Diffractometer system" con una fuente de Rayos X Monocromáticos de Cobre Kα de 1.54 Angstroms de longitud de onda, utilizando la configuración para películas delgadas ó ángulo rasante (GA-XRD),

utilizada para eliminar la contribución de señales provenientes de substrato cuando los espesores de películas son menores a 100 nm.

Se hizo el recorrido de 20° a 60° del eje 20 de la abscisa, con un paso de 0.05° con el fin de obtener una gráfica de alta definición. Cada medición tardaba alrededor de 40 minutos.

2.8.1.3 Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Con esta técnica se obtienen micrografías de la superficie del material, y también la sección transversal de la muestra, donde se pueden medir los espesores de las capas utilizando el software de análisis de imagen del mismo equipo. El **Apéndice 5** explica esta técnica.

Se utilizó el equipo "Zeiss SUPRA 40-SEM" para tomar las micrografías de sección transversal.

Las muestras se cortaron e inmediatamente después se les depositó una película muy delgada de Oro con el equipo "Hummer IV" de pulverización catódica, con el fin de eliminar cargas acumuladas sobre la muestra al realizar la medición SEM, para evitar que las imágenes se vean distorsionadas, desplazadas o con problemas de brillo.

Se mantuvo una presión de 150 mTorr en la cámara y se depositan de 10 a 30 nanómetros de Oro, dependiendo del tiempo de depósito.

El siguiente paso fue introducir la muestra en la cámara del equipo SEM, para proceder al bombeo de vacío y el desplegado de las imágenes.

2.8.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Esta es una técnica de análisis superficial que arroja la composición química de la muestra, al medir la energía cinética de los electrones emitidos por ella, debido al efecto fotoeléctrico.

En esta técnica se irradian rayos-X hacia la superficie de un material sólido y se analiza la energía de los electrones emitidos. Se obtiene un espectro de energías cinéticas contra el número de cuentas de electrones detectados. Cada elemento tiene un espectro único. El espectro de la suma de los elementos se aproxima a la suma de los picos individuales de los constituyentes individuales. En el **Apéndice 6** se extiende la explicación de esta técnica de caracterización

El análisis se llevó a cabo en un Espectrómetro Perkin Elmer PHI5600-XPS, con una fuente Monocromática de rayos-X de Aluminio $K\alpha$.

Se realizó un desbaste a las muestras por 60 segundos, con un cañón de Argón (Ar⁺) previo a su medición, para eliminar elementos contaminantes de su superficie.

Solo a las tres muestras de la última serie de depósitos para TFT's se les aplicó esta técnica de caracterización.

2.8.2 Caracterización Eléctrica

Todas las mediciones eléctricas se realizaron con el equipo graficador "Keithley 4200-SCS Parameter Analyzer", en conjunto con la estación de pruebas "Probe Station", donde las muestras se miden en total obscuridad.

2.8.2.1 Método de longitud de transferencia circular (Circular Transfer Length Method, CTLM)

Esta técnica provee información acerca de la resistencia específica de contacto y resistencia de hoja de la película semiconductora.

CTLM es una técnica donde se depositan contactos circulares sobre una película delgada semiconductora, a la cual se le mide su resistencia en función de la distancia entre el contacto central circular y el contacto alrededor de éste. Al tener el contacto central del mismo diámetro y aumentar el diámetro del anillo circundante a éste, se consiguen varias distancias entre contactos y por ende distintas mediciones de resistencia.

El radio del contacto circular interno es de 100 μ m, y la brecha medida entre éste contacto al contacto exterior son: 5,10,15,20,25,30,35,40,45, y 50 μ m. La figura 24 ilustra el dispositivo real medido.



Figura 24 Geometría de contactos circulares para mediciones CTLM.

Haciendo contacto con dos puntas de la "Probe Station" se grafica Voltaje contra Corriente, de -5 a +5 Volts en pasos de +0.1 Volts, con la premisa de conseguir una línea recta en la gráfica. Se prosigue a medir el siguiente círculo con mayor espaciado entre contactos (separación entre contacto circular interno y contacto externo). Se espera ver una mayor resistencia, lo que significa que la recta tendrá mayor pendiente.

Metodología de medición:

- Se preparan 2 puntas en la estación de prueba (Limpieza y ajuste).
- Se asegura la muestra en la base del equipo, por medio de succión de vacío.
- Se cierran las tapas para evitar la entrada de luz ambiental a la zona de medición, se enciende una lámpara y se ubican los contactos por medio del microscopio de éste mismo equipo.
- Se hace contacto con la punta No. 1 en el centro del contacto circular interno, ésta punta es la que cambiará de -5 a +5 Volts durante la medición.
- Se hace contacto con la punta No. 2 en el contacto circundante del círculo interno, ésta punta será la referencia o tierra durante la medición.
- Se apaga la lámpara y se inicia con la medición que dura de 10 a 30 segundos.

De la pendiente de cada gráfica se extrae su Resistencia. R = V/I

La resistencia R entre contactos para esta configuración circular sigue esta ecuación:

$$R = \frac{R_{sh}}{2\pi} \left[ln \frac{R_2}{R_2 - s} + L_T \left(\frac{1}{R_2 - s} + \frac{1}{R_2} \right) \right]$$
 Ecuación (1)

 R_{sh} es la resistencia de hoja del semiconductor, R_2 es el radio del contacto circulas exterior, s es la separación entre contactos interior y exterior, L_T es la longitud de transferencia, la cual es la medida para la "calidad óhmica" del contacto metálico sobre el semiconductor[6].

Es necesario conseguir un ajuste lineal de los datos conseguidos con la resistenicia, por lo tanto se calcula un factor de corrección para los datos de CTLM que coincidan con el método conocido TLM.

En la ecuación (1) se da la condición que $R_1 >> s$, y que $R_2 = R_1 + s$. Siendo R_1 el radio del contacto interior. El término "*ln*" de la Ec. (1) puede ser evaluado usando una expansión de Taylor, y puede ser reescrita así:

$$R = \frac{R_{sh}}{2\pi(R_1)} [s + 2L_T] \cdot c \qquad \qquad \text{Ecuación (2)}$$

, siendo c el factor de corrección. Este factor se describe como:

$$c = \frac{R_1}{s} ln \frac{[R_1 + s]}{R_1}$$
 Ecuación (3)

En nuestro caso, hacemos una gráfica donde el eje de las abscisas es el espaciamiento entre contactos, medido en μ m, y el eje de la ordenada se calcula con el factor de corrección de la siguiente manera:

$$Rt = \frac{R}{\left[\frac{100}{s \cdot ln\left(\frac{1+s}{100}\right)}\right]}$$
 Ecuación (4)

, donde Rt es la resistencia total.

Para conseguir la Resistencia de hoja de la película semiconductora se extrae la pendiente de ésta nueva gráfica con el factor de corrección y la incluimos en la siguiente ecuación:

$$R_{sh} = m \cdot 2\pi \cdot 100 \qquad \qquad \text{Ecuación (5)}$$

Ésta Resistencia se indica con la unidades $\Omega/_{\Box}$ u $\Omega/\frac{cm}{cm}$.

Para obtener la Resistividad del material y se conoce el espesor de la película semiconductora *t*, en nanómetros, se aplica la siguiente ecuación:

$$\rho = R_{sh} \cdot t \cdot 10^{-7}$$
 Ecuación (6)

, y la Resistividad ρ tiene las unidades $\Omega \cdot cm$.

2.8.2.2 Efecto Hall

Efecto Hall permite determinar el carácter semiconductor del material, tipo de semiconductor, concentración de portadores y movilidad electrónica a través de la medición del voltaje de Hall V_H. La determinación del voltaje de Hall es posible a partir de la aplicación de un campo magnético constante perpendicular al plano de la muestra. Esto induce la fuerza de Lorentz responsable de la deflexión de los portadores de carga para formar el voltaje de Hall V_H. El **Apéndice 7** demuestra las bases de este efecto.

Para fines prácticos, con sólo saber la polaridad del Voltaje Hall se determina la carga de los portadores mayoritarios, y así el tipo de semiconductor del que estamos tratando.

Se necesitan cuatro contactos sobre la muestra, dos para introducir un flujo de corriente en la película semiconductora, y los otros dos para medir el Voltaje Hall.

Las muestras se midieron en el equipo Hall, Van der Paw Controller H-50, de MMR Technologies, Inc., este equipo ubicado en CINVESTAV México D.F.

El siguiente procedimiento se utilizó para realizar la medición de la muestra:

- Se colocan cuatro contactos sobre la muestra, son puestos en las esquinas para tener mediciones confiables. Se soldaron con cautín pequeños balines de Indio. Posteriormente se corrobora que estos contactos sean óhmicos, esto se realiza con un trazador de curvas para medir Voltaje contra Corriente, y de este modo visualizar una recta.
- Se coloca la muestra sobre el porta-muestras, y luego éste se ubica en la base del equipo para iniciar la medición.
- Se encienden los equipos necesarios: fuente de corriente, multiplexor, amperímetro, voltímetro. La fuente para generar el campo magnético y el gaussímetro. En la computadora se captura información de la muestra: nombre de la muestra, espesor y la temperatura a la cual realizas la medición.
- En el equipo de mediciones Hall se puede variar la temperatura de depósito. Esta se puede variar de 10K hasta 300K. La temperatura de medición utilizada para todas las muestras es la temperatura ambiente (alrededor de 300° Kelvin).
- En función de la pendiente que observas en el trazador de curvas, se consigue una idea de si la película es resistiva o conductiva, y en base a esta observación, se propone una corriente para realizar la medición.
- Se debe encontrar una corriente en la cual se pueda realizar la medición sin ningún problema.
- Una vez seleccionada una corriente, se puede variar la corriente de medición sin alejarse mucho de la seleccionada, para obtener el comportamiento de las propiedades eléctricas del material en función de la corriente. Si la película es homogénea y se tienen contactos óhmicos, no se espera una variación notable en los resultados obtenidos.
- □ Se obtienen los resultados en la aplicación de control de equipo.

Los resultados de la medición arroja lo siguiente: Resistividad $\Omega \cdot cm$, Concentración de portadores $1/cm^{-3}$, Movilidad $cm^2/V \cdot s$, y coeficiente de Hall. Para cada medición se generan dos coeficientes de Hall, los cuales deben ser muy parecidos para que sean mediciones confiables. Si estos valores son Positivos, se tiene un material tipo "*p*", y si son negativos el material es tipo "*n*".

2.8.3 Curvas Voltaje Compuerta contra Corriente Drenador (I_{Drain} - V_{Gate}) de dispositivos TFT's.

2.8.3.1 TFT's por "Lift-off" y fotolitografía

Se realizaron dos tipos de mediciones para las gráficas Voltaje contra Corriente, llamadas "*Tipo n*" y "*Tipo p*", lo que significa que son mediciones para TFT's con semiconductor tipo "n" y tipo "p".

A continuación se muestra la tabla 12, donde se enlistan los parámetros de Voltaje aplicados a los contactos para cada tipo de medición:

Contacto	Voltaje Aplicado por Tipo de Medición		
	Tipo n Tipo p		
Fuente (S)	0 V	0 V	
Drenador (D)	+20 V	–20 V	
Compuerta (G)	–5 a +20 V	+5 a –20 V	

 Tabla 12
 Tipos de medición para TFT's con canal de semiconductor tipo n ó p.

La polaridad del voltaje aplicado al contacto Drenador cambia para las mediciones con el fin de que no se vea afectado por el campo eléctrico formado en el contacto Compuerta.

La medición del Tipo n consta del cambio del Voltaje en Compuerta (V_G), comenzando en -5 Volts y terminando en +20 Volts, con pasos de +0.5 Volts.

La medición del Tipo p consta del cambio del Voltaje en Compuerta (V_G), comenzando en +5 Volts y terminando en -20 Volts, con pasos de -0.5 Volts.

Para el caso de los TFT's por "Lift-off", las mediciones se realizaron con dos puntas de la estación de prueba como Fuente y Drenador, y la base de succión como tercer contacto de Compuerta.

Por otro lado, para los TFT's fabricados por Fotolitografía, las mediciones se hicieron con tres puntas de la estación de prueba, dado que los tres contactos (Fuente, Drenador y Compuerta) se encuentran en la superficie de la muestra.

Metodología de medición:

- Se preparan las puntas necesarias en la estación de prueba (Limpieza y ajuste).
- Se asegura la muestra en la base del equipo, por medio de succión de vacío. En el caso de TFT's por "Lift-off" este sirve de contacto de Compuerta.
- Se cierran las tapas para evitar la entrada de luz ambiental a la zona de medición, se enciende una lámpara y se ubican los contactos por medio del microscopio de éste mismo equipo.
- Se hace contacto con la punta No. 1 en el contacto Fuente, y la punta No. 2 en el contacto Drenador. En el caso de TFT's por Fotolitografía se hace contacto con la punta No. 3 en el contacto Compuerta.
- □ Se apaga la lámpara y se realizan tres corridas consecutivas de la medición corriente contra voltaje.
- □ Para siguientes mediciones, se levantan las puntas y se recorre la muestra al siguiente dispositivo a medir.

Las siguientes figuras se obtuvieron de publicaciones en inglés de Dispositivos TFT, de igual arquitectura y diferentes materiales en la capa activa. La Figura 25 indica un ejemplo del resultado de dicha medición del encendido de un TFT con semiconductor tipo "*n*" en su capa activa, en este caso el CdS depositado por baño químico[7]. Por otro lado, la Figura 26 muestra este mismo resultado con un semiconductor tipo "*p*" en su capa activa, siendo PbS en este ejemplo, igualmente por baño químico[8].



Figura 25 Resultado de I_D-V_G para un TFT con semiconductor tipo "n" (CdS).



Figura 26 Resultado de I_D-V_G para un TFT con semiconductor tipo "p" (PbS.)

2.9 Referencias

[1] H. M. Christen, C. M. Rouleau, I. Ohkubo, H. Y. Zhai, H. N. Lee *An improved continuous compositional-spread technique based on pulsed laser deposition and applicable to large substrate areas* Rev. Sci. Instrum. 74, 4058 (2003)

[2] Schroder, Dieter. *Semiconductor material and device characterization.* Wiley-Interscience. p. 127-129, 2006.

[3] Lide, David R. Handbook of chemistry and physic, internet version 2005. CRC press LLC

[4] P.K. Weimer, H. Borkan, F.V. Shallcross "*Evaporated Thin-Film Devices*" Rev 24, Radio Corporation of America, RCA Laboratories USA. (1963) p. 661

[5] Walker, P, Tarn W. Handbook of Metal Etchants CRC Press LLC U.S.A. (1991) ISBN 0-8493-3623-6

[6] J.H. Klootwijk, C.E. Timmering *Merits and Limitations of Circular TLM structures for contact resistance determination for novel III-V HBTs* Proc. IEEE Int. Conf. on Microelect. Test Struc. Vol 17, p247-252, (2004)

[7] G. Arreola-Jardón, L.A. González, L.A. García-Cerda, B. Gnade, M.A. Quevedo-López, R. Ramírez-Bon. *Ammonia-free chemically deposited CdS films as active layers in thin film transistors.* Thin Solid Films 519 (2010) 517-520.

[8] I.E. Morales-Fernández, M.I. Medina-Montes, L.A. González, B. Gnade, M.A. Quevedo-López, R. Ramírez-Bon. *Electrical behavior of p-type PbS-based metal-oxide-semiconductor thin film transistors.* Thin Solid Films 519 (2010) 512-516.

Capítulo III.- Resultados y Discusión

Los resultados de las caracterizaciones se presentan por serie de experimentación. La caracterización del material se realizó en función de la naturaleza de la muestra.

3.1 Serie 1 - Depósito Binario por método CCS.

3.1.1 Muestra 1A

En esta muestra se dispara un pulso láser al blanco CdS, y después igualmente un pulso al blanco Cu₂S, para completar un ciclo y todo bajo una presión de 100mTorr de gas Argón. La figura 27 indica las regiones de la muestra tomadas para la caracterización por Difracción de rayos-X (XRD), y las micrografías tomadas por SEM.



Figura 27 Depósito Binario CdS-Cu₂S, se muestran las regiones de 1 a 5, siendo 1 la más rica en CdS y 5 la más rica en Cu₂S.

Al realizar una inspección visual simple se ve una película de color amarillo-naranja en la región R1, mientras que en la región R5 no se aprecia un color definido de película depositada, esto debido a la película tan delgada depositada.

A continuación se presenta el difractograma de cada región en esta muestra:



Figura 28 Difractograma de rayos X de 5 regiones seleccionadas en la muestra 1A.

En la anterior figura se presenta el difractograma del blanco CdS, con estructura hexagonal Wurtzita ubicado en la parte superior, y los índices de Miller se presentan para cada pico en

esta estructura. Hay un desfase entre picos del blanco de CdS y los de la muestra de alrededor de 0.4°(2θ), esto puede ser causado por el método de Ángulo rasante utilizado para medir la muestra.

Todos los picos presentes en los difractogramas de las regiones corresponden con los picos encontrados a lo largo de la muestra, por lo tanto tenemos una película monofásica y policristalina con diferencias cristalográficas entre regiones.

En R1 se aprecia la presencia de siete picos definidos, los cuales concuerdan con la estructura cristalina hexagonal del blanco CdS.

Desde R1 a R5 se observa una tendencia al ensanchamiento y disminución de intensidad de los picos, esto puede ser una evidencia indirecta del mayor contenido de Cu en la película, propiciando el desorden cristalino.

En R2 se nota más intenso el pico del plano (1 0 1) y el (1 1 0) comparado con R1, esto indica una orientación preferencial de estos planos, evidenciando la mayor cantidad de Cu en ésta región de la película.

En relación con las regiones anteriores, los picos en R3 y R4 siguen con atenuación de intensidad y ensanchamiento, también la orientación preferencial al plano (0 0 2) se hace notar más en R4, mientras que en R3 es similar en cuanto a la orientación de esta región. Se observa el crecimiento de un lóbulo entre los 30 y 35 °, esto puede ser atribuido al espesor cada vez más delgado de la película en estas regiones, y la mayor cantidad de Cu_2S de la película.

La región R5 no muestra picos definidos como en las regiones anteriores, esto se le puede atribuir a al espesor tan delgado de la película, observado en las micrografías del Microscopio electrónico de barrido, donde al carácter amorfo de la capa subyacente del dieléctrico puede tener influencia en el resultado, pero como se verá más adelante, las películas de Cu₂S fabricadas por esta técnica resultan ser más bien amorfas.

A continuación se ilustran las imágenes obtenidas con el Microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope), de las cinco regiones de la muestra, la cual fue cortada a la mitad para poder observar el perfil de ella y medir su espesor por medio del software de imagen del equipo.

En todas las micrografías, la capa superior es la película semiconductora depositada, la capa central es el dieléctrico de HfO₂ (de 90 nm. aproximadamente) y la capa inferior es el sustrato mismo de Silicio.



Figura 29 Micrografía SEM de la muestra 1A, Región 1

Mag = 250.00 K X 200 r	nm* WD = 3 mm	EHT = 5.00 kV	Signal A = InLens	Date :22 Feb 2012 Time :15:49:44
		H 2 = 89.59 nm		
Н	1 = 67.56 nm		н	3 = 70.50 nm

Figura 30 Micrografía SEM de la muestra 1A, Región 2



Figura 31 Micrografía SEM de la muestra 1A, Región 3



Figura 32 Micrografía SEM de la muestra 1A, Región 4



Figura 33 Micrografía SEM de la muestra 1A, Región 5

Región	Espesor Promedio
R1	66.8 nm
R2	69.0 nm
R3	72.3 nm
R4	38.9 nm
R5	15.4 nm

Tabla 13 Espesores de película por región

La tabla 13 enumera las regiones y sus respectivos espesores de película depositada. Según el método CCS de depósito binario, los resultados tienen concordancia con el espesor mayor del centro de la muestra debido al traslape del depósito del material de ambos blancos que se encuentran en esa región.

3.1.2 Muestra 1B

Esta muestra se realizó igual que la anterior, pero se realizaron tres pulsos láser al blanco Cu_2S cada ciclo, en vez de un pulso cada ciclo. En esta muestra se depositaron contactos de Aluminio para fabricar TFT's por la técnica de levantamiento ó "Lift-Off", y se llevó a cabo la medición eléctrica de los dispositivos. En esta muestra el contacto Compuerta (Gate) es común para todos los dispositivos en la parte inferior del sustrato, y un par de contactos de 50 µm de ancho por 500 µm de largo, y 40 µm de separación entre contactos, también llamada longitud de canal.



Figura 34 Muestra 1B, se muestran las regiones y los contactos superiores.

En la figura anterior se muestran las regiones medidas de los TFT's, al igual que en la muestra 1A, se separa en 5 regiones. En esta muestra se observó una coloración amarilla - naranja en la región más rica en CdS y una coloración grisácea con brillo metálico en las regiones más ricas de Cu₂S, indicando que el espesor de la película del lado del Sulfuro de Cobre es más gruesa que en la muestra anterior. Esto se observa mejor en la orilla de la oblea, donde no se depositó nada se observa la película dieléctrica inferior.

La figura 35 se muestra el Voltaje de Compuerta (V_G) contra la Corriente de Drenador (I_D) de TFT's de las regiones R1 a R4, donde los puntos decimales indican dispositivos entre regiones.

Al someter la muestra a un tratamiento térmico a esta temperatura se espera una mayor cristalización y procesos de difusión atómica, con el fin de que el Cobre pueda entrar a vacancias de Cd de manera sustitucional, lo cual conlleva que se posicione eléctricamente activo en la red.



Figura 35 Voltaje de Compuerta (V_G) contra Corriente de Drenador (I_D) de TFT's, antes (a) y después (b) del tratamiento térmico.

> TFT's antes del tratamiento térmico:

En la región R1 y R2 se observa un cambio en la corriente con respecto al cambio de voltaje en compuerta. El comportamiento esperado de esta región es de TFT's de canal tipo "n", es decir, que a valores positivos de Voltaje de Compuerta (V_G) la corriente se alza en la zona hasta un punto donde el voltaje de compuerta siga aumentando, pero la corriente en el Drenador no; este se llama la saturación del transistor.

En las Regiones 3 y 4 se espera un comportamiento del transistor con semiconductor tipo "p" debido a que el Cu₂S es conocido como tal, pero en estos dispositivos tampoco se observa un comportamiento en función del voltaje de compuerta. Se observan corrientes altas e invariables, como un corto circuito en el canal del transistor, y esto se atribuye a que estas zonas son mucho más ricas en Cu₂S, el cual tiene una resistividad mucho menor.

> TFT's después del tratamiento térmico:

Un tratamiento térmico a 150°C por una hora se aplicó a la muestra, en un ambiente de 90% gas Nitrógeno y 10% Hidrógeno. Esta muestra se midió comenzando desde los -20 V de voltaje de Compuerta, con el fin de observar un mayor cambio en la resistencia del canal de los TFT's.

En la región R1 se observa la disminución en la corriente del Drenador, pero se espera una alza de ésta al aumentar el voltaje de Compuerta. Comparándolo con la región R2 de antes del tratamiento podemos inferir que tienen el mismo comportamiento, disminuye I_D con respecto al aumento de V_G , como pasaría en un TFT de semiconductor tipo "*p*", entonces esto indica que el Cu se difundió hacia la región R1 con la ayuda del tratamiento térmico, donde se alojó en lugares eléctricamente activos para influir en la resistividad de la película.

En la región R1.5 se tiene una corriente con variación mínima, pero menor que en las siguientes regiones, lo cual indica que el Cu se difundió por esta región, disminuyendo su resistividad al ser comparada con la misma región de antes del tratamiento.

De la región R2 a R5 se comporta como si fuera un corto circuito, por lo tanto, comparándolo con la región R2 de antes del tratamiento, existe una gran diferencia entre resistividades en ellas.

3.1.3 Muestra 1C

En esta muestra se utiliza el mismo método CCS, y también un pulso a CdS y tres a Cu₂S por ciclo, pero se realizó bajo una presión de Argón de 65 mTorr.

La figura 36 muestra las regiones escogidas para la medición, debido que los dispositivos que más se acercaban a la región más rica en Cu₂S presentaron mediciones parecidas a un corto circuito.



Figura 36 Regiones medidas de la muestra de la serie 3.

La coloración de la muestra es muy similar a la de la muestra 1B, amarilla del lado del CdS y gris metálica del lado del Cu₂S.

A continuación se muestran las gráficas de caracterización de TFT's, con los voltajes aplicados en sus contactos para semiconductor tipo n.



Figura 37 Gráficas ID-VG de TFT's, medición para semiconductor tipo **n** antes (a) y después (b) del tratamiento térmico.

La figura 37 muestra la medición tipo *n* del Voltaje de Compuerta (V_G) contra la Corriente de Drenador (I_D) de TFT's de las regiones medidas. Los puntos decimales, como R1.3, indican el grupo de contactos y región donde se ubica el dispositivo medido. Hay siete grupos de contactos en cada conjunto de la mascarilla, donde cada grupo se compone de cuatro pares de contactos con longitudes de canal de 20, 40, 60 y 80 µm. La medición se realizó de izquierda a derecha, comenzando a la izquierda en R1.1, y los dispositivos medidos fueron los de longitud de canal 40 µm, y de contactos de 50 µm de ancho por 500 µm de largo.

> Medición tipo *n* antes del tratamiento térmico:

De la región R1.1 a R1.4 se observa que la corriente I_D baja un orden con respecto al cambio de voltaje en V_G , lo que indica que el campo eléctrico inducido por la Compuerta hace que la resistencia en el canal se incremente, causando ésta baja de intensidad de corriente. Esto puede indicar que el Cu entró en lugares sustitucionales del Cd, ó este se une al S, formando Cu₂S, el cual es un semiconductor tipo *p*, provocando que, al aplicar un voltaje positivo en la compuerta, el canal se hace más resistivo dado que los portadores de carga son dispersados y no forman el canal.

Es apreciable que el orden de los transistores va en relación a la corriente del Drenador, es decir, en la región R1.1 tenemos la menor intensidad de corriente, seguido del transistor en R1.2 con una intensidad de corriente ligeramente mayor , y así sucesivamente, excepto la región R2.1, la cual demuestra una corriente invariable con el voltaje aplicado en Compuerta, lo que indica un corto circuito, el cual se presenta en el resto de los transistores a partir de esta región. Esto nos denota que el transistor tendrá un canal de menor resistividad mientras más a la derecha se encuentre en la muestra, es decir, que contenga mayor cantidad de Cu₂S.

Este comportamiento parece evidenciar que hay una preferencia de la sustitución de Cu en los sitios de Cd.

Mediciones tipo n después del tratamiento térmico:

Después del tratamiento térmico se observa que todos transistores medidos, desde R1.1 hasta antes de la región R2.8, presentan corrientes de Drenador parecidas en intensidad y comportamiento con relación al cambio de voltaje en V_G. En la región R2.8 se observa una corriente alta e invariable, por lo tanto se comporta como un corto circuito.

De la región R1.2 a R1.6 se va incrementando la intensidad de corriente conforme se miden más hacia la derecha, es decir con más cantidad de Cu_2S , que significa que el canal va cada vez siendo menos resistivo.

En las siguiente región R2.1 comienza con corrientes de la misma magnitud que la región R1.2, y los siguientes transistores en R2.2 también son parecidos a R1.3, y así consecutivamente.

Al comparar estos resultados con los obtenidos antes del tratamiento, se puede decir que éste tratamiento ayudó al Cu a difundirse por la película, entrando a lugares sustitucionales del Cd, lo que provocó que la resistividad de esa región se modificara, aumentándola, tomando como ejemplo la región R2.1 antes y después del tratamiento.

Esta alza en la resistividad es debido a que los átomos de Cu actúan eléctricamente activos al añadir cada uno un hueco como portador de carga libre, compensando los electrones libres del Cd donde hay vacancias de S.

Las curvas de R1.2 y R2.1 presentan una disminución súbita en la corriente cerca de los 4 V de V_G , esto sólo es una grabación retardada dado que al pasar por 0V de VG no debe de haber corriente a través del canal, y porque que el proceso de medición tarda entre 10 y 30 segundos.



Figura 38 Gráficas ID-VG de TFT's, medición para semiconductor tipo **p** antes (a) y después (b) del tratamiento térmico.

> Medición tipo **p** antes del tratamiento térmico:

En estas mediciones se observan curvas con comportamiento muy parecido a las de mediciones tipo *n*, y tienen los mismos órdenes de corriente de Drenador.

De la región R1.1 a R1.4 se mantienen sin mucha diferencia las magnitudes de corriente, pero al ver la región R2.1 se nota un ligero incremento en la corriente conforme se aplica un voltaje más negativo en V_{G} . En contraste, la región R2.2 presenta corriente como de corto circuito. A partir de esto se puede decir que la resistividad del canal disminuye desde la región R2.1 en adelante (hacia la derecha de la muestra).

Mediciones tipo p después del tratamiento térmico:

Las regiones R1.4 y R1.6 muestran el mismo comportamiento que en las mediciones tipo \boldsymbol{n} , también después del tratamiento térmico, es decir a mayor valor de voltaje aplicado en V_G menor corriente en Drenador.

Las curvas de R2.1 y R2.4 presentan un comportamiento parecido, ya que comienzan con una disminución en la corriente de Drenador conforme va siendo más negativo el voltaje aplicado en Compuerta, hasta un punto donde es mínima, para después, incrementarse hasta un punto de saturación. Este comportamiento es un poco parecido al esperado en el encendido del transistor con capa de semiconductor tipo **p**, pero para que se declare encendido debe de tener por lo menos tres órdenes mayores de corriente antes y después del salto en la corriente, y en este caso se observa que aumenta hasta casi la misma magnitud que al inicio de la medición.

Comparando las gráficas de antes y después del tratamiento en R2.1, observamos que el ligero incremento de corriente de antes del tratamiento se convierte en un comportamiento parecido a la del encendido de un transistor, y gracias a esto se demuestra que el tratamiento es favorable para la difusión del Cu en la película, provocando que se sitúe en lugares donde se encuentre eléctricamente activo (sustitucionales al Cd).

Al comparar los transistores de las muestras 1A y 1B, en la región R1 se observa un poco más de una magnitud de corriente menor en el transistor de 1B, y en R2 es al revés, la corriente en el transistor de 1B es cuatro órdenes mayor. Esto se atribuye al cambio en la presión de Argón de la cámara entre las muestras. En la muestra 1A se espera una mayor resistividad del CdS en función de la presión de la cámara, y el dopaje con Cu con bajos valores proporciona una resistividad inicial mayor para el CdS, por lo tanto se observan bajas corrientes en los transistores. En la muestra 1B se espera una menor resistividad en la película de CdS en función de la presión de la cámara, por lo tanto al estar mezclada con Cu₂S se vuelve más conductiva.

3.2 Serie 2 - Codepósito con substrato a Temperatura ambiente

Esta serie se realiza con el método de codepósito y no con la de CCS, debido a que la técnica anterior no produjo los resultados esperados para el encendido de los transistores, y también porque la composición cambia mucho de dispositivo a dispositivo. CCS es un depósito alternado que favorece la formación de capas de ambos materiales, donde la efectividad del dopaje depende de la cantidad de material depositada por cada pulso y la cantidad de pulsos disparados, en cambio con el codepósito se favorece un depósito más homogéneo y por ende una distribución del dopante más homogénea químicamente en volumen y en toda la superficie de la muestra, debido a la erosión simultánea de los blancos. Por lo tanto, se decidió utilizar el método de codepósito para caracterizar la transmisión óptica y la resistividad de las muestras, para encontrar la mezcla correcta entre material base y dopante.

En esta serie se realizaron depósitos con tres diferentes presiones de argón, a 20, 65 y 80 mTorr, con el fin de obtener baja, media y alta resistividad respectivamente, debido a que regularmente la presión influye en la estequiometria ó estructura de defectos, dado que influye al cambio en la trayectoria libre media de las especies del blanco hacia el substrato. A las muestras de esta serie se les realizó un tratamiento térmico a 150°C y después otro a 300°C, con el fin de observar que el Cu se difundiera en la película e influyera en la resistividad de la muestra.

Las siguientes figuras ilustran los espectros de **transmisión óptica** de las muestras fabricadas en esta serie, y con sus consecutivos tratamientos térmicos.



Figura 39 Espectros de Transmisión óptica de muestras recién fabricadas.



Figura 40 Espectros de Transmisión óptica de muestras sometidas a un tratamiento térmico a 150°C por una hora en gas Nitrógeno-Hidrógeno.



Figura 41 Espectros de Transmisión óptica de muestras sometidas a un tratamiento térmico a 300°C por una hora en gas Nitrógeno-Hidrógeno.

Los depósitos creados a 20 mTorr de presión de Argón mostraron una coloración café oscura al salir de la cámara de depósito, por eso muestran baja transmisión óptica en la figura 39, y aunque se sometió a 150°C de tratamiento térmico, siguió con la misma coloración opaca de poca transmisión óptica, como se confirma en la figura 40. En cambio, al ser sometidas a un tratamiento térmico a 300°C se aclararon las películas a un color amarillo transparente, muy parecido a la de los demás depósitos sin tratamientos térmicos, por lo tanto se observa en la figura 41 que la transmisión óptica de éstas muestras comienza después de los 550 nm. de longitud de onda de la luz que la atraviesa.

Por otra parte, la gran mayoría de los demás depósitos presentan transmisiones muy parecidas antes y después de ambos tratamientos térmicos a distintas temperaturas. La muestra que presenta un cambio menos pronunciado es la fabricada a 65 mTorr y con una relación de pulsos de dopante/base de 30%, que indica ser la muestra con mayor cantidad de pulsos de dopante en ella, pero con el tratamiento a 300°C se observa que el paso de transmisión óptica se presenta muy cercano a los de las demás muestras. A partir de estos resultados podemos inferir que la transmisión característica del CdS se mantiene en la mayoría de las muestras con tratamiento a 300°C.

La medición utilizada para obtener la energía de brecha prohibida de la película delgada se explica detalladamente en el Apéndice 3. Inicialmente se calcula la Absorbancia (α) de la siguiente manera:

$$\alpha = ln\left(\frac{100}{Transmitancia}\right)$$

, y la energía del haz que atraviesa la muestra se calcula con la siguiente ecuación:

$$hv(eV) = \frac{1240}{Longitud \ de \ Onda \ (nm)}$$

entonces, se grafica la energía del fotón en eV en el eje de la abscisa contra el cuadrado de la multiplicación de la absorbancia por la energía del fotón, ó $(\alpha * hv)^2$, en el eje de la ordenada.

A la gráfica resultante se le aplica un ajuste lineal que se extrapola hasta el eje de las abscisas, y donde ésta línea cruza el eje X será el valor de la energía de brecha prohibida del semiconductor, ó también al dividir el intercepto entre la pendiente de la recta del ajuste lineal se obtiene ésta energía.

$$E_g = \frac{Intercepto}{Pendiente} = \frac{b}{m}$$

En la figura 42 se grafica la *relación de pulsos del material dopante/base* con la del material base contra la *energía de brecha prohibida* calculada a partir de las gráficas anteriores.



Figura 42 Energía de brecha prohibida en relación con el porcentaje de pulsos del material dopante (Cu₂S) con el material base (CdS). El 50% nos indica el mismo número de pulsos para los materiales dopante y base.

Las muestras fabricadas a 65mTorr demuestran una tendencia a disminuir su energía de brecha, dado que al sobrepasar la relación de pulsos de 30%, éstas tres muestras comienzan a presentar una disminución más marcada de ésta energía. La muestra con el tratamiento térmico a 150° obtuvo la mayor disminución a cerca de 0.1 eV menos de la energía de brecha prohibida.

Las muestras fabricadas a 80 mTorr de presión se mantienen en el rango de energía entre 2.4 y 2.44 eV, aún con los tratamientos térmicos.

Dada la naturaleza de la medición y el ajuste lineal del arreglo para conseguir la energía de brecha, todas las mediciones caen dentro de la desviación normal; por lo que podemos decir que se mantiene la energía de brecha para todas las demás muestras de esta serie de depósitos.

En la misma gráfica se incluyen los depósitos de la Serie 3 (80 y 60 mtorr, fabricados a 100°C), con fines de comparación. Éstos resultados se discuten en la sección de la Serie 3 de experimentación.

Pulsos al	Espesor	Energía Brecha	Energía de B.P.	
blanco Cu ₂ S		Prohibida Indirecta	en literatura	
15 000	37.5 nm	1.176 eV	1.2-1.8 eV	

Tabla 14 Razón de depósito del Cu₂S a 65 mTorr de ambiente inerte con substrato a temperatura ambiente.

Se hizo un depósito especial de sólo el material dopante, el Cu₂S. La tabla 14 indica las propiedades medidas de éste material para estos parámetros de depósito. Se realiza la medición espectrofotométrica de transmisión, y con la ecuación para semiconductores con banda prohibida de transición indirecta se obtuvo la energía de ésta brecha. Dicha energía concuerda con las obtenidas en la literatura [1],[2].



Figura 43 Resistividad de la película semiconductora en relación con el porcentaje de pulsos del material dopante (Cu₂S) complementario al material base (CdS). *Las muestras hechas a 80 mTorr de presión de argón no mostraron gráficas V-I útiles para este caso.

En la figura 43 se grafica el porcentaje de pulsos de dopante en relación con pulsos del material base contra la **Resistividad** de la película depositada.

Las mediciones de corriente contra voltaje (CTLM) de las muestras fabricadas a 80mTorr en esta serie no presentaron gráficas útiles para conseguir su resistencia de hoja, por lo tanto fueron omitidas en la figura anterior. En otras palabras, estas las muestras fueron tan resistivas que las gráficas obtenidas no se les pudo extraer la medición de resistencia. Esto puede ser debido a que la alta presión en la cámara de vacío limita la formación de los típicos defectos (vacancias de S) en la película, por ende dejando muy poca carga para la conducción. La menor resistividad en las muestras fabricadas a 65mtorr y aún menor en las hechas a 20 mTorr indica que la menor presión permite la mayor formación de defectos que conlleva a la liberación de carga electrónica.

Las muestras de CdS base (sin dopante, ó 0% relación de pulsos dopante), hechas a 65 mTorr con y sin tratamiento térmico a 150°C muestran una resistividad similar, lo que significa que a esta temperatura no se promueven cambios estructurales ni procesos difusivos importantes que se traduzcan en formación de carga de conducción en la muestra. Sin embargo, la muestra sometida al tratamiento de 300°C resulta con un incremento en tres órdenes mayor que las anteriores, por lo tanto este tratamiento influye en la cristalización del CdS y la difusión del Cu para que sustituya al Cd en la película, además es notable que el Hidrógeno presente durante el tratamiento pudo haber cancelado los enlaces libres, todo esto influyendo en la modificación de la resistividad de la muestra.

En las siguientes muestras hechas a 65 mTorr y tratamiento térmico a 300°C, pero con algún porcentaje de dopante, se observa un incremento de 6 órdenes en la resistividad, y para la siguiente con mayor cantidad de pulsos de dopante, tiene un orden menor de resistividad. Esto evidencía que el Cu propicia inicialmente y en bajas cantidades, el aumento de la resistividad de la película, al compensar los portadores de carga negativos

(electrones) de las vacancias del S con los portadores positivos (huecos) que aporta el Cu sustitucional del Cd.

Para el siguiente punto de mayor cantidad de pulsos de dopante se observa otro orden menor de resistividad; con esto se puede inferir que la adición de dopante a la muestra inicialmente de baja concentración provocó el aumento de la resistividad, y a mayor concentración(pulsos de Cu₂S) comenzó a disminuirla, debido al mayor contenido de Cu en la película.

En la muestra fabricada a 20mTorr de presión y tratada a 300°C se denota una ligera tendencia a la disminución de la resistividad en función de la cantidad de pulsos del dopante. La diferencia entre ésta muestra y la hecha a 65mTorr, ambas con el tratamiento a 300°C, es que la fabricada a 20 mTorr tiene una resistividad inicial mucho menor que la fabricada a 65mTorr, por lo tanto, ella tiene que abatir una mayor cantidad de portadores de carga de conducción (electrones) por el hecho de tener menor resistividad, y éste abatimiento se realiza por medio de la adición de Cu eléctricamente activo, aportando portadores de carga positiva (huecos). Mientras tanto, la muestra hecha a 65mTorr no necesita tanta cantidad de dopante, dado que inicialmente cuenta con mayor resistividad comparada con la anterior, por lo tanto tiene menor cantidad de portadores de carga que abatir.

 Tabla 15 Efecto Hall de muestras con tratamiento térmico a 300°C en la mezcla de gas por 1 hora. Estudio hecho en CINVESTAV, México D.F.

% Pulsos Cu ₂ S	Resistividad (Ω•cm)	Movilidad (cm²/V s)	Concentración (n/cm³)	Тіро
7.2 % @ 20mTorr con T.T. a 300 °C	0.0443	10.73	1.31 x10 ⁻¹⁹	N
18 % @ 20mTorr con T.T. a 300°C	0.024	22.97	1.12 x10 ⁻¹⁹	N

En la tabla 15 se indican los resultados de las mediciones de **efecto Hall** efectuadas a dos muestras fabricadas a 20 mTorr con el tratamiento térmico a 300°C. El resultado de la resistividad de las muestras concuerda con el valor a la obtenida en los resultados de la anterior técnica (CTLM).

Para fines prácticos, en el reporte que se recibió de la medición de efecto Hall no mostraba el Voltaje Hall, pero se indican los resultados del software controlador del equipo de medición, y estos demostraron que los portadores mayoritarios de carga son electrones, lo que significa que se obtuvo un material tipo n con estas condiciones de depósito y tratamiento térmico.

Este resultado de mantener siendo tipo *n* es acorde a lo observado en la tendencia de aumento en resistividad de la película a mayor cantidad de pulsos de dopante, porque se espera que con mayor cantidad de dopante siga aumentando su resistividad hasta llegar a un valor máximo, y a partir de éste, al seguir añadiendo dopante empiece a disminuir la resistividad, hasta entonces probablemente provocando el cambio de tipo de semiconductor.

Como éstas condiciones de depósito generaron una película con resistividad inicial baja, se requeriría implementarle una mayor cantidad de dopante para observar una alza y después una caída en resistividad con relación a la cantidad de pulsos de dopante, como se observa en la muestra realizada a 65mTorr con 300°C de tratamiento térmico.

3.3 Serie 3 - Codepósito con substrato a 100° C

En esta serie experimental se hizo uso del método de codepósito anteriormente utilizado, con la diferencia que se mantuvieron presiones de 60 y 80 mTorr, es decir películas de CdS con baja y alta resistividad respectivamente. Además, en estas muestras los substratos fueron calentados a 100°C durante el depósito, con la finalidad de fomentar la cristalización y promover la difusión del Cu por la red cristalina del CdS en el momento de su síntesis, y evitar con ello un posterior tratamiento térmico a mayores temperaturas.

En la figura 42 de la sección anterior se grafican los resultados de las mediciones de energía de brecha prohibida contra la relación de pulsos de dopante para las muestras fabricadas en ésta serie, de las cuales sólo la depositada a 60 mTorr y con la mayor relación de de pulsos de 50% muestra una marcada tendencia a menor energía de brecha, porque disminuye hasta 2.1eV, mientras que las de menor cantidad de pulsos de dopante se encuentran muy cercanas a 2.36 eV.

Por otro lado, todas las muestras fabricadas a 80 mTorr resultan tener la energía de brecha en el rango 2.38 a 2.42 eV, aún con la relación a 50%.

La única diferencia entre las dos muestras con la misma cantidad de pulsos a CdS y Cu₂S (relación 50%) es la presión dentro de la cámara, a 60 y 80 mTorr, y ellas presentan energías de brecha prohibida de 2.11 y 2.41 respectivamente, lo que indica un cambio de 0.3 eV solamente al fabricarlas con una diferencia de presión de 20 mTorr.

En la figura 44 se presentan los difractogramas resultantes de la técnica de **Difracción de Rayos-X** de muestras fabricadas a 80 mTorr de presión de esta serie, y depositadas sobre substratos de vidrio.



Figura 44 Difractograma de muestras control y dopadas. CdS base y CdS dopado fueron hechas a 80 mTorr de Ar. y 100°C. La muestra de Cu₂S fue fabricada a 65 mTorr y temperatura ambiente.

El difractograma de la película de CdS base muestra un crecimiento preferencial en el plano (0 0 2) el cual es la dirección perpendicular al plano basal, y al compararla con el CdS hexagonal policristalino no es la reflexión primaria. Por lo tanto, las condiciones de depósito favorecen el orden de crecimiento del Sulfuro de Cadmio, dado que la intensidad del pico del plano (0 0 2) indica que existe una gran cantidad de cristales orientados en esa dirección.

El orden de crecimiento preferencial se difumina conforme se dispara una mayor cantidad de pulsos de Cu₂S a la película, y esto puede evidenciar la incorporación del Cu a la estructura Wurtzita y el desorden estructural impuesto. Este efecto se incrementa con el aumento de la cantidad de pulsos de Cu₂S en la muestra. El cambio de orientación de crecimiento al plano (1 0 1) parece ser causado por la sustitución de Cu en la Wurtzita, que promueve cambios en los planos cristalinos modificando sus intensidades relativas del espectro cuando son comparadas con el CdS policristalino. La intensidad de sus picos se ve influenciada por la textura de la película (crecimiento preferencial) ó por una diferente ocupación atómica en los planos cristalinos. La carta cristalográfica del CdS hexagonal policristalino indica que el pico más intenso es precisamente el del plano (1 0 1), por lo tanto la inclusión del Cu en la estructura Wurtzita sólo induce el carácter policristalino del CdS limitando el orden impuesto por las condiciones de la técnica de depósito en esta serie.

Estos difractogramas de CdS muestran ser monofásicos e isoestructurales con la fase wurtzítica del CdS, al igual que los resultados de Kashiwaba, et. al. [3].

El difractograma de Cu₂S no muestra picos de intensidad significativa al compararla con alguna de sus posibles estructuras cristalinas.

La figura 45 muestra el cambio de la **resistividad** eléctrica de la película depositada en función de la cantidad de pulsos del dopante disparados hacia ésta, para dos presiones de depósito distintas.



Figura 45 Resistividad en relación al porcentaje de pulsos del dopante de muestras fabricadas a 100°C.

En las muestras de CdS base ó con 0% de Cu_2S , se observa una diferencia de 7 órdenes de magnitud en su resistividad, lo cual es esperado y es producto de la presión a la cual fueron fabricadas. Esto puede ser que a mayor presión hay un mejor control de la estequiometria de la película, menor formación de defectos que se traducen finalmente en carga de conducción. También es muy probable que las vacancias de S sean abatidas al aumentar la presión durante el depósito.

Para ambas presiones de fabricación de las muestras se presenta una resistividad inicial (CdS base sin impurezas) a partir de la cual mientras aumenta la cantidad de dopante la resistividad del material se incrementa hasta un punto donde es máxima, y de éste punto en adelante la resistividad disminuye en función de la mayor cantidad de dopante, pero en ese momento la conducción es de huecos ó de un semiconductor tipo p. Este comportamiento de resistividad en función de la cantidad de Cu en la película también es observado por Keitoku et al. [4] y Kashiwaba et al. [5]. Estos autores encontraron que a una relación atómica de 0.5 % de Cu se obtienen películas con resistividad inmensurable para ellos, pero sin embargo se muestra un decremento drástico al seguir la implementación de Cu hasta contenidos cercanos a 25% atómicos.

La diferencia en la cantidad de pulsos de Cu_2S entre los puntos de resistividad máxima para las muestras de 60 y 80 mTorr se basa en su resistividad inicial (0% pulsos dopante), dado que la fabricada a 60 mTorr tiene mucha menor resistividad y esto significa que necesita de una mayor cantidad de dopante para contrarrestar la carga de conducción original de ésta película para entonces comenzar a transformar el tipo de conducción. También es posible que la estructura de defectos en la muestra de 60 mTorr compite con la inclusión del Cu en el sistema, y estos defectos de tipo vacancias de S pueden ser centros de dispersión para la carga de conducción al aumentar la cantidad de pulsos de Cu_2S .

Al comprar el resultado de las muestras de 60mTorr de esta serie 3 con las de las muestras de 65mTorr y tratadas a 300°C de la serie 2 anterior, se aprecia un comportamiento muy parecido en su resistividad en función de la cantidad de pulsos de dopante, donde inicialmente al incluir dopante la película se hace más resistiva y al seguir implementando más dopante la resistividad se disminuye. Se observa una diferencia en la cantidad de pulsos necesarios para crear este efecto, siendo menor en la muestra a 65mTorr con tratamiento a 300°C que con la fabricada a 60 mTorr con substrato a 100°C, y dicha diferencia se puede explicar tal como pasó con la diferencia entre muestras de ésta serie, porque la resistividad inicial de la muestra de la serie anterior es tres órdenes mayor a la obtenida en esta serie.

En la tabla 16 se presentan los resultados de la técnica de medición por **efecto Hall** de muestras fabricadas a 80 mTorr. Estas muestras fueron medidas en CINVESTAV en México D.F.

% Pulsos Cu₂S	Resistividad (Ω• cm)	Mobilidad (cm²/V•s)	Concentración (cm ⁻³)	Тіро
0 % @80mTorr	Muy Resistiva			
31.5 % @80mTorr	Muy Resistiva			
50 % @80mTorr	0.31	1.93	1.04 x10 ⁻¹⁹	Р

Tabla 16 Efecto Hall de muestras fabricadas a 100°C y sin tratamiento térmico, Estudio hecho en CINVESTAV.

Las primeras dos muestras con 0 y 31.5 % de pulsos del dopante a su gran valor de resistividad, el cual es casi el mismo valor para ambas muestras (observado en la gráfica anterior). La medición del efecto Hall necesita que pase una corriente estable por la película delgada, por lo tanto con la alta resistividad de éstas muestras no fue posible conseguir resultados correctos. Esta resistividad se produce debido a la presión de argón en la cámara de depósito, porque se obtiene un buen control de la estequimetría, pocos defectos y por lo tanto pocas cargas de conducción.

En la muestra de 50% pulsos de dopante y 80 mTorr indica ser tipo **p**, este es el resultado de la medición Hall y es indicada por los coeficientes Hall del equipo de medición, lo cual resultó efectivamente que los portadores mayoritarios de carga son huecos.

De los resultados de transmisión óptica, difracción de rayos-X y efecto Hall se indica que el Cu se difundió completamente en la película de CdS, permitiéndole introducirse de manera sustitucional en sitios de Cd, donde probablemente se encuentra en el estado de oxidación Cu⁺¹, creando un portador de carga positivo (hueco) libre para entonces transformar el tipo de conducción de *n* a *p*.

Otra probable explicación del cambio de tipo de semiconductor para esta muestra puede ser que el compuesto Cu_2S se encuentre presente en la película, el cual tiene la característica de ser un semiconductor tipo **p**. Dado que en los difractogramas no se presenta alguna fase para el Cu_2S , y las mediciones de la energía de brecha prohibida por la transmisión óptica resultan ser muy semejantes, es probable que éste compuesto no se encuentre en grandes cantidades dentro de la película depositada.

El estudio de **Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X** se realizó a muestras fabricadas a 80mTorr con substrato de vidrio. Los resultados se generalizan a continuación para las muestras con 0, 31.5 y 50% de relación de pulsos de dopante.



Figura 46 CdS base 100°C, 80mTorr, 0% pulsos de dopante. Las barras de color indican el rango de energía donde se puede encontrar el pico fotoelectrónico del elemento por enlace. El coeficiente de determinación (R²) se ajusta lo suficiente.

En la figura 46 se aplica un acercamiento a los picos fotoelectrónicos de interés del espectro obtenido, los cuales son el orbital $3d_{5/2}$ del Cadmio y los orbitales $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ del Azufre. Las barras de color indican el rango de energía donde debe aparecer el pico para el material especificado por el color.

En el caso del Cadmio, el pico resultante del orbital $3d_{5/2}$ se compone de 2 picos, uno en el que su energía concuerda con el Cd enlazado al S, y otro con el Cd metálico. De acuerdo a la estructura atómica del material podemos concluir que efectivamente se trata de Cadmio enlazado con Azufre, y aunque el Óxido de Cadmio ó Cadmio metálico entra en el rango de energías donde se encuentra este pico es muy probable que su cantidad atómica sea mínima.

Por la parte de Azufre siempre aparecerá un doble pico, los orbitales $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, los cuales se encuentran únicamente dentro del rango de energías donde está enlazado como Sulfuro, lo que nos asegura el estado del enlace del Azufre en la muestra.

También se realizaron ampliaciones en la región de energía donde se encuentran los picos fotoelectrónicos del Oxígeno y Carbono, pero ambos resultaron tener muy bajas cuentas de fotoelectrones detectados, por lo tanto confirmando este resultado esperado porque se les realizó un desbaste a la película por 60 segundos para eliminar contaminantes superficiales.

Las Figura 47 y Figura 48 muestran las regiones donde aparece el pico fotoelectrónico del Cobre, perteneciente al orbital $2p_{3/2}$. El texto al pie de la imagen indica a cuál muestra es perteneciente. Las barras de color indican el rango de la energía donde se debería de encontrar el pico para que el Cu se encuentre enlazado con el material indicado en el color.



*Cu2p*_{3/2} Figura 47 CdS-Cu₂S 100°C, 80mTorr, 31.5% Pulsos

En la figura 47 se ilustra el pico fotoelectrónico perteneciente al Cu de la muestra fabricada a 80 mTorr con 31.5% de relación de pulsos. La barra verde indica el rango de energías donde se observaría el pico del Óxido de Cobre CuO, y podemos concluir que los picos fotoelectrónicos de ambas muestras dopadas no existe presencia de éste compuesto.

De acuerdo a la imagen, el pico en 932.2 eV no entra en el rangos de energías del Cu metálico, pero sí entra en los tangos de los compuestos Cu_2O , $CuS y Cu_2S$, por lo tanto es muy difícil determinar en qué estado químico se encuentra el Cobre. Dado que la cantidad atómica del Oxígeno en la muestra es muy baja (como se ilustra en la siguiente tabla 17), podemos esperar que la formación del compuesto Cu_2O exista en una cantidad despreciable. Entonces, la muestra con 31.5% de pulsos de dopante/base debe de tener al Cu enlazado como CuS ó Cu_2S .





En la figura 48 se ilustra el pico fotoelectrónico perteneciente al Cu de la muestra fabricada a 80 mTorr con 50% de relación de pulsos. En ella se indican las regiones de energías de los compuestos al igual que en la figura anterior, y dado que el pico no coincide con el rango de energías del compuesto CuO, podemos decir que éste compuesto es inexistente en esta muestra. El pico entra en los rangos del Cobre metálico, Cu₂O, CuS y Cu₂S, por lo tanto es necesario discernir el estado del enlace del Cu por otro método que no sea únicamente por la energía donde se localiza el pico fotoelectrónico. Más adelante se realiza el método del parámetro Auger para distinguir entre compuestos.

Se aplicó un análisis cuantitativo de XPS a los principales picos para obtener los porcentajes atómicos por elemento, a continuación se presenta una tabla con los resultados:

Muestra	Cd (% at.)	S (% at.)	Cu (% at.)	O (% at.)	Total (% at.)
0%	68.4	28.2		3.4	100
31.5%	52.6	26.9	17	3.5	100
50%	48.3	25	24.4	2.3	100

 Tabla 17 Cantidades atómicas elementales de las muestras de la Serie 3.



Figura 49 Gráfica de pastel de las cantidades elementales en las muestras de la Serie 3..

Al comparar las cantidades atómicas de la muestra sin dopante con las del blanco no concuerdan con los datos iniciales obtenidos por la técnica EDS. Aquí se esperaría una aproximación de las concentraciones para la muestra de control, dado que la técnica PLD alude al depósito de igual estequiometria entre el blanco y la muestra depositada, en nuestro caso es probable que la presión de fondo en conjunto con la energía del láser influyan en la composición de la muestra, debido a las distintas resistividades obtenidas a distintas presiones de gas de fondo para las muestras de CdS base.

La muestra de CdS base (sin dopante) tiene una estequiometria desbalanceada, con mayor porcentaje de Cd que S por peso atómico. Una causa de que al crear la película delgada base se obtengan cantidades atómicas desiguales al ser cotejadas con el blanco pueda ser la siguiente:

El láser pulsado tiene una longitud de onda de 248 nm, cuya energía es de 5 eV, y por otro lado la energía del enlace iónico del CdS es de 381 kJ/mol a 298°K[6] (1eV = 96.487 kJ/mol, 381 kJ/mol = 3.95 eV); esto significa que al crearse el plasma es probable que el enlace iónico Cd–S se rompa y se transfieran cationes y aniones del compuesto hacia el sustrato.

Determinar el estado del Cobre dentro de la muestra es muy difícil porque sus rangos de localización de pico fotoeléctrico se empalman. Por lo tanto se decidió estudiar el **parámetro Auger** de estos mismos espectros para diferenciar los estados químicos del Cobre en las muestras.

El estudio de los picos Auger presenta corrimiento al igual que con las líneas fotoelectrónicas, y nos proporciona una herramienta más poderosa para la identificación de los componentes químicos que sólo con el corrimiento de los picos fotoelectrónicos.

El parámetro Auger es insensible a la carga electrostática superficial de la muestra y de la energía inicial del fotón de rayo-X, es decir, es el mismo resultado si se utiliza ánodo de Aluminio o Magnesio como fuente de los rayos-X.

El parámetro Auger se obtiene de la siguiente manera:

Parámetro Auger (α) = Energía de Enlace + Energía Cinética

Para el Cobre:

 $\alpha_{Cu} = Cu \, 2p_{3/2} + (hv - Cu \, LMM)$



Figura 50 Estudio del parámetro Auger en técnica XPS. Figuras sin relleno son resultados experimentales, y los rellenos son extraídos de J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Los resultados experimentales se muestran con y sin ablación de iones Ar⁺ por 60 segundos.

La figura 50 grafica los puntos obtenidos experimentalmente y junto a ellos están los puntos extraídos el manual de XPS para algunos compuestos con Cobre en diferentes estados de oxidación, con fines de comparación.

Los parámetros Auger se identifican con líneas punteadas inclinadas, cada una de 1 eV de diferencia. Los símbolos sin relleno indican los resultados experimentales, mientras que los símbolos rellenados indican los datos de referencia.

Se realizaron dos mediciones con dos muestras diferentes, los símbolos sin cruz indican la muestra sin erosión y los símbolos con cruz son las muestras que recibieron una erosión por medio de un haz de iones de Argón por 60 segundos. En ambas muestras con y sin erosión se observa un corrimiento de casi la misma magnitud en la energía de enlace del pico característico del Cobre $2p_{3/2}$ y de energía cinética de los picos Auger de transición LMM.

Dado que no se realizó un análisis de XPS para una muestra base del blanco Cu₂S, no se tiene una referencia experimental para esta gráfica, por lo tanto se optó por compararla con las siguientes gráficas de parámetro Auger del Cobre de dos distintos autores.



Figura 51 Parámetros Auger de varios estados de enlace del Cobre, extraído de J.F. Moulder, Handbook of Xray Photoelectron Spectroscopy.



Figura 52 Parámetros Auger del Cobre obtenidos del autor Wagner, del libro Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy.

Se presentan dos gráficas de los parámetros Auger de compuestos de Cobre, la Figura 51 obtenida de J.F. Moulder de su manual de XPS[7], y la Figura 52 de C. Wagner de su manual de XPS [8].

Se observan los puntos de compuestos de Cobre en la gráfica. Al comparar estas gráficas con los puntos obtenido de la experimental podemos observar que las muestras medidas caen dentro de la región donde se encuentran los puntos del Cobre con estado de oxidación +1, lo cual nos indica que el pico fotoelectrónico del Cu2p_{3/2} únicamente puede ser de Cu₂S ó Cu₂O.

Gracias a esto podemos excluir la posibilidad de que se encuentre Cu metálico en ambas muestras, porque éste se encuentra entre 918 y 919 eV de Energía cinética (eje ordenada) ó 1 eV de diferencia con los resultados experimentales. El punto en a gráfica del compuesto CuS se encuentra muy cercano a la energía de enlace (eje abscisa) de los resultados experimentales, pero en la energía cinética (eje ordenada)

Ahora, para diferenciar del Cu₂S ó Cu₂O, vemos la cantidad de Oxígeno en la muestra que es cercana al 3% en ambas muestras, por lo tanto es muy probable que la mayor parte del Cobre está enlazado con Azufre en la forma de Cu₂S, pero no queda en el justo lugar donde se encuentra el punto de éste compuesto en las gráficas de ambos autores, por lo tanto esta variación puede indicar que el Cu se encuentra en forma de dopante unido con el S.

3.4 Dispositivos TFT fabricados por Fotolitografía

Para la fabricación de dispositivos TFT se escogieron tres series de muestras:

- 1. Base, 0% Relación pulsos Dopante, 80 mTorr y 100°C,
- 2. Medio, 31.5% Relación pulsos Dopante, 80 mTorr y 100°C, y
- 3. Alto, 50% Relación pulsos Dopante, 80 mTorr y 100°C.



Figura 53 TFT's con diferentes porcentajes de disparos relativos de dopante, hechos por fotolitografía medidos como semiconductor tipo "n" (a) y "p" (b) (izquierda y derecha respectivamente). Con un ancho de canal de 80 μm y longitud de canal de 20 μm.

En la figura 53 se grafican el voltaje de Compuerta V_G, contra la corriente de Drenador I_D, de dispositivos TFT's con ancho de canal de 80 μ m y longitud de canal de 20 μ m, donde cada línea indica diferente porcentaje de pulsos al material dopante.
La gráfica en (a) llamada 0% es CdS base y demuestra tres zonas de interés, la primera con V_G de -5 a +3 Voltios marca una corriente invariable muy baja y significa que existe un canal muy resistivo entre los contactos Fuente y Drenador, esta zona es llamada zona de corte. La segunda zona es comprendida desde +3 a +16 Volts en V_G llamada zona de acumulación, es donde hay un cambio proporcional entre el aumento de voltaje positivo en la Compuerta y la conductividad del canal entre Fuente y Drenador. La tercera zona comprende +16 a +20 Volts en V_G es llamada zona de saturación, y aunque siga aumentando el voltaje en V_G la conductividad del canal seguirá sin cambios significativos. Por otro lado, en la gráfica (b), se aprecia un aumento proporcional de la resistencia del canal en relación con el voltaje negativo aplicado a la Compuerta, provocando la transición a una zona de corte para el TFT desde V_G desde -10V a valores más negativos.

Ambas gráficas de la muestra con 31.5% de relación de pulsos de dopante no muestran una relación significativa entre la corriente de Drenador y voltaje de compuerta.

La muestra con 50% de pulsos en (a) presenta una gráfica con un comportamiento un poco parecido a lo esperado si tuviéramos un canal tipo p. Esto debido a la disminución de corriente en función de un campo eléctrico positivo aplicado a la Compuerta, repele a los portadores mayoritarios (huecos, de carga positiva) que forman el canal de conducción eléctrica. Esta muestra en (b) no denota un comportamiento de un TFT de canal p, no se observa un aumento en la corriente entre Fuente y Drenador en función del voltaje negativo aplicado en la Compuerta. Este resultado se puede atribuir a la resistividad de la película semiconductora en el dispositivo, la cual es lo suficientemente baja para que no se aprecie el cambio de corriente en función del aumento en valores negativos de voltaje en la Compuerta.

3.5 Conclusiones

Las muestras de la serie 1 obtenidas por el método de depósito de Esparcimiento Continuo-Composicional (CCS) resultaron ser policristalinas e isoestructurales con el CdS. Las diferencias cristalinas entre ellas pueden ser la evidencia indirecta del desorden cristalográfico introducido por el Cu en la estructura en las diferentes regiones de la oblea. Es claro que el mayor contenido de Cu en la oblea, ya sea como impureza ó como Cu₂S, es función de la región de la oblea debido a que los dispositivos cercanos a donde se depositó el blanco de Cu₂S fueron los que presentaron corto circuito en las tres muestras estudiadas en esta serie.

Mediante la comparación de las muestras 1A y 1B fue posible deducir el efecto de la razón de pulsos CdS/Cu₂S en el comportamiento eléctrico de los transistores. En tanto que las muestras con razón de pulsos CdS/Cu₂S (1:1) los transistores no pudieron medirse debido a su alta resistencia, los transistores de razón (1:3) con mayor contenido de Cu tuvieron un comportamiento eléctrico de corto circuito ó de transistor tipo **p** "incipiente", ya que ninguno de ellos fue encendido con éxito. La corriente de drenador aumenta ligeramente con el tratamiento térmico debido a una mayor distribución de Cu en la estructura.

Al comparar la muestra 1B (100 mTorr) y 1C (65 mTorr) fue posible deducir el efecto de la presión de Argón en la síntesis del semiconductor. La muestra 1C es menos resistiva que las depositadas a 100 mTorr (1A y 1B). La mayor conductividad en la muestra 1C puede ser resultado de los defectos introducidos al momento de erosionar cada blanco. Una menor presión puede facilitar la descomposición de las especies desde cada blanco hasta el substrato provocando que el depósito cuente con distinta estequimetría que la del blanco.

Mediante la técnica de CCS no fue posible obtener transistores funcionales ni demostrar el comportamiento tipo p del semiconductor modificado ya que este método favorece la formación de una película con gran variación de la composición en la superficie y volumen de la oblea.

En la serie 2 de experimentación fabricados a temperatura ambiente y con el método de codepósito se observó que todas las muestras depositadas mostraron una energía de brecha prohibida en los 2.4 ±0.05 eV, incluyendo los resultados con tratamientos térmicos posteriores. Esto indica que aún con una mayor cantidad de Cu en la muestra se obtiene una mezcla homogénea de ambos blancos con éste método de codepósito, al parecer el movimiento continuo del substrato emparejado con los pulsos láser resultan ser efectivos para obtener películas con mezclas homogéneas.

Se observó un comportamiento de alza y disminución en la resistividad de las películas en función de la cantidad de Cu, pero sólo para las muestras fabricadas a 65 mTorr y tratadas a 300°C. Este comportamiento puede indicar que la impureza inicialmente entra en sitios de Cd poniéndose eléctricamente activa propiciando una recombinación hueco-electrón in-situ, esto conlleva a una notable alza en la resistividad por la disminución de electrones libres y al acabarse éstos portadores libres comienzan a ser los huecos introducidos por las impurezas los portadores de carga. Los resultados obtenidos en base al tratamiento térmico indican que la difusión del Cu durante el depósito no es efectiva para que se introduzca en sitios de Cd.

En la serie 3, utilizando nuevamente el método de codepósito con el substrato a 100° C, se fabricaron muestras a 80 mTorr de presión las cuales resultaron con energía de brecha prohibida de 2.4 ±0.02 eV, aún con el mismo número de pulsos hacia ambos blancos que es

la mayor cantidad de Cu introducida en la muestra. Esta medida puede indicar que la mezcla de componentes se realizó de manera homogénea sin que se formaran compuestos de Cu₂S de menor energía de brecha, como parece suceder en la muestra fabricada a 60 mTorr en esta misma serie.

Las muestras fabricadas a 80 mTorr resultaron ser policristalinas e isoestructurales al CdS (iguales a los resultados de la serie 1). El incremento e incorporación del Cu en la película se evidencía con el cambio de intensidades relativas en los planos de la estructura y un desorden estructural que puede indicar que las impurezas sustituyeron al Cd sin formar compuestos Cu-S cristalinos observables en el difractograma.

Las muestras fabricadas en ambas presiones demuestran un comportamiento de resistividad parecido a la muestra de la serie 2, pero a éstas no se les aplicó tratamiento térmico. Este resultado sucede por el efecto de la temperatura en el substrato que parece favorecer la difusión del Cu por la muestra en el momento de su fabricación.

La muestra fabricada a 80 mTorr de la serie 3 con el mismo número de pulsos hacia ambos blancos (relación 50%) demostró ser tipo p con el estudio del Efecto Hall y con resistividad muy parecida a la obtenida por el método CTLM. Esto puede ser un indicio de que el Cu sustituyó los lugares del Cd y que la conductividad se transformó a portadores libres con carga positiva (huecos) ó también que se formó el semiconductor Cu₂S que es naturalmente tipo p. La espectroscopia por fotoelectrones emitidos por rayos-X indica que la cantidad de Cu en esta muestra es de 24.4% atómico, por lo tanto señala que éste material no entra en el concepto de dopaje (2% atómico), y se trata de un compuesto. El estudio del parámetro Auger desmiente la presencia del Cu metálico ó de Óxidos de Cobre en la muestra y asegura que el Cu se encuentra enlazado con el S con una energía cercana a la del Cu₂S. Todo esto expresa que una buena parte del Cu entra sustituyendo al Cd en la red porque no existe evidencia que diga lo contrario como la formación de otros compuestos con Cu.

Los dispositivos TFT's fabricados con los depósitos de la serie 3 en su capa activa presentaron con éxito el "encendido" del tipo n con el semiconductor sin impurificar, pero esto no se observó con el tipo p del depósito comprobado de ser ese tipo de conductividad. Este resultado lo podemos justificar con la baja resistividad de la película dopada al ser comparada con la del TFT sin impurificar (que es 8 órdenes más resistiva). Esta baja resistividad produce que el canal del TFT no presente un cambio significativo al aplicar el voltaje necesario para "encender" un dispositivo con semiconductor de tipo p.

La mayor temperatura alcanzada en el proceso de fabricación de los TFT's por el método de fotolitografía fue de 115°C, entonces nos permite utilizar substratos poliméricos flexibles y así poder aplicarlos a la fabricación de estos transistores.

3.5.1 Trabajo a futuro

Estudiar más a fondo las propiedades de la película que mostró ser semiconductor tipo "p", y determinar por qué se obtienen propiedades cristalográficas y ópticas del CdS, y tipo de semiconductor del Cu₂S.

Por medio de la técnica de depósito por láser pulsado (PLD) se pretende crear una película delgada con los blancos CdS y Cu₂S, que presente propiedades del CdS, pero que sea semiconductor tipo "p", y se pueda utilizar como capa activa en dispositivos TFT. Para lograr esto se requerirá aumentar la presión de fondo de gas inerte en la cámara de depósito, con el fin de que la resistividad de la película se incremente. Con esto se podría obtener un transistor TFT tipo "p".

Realizar la totalidad de los depósitos y procesos de fotolitografía sobre substratos plásticos y transparentes (PI, PET, PEN), dado a que estos procesos cumplen con los requerimientos de temperatura para el uso de estos substratos.

Crear un diodo rectificador de corriente con n-CdS y p-CdS:Cu₂S, para entonces medir sus propiedades de rectificación.

Crear una celda fotovoltáica con estos materiales y medir su eficiencia.

Estudiar otros materiales que puedan transformar a tipo "p" el semiconductor CdS, al utilizar la técnica de depósito por láser pulsado.

3.6 Referencias

[1] Ashour, A. *The physical characteristics of Cu2S/CdS thin-film solar cell*. Jour. Of Optoelectr. And Adv. Matls. Vol 8, No.4, p.1447-1451 (2006).

[2] M. Ramya, S. Ganesan Study of thickness dependent characteristics of Cu2S thin film for various applications. Iranian journal of Materials Science & Engineering Vol. 8 No. 2, (2011).
[3] Kashiwaba, Y, Komatsu T, Nishikawa, M, Ishikawa, Y, Segawa K, Hayasi, Y, X-Ray

diffraction studies of p-CdS:Cu thin films. Thin Solid Films 408, p. 43-50 (2002). [4] Keitoku, S, Ezumi H, Osono, H, Ohta, M, *Preparation of p-Type CdS Thin Film by Laser*

Ablation. Jpn. J. Appl Phys. Vol 34, p.138-140 (1995) . [5] Kashiwaba, Y, Kanno, I, Ikeda, T. *p-Type Characteristics of Cu-Doped CdS Thin Films.* Jpn. J. Appl. Phys. Vol 31, p. 1170-1175 (1992).

[6] B. de B. Darwent, *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules*, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.), 31, p. 52. (1970)

[7] J.F. Moulder, el. al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Physi. Electr. Div., Eden Prairie, MN, (1992).

[8] Wagner, C. D. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp. (1979).

Capítulo IV.- Apéndices

4.1 Apéndice 1: Depósito por Láser Pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD)

El depósito por Láser Pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) es un proceso de depósito físico en fase de vapor, llevado a cabo dentro de un sistema de alto vacío. En PLD, un láser pulsado es enfocado hacia un blanco del material a ser depositado. Para una densidad de energía del láser suficientemente alta, cada pulso de láser vaporiza o erosiona una pequeña cantidad del material creando una pluma (plume, en inglés) de plasma. El material erosionado es expulsado del blanco en una pluma altamente direccionada hacia un substrato ubicado a una distancia fija sobre el blanco. La pluma de ablación provee el flujo de material para el crecimiento de la película.

El láser posee características únicas, tales como frecuencia muy delimitada, coherencia y alta densidad de energía. En la mayoría de los casos el haz de luz es lo suficientemente intenso para vaporizar hasta los materiales más duros y resistentes al calor. La radiación electromagnética (haz de luz láser) es fuertemente absorbido por la superficie sólida del blanco, lo que propicia una rápida evaporación de este material. El vapor del material consiste de partículas excitadas y altamente ionizadas que se presentan como una pluma de plasma resplandeciente, donde el material eyectado puede incluir átomos neutros y moléculas, iones positivos y negativos, clústeres, electrones y fotones.

La energía cinética de las partículas erosionadas depende ampliamente en la energía del láser y las colisiones en fase de vapor. Afortunadamente, el uso de gas de fondo para climatizar la pluma es generalmente efectivo para eliminar este problema [1].

El pulso incidente del láser induce calentamiento extremadamente rápido de una cantidad significativa de masa/volumen del material del blanco. Esto puede causar transiciones de fase, e introduce ondas de estrés de amplitud alta en el blanco sólido. El material comenzará a evaporarse y expandirse en la fase gaseosa. La eyección del material comienza en una escala de picosegundos, y entonces, a menos que uno esté trabajando con duraciones de pulsos muy cortas, la pluma subsiguiente de material eyectado será irradiado por los pulsos siguientes del láser. En muchos casos la radiación será absorbida por la pluma, provocando una atenuación de la intensidad de la luz incidente en el blanco y la excitación e ionización de especies en la pluma. El resultado será la formación del plasma y la subsecuente emisión óptica.

Una vez que terminan los pulsos del láser, el blanco se enfría y resolidifica, por lo tanto quedará una zona erosionada, esto indica la necesidad de que el área de impacto del láser sobre el blanco sea lo más homogénea posible en toda su superficie, en otras palabras es necesario que el blanco gire para no agujerarlo al impactar el láser en el mismo lugar.

A un nivel superficial, la ablación puede ser vista simplemente como una evaporación rápida de material en un volumen localizado de interacción en y cerca de la superficie del blanco. En la siguiente ilustración se representa el proceso de ablación del blanco a nivel superficial y la generación de la pluma.



Figura 54 Secuencia cronológica de ablación por láser pulsado del blanco

En la figura 54, (a) representa la absorción de la radiación del láser, comienzan la fusión y evaporización, el área sombreada indica material fundido, las flechas indican el movimiento de la interfaz sólido-fundición. En (b) se observa la propagación del frente fundido hacia el sólido, la evaporación continúa y las interacciones del láser con la pluma empiezan a ser importantes. En (c) sigue formándose el plasma y la radiación incidente es absorbida por la pluma, y al final en (d) la fusión de los residuos lleva a eventualmente a la resolidificación.

En la figura 55 se ilustra los componentes del sistema PLD, el porta-substrato es giratorio y climatizado, el carrusel de porta-blancos tiene giro independiente del blanco, la entrada de gas argón puede ser también oxígeno para que reaccione con el plasma, la salida a una turbobomba de vacío, y una ventana de cuarzo es por donde se incide el pulso láser.



Figura 55 Diagrama esquemático de cámara de vacío y proceso de depósito de PLD.

El generador de pulso Láser que se utilizó en esta investigación es del tipo exímeros, utilizando un gas de mezcla de KrF. El láser tiene una longitud de onda de 248 nanómetros ó energía de 5 eV y una duración de pulso de 20 a 25 nanosegundos.

En esta técnica de depósito por PLD se controlan varios parámetros. Para poder conseguir reproducibilidad en los depósitos es necesario mantener dichos parámetros más estables posibles.

La siguiente tabla enumera los parámetros ajustables directamente del equipo PLD.

T.amb-1000°C
1 a 20 Hz
18-23 KV
0.1-75 mJ
$0.1-500 \times 10^{-3}$ torr (Controlable)
Definido por usuario
Definido por la distancia entre la lente y el blanco
0 a 300 grados por segundo

Tabla 18 Parámetros directamente controlables en el equipo PLD.

Los siguientes parámetros se definen indirectamente modificando uno o varios de los anteriores:

Espesor (t) Homogeneidad de depósito Densidad de Energía Número de Voltaje de Trabajo del Numero de pulsos Pulsos Láser Área de Contacto en el Presión de gas Velocidad angular del sustrato Argón ó Vacío Blanco Temperatura de Frecuencia de los Pulsos sustrato Láser Densidad de Energía

Tabla 19 Parámetros ajustables indirectamente del equipo PLD.

4.2 Apéndice 2: Depósito de capas atómico (Atomic Layer Deposition, ALD)

El depósito por capas atómicas o ALD (atomic layer deposition) técnica de depósito químico en fase vapor (CVD) adecuado para la manufactura de materiales inorgánicos en forma de películas delgadas con espesores de hasta fracciones de monocapas. Tiene sus experimentos raíces desde los años 1960 y 1970[2].Esta técnica se define como un proceso cíclico basado reacciones secuenciales entre un gas y un sólido. Los beneficios del ALD incluyen el control del espesor en la película, crecimiento a bajas temperaturas, una gran uniformidad sobre la película y un autocontrol de las reacciones para realizar el depósito. Gracias a estas características se puede usar esta técnica en una gran cantidad de aplicaciones. Las características de auto-ensamble para la formación de una capa atómica de óxido metálico se lleva a cabo en un proceso de cuatro pasos:



1) Exposición de precursores, los reactantes entran en la cámara de depósito e interactúan con el sustrato.

2) Evacuación o purga de los precursores, los subproductos se extraen de la cámara dónde se lleva a cabo el depósito, para evitar reacciones parasitarias.

3) Exposición de las especies reactantes, típicamente oxidantes o re-agentes.

4) Evacuación o purga de los subproductos de la cámara de reacción para continuar con este ciclo, el número de veces deseadas para obtener el espesor requerido. Este proceso define un ciclo de ALD (Figura 56).

Figura 56 Diagrama esquemático de un ciclo completo de reacción ALD.

Se dice que es un proceso auto-regulado porque la reacción que involucra sólido-gas ocurre rápidamente en cada punto de la superficie sin posibilidad de reaccionar nuevamente. La reacción completa de los precursores con la superficie sólida y la evacuación efectiva de los productos de reacción posibilita el crecimiento ideal de una mono-capa por ciclo de ALD. En régimen de ALD las películas adoptan la superficie del sólido con el que reaccionan y se tiene un estricto control en la uniformidad química y espesor del crecimiento.

4.3 Apéndice 3: Espectrofotometría UV-Vis de Transmisión/Absorción

La técnica de espectrofotometría UV-Vis consiste en un haz de luz dirigido perpendicularmente a la superficie de una muestra, donde se determina el porcentaje de radiación electromagnética transmitida en función de la longitud de onda (energía) de la misma, y con esta información se calculan propiedades ópticas (coeficiente de absorción, índice de refracción) y eléctricas (Ancho de banda prohibida) de la película delgada de la muestra.



Figura 57 Esquema de la técnica de transmisión UV-Vis

El rango de longitudes de onda para el espectro UV-Visible se comprende desde 200 a 400 nm para UV y de 400 a más de 800 nm para el Visible.

El coeficiente de absorción determina la intensidad de radiación absorbida en la muestra (junto con la concentración de ésta). El coeficiente de absorción depende de la naturaleza del material y de la longitud de onda de la radiación absorbida. Los materiales semiconductores tienen un borde de absorción en su coeficiente de absorción, debido a que una radiación con energía por debajo de la banda prohibida no tiene energía suficiente para excitar un electrón de la banda de valencia a la de conducción, como consecuencia esta radiación no es absorbida. El ancho de banda prohibida de un semiconductor se puede obtener por medio de esta técnica, a partir del porcentaje de Transmitancia óptica y el coeficiente de absorción de acuerdo con la ecuación:

$$\alpha^2 = -\frac{1}{d} [ln(T)]^2 \cong A(hv - Eg)^2$$

En donde α^2 es el coeficiente de absorción obtenido, *d* es el espesor de la película, *T* es el porcentaje de transmitancia obtenido, *A* es constante que depende del semiconductor, *h* es la constante de Plank (4.135x10⁻¹⁵ eV*s), y *v* es la frecuencia que se relaciona directamente con la velocidad de la luz en el vacío y la longitud de onda que interviene en la medición (v = c / λ).

Para obtener la energía de la brecha prohibida es necesario graficar el coeficiente de absorción en la ordenada contra hv (energía), entonces la intersección de la tangente al borde de absorción con el eje de abscisas se obtiene una estimación de la energía de banda prohibida, de transición directa [3].

4.4 Apéndice 4: Difracción de rayos-X (X-ray Diffraction, XRD)

La difracción de rayos X se produce por la interacción entre un haz de rayos-X y los electrones del entorno ordenado de un cristal debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La cristalografía por difracción de rayos-X consiste en medir las intensidades de los haces difractados por la muestra, mediante un detector adecuado y, a partir de estos reconstruir matemáticamente la distribución electrónica en la celda unitaria, cuyos máximos corresponderán de forma aproximada a las posiciones atómicas. Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos, que típicamente es del orden de Angstroms.



Figura 58 Esquemático de la ley de Bragg. la distancia interplanar d , la longitud de onda λ , y ángulo de difracción 20. Interferencia constructiva (a), e interferencia destructiva (b).

Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica, con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o incluso menor que la constante de red, pueden aparecer haces difractados en direcciones muy diferentes de la correspondiente al haz incidente. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente, como se indica en la Figura 58. Consideremos los planos paralelos de la red con una distancia de separación *d* entre ellos. La radiación incidente está contenida en el plano del papel. La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en planos adyacentes es $2dsen\theta$, midiéndose θ a partir del plano. Se produce la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero *n* de la longitud de onda λ del rayo-X, de modo que:

$2dsen\theta = n \lambda$

Esta es la famosa Ley de Bragg. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Aunque la reflexión en cada plano es especular, sólo para ciertos valores de θ las reflexiones procedentes de todos los planos se sumarán en fase para dar un haz reflejado intenso.

La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red. Obsérvese que la ley no se refiere a la composición de la base de átomos asociada con cada punto de la red. No

obstante, la composición de la base determina la intensidad relativa de los diversos órdenes de difracción procedentes de un conjunto determinado de planos paralelos, por lo tanto, al comparar los difractogramas obtenidos con las cartas cristalográficas de la base de datos de materiales y observar la coincidencia de los picos de mayor intensidad, es posible deducir la estructura cristalina de la muestra, pero no directamente su composición química.

4.5 Apéndice 5: Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM)

En el Microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones es generado por un filamento incandescente (Tungsteno, W). Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es dirigido hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar. Este proceso está ilustrado en la figura 59.



Figura 59 Esquematización del microscopio electrónico de barrido, junto con una ampliación de la zona de la muestra donde incide el haz de electrones.

Una parte importante del haz electrónico pierde energía mediante la excitación de procesos inelásticos con los átomos del material. Los principales procesos involucrados en la pérdida de energía son: la producción de electrones secundarios, la excitación de fonones y plasmones, la emisión de electrones Auger, la producción de rayos X por radiación de frenado ("Bremsstrahlung"), y la producción de radiación electromagnética en infrarrojo, visible y ultravioleta debido a transiciones electrónicas. La energía de los electrones secundarios emitidos es inferior a 100 eV, y su rendimiento es muy alto, es decir, por cada electrón incidente podemos obtener varios electrones secundarios. Estos electrones son los que se utilizan normalmente para la formación de la imagen, aunque también se puede formar con cualquiera de los otros productos de la interacción. Así pues, una parte del haz de electrones incidente es absorbido por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios y elásticos. De este balance se genera una corriente, eléctrica a tierra que

repone (o elimina) ese defecto (o exceso) de electrones y que en algunos casos también puede utilizarse para crear la imagen.

Todos estos procesos tienen lugar en una pequeña zona de unos 50 Å. El tamaño de esta región, y por tanto el contraste de la imagen, se deriva directamente del proceso que detectemos. Así, la resolución límite de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción sonda-objeto. Ambos factores dependen a su vez de otros, como la energía del haz electrónico incidente. Esta es seleccionable por el usuario y oscila entre 100eV y 30 keV. A mayor energía, mayor penetración del haz en la muestra y mayor focalización del mismo.

4.6 Apéndice 6: Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

La técnica XPS fue desarrollada e mediados de los años 1960 por Kai Siegbahn y su grupo de investigación en la Universidad de Uppsala, en Suecia.

Ésta es una técnica de análisis químico superficial, consiste en irradiar un sólido en vacío con rayos-X suaves monoenergéticos y analizar la energía de los electrones emitidos.

El espectro se obtiene como una grafica del número de electrones detectado por intervalo de energía contra su energía cinética. Cada elemento tiene su espectro único. El espectro de una mezcla de elemento es aproximadamente igual a la suma de los picos de cada elemento constituyente. Debido que el camino libre promedio de los electrones en sólidos es muy pequeño, los electrones detectados son originados únicamente desde las primeras capas atómicas, haciendo que XPS sea una técnica sensible a la superficie para el análisis químico. Se pueden conseguir datos cuantitativos de las alturas ó áreas de los picos, y la identificación del estado químico se consigue de la medición exacta de las posiciones de los picos y sus separaciones.

Los rayos-X normalmente usados son Magnesio $K\alpha$ (1253.6 eV) ó Aluminio $K\alpha$ (1486.6 eV). Estos fotones tienen poder de penetración limitado en sólidos, en el orden de 1 a 10 micrómetros. Interactúan con los átomos en la superficie, causando que electrones sean emitidos por el efecto Fotoeléctrico. La energía cinética de los electrones emitidos se da por:

$$E_{\rm K} = hv - E_{\rm B} - \phi_{\rm s}$$

, donde h_V es la energía del fotón, E_B es la energía de enlace del orbital atómico del cual el electrón es generado, y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro.[4]

La energía de enlace para el electrón E_B , se determina por la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía cinética que posee el fotoelectrón que es expulsado del átomo. La energía de los fotoelectrones emitidos es analizado por un espectrómetro electrónico, en donde la información se presenta en un grafico de cuentas ó cuentas/ segundo contra energía del electrón (Figura 60).

La energía cinética E_{κ} de los fotoelectrones es una cantidad experimental medida por un espectrofotómetro, sin embargo esto depende de la energía del fotón de los rayos-X empleados, como consecuencia no es una propiedad intrínseca del material. La energía de enlace electrón-núcleo (E_B) es un parámetro el cual identifica específicamente el electrón en términos del nivel de energía atómica de dónde es expulsado.



Figura 60 Esquema de un equipo XPS, con la fuente de rayos X de Mg ó Al, la muestra aterrizada, el detector de fotoelectrones, y el procesamiento para la gráfica de cuentas de electrones contra valor de energía en eV.

El proceso de fotoemisión se muestra esquemáticamente en la Figura 61, en donde un fotón de energía definida es usado para conocer la energía a un electrón, el electrón usa esta energía para romper el enlace electrón-núcleo dentro de un átomo en particular.



Figura 61 Modelo atómico del efecto fotoeléctrico (proceso de emisión XPS) en (a) causa la emisión de un fotoelectrón. El proceso de relajación en (b) para un modelo atómico resulta en la emisión de un electron KL₂₃L₂₃.

4.7 Apéndice 7: Efecto Hall

El efecto Hall se produce cuando se ejerce un campo magnético transversal sobre una muestra por donde que circulan cargas. Como la fuerza magnética ejercida sobre ellas es perpendicular al campo magnético y a su velocidad (ley de la fuerza de Lorentz), las cargas son impulsadas hacia un lado del material y se genera en él un voltaje transversal o voltaje Hall (V_H). Edwin Hall descubrió en 1879 el efecto, que, entre otras muchas aplicaciones, contribuyó a establecer, diez años antes del descubrimiento del electrón, el hecho de que las partículas circulan por un conductor metálico tienen carga negativa.

La figura 62 ilustra la configuración experimental de la medición del efecto Hall. Sobre una corriente eléctrica actúa un imán que produce un campo magnético (B). La fuerza magnética (F_m) desvía los portadores de carga hacia uno de los lados de la muestra, lo que implica que dicho lado queda con carga de ese signo y el lado opuesto queda con carga del signo contrario. En consecuencia, entre ambos se establece un campo eléctrico y su correspondiente diferencia de potencial o voltaje Hall.



Figura 62 Configuración y diagrama eléctrico de medición del efecto Hall. B indica la dirección del campo magnético, V indica la dirección convencional de la corriente y el voltaje aplicado (electrones fluyen al lado contrario), Fm es la fuerza magnética, y V_H indica el diferencial de potencial, es decir el Voltaje Hall.

La obtención experimental del voltaje Hall, permite deducir la velocidad de los portadores de carga y su concentración, puesto que, desde que se alcanza la situación estacionaria, la fuerza eléctrica ejercida sobre cada carga ($F_e = q \cdot E$) se equilibra con la fuerza magnética [$F_m = q \cdot (v \times B)$]. De ello se deduce que el voltaje Hall es directamente proporcional a la corriente eléctrica y al campo magnético y es inversamente proporcional al número de portadores por unidad de volumen.

La medición del Efecto Hall es muy importante ya que permite determinar el carácter semiconductor del material, entre otros, tipo de semiconductor, concentración de portadores y movilidad electrónica a través de la medición del voltaje de Hall V_H.

Los aspectos prácticos que deben de ser considerados cuando se determina el voltaje de Hall son: 1.- El comportamiento óhmico del material, 2.- La uniformidad de la muestra, 3.- El espesor de la muestra debe de ser conocido y 4.- Los efectos fotoconductivos y fotovoltáicos deben de ser minimizados, haciendo uso de un medio obscuro para el sistema de medición [5].

4.8 Referencias

[1] Eason, Robert., *Pulsed Laser Deposition of Complex Materials: Progress Toward Applications* "*Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Application-led growth of functional materials*". John Wiley & Sons, New Jersey, E.U.A. 2007 pp. 3-9.

[2] Riika L. Puurunen, Journal of Applied Physics 97, 121301 (2005).

[3] Günter Gaurlitz and Tuan Vo. Din "Handbook of Spectroscopy" WILEY –VCH (2003).

[4] J.F. Moulder, el. al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Physi. Electr. Div., Eden Prairie, MN, 1992.

[5] Edward Ramsden "Hall- Effect Sensors Theory and Application" Elserver (2006).