

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

**CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS, ELÉCTRICAS Y
ESTRUCTURALES DE PELÍCULAS DELGADAS DE CDS
DOPADAS CON PLATA Y DEPOSITADAS MEDIANTE CBD
PARA DESARROLLO DE FETS.**

**Como requisito para obtener el título de:
INGENIERO EN TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA**

Presenta:

SERGIO ROGELIO FERRÁ GONZÁLEZ

Directores de Tesis:

DR. DAINET BERMAN MENDOZA

DR. MANUEL QUEVEDO LÓPEZ

Hermosillo, Sonora

Marzo de 2013

Dedicatoria

Este trabajo se lo dedico a mi familia y a mi novia que constantemente estuvieron apoyándome a lo largo de mis estudios y en todas las decisiones que tomé.

Agradecimientos

Primero quiero agradecer a mis padres y a mi hermana porque nunca han dejado de apoyarme, porque siempre han estado ahí para mí, con buenas o malas decisiones. Les agradezco toda la educación que me otorgaron y la oportunidad de estudiar mi carrera. También les agradezco que me den la oportunidad de continuar con mis estudios y de siempre dejarme seguir mis sueños.

Quiero agradecerle a mi novia por todo el apoyo que siempre me da, por su amor y por siempre tener palabras de aliento para continuar. Quiero agradecerle por ayudarme a seguir adelante en momentos de estrés.

Quiero agradecerles a mis amigos con quienes pase tiempos de estrés y con quienes a pesar de cualquier situación siempre tuvimos la madurez y la habilidad para sacar adelante cualquier proyecto o trabajo al que nos enfrentamos.

También quiero agradecerles a mis directores de tesis por la oportunidad de realizar esta investigación y la oportunidad que me dieron de realizarla en la Universidad de Texas en Dallas, una experiencia que cambió mi vida y que jamás voy a olvidar.

INDICE

INTRODUCCIÓN

CAPITULO 1: SEMICONDUCTORES	9
1.1 Clasificación de la materia	9
1.2 Características de los Semiconductores	10
1.3 Estructuras de los Semiconductores	11
1.4 Bandas de Energía en Semiconductores	15
1.5 Dopaje de Semiconductores	17
1.6 Contactos Metálicos	19
1.7 Sulfuro de Cadmio	22
CAPITULO 2: TRANSISTORES MOSFET	24
2.1 Historia del Transistor	24
2.2 Funcionamiento del Transistor	25
2.3 Transistor de Efecto de Campo de Metal Óxido Semiconductor	27
2.4 Funcionamiento del Transistor MOSFET	28
CAPITULO 3: PROCESO EXPERIMENTAL	31
3.1 Depósito por Baño Químico	31
3.2 Transmisión Óptica	37
3.3 Ancho de Banda Prohibida	38

3.4 Resistividad	39
3.5 Prueba de Transistores de Efecto de Campo	41
3.6 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X	42
3.7 Microscopio Electrónico de Barrido	44
3.8 Microscopía de Fuerza Atómica	46
3.9 Difracción de Rayos-X	47
CAPITULO 4: RESULTADOS	49
CAPITULO 5: CONCLUSIONES	101
REFERENCIAS	

Introducción

Actualmente la mayoría de los dispositivos electrónicos se fabrican con base en el silicio y de algunos compuestos III-V. Sin embargo actualmente existen aplicaciones tecnológicas que requieren materiales con un tipo específico de características ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales para aplicaciones que hasta hace algunos años no eran tan convencionales, como el desarrollo de pantallas delgadas, semitransparentes y ultra flexibles. En este campo tecnológico emergente los materiales compuestos II-VI como los sulfuros, los selenuros y algunos óxidos, en la presentación de películas delgadas han encontrado aplicaciones muy importantes que aún se encuentran en proceso de investigación.

En los últimos años, la tecnología utilizada para obtener películas delgadas semiconductoras de diferentes materiales entre los que destacan los compuestos de los grupos II-VI, ha avanzado considerablemente debido a su creciente aplicación en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos como: diodos emisores de luz (LED's), pantallas (displays) de matriz activa, transistores, filtros y celdas solares [1].

Estos avances tecnológicos han provocado el constante desarrollo de diversas técnicas para la fabricación de estas películas delgadas, tales como los métodos físicos: Depósito Químico en fase de Vapor (CVD), Pirolysis por rocío, Evaporación por dispersión al vacío, Depósito por Láser Pulsado (PLD), Depósito por Capas de Átomos (ALD) y métodos químicos tales como: Depósito por Baño Químico (CBD), Sol-gel, Revestimiento por Inmersión (Dip-coating), entre otras. Mediante estas técnicas se pueden obtener películas delgadas semiconductoras de diversas calidades de cristalinidad y estequiometría, así como diferentes calidades ópticas.

Para este trabajo de investigación se depositaron películas de Sulfuro de Cadmio (CdS) mediante Depósito por Baño Químico usando Glicina como complejante. Se eligió la técnica de Depósito por Baño Químico debido a que no

requiere equipo muy costoso y la realización de los procesos involucrados son muy sencillos, necesitando solamente la infraestructura de un laboratorio de química básica. Mediante esta técnica es posible obtener películas delgadas de Sulfuro de Cadmio de buena calidad con temperaturas de depósito bajas, en un corto tiempo, con la posibilidad de realizar el proceso a diferentes escalas de fabricación y con una calidad que permita mantener las características buscadas.

El sulfuro de cadmio ha sido elegido para diversas investigaciones debido a que es un excelente candidato para la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos como transistores FETs [2-5], diodos, celdas solares [6,7], entre otros. Su energía de gap directo de 2.42eV lo hace un excelente candidato para celdas solares y también para usarse como canal en transistores de efecto de campo (FET). Sin embargo sus características no siempre serán las ideales para todas las aplicaciones y es por eso que se han buscado diferentes formas de cambiar algunas características del CdS. Para lograr esto se han hecho diversos estudios en el que el CdS se ha sometido a diferentes tratamientos térmicos [8], variaciones en las condiciones de fabricación [8,9], dopajes con diferentes materiales [10-16], entre otros. En este trabajo se buscó cambiar las características ópticas, eléctricas y estructurales del CdS mediante el uso del dopaje y para lograrlo se doparon las películas con plata (Ag) mediante un proceso químico.

Objetivo General

Estudiar el efecto en las características ópticas y eléctricas de diferentes proporciones de dopaje con plata de películas delgadas de CdS fabricadas mediante CBD con glicina como agente acomplejante.

Objetivos Particulares

- Fabricar series de películas delgadas de CdS con glicina mediante la técnica de depósito por baño químico, variando algunos parámetros de su depósito.
- Determinar qué serie de películas es la más ideal para un dopaje, basado en estudios morfológicos, estructurales, eléctricos y ópticos.
- Agregar diferentes porciones de plata a las películas elegidas mediante un proceso de intercambio de iones.
- Determinar los efectos de la plata en las características eléctricas, ópticas y estructurales de las películas de CdS.
- Fabricar un dispositivo FET funcional con las películas delgadas de CdS:Ag.

Desarrollo del trabajo

En el capítulo uno del presente trabajo se tratará la teoría fundamental de los materiales semiconductores, cómo se comportan, qué los hace semiconductores, cómo se forman, qué los diferencia del resto de los materiales (conductores y aislantes), entre otras cosas. Además se presenta una ventana al Sulfuro de Cadmio, el material usado en este trabajo, esto le permitirá conocer al material (características principales, ventajas y desventajas con respecto a otros materiales) y se muestran algunos métodos de depósito incluido el usado en este trabajo.

El capítulo dos es una breve introducción a los transistores de efecto de

campo de metal óxido semiconductor (MOSFET) donde se muestra la teoría detrás de su funcionamiento, el porqué de su importancia, la estructura propuesta y fabricada para este trabajo.

En el capítulo tres se describen los procesos de fabricación de las películas, es decir el procedimiento para el depósito por baño químico y también el proceso para agregar la plata. También se describen los procesos de caracterización y el porqué de su uso.

El capítulo cuatro contendrá la descripción y posterior discusión de los resultados obtenidos tanto para las series de películas de CdS con las que se definieron los parámetros de depósito ideales, como para aquellas a las que se les agregó plata en su contenido.

En el capítulo cinco se presentan las conclusiones y el trabajo futuro que se puede desarrollar tomando como base las películas que se fabricaron en este trabajo.

CAPÍTULO 1

SEMICONDUCTORES

INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos las características de los materiales semiconductores, su clasificación, como se forman, que los hace atractivos para la industria electrónica y como se diferencian del resto de los materiales. También se presenta al lector el Sulfuro de Cadmio, el material investigado en este trabajo y una revisión de lo que se ha hecho con el material en otras investigaciones así como las posibles aplicaciones del mismo.

1.1. Clasificación de la materia

Desde el punto de vista eléctrico, toda la materia puede ser clasificada en 3 grupos que son conductores, aislantes y semiconductores. Los materiales conductores son aquellos que, como su nombre lo indica, son capaces de conducir muy bien una corriente eléctrica en cualquier dirección. Por lo general en esta categoría se encuentran los metales pero existen otros materiales no metálicos como el grafito, el ITO, los plasmas y algunos polímeros caen en esta categoría. Por el contrario los materiales aislantes son aquellos que se oponen al paso de una corriente eléctrica y esta categoría está formada por la mayoría de los

plásticos, el SiO_2 y algunos polímeros pero el vidrio, el papel y el teflón son de los mejores aislantes.

Debido a que en este trabajo los semiconductores son el centro de atención. En la mayoría de los libros de estado sólido un semiconductor se define como un material cuya resistencia se encuentra en un rango de entre 10^{-2} - 10^9 $\Omega \cdot \text{cm}$. Otra forma de definirlo es como un material cuyo ancho de banda prohibido (definido más adelante) para la excitación de electrones se encuentra entre 0 y 3 electrón volts (eV). Una definición más coloquial es que son materiales con características que están entre las de un conductor y un aislante; relacionando la anterior definición con los valores de ancho de banda prohibida para un semiconductor, aquellos materiales con 0-eV de ancho de banda son metales o semimetales y aquellos materiales con más de 3 eV son aislantes aunque existen algunas excepciones a esto, como el diamante semiconductor que tiene 6 eV.

1.2. Características de los Semiconductores

El material semiconductor mejor conocido es el silicio. Sin embargo hay muchos semiconductores de diferentes variedades además del silicio. De hecho muchos minerales encontrados en la naturaleza son semiconductores tales como el Sulfuro de Zinc (ZnS), la Cuprita (Cu_2O) y la Galena (PbS), por nombrar algunos y sin mencionar los que están sintetizados en los laboratorios. Los materiales semiconductores son los materiales más versátiles conocidos por el hombre.

Los semiconductores se pueden formar en diferentes composiciones químicas y con una gran variedad de distintos cristales. Algunos de ellos son elementales como el silicio (Si). Otros pueden ser binarios o ternarios como el arseniuro de galio (AsGa). Muchos compuestos orgánicos, como el poliacetileno $(\text{CH})_n$, son semiconductores. Algunos presentan comportamientos magnéticos o ferroeléctricos como el SbSI . Algunos otros se convierten en superconductores

cuando son dopados con suficientes portadores (GeTe y SrTiO₃). Incluso algunos óxidos como el Cu₂O que se encuentra de manera natural y el ZnO, son semiconductores a pesar de que la mayoría de los óxidos son aislantes. [17]

Todos estos materiales mencionados y muchos otros más, se forman en diversas estructuras atómicas o redes que pueden ser estructuras cristalinas, poli cristalinas o amorfas. Incluso existen estructuras completamente diferentes de un mismo semiconductor (CdS con fase cúbica o hexagonal por ejemplo) como se verá un poco más adelante.

1.3. Estructuras de los semiconductores

Como se mencionó los semiconductores pueden formar diversas estructuras o redes y que, dependiendo de dicha estructura reciben diferentes clasificaciones. Aquellos materiales en los que los átomos del mismo esta acomodados en una manera irregular, sin ningún tipo arreglo corto o largo en el acomodo de los átomos, son llamados materiales amorfos. Aquellos materiales cuyos átomos están en un arreglo regular son conocidos como sólidos cristalinos. Sin embargo esta categoría tiene 2 categorías dentro de ella. La primera de ellas es que los átomos estén todos acomodados en el mismo arreglo estructural a lo largo del cristal completo y son llamados simplemente sólidos cristalinos. El otro tipo de sólidos son los poli cristalinos, en estos materiales el arreglo regular de átomos existe, pero solo en regiones pequeñas del cristal que pueden medir unos pocos angstroms a algunos centímetros. Un sólido poli cristalino está formado por muchas de estas pequeñas regiones cristalinas.

En los sólidos cristalinos las estructuras se forman de diferentes maneras, sin embargo todas pueden empezar con un bloque básico de construcción (celda unitaria) y es posible construir el cristal completo colocando bloques iguales a lo largo de las tres direcciones no coplanarias de la red del cristal.

Todos los posibles arreglos de estas celdas unitarias en un sólido cristalino pueden ser hechos mediante la red espacial, un concepto introducido por Bravais. Esta red espacial es un arreglo de puntos de la red cristalina, de manera que la colocación de estos puntos en cualquier lugar del espacio descrito, es la misma para todos los puntos de la red. En general la simetría de una red espacial puede ser descrita mediante los vectores no coplanarios b_1 , b_2 y b_3 definida de una manera que cualquier punto de red $r(n_1, n_2, n_3)$ puede ser generado a partir de cualquier otro punto de red $r(0,0,0)$.

$$r(n_1, n_2, n_3) = r(0,0,0) + \mathbf{R} \quad (1.1)$$

Dónde:

$$\mathbf{R} = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 \quad (1.2)$$

Es el vector transitorio y n_1 , n_2 y n_3 son enteros arbitrarios. En la figura 1.1 se observa un paralelepípedo unitario definido por los 3 vectores b_1 , b_2 y b_3 y 3 ángulos α , β , y γ . Esto es una celda unitaria convencional para una red de Bravais.

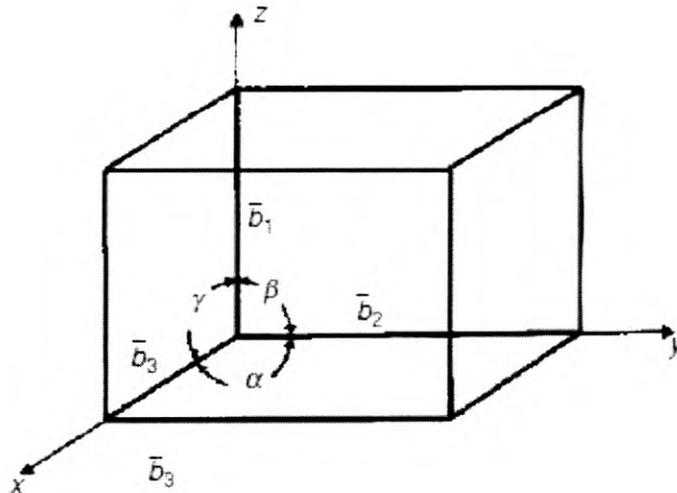


Figura 1.1: Paralelepípedo unitario de una red de Bravais.

Dependiendo del largo de los 3 vectores no coplanarios, los ángulos entre ellos y el número de puntos en la red de una celda unitaria, la red espacial o red cristalina puede ser dividida en siete sistemas de red y catorce redes de Bravais. Cada una de las redes de Bravais es única y no puede ser generada a partir de otra, pero si son generadas mediante cualquier combinación de una red simple, una centrada en la base, una centrada en la cara y una centrada en el cuerpo [18].

Tabla 1.1: Siete sistemas de red y catorce redes de Bravais.

Sistemas de Red	Ángulos y Vectores	Redes de Bravais
Triclínica	$b_1 \neq b_2 \neq b_3 ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Simple
Monoclínica	$b_1 \neq b_2 \neq b_3 ; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	Simple, centrada en la base
Ortorrómbica	$b_1 \neq b_2 \neq b_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, centrada en la base, centrada en el cuerpo, centrada en la cara
Tetragonal	$b_1 = b_2 \neq b_3 ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple, centrada en el cuerpo
Trigonal	$b_1 = b_2 = b_3 ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple
Hexagonal	$b_1 = b_2 \neq b_3 ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple
Cúbica	$b_1 = b_2 = b_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, centrada en el cuerpo, centrada en la cara

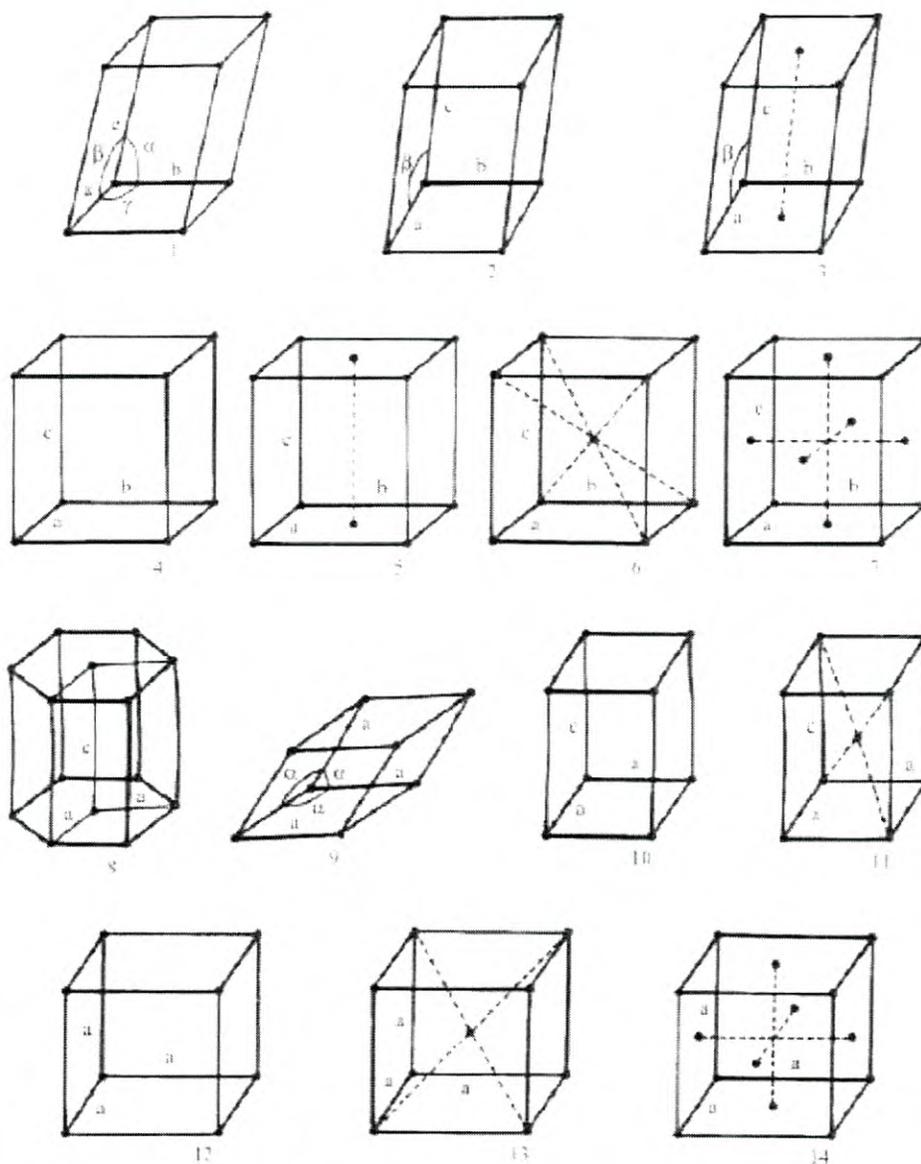


Figura 1.2: Las 14 redes de Bravais: (1) Triclínica simple, (2) Monoclínica simple, (3) monoclínica centrada en la base, (4) Ortorrómbica simple, (5) Ortorrómbica centrada en la base, (6) Ortorrómbica centrada en el cuerpo, (7) Ortorrómbica centrada en la cara, (8) Hexagonal, (9) Romboedro, (10) Tetragonal simple, (11) Tetragonal centrada en el cuerpo, (12) Cúbica simple, (13) cúbica centrada en el cuerpo, (14) Cúbica centrada en la cara. [18]

En la tabla 1.1 se observa cómo deben ser los ángulos y los vectores para obtener los 7 diferentes sistemas de red y las 14 redes de Bravais que se pueden presentar y en la figura 1.2 se muestran estas 14 redes de Bravais en ilustraciones aproximadas.

Los semiconductores puros se comportan como aislantes a muy bajas temperaturas pero al ser sometidos a altas temperaturas o mezclados con impurezas su conductividad puede aumentar de forma considerable y llegar a alcanzar niveles cercanos a la de los metales. De esta forma una de las propiedades interesantes, es su capacidad de comportarse algunas veces como aislantes y otras como conductores. Esto se debe a que podemos modificar la resistividad en un semiconductor de diferentes maneras, por ejemplo mediante la adición de átomos dopantes, además de que los procesos electrónicos se pueden comprender con mayor facilidad y profundidad en los semiconductores que en otros materiales.

1.4. Bandas de energía en semiconductores

El semiconductor perfecto, es aquella sustancia que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos completamente llena (banda de valencia) a la temperatura de 0 K se separa de otra que se encuentra totalmente vacía (banda de conducción) por medio de una región angosta de estados de energía prohibida. El origen de esta banda de energía, puede ser explicada de la siguiente manera: cuando dos átomos similares se unen como sucede en un sólido, estos tienen que estar uno muy próximo al otro, de tal forma que las funciones de onda de sus electrones empiecen a superponerse, así los estados de todos los pares de spin de los electrones adquieren una energía que difiere ligeramente del valor del átomo aislado, dicho de otra manera el enlace atómico depende del número de electrones de valencia de los átomos formantes del enlace y de la electronegatividad de los mismos. Los electrones de la capa

externa o electrones de valencia son los que determinan y forman los enlaces y los que en su momento pueden determinar el carácter conductivo, a dicho estado se le denomina banda de energía.

A temperaturas del cero absoluto (0°K), el semiconductor es un aislante perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos de los electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica y pasar a la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía, esta estructura de bandas se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.3.

Los estados vacíos que quedan en la banda inferior o de valencia, pueden contribuir también a la conductividad comportándose como huecos positivamente cargados. El número de electrones de conducción y el número de huecos aumentan al incrementarse la temperatura, esta es una propiedad muy importante de los semiconductores, ya que la conductividad eléctrica aumenta al incrementarse la temperatura [19].

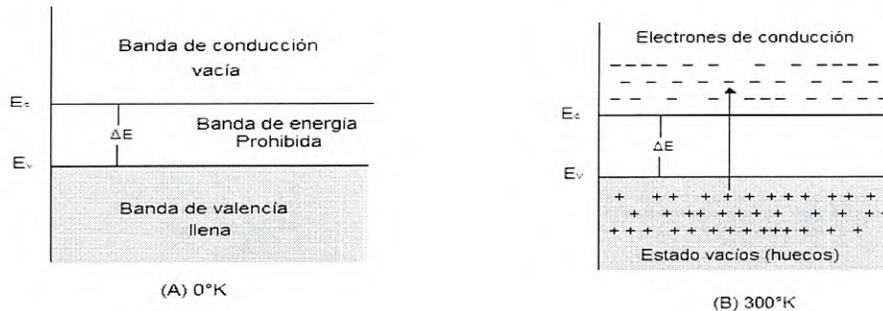


Figura 1.3: Banda de conducción y de valencia de un semiconductor. (A) en el cero absoluto. (B) a temperatura ambiente.

La energía que separa las bandas de conducción y de valencia se denomina energía de banda prohibida, ésta es la diferencia entre el punto más bajo de la

banda de conducción y el más alto de la banda de valencia. El punto más bajo de la banda de conducción se llama borde de la banda de conducción, el punto más alto de la banda de valencia se denomina borde de la banda de valencia.

Un semiconductor en el cual los huecos y los electrones se crean mediante una excitación térmica, luminosa o por bombardeo de electrones, y pasan únicamente de la banda de valencia a la banda de conducción a través de la banda prohibida de energía es conocido como semiconductor intrínseco. Los huecos y los electrones creados de esta manera a menudo se denominan portadores de carga intrínsecos, la conductividad en un semiconductor intrínseco originada por estos portadores de carga se llama conductividad intrínseca, en ésta, las concentraciones de electrones y huecos siempre son las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente un hueco [19]. Sin embargo un semiconductor no tiene que ser intrínseco para ser útil, introducir cantidades pequeñas de otros materiales o también la falta de algunos átomos dentro de la red del material puede cambiar las características del semiconductor que originalmente se tenía.

1.5. Dopaje de Semiconductores

En un material es posible observar que su red cristalina tiene ausencia de átomos dentro de su red cristalina. Estos átomos perdidos son conocidos como vacancias y dependiendo del material semiconductor estas vacancias pueden variar según el material. En un semiconductor elemental solo podrán existir vacancias de un solo tipo pero en un semiconductor binario como el CdS pueden existir vacancias de Cd (V_{Cd}) o vacancias de S (V_S).

Para lograr un cambio en un material semiconductor también es viable introducir otros materiales. A los materiales introducidos se les conoce como defectos puntuales o impurezas y existen diferentes tipos de defectos:

substitucionales, intersticiales y de Frenkel. [20]

Los defectos sustitucionales son impurezas que son únicamente encontradas en cristales con más de una sub-red y con átomos diferentes en cada una. Son resultado de una purificación incompleta del material o de una contaminación intencional y son referidos como defectos extrínsecos.

Los defectos intersticiales son átomos que se encuentran en los espacios entre la red cristalina. Pueden ser impurezas o matrices de átomos. Los defectos intersticiales pueden presentarse extrínsecos o intrínsecos en los semiconductores. Dependiendo de la densidad de defectos intersticiales las características del material pueden ser cambiadas por completo.

Los defectos de Frenkel son pares de vacancias y defectos intersticiales que son formados por un átomo que deja su sitio en la red cristalina dejando una vacancia y transfiriéndose a una posición dentro de la red. Estos defectos pueden ser producidos mediante procesos de difusión pero ocurren más comúnmente debido al choque de una partícula muy energética con un átomo que, debido al choque, se desplaza de su posición a una posición intersticial [20].

Una sustancia cuya mayoría de portadores de carga se origina debido a átomos de impurezas, es conocida como semiconductor extrínseco.

Las impurezas pueden proporcionar a un semiconductor intrínseco un desequilibrio en el número de electrones y huecos existentes. Si un semiconductor intrínseco recibe un átomo de impurezas y éste se puede ionizar fácilmente debido a la agitación térmica, de manera que pierda un electrón, es decir, se ioniza de tal forma que ocasiona un número mayor de electrones, se dice entonces que se trata de una impureza donadora, por lo tanto el semiconductor se denomina tipo-n, dado que los portadores de carga que están contribuyendo a la conducción son por lo tanto negativos. En el caso contrario cuando una impureza ocasiona que en el semiconductor exista un número mayor de huecos que de electrones el semiconductor es denominado tipo-p ya que la impureza es receptora, dado que

los portadores de carga que contribuyen a la conducción son positivos.

Cuando hablamos de un semiconductor extrínseco, las impurezas aceptoras o donadoras generan entre las bandas de valencia y de conducción ciertos niveles de energía. Estos niveles se encuentran más cercanos al borde de la banda de conducción en el caso de los semiconductores tipo-n; y para el caso de los semiconductores tipo-p los niveles discretos aparecen más cercanos a la banda de valencia [21]. El esquema de los niveles discretos de energía se muestra en la Figura 1.4.

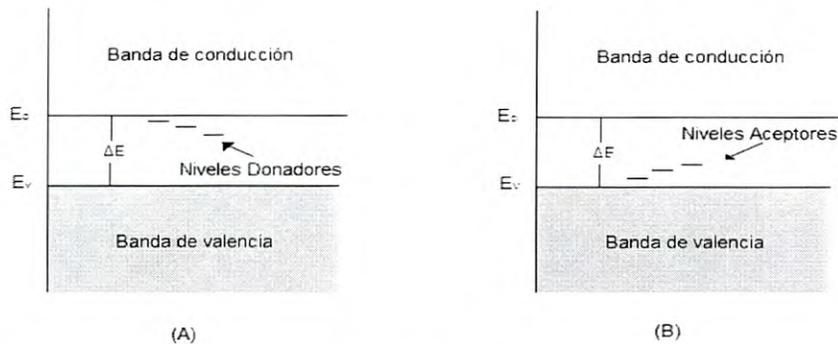


Figura 1.4. Bandas de conducción y de valencia de un semiconductor (A) tipo-n y (B) tipo-p.

1.6. Contactos metálicos

Cuando existen contactos de metal con un semiconductor para algunos dispositivos como diodos o transistores, no se puede utilizar simplemente cualquier metal. Para definir que metal se usará se debe conocer la función de trabajo. Para definirla es necesario definir otras cosas. Primero se toma un nivel de referencia conveniente para la energía, esto es, la energía de un electrón libre o en el vacío, E_0 . Esta representa la energía que tendría un electrón, si estuviera

precisamente libre de la influencia del material dado. La diferencia entre E_0 y la energía de fermi (E_f) se llama función de trabajo, a la que comúnmente se le da el símbolo de $e\phi_m$ en unidades de energía, a menudo se da en ϕ , en volts, para materiales particulares. En el caso del semiconductor, la diferencia entre E_0 y E_f es una función de la concentración del contaminante en el semiconductor, dado que E_f cambia de posición dentro de la brecha que separa a E_v y E_c (Ancho de banda prohibida) conforme se hace variar la contaminación. Sin embargo la diferencia entre el nivel en el vacío y el borde de la banda de conducción es una constante del material. Esta cantidad se llama afinidad electrónica y, convencionalmente, se denota como eX_s , en unidades de energía [22].

Cuando un metal hace contacto con un semiconductor, se forma una barrera en la interfaz entre estos dos. Esta barrera es responsable del control de la corriente así como el comportamiento de la capacitancia del contacto y es esto lo que define si un contacto es óhmico o rectificador. La altura de esta barrera está definida como:

$$e\phi_b = e\phi_m - eX_s \quad (1.3)$$

Donde $e\phi_m$ es la función de trabajo del metal y eX_s la afinidad electrónica del semiconductor. A esta barrera se le conoce también como barrera Schottky [23].

En un contacto rectificador la barrera de Schottky tiene un efecto en la corriente que es comparable al de un diodo y en el cual la curva de corriente contra voltaje no se comporta como una línea. En un diodo al comenzar a incrementar el voltaje desde cero, la corriente es demasiado pequeña, pero cuando el voltaje es suficientemente alto la corriente se dispara y es entonces cuando se dice que el diodo está encendido. Esta particularidad de los contactos metal-semiconductor es utilizada para fabricar diodos Schottky que no usan la unión p-n como su base de funcionamiento. El contacto rectificador es un contacto en el que no se requiere un comportamiento lineal de la corriente a diferencia del

contacto óhmico.

Un contacto óhmico está definido como una unión metal-semiconductor con una resistencia de unión que es despreciable en relación a la del resto del material semiconductor. Un contacto satisfactorio no debe perturbar el desempeño de un dispositivo, debe ser capaz de proveer la corriente necesaria con la caída de voltaje más baja posible en la región activa del material.

En semiconductores con un ancho de banda prohibida amplio es difícil hacer buenos contactos óhmicos. No existen metales con funciones de trabajo lo suficientemente bajas para crear una barrera baja. En esos casos se utiliza un material con una superficie altamente dopada o también se puede utilizar un material de un ancho de banda prohibida bajo con un dopaje del mismo tipo del material sobre el cuál se deposita el metal para hacer el contacto óhmico [24].

La función de trabajo ayuda que metales utilizar en un material dependiendo si se necesita un contacto óhmico o rectificador. Sin embargo no es la única característica de los semiconductores lo que nos ayuda a definir si serán adecuados para un dispositivo o no. En la siguiente tabla se pueden observar algunas características básicas de algunos semiconductores.

Tabla 1.2: Características de algunos semiconductores

Material	Estructura	Resistividad Ohm*m	Ancho de Banda Prohibida
Silicio	Diamante, Cúbica	1.00E+04	1.12eV
Germanio	Diamante, Cúbica	1	.67eV
Arsenuro de Galio	Cúbica	1.00E+08	1.424eV
Óxido de Zinc	Cúbica, Hexagonal	3.00E+03	3.37eV
Sulfuro de Plomo	Cúbica, Hexagonal		.37eV

Sulfuro de Cadmio	Cúbica, Hexagonal	2.00E+03	2.42eV
-------------------	----------------------	----------	--------

En la tabla 1.2 es posible comparar algunos semiconductores usando sus características, se puede observar entre los distintos materiales al Sulfuro de Cadmio (CdS). Este es un material de ancho de banda prohibida de 2.42eV y es el material que se eligió para este trabajo ya que por sus características, se ha demostrado que tiene un buen desempeño en materiales optoelectrónicos y transistores como se verá en la siguiente sección.

1.7. Sulfuro de Cadmio

El Sulfuro de Cadmio (CdS) es un material inorgánico sólido de color amarillo que se presenta de manera natural aunque como una impureza en otros minerales como el zinc o la wurtzita. En cualquier caso se puede presentar con 2 diferentes estructuras cristalinas que reciben nombres específicos la greenokita y la hawleyita. Estos 2 “diferentes” compuestos son únicamente variaciones de la estructura cristalina del CdS, estas dos variaciones son una estructura cúbica o una estructura hexagonal que se pueden determinar con un estudio de Difracción de Rayos-X [25,26].

El CdS es un semiconductor tipo-n de ancho de banda prohibida de 2.42Ev y esto lo hace un excelente complemento para aplicaciones en celdas solares [9,10]. También se ha encontrado que es posible cambiar sus características eléctricas de diferentes maneras. Se ha reportado que lo anterior es posible mediante el uso de diferentes relaciones entre azufre (S) y cadmio (Cd) aunque esto también tiene un efecto en otras características del material [12]. Otra manera de cambiar las características eléctricas (y también estructurales) del material es mediante el control de los parámetros de depósito del material como la temperatura, el tiempo de depósito, el ambiente del depósito y la cantidad de

thiourea utilizado en la reacción [13].

Otra faceta muy importante del estudio del CdS es el cambio de las características (sobre todo eléctricas) mediante el uso de dopantes. Existen reportes de que se ha dopado con níquel (Ni) donde se logra un dopaje de hasta 10.2% sin modificar de ninguna forma la estructura del CdS pero si modificando características eléctricas como el ancho de banda prohibido del CdS [14].

Se ha dopado también con manganeso (Mn) en el que se logró satisfactoriamente reducir el valor del ancho de banda prohibido (Band gap), pero al costo de modificar la morfología de la película aunque de manera favorable [15]. También se ha logrado dopar con galio (Ga) al CdS con resultados parecidos en los que se logra reducir el band gap sin cambiar la estructura cristalina del material [16].

En otros trabajos de dopaje se han logrado resultados interesantes como por ejemplo, en un estudio de alto dopaje de CdS con boro (Bo) se encontró una foto-sensibilidad muy marcada por las películas dopadas, esta característica es atractiva para celdas solares de película delgada [17]. Otro resultado interesante es el mostrado en un trabajo de dopaje de CdS con cobre (Cu) en el que se registró que después de una determinada concentración de Cu en las películas, el CdS pasó de ser un material altamente compensado (tipo-n) a un material con características tipo-p [18]. Existen incluso algunos trabajos donde se ha dopado al CdS con plata (Ag) aunque sin estudios muy profundizados pero con aplicaciones fotovoltaicas [19,20].

Las aplicaciones para el CdS van desde las simples y bien conocidas fotorresistencias, celdas solares [9-11], hasta los transistores de película delgada TFT [2-4]. En un reporte de transistores con CdS se demuestra su viabilidad para circuitos CMOS y donde los procesos utilizados para la fabricación no sobrepasaron los 100°C haciéndolos factibles para sustratos flexibles [5].

CAPÍTULO 2

TRANSISTORES MOSFET

INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos los transistores. Se dará a conocer de manera breve como surgió el transistor el funcionamiento básico de este. Sin embargo el capítulo estará más enfocado al Transistor de Efecto de Campo de Metal Óxido Semiconductor (MOSFET) ya que para este trabajo se propone una estructura pseudo-MOSFET que funciona bajo los mismos principios y que permite conocer la viabilidad de fabricar un transistor funcional con el material estudiado.

2.1. Historia del Transistor

En 1930 los científicos de los laboratorios Bell estaban intentando usar ondas de ultra alta frecuencia para comunicaciones telefónicas y necesitaban un método de detección más confiable que el tubo de vacío que probó ser ineficaz en el proceso de recibir vibraciones rápidas además de ser muy voluminosos y consumir una gran cantidad de energía. Recurrieron a un detector basado en un cristal, esto los llevó al silicio, en el que descubrieron que tenía una zona favoreciendo la corriente negativa ("N") y otra que favorecía la corriente positiva ("P"). John Bardeen, Walter Brattain y William Shockley especularon que

agregando un tercer contacto al detector podrían controlar la cantidad de corriente que atravesaba al silicio. El dispositivo teóricamente sería capaz de amplificar tan bien como el tubo de vacío pero sin consumir tanta corriente y en una fracción del espacio.

Sin embargo las amplificaciones que lograban no eran tan buenas y cambiaron el cristal de silicio por uno de germanio. Sin embargo aún no lograban obtener lo que necesitaban y de manera accidental se descubrió que si los contactos penetraban ligeramente al germanio se lograban buenas amplificaciones a cualquier frecuencia. Entonces Brattain colocó un hilo de oro en un triángulo de plástico y lo cortó en una de las esquinas, cuando la punta del triángulo era colocada sobre el germanio la señal entraba por un contacto, y salía incrementada por el otro y en diciembre de 1947 se creó el primer transistor de punto de contacto [27].

2.2. Funcionamiento del Transistor

Para comprender el funcionamiento de un transistor se necesita entender cómo funciona un diodo de unión p-n. En este dispositivo dos materiales, uno tipo "p" y el otro tipo "n" se unen en una misma base. En el momento en que son unidos los electrones y los huecos en la región de la unión se combinan, resultando en una falta de portadores en la región de la unión. Esta región (región de agotamiento) se comporta como una barrera para la corriente pero es ahí la base de su funcionamiento. Cuando un potencial positivo se aplica en el material tipo p y un potencial negativo en el material tipo n se produce una polarización directa. Cuando esto sucede el potencial presiona a los electrones en el material n y a los huecos en el material p para que se recombinen con los iones cercanos a la unión reduciendo a la región de agotamiento. Como la región de agotamiento se reduce los electrones en el material n son fuertemente atraídos por el potencial en el material p. Conforme va aumentando el potencial la región se adelgaza más y

llega a un punto en el que los electrones pueden pasar libremente y la corriente aumenta de manera exponencial.

Un Transistor Bipolar de Unión (BJT) está construido ya sea por dos materiales tipo n y uno tipo p o dos materiales tipo p y uno tipo n, de manera que se compone de 2 diodos p-n. En un funcionamiento típico, la unión base-emisor esta polarizada directamente, lo que significa que el material tipo p tiene un potencia más positivo que el tipo n, y la unión base-colector esta inversamente polarizada. En un transistor NPN, cuando una polarización positiva es aplicada en la unión base-emisor, el equilibrio se rompe entre los portadores generados térmicamente y el campo eléctrico repelente de la región n del emisor. Esto permite que los electrones excitados térmicamente se inyecten desde el emisor a la base. Estos electrones se difunden en la base de la región de alta concentración a la región de baja concentración cerca del colector. Los electrones en la base son llamados portadores minoritarios ya que la base es tipo p, lo que hace que los huecos sean los portadores mayoritarios en la base. Esta inyección de electrones provoca una recombinación en la región de agotamiento entonces los electrones en la región base-colector son empujados hacia el colector por el campo eléctrico de la base completando la operación del transistor. En la siguiente figura se puede observar lo explicado [28].

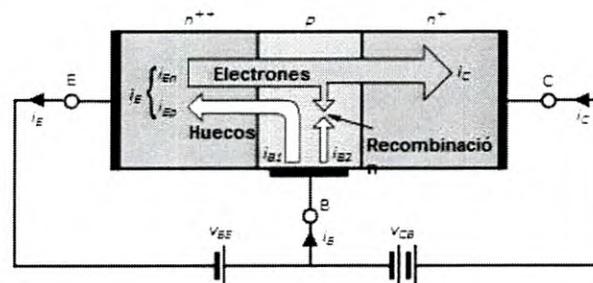


Figura 2.1: Esquema del funcionamiento de un transistor

Sin embargo el transistor BJT no es el único tipo de transistor, también existen los Transistores de Efecto de Campo (FET) que a diferencia de los BJT

son dispositivos también de 3 terminales pero que está controlado por voltaje. Según su estructura pueden ser Transistores de Efecto de Campo de Unión (JFET) o Transistores de Efecto de Campo de Metal Óxido Semiconductor (MOSFET). La estructura propuesta para un transistor en este trabajo es la de un pseudo-MOSFET que trabaja bajo los mismos principios y por lo tanto solo se verán los MOSFET.

2.3. Transistor de Efecto de Campo de Metal Óxido Semiconductor

El transistor de efecto de campo de metal óxido semiconductor (MOSFET= Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) es un dispositivo de tres terminales que es capaz de controlar, a través de una de sus terminales, la corriente que circula entre 2 de sus terminales. Se emplea para una amplia variedad de aplicaciones que van desde usarlo como un simple dispositivo de apagado y encendido, hasta el control de cada pixel en una pantalla o el funcionamiento completo de un procesador en una computadora. El término efecto de campo en el nombre del dispositivo viene de un fenómeno muy conocido que consiste en la habilidad de un imán de atraer limaduras de metal sin la necesidad de un contacto físico directo. El campo magnético de un imán actúa sobre las limaduras y las atrae sobre el imán a través de un esfuerzo por parte de las líneas de flujo magnético para mantenerlas a tan corta distancia como sea posible. Para el MOSFET se establece un campo eléctrico por medio de las cargas presentes que controlarán la trayectoria de conducción del circuito de salida, sin necesidad de un contacto directo entre la cantidad que controla y la que es controlada.

Los dispositivos MOSFET, al igual que los transistores BJT, se presentan en 2 variantes. En un BJT se tienen transistores npn y pnp pero debido a que el FET es un dispositivo unipolar, sus variantes son transistores MOSFET de canal "n" o canal "p". La construcción básica de un MOSFET se puede ver en la figura 2.2. Se observa que la mayor parte de la estructura la ocupa el material del que

esté hecho substrato (ya sea “n” o “p”). En los extremos se encuentran 2 terminales fabricadas con material del tipo contrario al substrato que son las terminales de fuente (Source S) y la terminal de drenaje (Drain D), el material de estas terminales define el tipo de canal. Entre estas 2 terminales se encuentra, sobre una capa de óxido, la terminal de la compuerta (Gate G) la cual controla el ancho del canal del transistor.

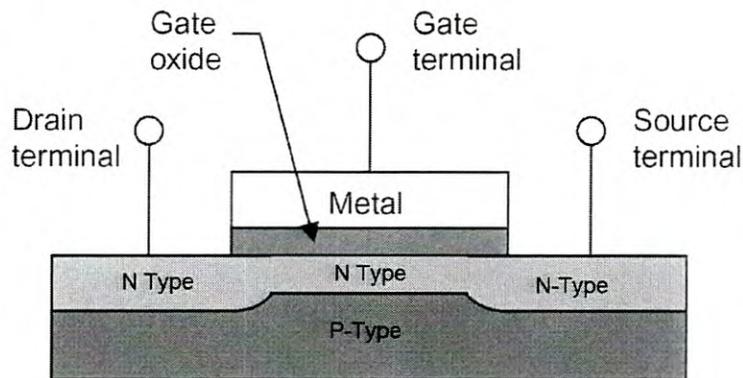


Figura 2.2: Transistor MOSFET de canal N

El MOSFET además de poder ser tipo n o tipo p, también puede ser incremental o decremental en cualquiera de los dos tipos y define el modo básico de operación del MOSFET. [28]

2.4. Funcionamiento del Transistor MOSFET

El principio básico de funcionamiento aplica para ambos transistores (n o p) y es el siguiente. Supongamos que en el transistor de la figura 2.2 se conecta una fuente V_{DD} a la terminal S y la terminal de tierra de V_{DD} se conecta tanto a D como a G. El voltaje entre D y S (V_{DS}) provocará que electrones libres en el canal entre las terminales D y S formen una corriente eléctrica. De esta manera a la corriente resultante de un voltaje $V_{GS}=0$ (está a tierra) será llamada I_{DSS} . Ahora imaginemos

que en el contacto G se introduce un voltaje $V_{GS}=-1$. Este voltaje negativo provocará que los electrones del canal n sean repelidos hacia el sustrato de tipo p donde se recombinarán, esto provocará que existan menos electrones libres para establecer una corriente, entonces se puede decir que el canal se ha estrechado. Si seguimos haciendo el voltaje más negativo la corriente seguirá disminuyendo hasta que sea muy cercana a cero como para utilizarse satisfactoriamente. Para un transistor tipo p se cumple lo anterior con la diferencia de que habría que aplicar un voltaje positivo en V_{GS} para lograr el mismo efecto como se ve en la siguiente figura. [28]

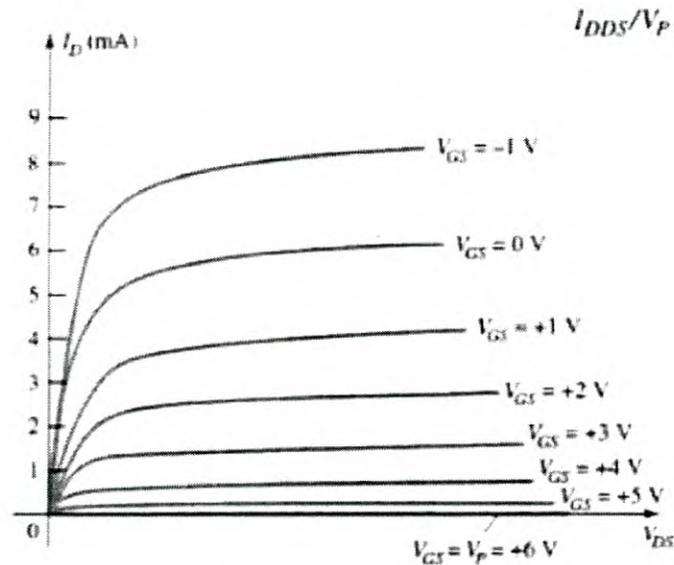


Figura 2.3: Gráfica de corriente I_D contra V_{DS} para un MOSFET de canal P decremental. [28]

El principio explicado anteriormente solo aplica para MOSFETS de tipo decremental. En el caso de los MOSFETS de tipo incremental no existe un canal físico entre las terminales de fuente y drenaje. Si el voltaje de V_{GS} se fija a cero como en los tipo decremental sucede todo lo contrario, ya que al no haber un canal físico se obtienen 0 amperes de corriente como resultado. De nuevo usando

el ejemplo de un MOSFET de canal n, si se aplica un voltaje positivo en la compuerta (es decir $V_{GS}=+1, +2, +3, \dots$) el voltaje repelerá a los huecos del substrato y atrayendo a los electrones del mismo cerca de la superficie del aislante (capa de óxido). El aislante evitará que los electrones sean absorbidos por la compuerta y de esta manera, mientras el voltaje de compuerta siga siendo más alto se inducirá una región tipo n, creando un canal que pueda soportar una corriente entre las terminales de drenaje y fuente. [28]

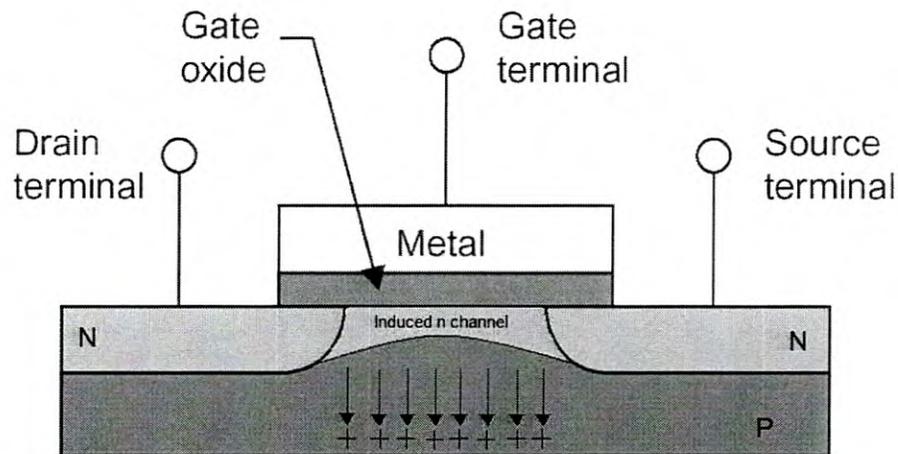


Figura 2.4: MOSFET de canal N de tipo incremental.

En la figura 2.4 se puede observar las cargas positivas desplazadas hacia el substrato estimuladas por el voltaje positivo en la compuerta de compuerta, mientras que las cargas negativas se mantienen cerca de la superficie de la capa de óxido donde forma el canal n inducido.

CAPÍTULO 3

PROCESO EXPERIMENTAL

En éste capítulo se describirán todos los procesos utilizados en la realización de éste trabajo. Esto incluye la fabricación de las películas y la técnica de dopaje, así como los procesos de caracterización y el proceso de fabricación utilizado para el transistor presentado en este trabajo.

3.1. Depósito por Baño Químico

La fabricación de las películas de este trabajo se llevó a cabo mediante la técnica de depósito por baño químico. Esta es una técnica sencilla de depósito, es muy barata y puede ser hecha a la escala que sea requerida. Este proceso de baño químico consiste en una o más sales de un metal M^{n+} , una fuente para el calcogenuro $X(X=S, Se, Te)$, un agente acomplejante y en algunas ocasiones un buffer que proporcione un balance del pH de la solución, todo en una solución acuosa. El depósito ocurre en 4 pasos generales que son:

1. Equilibrio entre el agente acomplejante y el agua.
2. Formación y disociación de los complejos iónicos del metal.
3. Hidrólisis del calcogenuro.
4. Formación del sólido.

Durante el tercer paso, los cationes del metal son expulsados de la solución acuosa (se solidifican) por el elemento no metálico deseado, que es proporcionado por la hidrólisis del material calcogenuro, formando la película sólida. Este paso es sumamente sensible al pH de la solución y a la temperatura de la misma, también es sensible a los efectos catalíticos de algunas partículas sólidas que puedan estar presentes en la solución. Todo esto influye en la razón de depósito de la película sobre el substrato elegido.

El principio básico de este método para la formación de la película deseada M_mX_n (paso 4) consiste en que el incremento de la concentración de X^{m-} del paso 3 provoca que el producto iónico $[M^{n+}]^m[X^{m-}]^n$ exceda la solubilidad del producto de los dos materiales. Durante el paso 2 la formación de iones de metal permite el control de la velocidad de formación de hidróxidos de metal sólidos, esto compite contra el paso 4. Estos dos pasos, entonces, determinan la composición, tasa de crecimiento, microestructura y topografía de las películas resultantes. [29]

Para llevar a cabo el proceso del baño químico se utiliza por lo general un depósito con agua, donde el agua esté en constante circulación y a una temperatura constante y regulable. En este recipiente con agua se coloca un vaso de precipitado que contiene la solución acuosa que dará lugar a la reacción del material deseado y por supuesto los substratos sobre los que se pretende fabricar la película. El arreglo de este equipo puede ser comercial o hecho a medida siempre y cuando cumpla con los requisitos de seguridad del laboratorio en el que se trabaje y también que tenga un método preciso de controlar la temperatura del agua. Para este trabajo se utilizó el arreglo presentado en la siguiente figura.

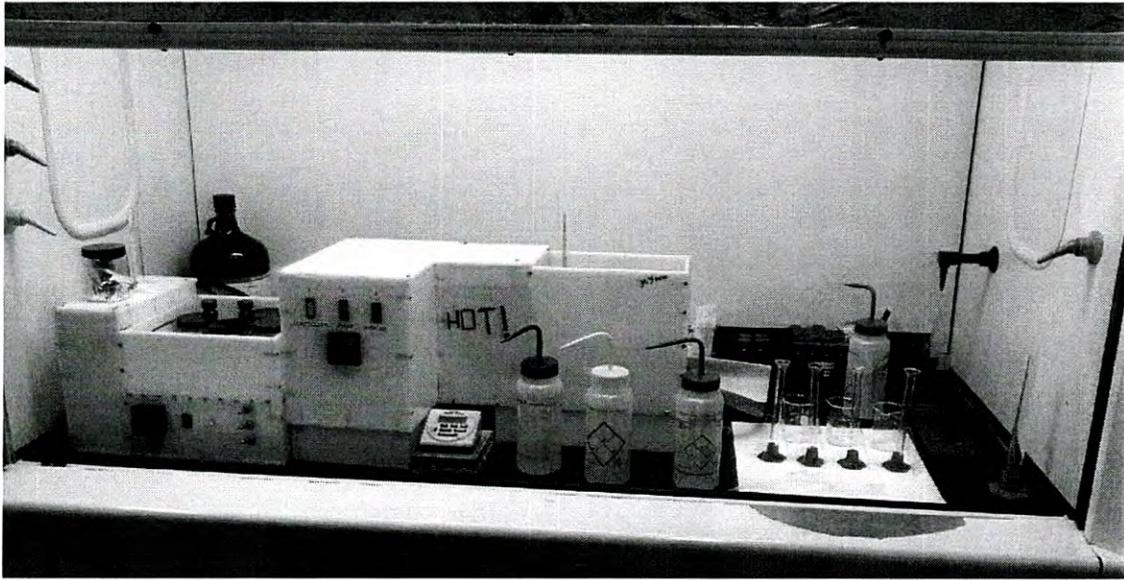


Figura 4.1: Equipo de CBD fabricado a medida.

En la figura 4.1 se observa el equipo de CBD utilizado en este trabajo, el equipo es parte de uno de los laboratorios que se encuentra en el edificio de Laboratorios de Investigación en Ciencias Naturales, Materiales e Ingeniería (NSERL) de la Universidad de Texas en Dallas.

Para depósito por CBD de las películas de CdS de este trabajo se utilizó una formulación a base de un acomplejante de glicina y un buffer basado en amonio. Para el depósito es necesario utilizar los materiales en las siguientes cantidades y concentraciones y siguiendo estrictamente el orden dado:

1. 31ml de agua desionizada.
2. 4ml de $\text{CdNO}_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ A 0.1M.
3. 5ml de Glicina a 0.1M.
4. 2ml de Buffer (NH_4Cl a 1M + NH_4OH sin diluir) de pH11.
5. 5ml de Thiourea a 1M.
6. 13ml de agua desionizada.

Solución total 60ml .

Los materiales y cantidades descritos en la lista anterior deben ser agregados estrictamente en el orden en el que se escribieron. El buffer de pH11 se fabrica agregando la mitad del volumen deseado de una solución de Cloruro de Amonio a 1M y la otra mitad se complementa con Hidróxido de Amonio puro.

Para este trabajo se decidió hacer 2 series de películas con diferentes temperaturas de depósito y además realizar una serie de tratamientos térmicos para buscar las mejores condiciones de depósito de las películas antes de doparlas. En la tabla 4.1 se observa el plan de trabajo realizado en este trabajo

Tabla 3.1: Series de películas de CdS para análisis de condiciones.

Tratamiento térmico	TD-65°C	TD-70°C	TD-75°C
N/A	AB/AT	AB/AT	AB/AT
100°C	AB/AT	AB/AT	AB/AT
150°C	AB/AT	AB/AT	AB/AT
200°C	AB/AT	AB/AT	AB/AT

En la tabla 3.1 se observan las condiciones usadas para la primera parte de este trabajo en la que se buscó cuál de estas condiciones presentaba las mejores características en general, para su posterior dopaje. Las condiciones AB y AT son las posiciones que se tomarían en cuenta para el depósito. La condición AB es para los substratos colocados con la capa de depósito activa que voltea hacia abajo en el vaso de precipitados, mientras que la AT es la que está hacia arriba y que recibe parte del material precipitado durante el depósito.

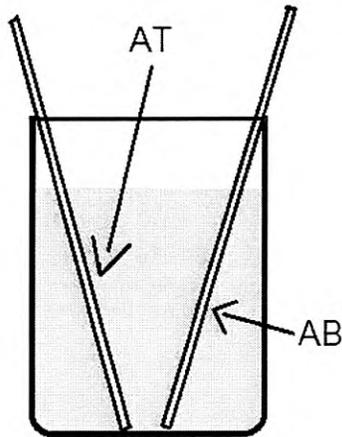


Figura 3.1: Posición y nombramiento de los lados activos de los substratos usados.

En la figura 3.1 se observa lo antes descrito de las posiciones de los substratos usados, en el capítulo 5 se muestra que posición resultó mejor.

Otro punto muy importante del proceso fue la limpieza. Todos los substratos usados fueron sometidos a un proceso de limpieza en un baño ultrasónico que siguientes pasos:

1. Los vidrios a usar se sumergen en alcohol isopropílico.
2. Se someten a 5 min. a un baño de ultrasonido.
3. Se desechan los residuos y se agrega acetona.
4. Se repite el baño de ultrasonido pero con acetona.
5. Se desechan los residuos y se agrega agua desionizada.
6. Se repite el baño de ultrasonido con agua.
7. Se desechan los residuos y se secan los substratos con nitrógeno comprimido.

Hechas las películas de CdS el proceso para el dopaje se realizó con el método químico de intercambio de iones, en el cual materiales solidos e insolubles

(película de CdS) tienen iones que pueden ser intercambiados. Estos iones pueden ser cambiados por una cantidad estequiométricamente equivalente de iones del mismo signo cuando el material intercambiador está en contacto con una solución electrolítica (solución de AgNO_3). [30]

Para este trabajo de investigación este proceso se llevó a cabo usando un vaso de precipitados de 100ml, en el que diferentes soluciones de Nitrato de Plata (AgNO_3) se usaron para sumergir las películas de CdS y llevar a cabo el proceso de intercambio de iones. Se eligieron diferentes concentraciones para sumergir las películas por la misma cantidad de tiempo y poder así determinar qué porcentajes de plata se agregaban durante el tiempo establecido y a la concentración usada. En la siguiente tabla se ilustran las concentraciones usadas.

Tabla 3.2: Concentraciones de AgNO_3 utilizadas para el dopaje.

Muestra	Concentración Solución AgNO_3
S1	.01M
S2	.005M
S3	.001M
S4	.0005M
S5	.0001M

En la tabla 3.2 se observan las concentraciones usadas y los nombres elegidos para cada muestra y como se les referirá a partir de este punto del documento. Todas las inmersiones fueron hechas a un minuto, tan pronto fueron sacadas de la solución se secaron con nitrógeno comprimido ya que al salir seguían húmedas con la solución y eso puede afectar la cantidad de plata agregada en la película. Otra parte importante del proceso que se debe destacar es que todas las películas tan pronto eran secadas después del proceso de intercambio de iones, eran sometidas a un tratamiento térmico de 200°C durante

20 minutos con el fin de difundir la plata agregada en las películas y estimular la cristalización de la estructura del CdS.

Para determinar las características, tanto de las películas de CdS como de las películas sometidas al proceso de intercambio de iones, se utilizaron una serie de caracterizaciones ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales que se describirán a continuación.

3.2. Transmisión Óptica

El término de transmisión óptica se refiere a un evento en el que un flujo radiante incidente a la superficie de una muestra se aparta de esta en una superficie diferente, usualmente la superficie opuesta de la muestra. En este caso la transmisión o transmitancia está determinada por:

$$T = \frac{\int_0^{\infty} T(\lambda)\Phi\lambda_i d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi\lambda_i d\lambda} \quad (3.1)$$

Aquí $\Phi\lambda_i$, es el flujo radiante incidente y $T(\lambda)$ es la transmitancia espectral de la muestra que está dada por la fórmula:

$$T(\lambda) = \frac{\Phi\lambda_t}{\Phi\lambda_i} \quad (3.2)$$

Donde $\Phi\lambda_t$ es el flujo radiante que es transmitido a través de la muestra. Estos cálculos son desempeñados por el equipo utilizado. Dicho equipo consiste en una fuente de luz que junto con una serie de dispositivos ópticos (lentes, prismas y otros más dependiendo del arreglo del equipo) realiza las mediciones tomando con un detector (o varios si es infrarrojo o ultravioleta), las mediciones de transmisión de la muestra colocada. En el siguiente esquema se muestra un arreglo típico de un equipo para transmisión óptica:

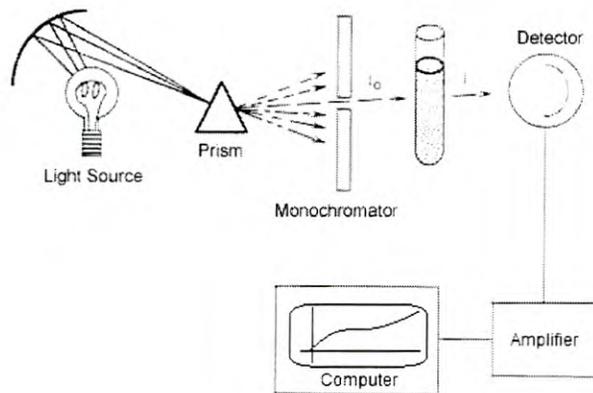


Figura 3.2: Arreglo típico para caracterización de transmisión óptica.

Para las caracterizaciones de transmisión óptica de este trabajo se utilizó un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 19 con un intervalo de medición desde 350nm hasta 900nm y los análisis de los datos obtenidos fueron analizados en Origin 8 que es un software de análisis gráfico y matemático que permite fácilmente obtener los cálculos necesarios y hacer un análisis gráfico detallado de los datos obtenidos.

3.3. Ancho de banda prohibida (Band Gap)

El ancho de banda prohibida está directamente relacionado a la afinidad electrónica, la función de trabajo y el nivel de fermi, pero comúnmente se le conoce como la separación entre la energía de la banda de conducción más baja y la energía de la banda de valencia más. Se le denota generalmente como E_g y es el parámetros que determina las características eléctricas de los materiales. [31]

Para este trabajo de investigación se utilizaron los resultados obtenidos de la caracterización de transmisión óptica para obtener los valores del ancho de banda prohibida. Para lograr esto los resultados se sometieron a un proceso matemático que se describe a continuación.

Para comenzar el cálculo, el intervalo de longitudes de onda se convierte en energía en eV con la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.3)$$

Después las medidas de transmisión en porcentaje se usaron para obtener la absorbancia mediante la siguiente ecuación:

$$O\rho = \log\left(\frac{1}{\frac{T}{100}}\right) \quad (3.4)$$

Con esto hecho la absorbancia se usó para calcular el coeficiente de absorción de las muestras con la siguiente ecuación:

$$Y = (E * O\rho)^2 \quad (3.5)$$

Los valores obtenidos de (3.5) fueron graficados contra la energía obtenida. En estas gráficas se localizó el borde recto que se extrapola al eje de la energía para encontrar el ancho de banda prohibida (E_g) aproximado.

3.4. Resistividad

La resistividad en películas delgadas es uno de los parámetros más importantes en el estudio de las mismas, ya que permite conocer su desempeño eléctrico y compararlo con materiales ya conocidos. Este parámetro es relativamente sencillo de obtener siempre y cuando se tengan un estudio de I-V. Para obtener este estudio se deben tener una serie de contactos con tamaños definidos y espaciados de manera incremental, es decir el espacio entre contactos debe de ir aumentando gradualmente. En los contactos se colocan las terminales de prueba de un equipo de caracterización eléctrica. El equipo se encuentra automatizado de tal manera que hace circular barrido de voltajes a través de los

contactos y al mismo tiempo registra la corriente que pasa a través de los mismos. Con los datos recolectados genera una gráfica del voltaje aplicado contra la corriente medida. Para este trabajo los contactos se hicieron de aluminio con 500µm de largo y 20µm de ancho, con separaciones entre los mismos de 20, 40, 60 y 80µm y 100nm. Para las mediciones se trabajó un ciclo de -10 a 10V con 0.25V de paso entre medida y medida para cada par de contactos.

El análisis descrito para la resistividad está hecho de acuerdo a la ley de Ohm que dice que la relación entre el voltaje y la corriente en una muestra es:

$$V = RI \quad (3.6)$$

De tal manera que una curva I-V como las obtenidas en este trabajo, la pendiente de dichas curvas nos dará la resistencia de la película, medida para los contactos correspondientes, mediante la siguiente fórmula:

$$R = \frac{1}{m} \quad (3.7)$$

Una vez obtenida la resistencia es entonces donde entran en juego el resto de los parámetros ya conocidos de nuestro sistema (grosor de la película, el tamaño de los contactos y su separación). Para obtener la resistividad individual de cada par de contactos se utiliza la siguiente fórmula:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (3.8)$$

Donde A es el área transversal (largo de contacto por grosor de la película), L es la distancia entre los contactos y ρ es la resistividad por lo que hay que despejarla para obtener:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (3.9)$$

A partir de esta fórmula se obtienen las resistividades de cada par de contactos y para obtener la resistividad general de la película se hace un promedio

de las resistividades obtenidas y esa es la medición final reportada.

3.5. Prueba de Transistores de Efecto de Campo

Para las pruebas del transistor presentado en este trabajo se realizó un estudio parecido al de resistividad ya que también se obtuvieron curvas de corriente contra voltaje para observar el comportamiento del transistor. La diferencia está en que en la estructura propuesta para este trabajo, se tiene un tercer contacto en la parte inferior del dispositivo (ver figura 4.3). La estructura propuesta no pertenece enteramente a la de un MOSFET, la estructura utilizada es conocida como pseudo-MOSFET y sirve para demostrar la factibilidad de un material de producir efecto de campo.

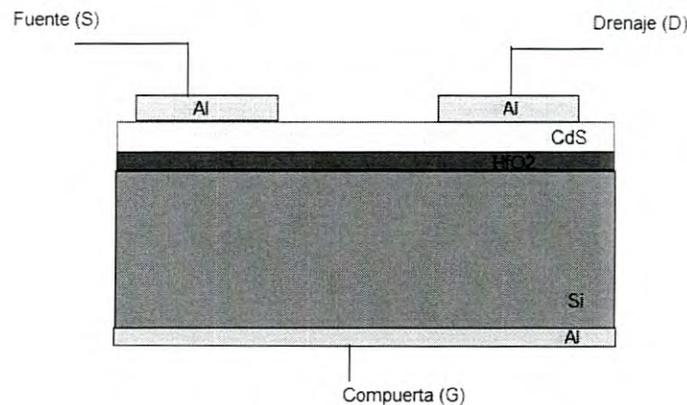


Figura 3.3: Estructura construida para el transistor presentado.

En la figura anterior se observa que el tercer contacto mencionado corresponde a la compuerta del dispositivo MOSFET, la capa amarilla es el CdS dopado con plata, la capa azul marino corresponde al dieléctrico que es Oxido de Hafnio, debajo se encuentra una capa de silicio altamente dopado usado como base para la estructura y los contactos fueron hechos de aluminio.

La terminal de compuerta fue conectada a otra terminal en una fuente de corriente

directa que se regula para controlar el voltaje de la compuerta. Para las curvas características del transistor se realizó una medida de corriente contra voltaje por cada variación de voltaje de la fuente conectada a la compuerta.

3.6. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS)

Para conocer las características químicas de las muestras (concentraciones de los elementos químicos presentes en la película) se sometieron a un proceso de XPS. El estudio de XPS se interesa en una forma especial de fotoemisión en el que existe una eyección de un electrón de un nivel profundo del material estudiado, esto debido a un fotón de rayo-X con energía $h\nu$. La energía de los fotoelectrones emitidos es entonces analizada por el espectrómetro de electrones y la información es presentada como una gráfica de intensidad (usualmente expresada en cuentas o cuentas/s) contra la energía del electrón, esto es el espectro del fotoelectrón inducido por el rayo-X.

La energía cinética del electrón (E_k) es la cantidad experimental medida, pero es enteramente dependiente de la energía del fotón emitido por el rayo-X usado y por lo tanto no es una cualidad propia del material analizado. Sin embargo la energía de enlace del electrón arrancado es el parámetro que identifica de que elemento químico procede dicho electrón y el nivel al que pertenece (E_B). La relación entre los parámetros envueltos en el experimento de XPS es la siguiente:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (3.10)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_K es la energía cinética del electrón y W es la función de trabajo del espectrómetro. El siguiente esquema representa un aproximado del proceso de XPS [32]

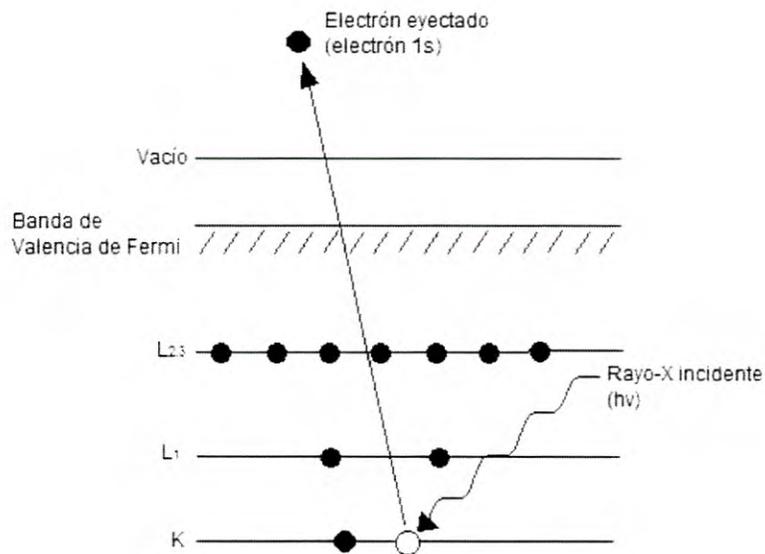


Figura 3.4: Esquema del proceso de XPS.

La figura anterior muestra como un átomo es ionizado por el proceso de XPS y se observa la eyección de un electrón de nivel 1s. Para realizar las mediciones con la debida precisión en equipo de XPS debe contar con los siguientes equipos:

- Una cámara de vacío.
- Sistema de bombeo de vacío.
- Sistema de manipulación de la muestra.
- Una fuente de Rayos-X.
- Un analizador de energía de electrón.
- Lentes electro-ópticos.
- Un sistema de detección de electrones.

Todo esto debe estar debidamente conectado y controlado por un sistema computacional que además de encargarse del funcionamiento del equipo también sea el receptor de la información. Para este trabajo se utilizó un equipo Perkin-

Elmer PHI5100 con una fuente dual (Al/Mg). Los parámetros de medición utilizados fueron los siguientes: Fuente de Mg a 15kV y 300W con una presión de aproximadamente 4×10^{-8} Torr.

3.7. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Las muestras, tanto de CdS como las que se sometieron al proceso de intercambio de iones, se pusieron en un microscopio electrónico de barrido para obtener micrografías de la superficie.

Un microscopio electrónico de barrido es un instrumento utilizado para analizar y observar la microestructura de la superficie de una muestra, usando un haz de electrones finamente enfocado. A comparación de un microscopio óptico convencional que solo puede llegar 0.2 micrómetros de resolución mientras que un microscopio electrónico de barrido puede llegar a 0.5nm. La resolución tan alta de estos microscopios se debe a la baja masa y corta longitud de onda de los electrones energéticos del haz (0.007nm a 30kV) combinado con un fino enfoque. Para lograr este enfoque se utiliza un sistema electro-óptico, en el que "lentes magnéticas" son usadas para dirigir y enfocar el haz de electrones y escanear la superficie en un patrón de rastreo.

Varias señales son generadas de la interacción de este haz con la muestra, estas señales se colectan y analizan con el uso apropiado de detectores. Existen varios tipos de detectores ya que cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Puede haber por ejemplo, electrones reflejados, también al perder energía se producen electrones secundarios, se pueden producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. [33]

Un microscopio electrónico de barrido debe contar con los siguientes componentes:

- Sistema de Vacío.
- Fuente de electrones y aceleración por voltaje.
- Lentes electromagnéticas.
- Deflectores de haz de electrones.
- Apertura de objetivo.
- Plataforma de múltiples ejes para muestras.
- Detectores de electrones.
- Sistemas de imagen y proceso (computadora).

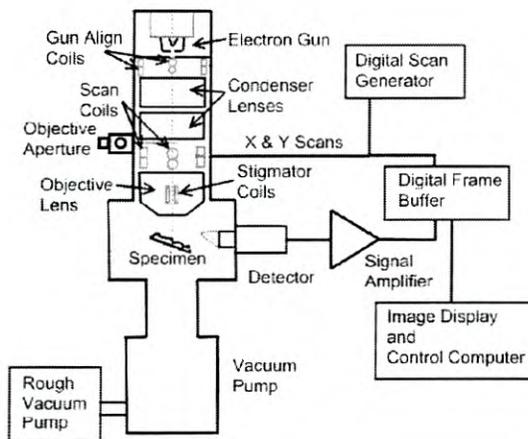


Figura 3.5: Esquema de un microscopio electrónico de Barrido.

En la figura 4.5 se puede observar la posición aproximada y la variedad de los elementos que se necesitan para un microscopio SEM. La lista presentada solo muestra un resumen de lo necesario ya que varios sistemas dentro del SEM tienen variaciones que pueden estar o no presentes al mismo tiempo en un solo equipo. Para este trabajo se utilizó un modelo Zeiss LEO Supra40 y las micrografías se obtuvieron a 100,000x y 200,000x de magnificación. Antes de meter las muestras al equipo se les depositó una muy ligera capa de oro encima.

3.8. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía por Fuerza Atómica o AFM por sus siglas en inglés, es un método utilizado para observar la forma de una superficie en un detalle tridimensional (3D) pero a escalas nanométricas. Esta técnica puede usarse con cualquier material, duros, blandos, sintéticos o naturales (incluyendo tejidos, células, entre otros) sin importar si son opacos o si presentan una conductividad o no. El proceso de mapeo puede ser en presencia de aire, líquido y en algunos casos en vacío.

La morfología de la superficie no es percibida en la manera convencional, es decir, por medio de la luz, reflexiones o sombras. Este método para cada pixel o punto en un arreglo de 2 dimensiones, registra una medición de altura usando una sonda de fuerza sólida y filosa. Esencialmente utiliza el “tacto” para ver la muestra. La sonda puede moverse rastreando la muestra o puede permanecer fija mientras la muestra es movida; las medidas obtenidas son interpretadas por lo general como diferentes tonos de un color en las imágenes generadas, donde los colores más brillantes son las mediciones más altas y los colores oscuros pertenecen a las medidas más bajas.

Este equipo tiene rangos verticales y laterales de medición de hasta 100 μ m pero con resoluciones verticales subnanométricas, mientras que lateralmente tienen resoluciones de hasta 1nm aproximadamente.

Siendo que las imágenes son construidas a partir de mediciones de altura, es posible hacer mediciones de valle hasta el pico, desviaciones estándar de la altura, calcular distribuciones de altura o de pendientes e incluso análisis de Fourier.

Para realizar las mediciones el AFM utiliza una pequeña viga voladiza (cantiléver) con una sonda puntiaguda y muy pequeña (en orden de nanómetros) en la punta. Esta punta, generalmente de silicio o nitruro de silicio, es la encargada de “ver” la superficie mediante el contacto con la misma. Cuando la punta se

aproxima lo suficiente a la superficie experimenta diferentes fuerzas como la fuerza de Van Der Waals, fuerzas capilares, fuerzas de enlaces químicos y la misma fuerza mecánica del contacto. Estas fuerzas provocan deformaciones en el cantiléver que son medidas mediante un láser apuntado a la superficie del mismo, el reflejo es enviado a distintos fotodiodos que registran el movimiento del cantiléver y son esos cambios de los que más tarde se genera la imagen del material analizado. [34]

Para este trabajo se utilizó un equipo de AFM Veeco Dimension 3100 y las mediciones hechas se hicieron en un área de $1 \times 1 \mu\text{m}$ y también para un área de $5 \times 5 \mu\text{m}$. El análisis de las imágenes se hizo en el software WSxM versión 5.0 y actualización 6.1 [35] con principal interés en las mediciones de rugosidad promedio de las películas.

3.9. Difracción de Rayos X (XRD)

El fenómeno de difracción de rayos X es la técnica más utilizada para la caracterización de materiales, originalmente se utilizó para examinar la estructura cristalina de muestras de polvo. El instrumento de caracterización es llamado comúnmente difractómetro de rayos X. Este fenómeno de difracción de rayos X es explicado por la ley de Bragg. Esta ley consiste en que cuando radiaciones electromagnéticas u ondas de partículas subatómicas, con longitudes de onda comparables a los espacios interatómicos, impactan una muestra cristalina se dispersan en forma especular y a partir de esto se crea interferencia constructiva. Para estructuras cristalinas, las ondas son dispersadas por redes planas separadas por la distancia interplanar "d". La diferencia en trayectorias entre 2 ondas en interferencia constructiva es dada por $2d \sin \theta$, donde θ es el ángulo de dispersión. Esto lleva a la ley de Bragg que describe la condición de interferencia constructiva entre 2 planos cristalográficos sucesivos (h , k y l , según la notación de Miller) de la red cristalina.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.11)$$

Donde “n” es un número entero determinado por orden dado y λ es la longitud de onda.

El objetivo de este método es medir la intensidad de la difracción (dada por la ley de Bragg) en función de un ángulo de difracción (2θ). Este ángulo de difracción no debe ser confundido con el ángulo entre el rayo incidente y la muestra, este ángulo es el que se genera entre el rayo incidente y el plano cristalográfico que genera la difracción. Este ángulo (2θ) comparado con la intensidad obtenida es lo que permite identificar de qué compuesto se trata. Las gráficas obtenidas presentan una serie de picos de intensidad (conocidos como picos de Bragg) correspondientes a diferentes planos cristalográficos. Esto significa que identifica diferentes fases o compuestos hechos de los mismos elementos químicos mas no identifica el material cristalino a partir de los elementos químicos que lo componen. [36]

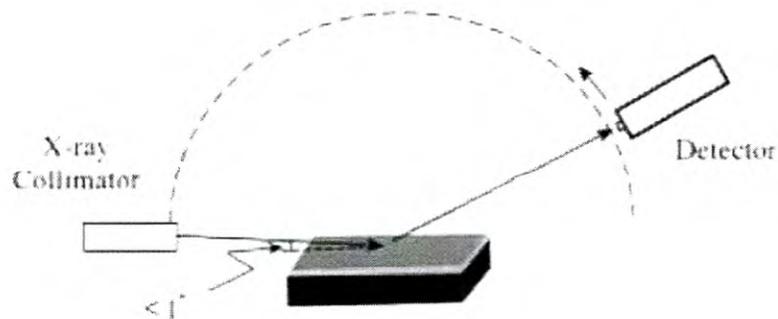


Figura 3.6: Configuración estándar de un sistema de XRD.

Para este trabajo se utilizó un difractómetro Rigaku Ultima III con un sistema óptico de cruce de rayos. Las mediciones se hicieron en un barrido desde 15 hasta 65 2θ grados con pasos de 0.02 grados por segundo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

INTRODUCCIÓN

A continuación se presentan todos los resultados obtenidos durante este trabajo. Primeramente se muestran los resultados obtenidos del experimento con el que se definieron los parámetros óptimos de depósito. Seguido se muestran los resultados obtenidos de los efectos provocados por la plata en las películas de CdS y finalmente se muestran los resultados del transistor fabricado para este trabajo.

Para el estudio de las películas de CdS se fabricaron 2 series, como se muestra en la tabla 3.1, con variaciones en los parámetros de fabricación con las que se busca obtener las mejores condiciones en la película para doparlas con plata posteriormente. Para el análisis de estas películas se comenzó por hacerles la caracterización de transmisión óptica y análisis de Band gap. En las siguientes figuras se observan las gráficas de transmitancia obtenidas para la serie de películas de CdS con 20 minutos de depósito. Las gráficas observadas en cada figura corresponden a las películas depositadas con una misma temperatura de depósito siendo el tratamiento térmico la variación presentada.

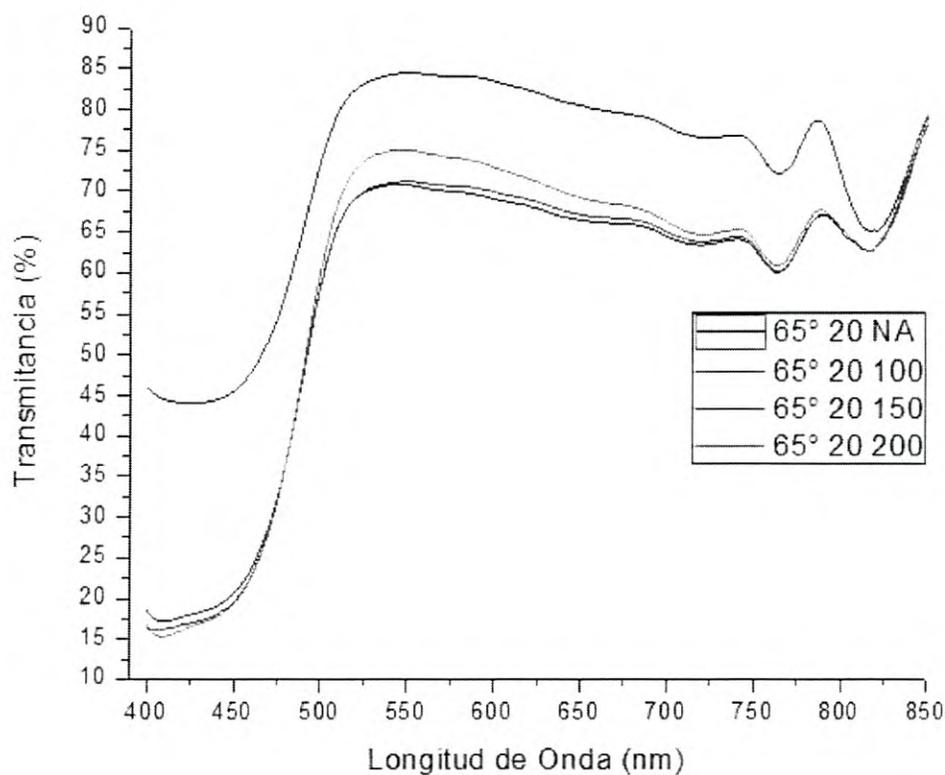


Figura 4.1: Gráficas de transmitancia para la serie de 65°C y 20min de depósito.

En la figura 4.1 se observa el comportamiento de la transmisión óptica de la serie de 65°C y 20 minutos de depósito. Se puede observar que las películas que recibieron tratamiento térmico presentan una transmisión promedio de aproximadamente 17% en el rango de 400 a 450nm. Sin embargo la muestra sin tratamiento muestra una transmisión de aproximadamente 45% en el mismo rango. Para el rango de 550 a 850nm las películas con tratamiento térmico muestran una transmisión promedio de aproximadamente 65% y la película sin tratamiento térmico presenta 78% aproximadamente.

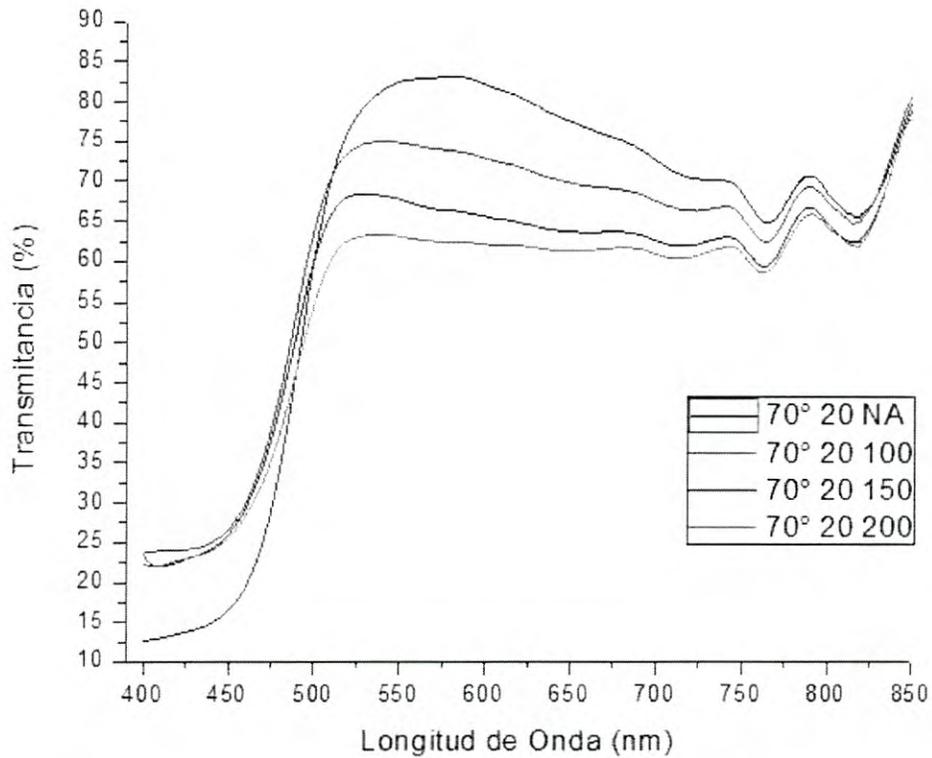


Figura 4.2: Gráficas de transmitancia para la serie de 70°C y 20min de depósito.

En la figura 4.2 se observa el comportamiento de la transmisión óptica de la serie de 70°C y 20 minutos de depósito. Se puede observar que las películas que recibieron tratamiento térmico presentan una transmisión promedio de aproximadamente 23% en el rango de 400 a 450nm. Sin embargo la muestra sin tratamiento muestra una transmisión de aproximadamente 13% en el mismo rango. Para el rango de 550 a 850nm se observa un promedio de 75% de transmisión en la película sin tratamiento térmico, 70% para la de 100°C de tratamiento, 66% para la de 150°C de tratamiento y finalmente 62% para la de 200°C de tratamiento.

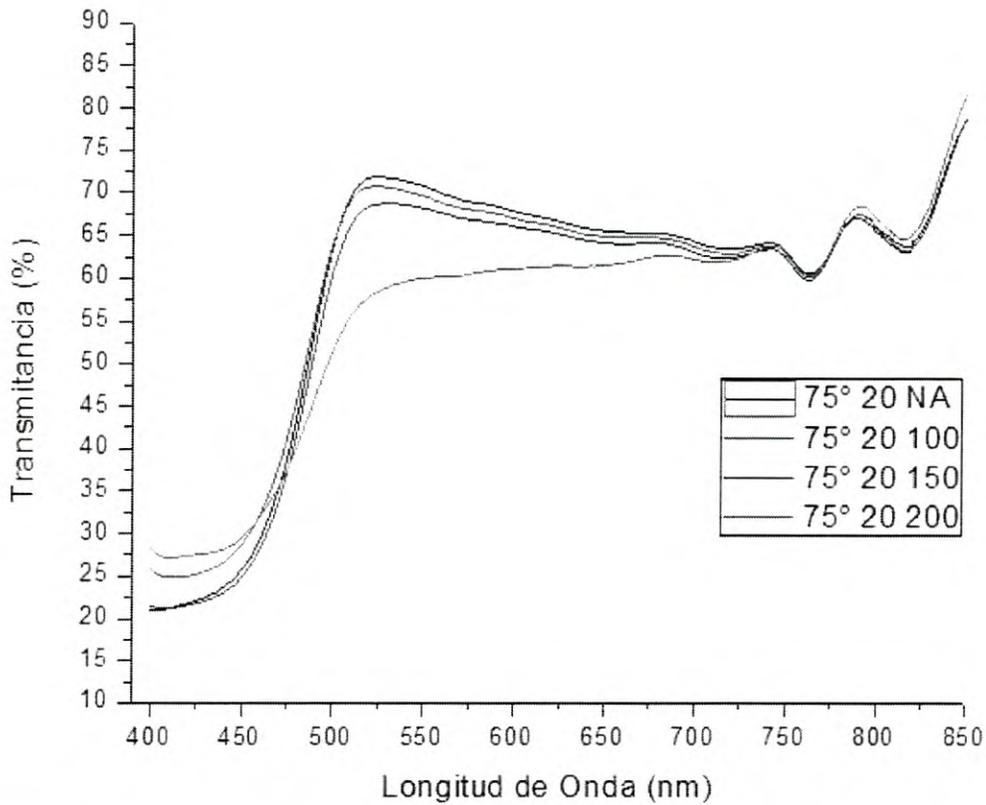


Figura 4.3: Gráficas de transmitancia para la serie de 75°C y 20min de depósito.

En la figura 4.3 se observa el comportamiento de la transmisión óptica de la serie de 75°C y 20 minutos de depósito. Se puede observar que las películas sin tratamiento térmico y con 150°C de tratamiento presentan 22% de transmisión promedio para el rango de 400 a 450nm, mientras que la de 100°C de tratamiento presenta 25% aproximadamente y la de 200°C de tratamiento presenta 27% aproximadamente en el mismo rango. En el rango de 550 a 850nm la película sin tratamiento térmico y las de 100 y 150°C de tratamiento presentan 68% de transmisión promedio aproximadamente. Mientras que la de 200°C presenta 62% de transmisión promedio en el rango de 550 a 850nm.

De las figuras anteriores, la serie de 65°C no presenta una tendencia clara de los cambios con respecto al tratamiento térmico, sin embargo en las series de 70° y 75°C se observa claramente que el porcentaje de transmisión disminuye

gradualmente conforme la temperatura de tratamiento térmico aumenta.

Las figuras mostradas a continuación muestran las gráficas de transmisión óptica obtenidas para la serie de películas de CdS con 25 minutos de depósito.

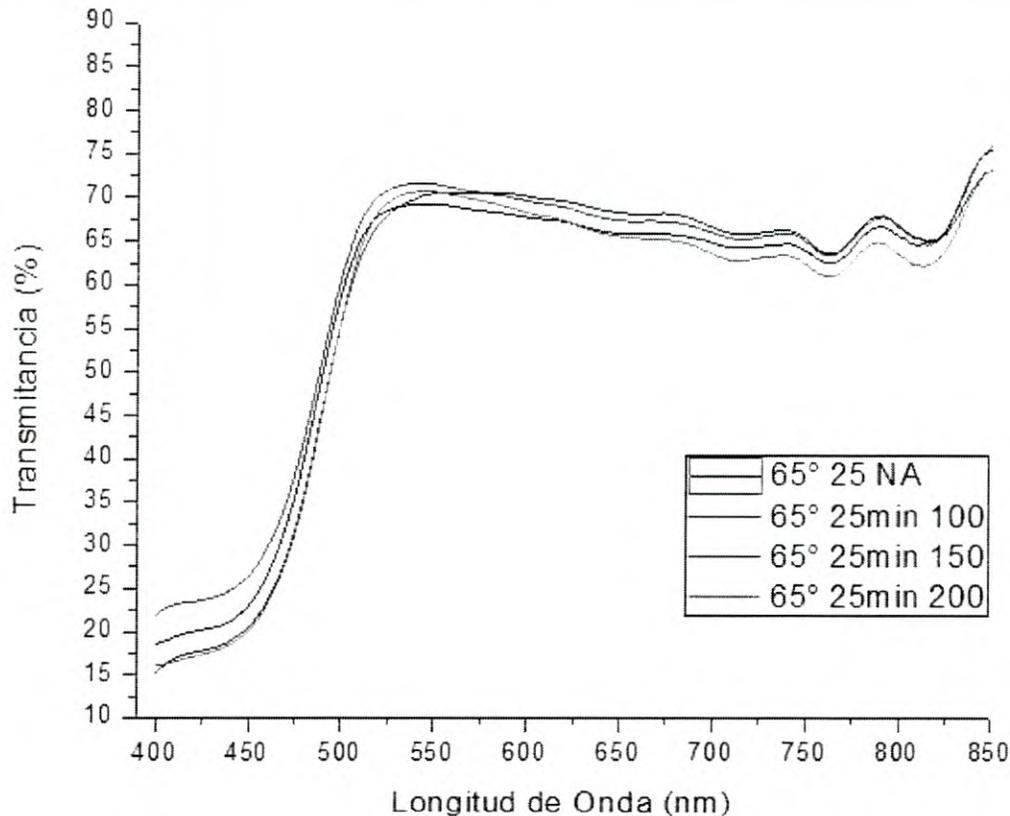


Figura 4.4: Graficas de transmitancia para la serie de 65°C y 25min de depósito.

En la figura 4.4 se observa un comportamiento muy parecido entre todas las muestras. Solamente en el intervalo de 400 a 450nm se observan diferencias; para las muestras con 150 y 200°C de tratamiento térmico se observa una transmisión promedio de 16%, para la película con 100°C se observa un 23% de transmisión promedio y para la película sin tratamiento térmico se observa una transmisión de 20%. En el rango de 550 a 850nm las películas muestran entre 65 y 72% de transmisión.

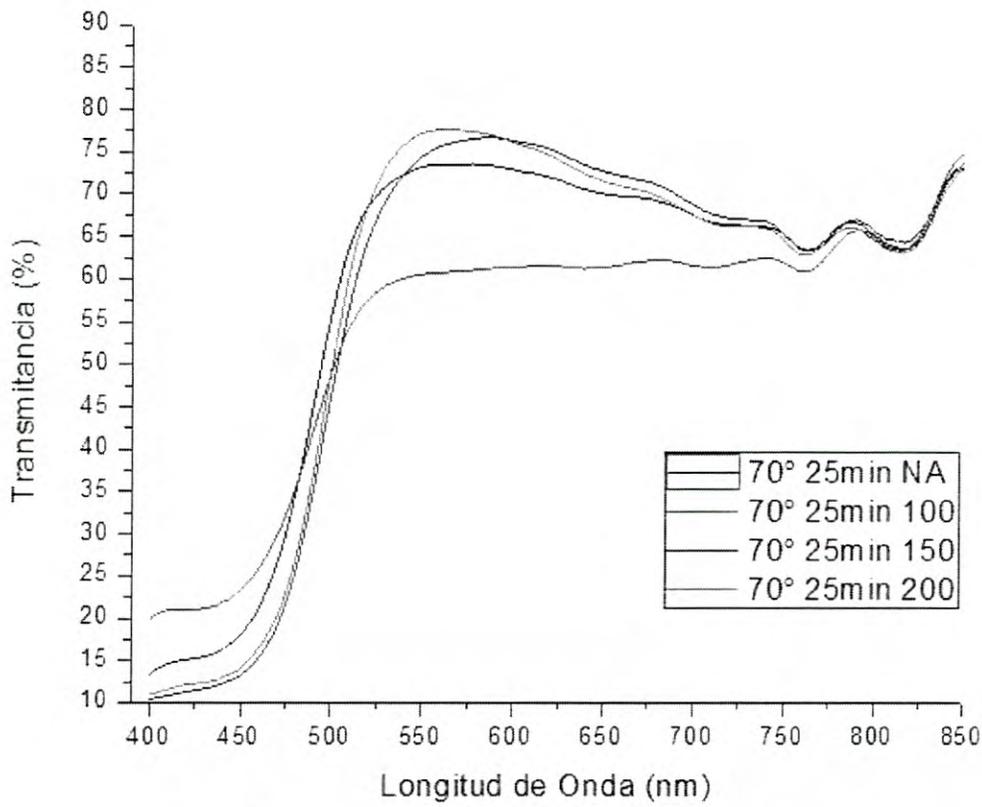


Figura 4.5: Gráficas de transmitancia para la serie de 70°C y 25min de depósito.

En la figura 4.5 se observa un comportamiento similar entre las películas sin tratamiento térmico, con 150 y 200°C para el Intervalo de 550 a 850nm y presentan una transmisión promedio de entre 68 y 72%. La muestra de 100°C de tratamiento muestra una transmisión de 60% para el mismo rango. En el Intervalo de 400 a 450nm las películas de 150 y 200°C muestran una transmisión de aproximadamente 11%, la de 100°C muestra 22% y la que no tiene tratamiento térmico muestra 15% en el mismo Intervalo.

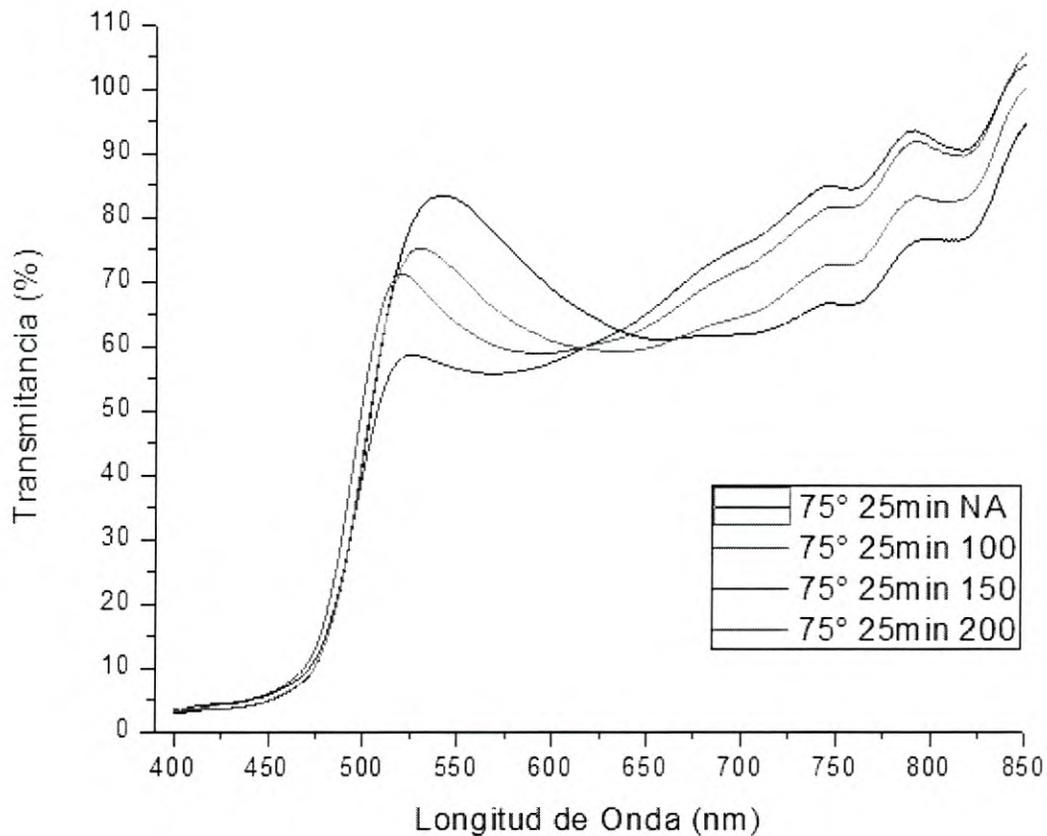


Figura 4.6: Gráficas de transmitancia para la serie de 75°C y 25min de depósito.

En la figura 4.6 se observa un comportamiento muy definido aunque muy diferente al del resto de las películas. Para el Intervalo entre 400 y 450nm todas las películas muestran un transmisión del 5% aproximadamente. En el Intervalo de 550 a 850 nm la película sin tratamiento térmico muestra una transmisión del 72%, la de 100°C muestra 70% de transmisión, la de 150°C muestra 65% y la de 200°C muestra 68% de transmisión en el mismo Intervalo.

En las figuras de la serie de 25 minutos se puede observar una tendencia de la transmisión a aumentar con los tratamientos térmicos aunque las variaciones son muy pequeñas, sin embargo la serie de 75 grados muestra un comportamiento muy definido pero muy distinto al del resto de las películas.

Para la obtención de los valores de Band gap se utilizó el método de Kubelka-Munk descrito en el capítulo 4. De las gráficas obtenidas de transmitancia se obtuvieron las gráficas del coeficiente de absorción donde se ubicaron los bordes rectos de cada gráfica y se extrapoló linealmente a cada uno para determinar el valor aproximado de la energía del ancho de banda prohibida (E_g). En la tabla 4.1 se observan los valores de E_g obtenidos para la serie de películas de CdS con 20 minutos de depósito.

Tabla 4.1: Energías de ancho de banda prohibida obtenidas para la serie de 20min de depósito.

Muestras	Energía (eV)
65-20-NA	2.46 eV
65-20-100	2.48 eV
65-20-150	2.49 eV
65-20-200	2.50 eV
70-20-NA	2.51 eV
70-20-100	2.49 eV
70-20-150	2.48 eV
70-20-200	2.45 eV
75-20-NA	2.50 eV
75-20-100	2.49 eV
75-20-150	2.49 eV
75-20-200	2.42 eV

En las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se observan las gráficas de coeficientes de absorción y las aproximaciones lineales de E_g obtenidas para las películas de CdS con 20 minutos de depósito. De estas figuras y de la tabla 4.1 se observa una tendencia en la serie de 65°C a aumentar su energía de band gap conforme se aumentó la temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo en las series de 70°C y 75°C se observó que el band gap tiende a disminuir conforme se aumentó la temperatura del tratamiento térmico llegando a bajar hasta 2.42eV en la muestra de 75°C de depósito con 200°C de tratamiento térmico. La máxima energía

observada fue de 2.51eV para la muestra de 70°C de depósito sin tratamiento térmico.

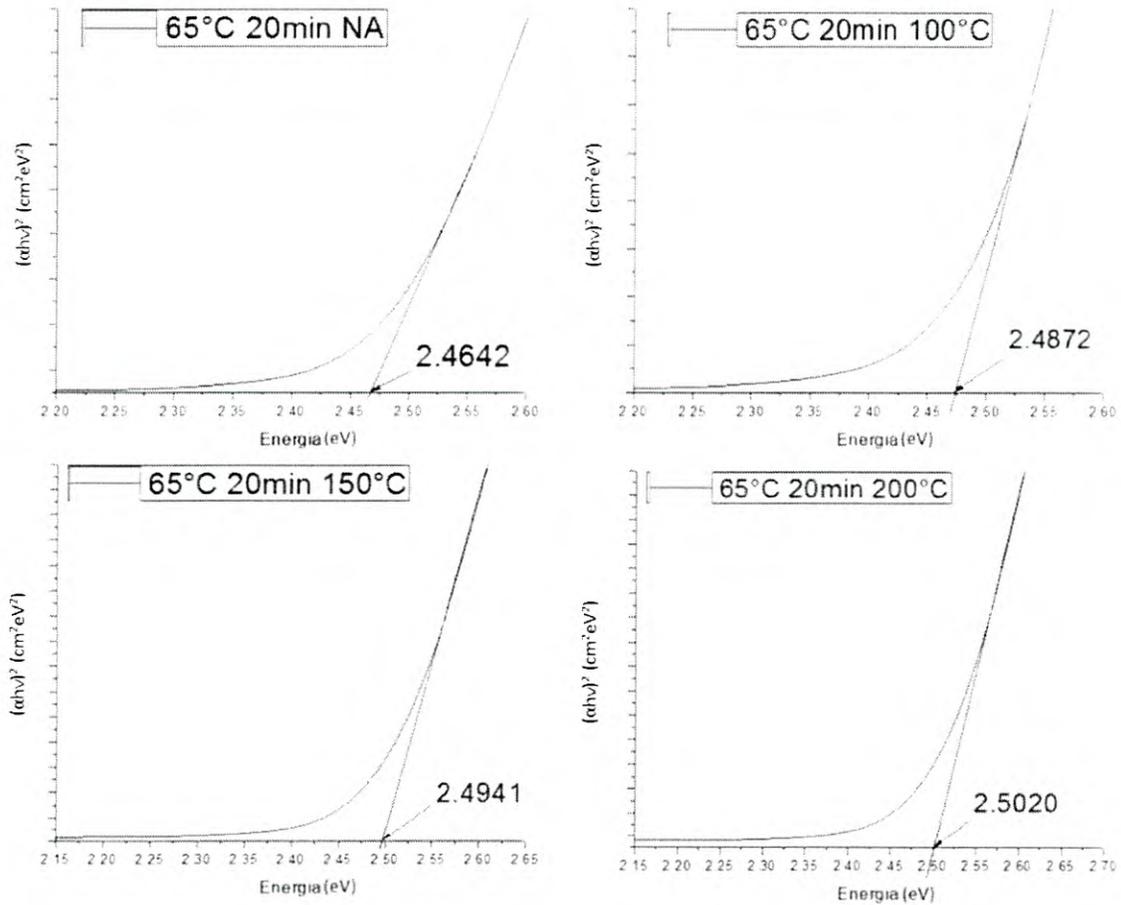


Figura 4.7: Bordes de absorción correspondientes a la serie de 65°C y 20min de depósito.

En la figura 4.7 se observan las aproximaciones lineales hechas para calcular los anchos de banda prohibidos de la serie de 65°C de depósito a 20 min. Se observa que el valor de E_g tiende a subir conforme sube la temperatura del tratamiento térmico y se observa un valor de 2.46eV en la película sin tratamiento térmico como el menor y un valor de 2.50eV en la película con 200°C de

tratamiento térmico como el mayor.

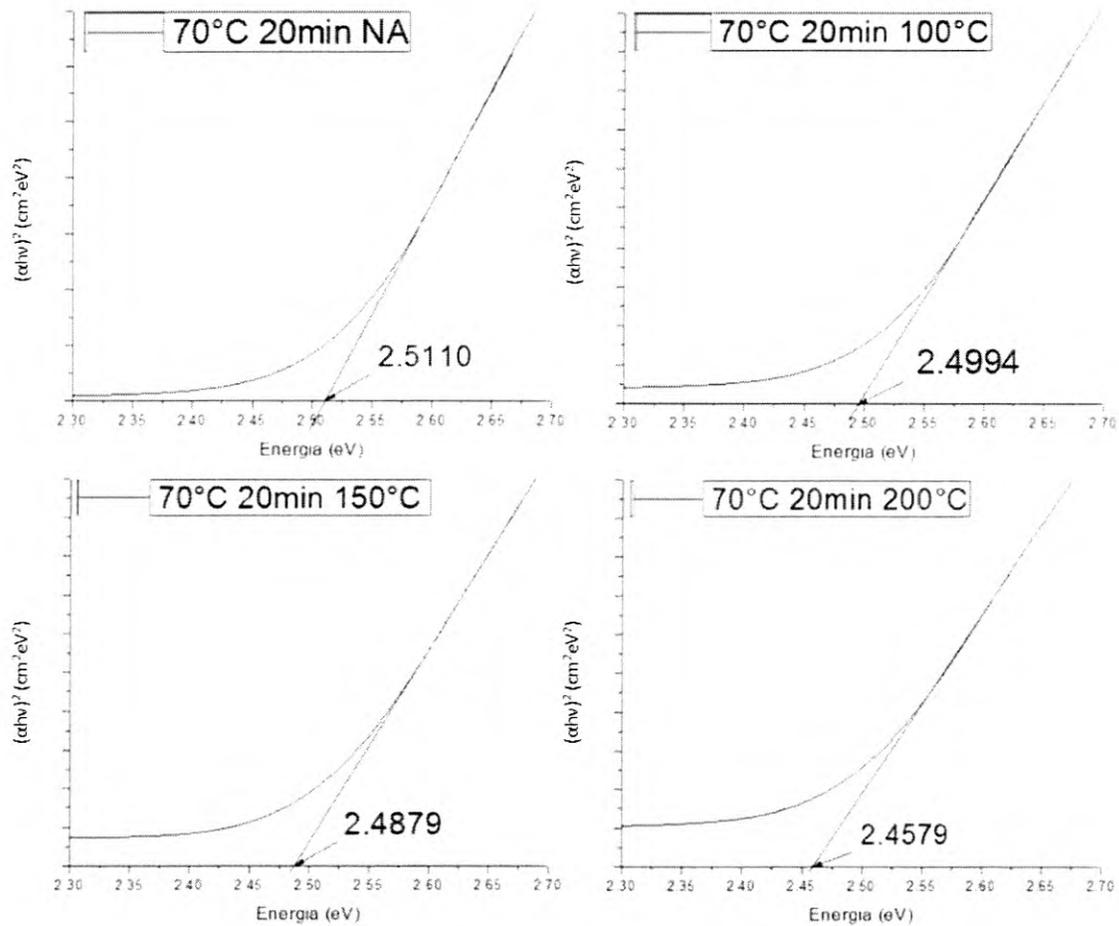


Figura 4.8: Bordes de absorción correspondientes a la serie de 70°C y 20min de depósito.

En la figura 4.8 se observan las aproximaciones lineales de la serie de 70°C y 20min de depósito. Se puede observar que los valores de E_g tienden a bajar con los tratamientos térmicos, al contrario de la serie de 65°C. Se observa que el menor valor fue de 2.45eV para la película con 200°C de tratamiento térmico y el valor máximo fue de 2.51eV para la película sin tratamiento térmico.

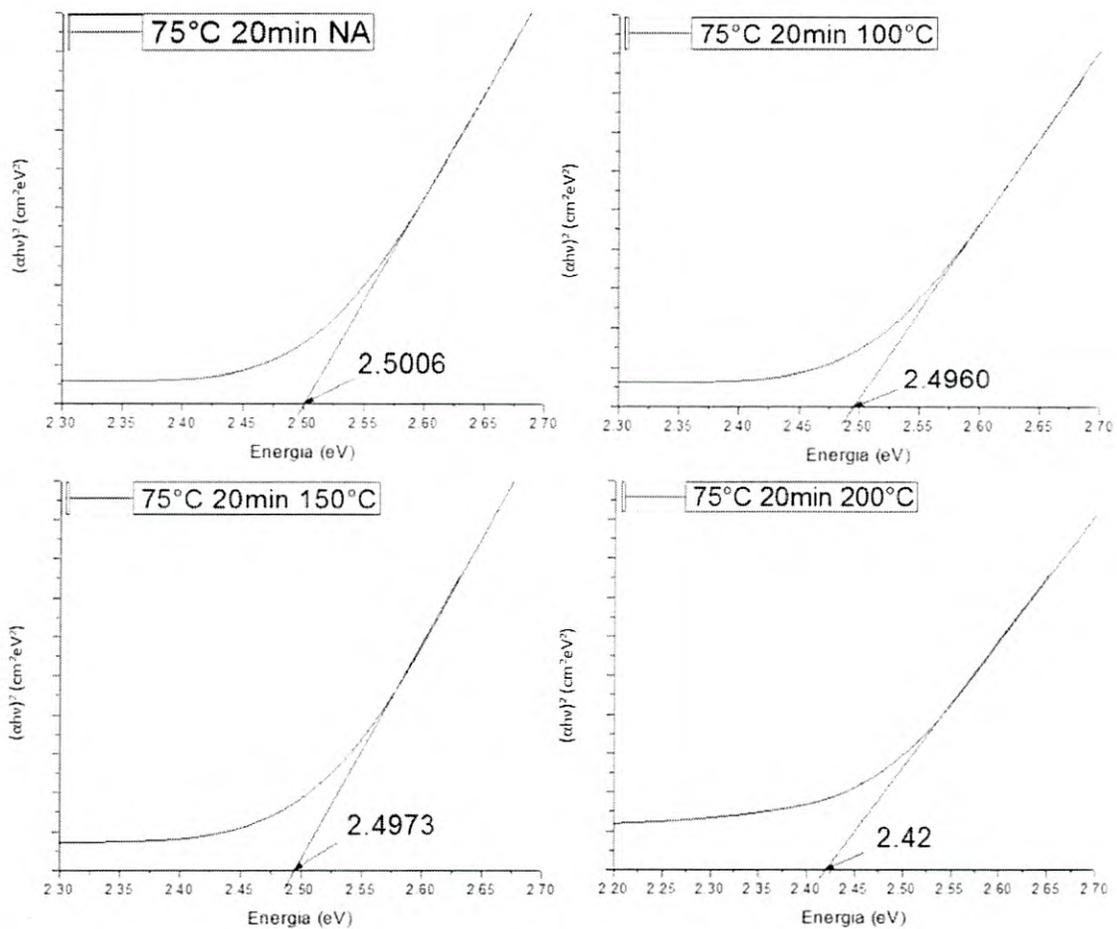


Figura 4.9: Bordes de absorción correspondientes a la serie de 75°C y 20min de depósito.

En la figura 4.9 se observan las aproximaciones lineales de la serie de 75°C y 20min de depósito. Se puede observar que los valores de E_g tienden a bajar con los tratamientos térmicos, al igual que la serie de 70°C. Se observa que el menor valor fue de 2.42eV para la película con 200°C de tratamiento térmico y el valor máximo fue de 2.5eV para la película sin tratamiento térmico.

En la tabla 4.2 se observan los valores de band gap obtenidos para las muestras de CdS con 25 minutos de depósito. Seguido de la tabla 4.2 se presentan las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 donde se observan los coeficientes de absorción para la misma serie. De la tabla 4.2 y las figuras mencionadas se

observan tendencias parecidas en el band gap, ya que las energías tienden a disminuir conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo los cambios observados son más pequeños y de hecho se observa que todas las películas sin tratamiento térmico tienen un valor de band gap igual. El valor máximo observado en la serie fue de 2.51eV para la muestra de 75°C de depósito y 100°C de tratamiento térmico y el valor mínimo fue de 2.47eV para la muestra de 70°C de depósito y 200°C de tratamiento térmico.

Tabla 4.2: Valores de band gap obtenidos para la serie de 25min de depósito.

Muestra	Energía (eV)
CdS6525NA	2.49 eV
CdS6525100	2.48 eV
CdS6525150	2.48 eV
CdS6525200	2.48 eV
CdS7025NA	2.49 eV
CdS7025100	2.44 eV
CdS7025150	2.47 eV
CdS7025200	2.47 eV
CdS7525NA	2.49 eV
CdS7525100	2.51 eV
CdS7525150	2.48 eV
CdS7525200	2.49 eV

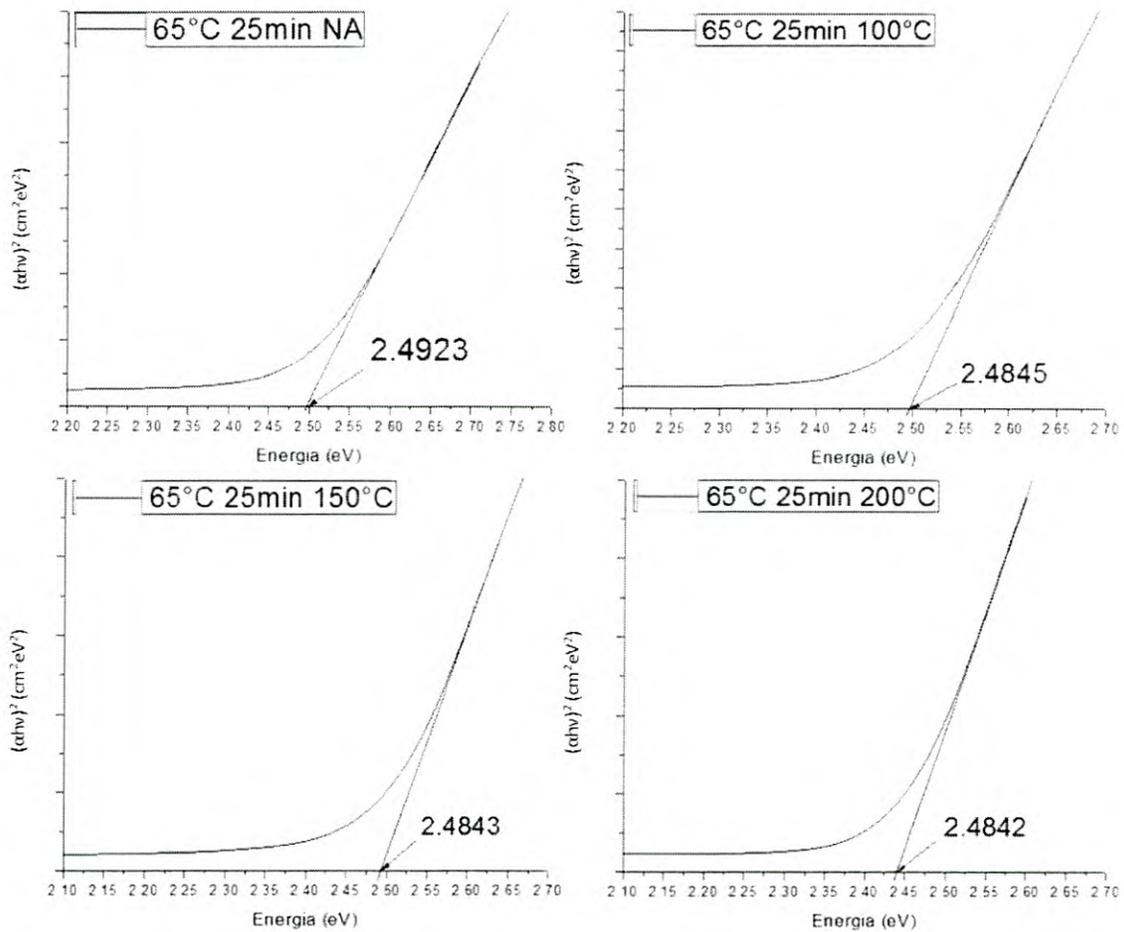


Figura 4.10: Bordes de absorción de la serie de 65°C y 25min de depósito.

En la figura 4.10 se observan las aproximaciones lineales de la serie de 65°C y 25min de depósito. Se puede observar que los valores de E_g tienden a bajar con los tratamientos térmicos. Se observa que el menor valor fue de 2.48eV para las películas con tratamiento térmico y el valor máximo fue de 2.49eV para la película sin tratamiento térmico. Se observa que el comportamiento es muy estable ya que se mantuvo en 2.48eV para las películas con tratamiento térmico.

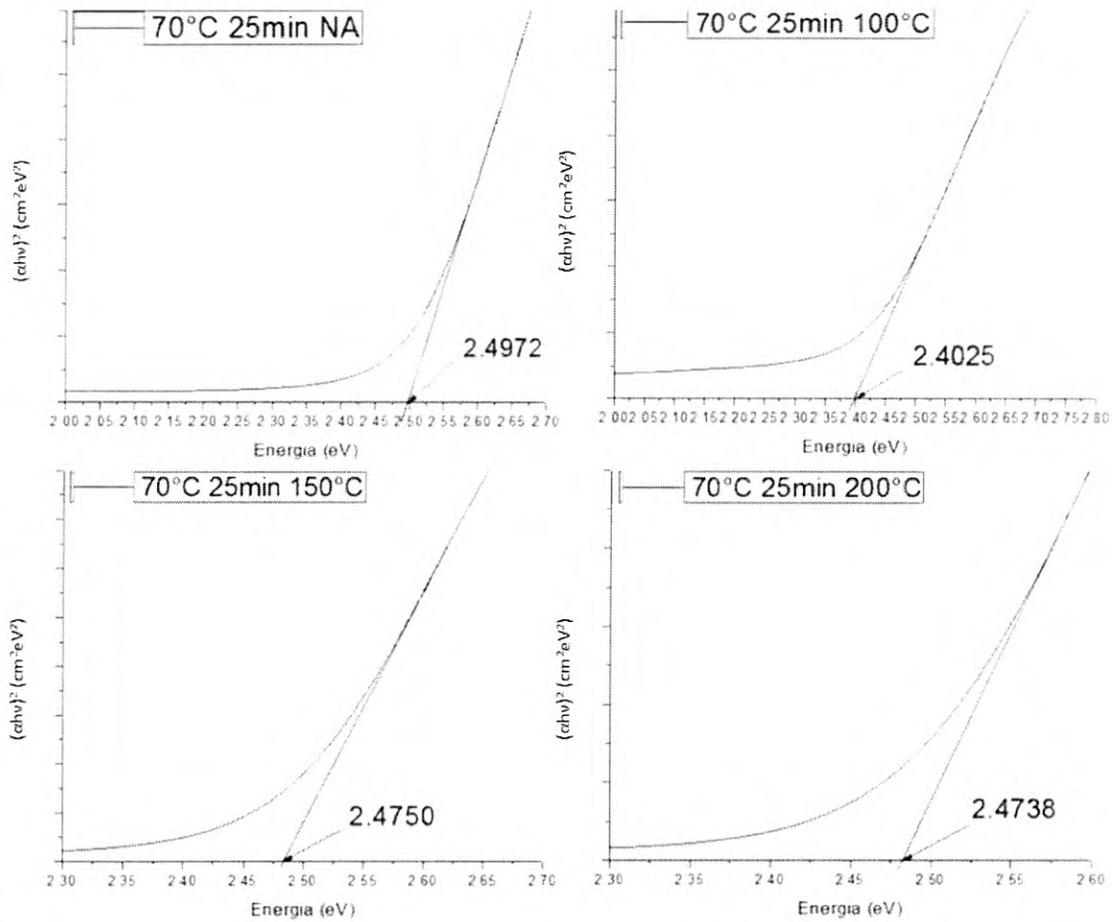


Figura 4.11: Bordes de absorción de la serie de 70°C y 25min de depósito.

En la figura 4.11 se observan las aproximaciones lineales de la serie de 70°C y 25min de depósito. Se puede observar que los valores de E_g tienden a bajar con los tratamientos térmicos, sin embargo la muestra con 100°C de tratamiento térmico muestra una caída muy abrupta de E_g . Se observa que el menor valor fue de 2.40eV para las películas con 100°C de tratamiento térmico y de 2.47eV para las muestras con 150 y 200°C de tratamiento. El valor máximo fue de 2.49eV para la película sin tratamiento térmico.

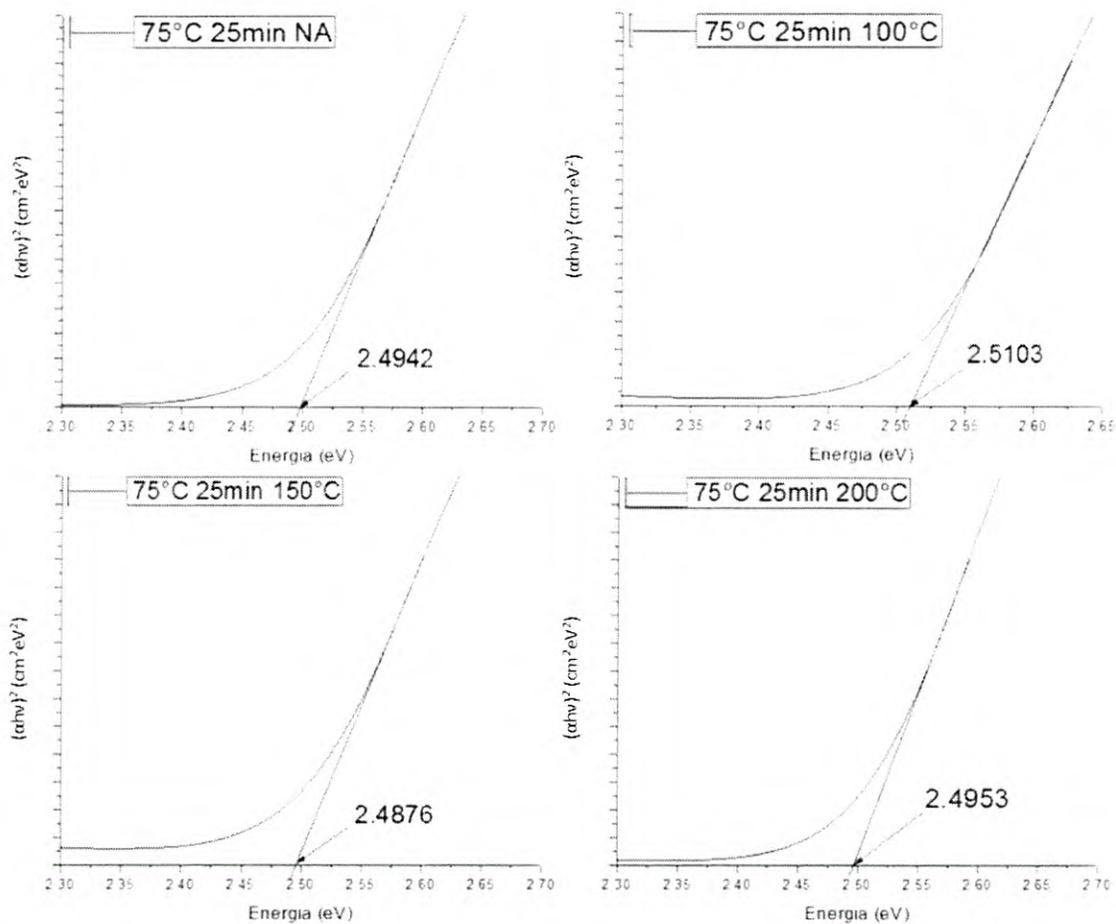


Figura 4.12: Bordes de absorción para la serie de 75°C y 25min de depósito.

En la figura 4.12 se observan las aproximaciones lineales de la serie de 75°C y 25min de depósito. Se puede observar que los valores de E_g se mantienen relativamente estables. Se observa que el menor valor fue de 2.48eV para la película con tratamiento térmico de 150°C y el valor máximo fue de 2.51eV para la película con 100°C de tratamiento térmico.

Seguido del análisis de band gap se obtuvieron las micrografías de SEM para ver la superficie de las películas. Como se mencionó en el capítulo 3, se eligieron los extremos de las series por cuestiones de tiempo y recursos. Las siguientes figuras muestran las micrografías tomadas para ambas series.

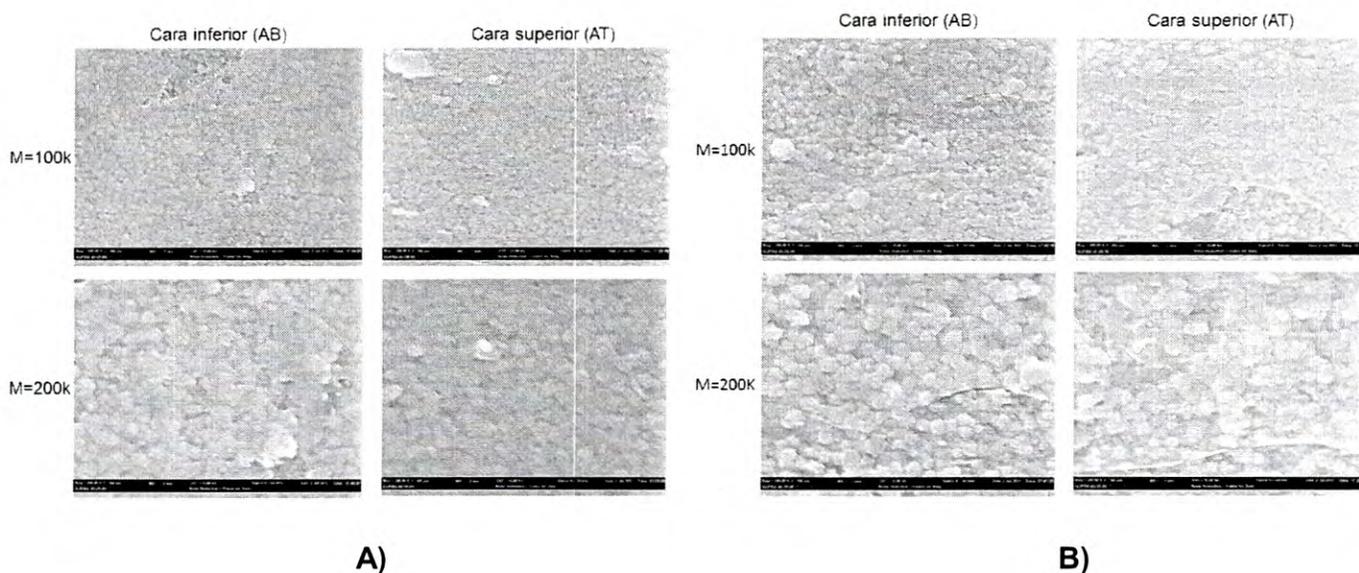


Figura 4.13: Micrografías correspondientes a las películas depositadas a 65°C durante 20min. A) Películas sin tratamiento térmico, B) Películas con 200°C de tratamiento térmico.

En la figura 4.13 se observan las micrografías de las películas a 65°C y 20 minutos de depósito, la figura A) corresponde a las películas sin tratamiento térmico y podemos observar que para la cara superior se observan muchas partículas resultado de la precipitación durante la reacción del baño químico. En las películas con 200°C de tratamiento térmico, figura B), se presentan ya líneas divisorias de diferentes cristales de CdS.

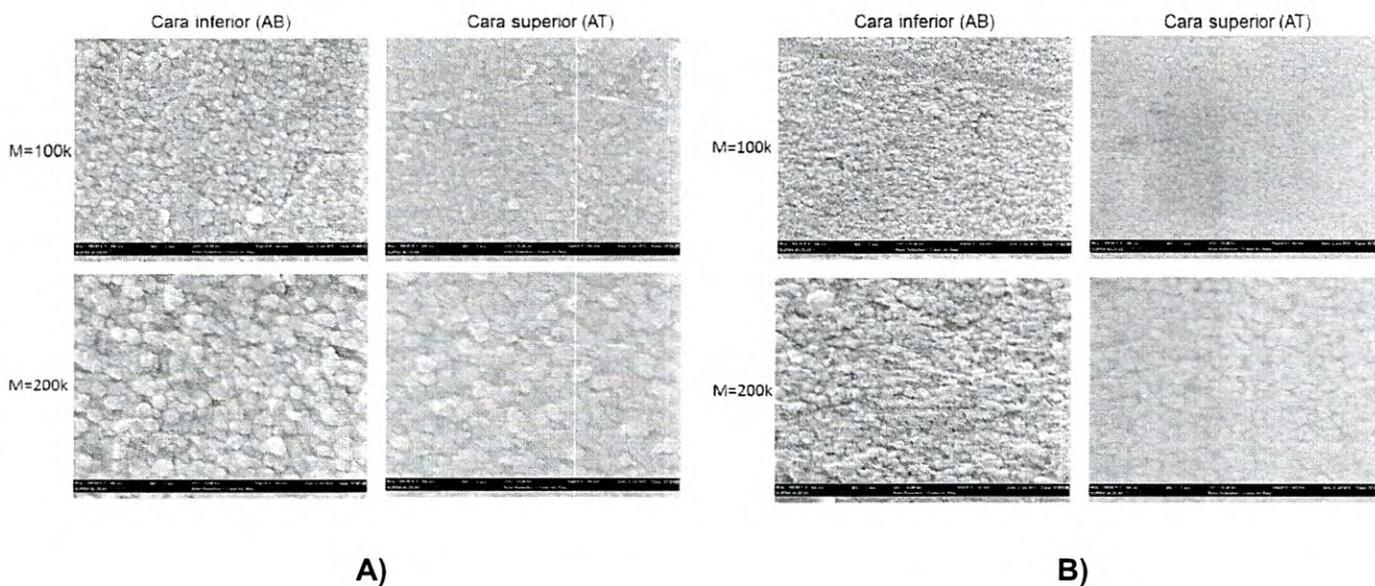


Figura 4.14: Micrografías correspondientes a las películas depositadas a 75°C durante 20min. A) Películas sin tratamiento térmico, B) Películas con 200°C de tratamiento térmico.

En la figura 4.14 se observan las micrografías de las películas a 75°C y 20 minutos de depósito, la figura A) corresponde a las películas sin tratamiento térmico y podemos observar que para la cara superior se observan muchas partículas resultado de la precipitación durante la reacción del baño químico. En las películas con 200°C de tratamiento térmico, figura B), no se presentan cambios notables sobre las películas, pero se observan un poco más uniformes.

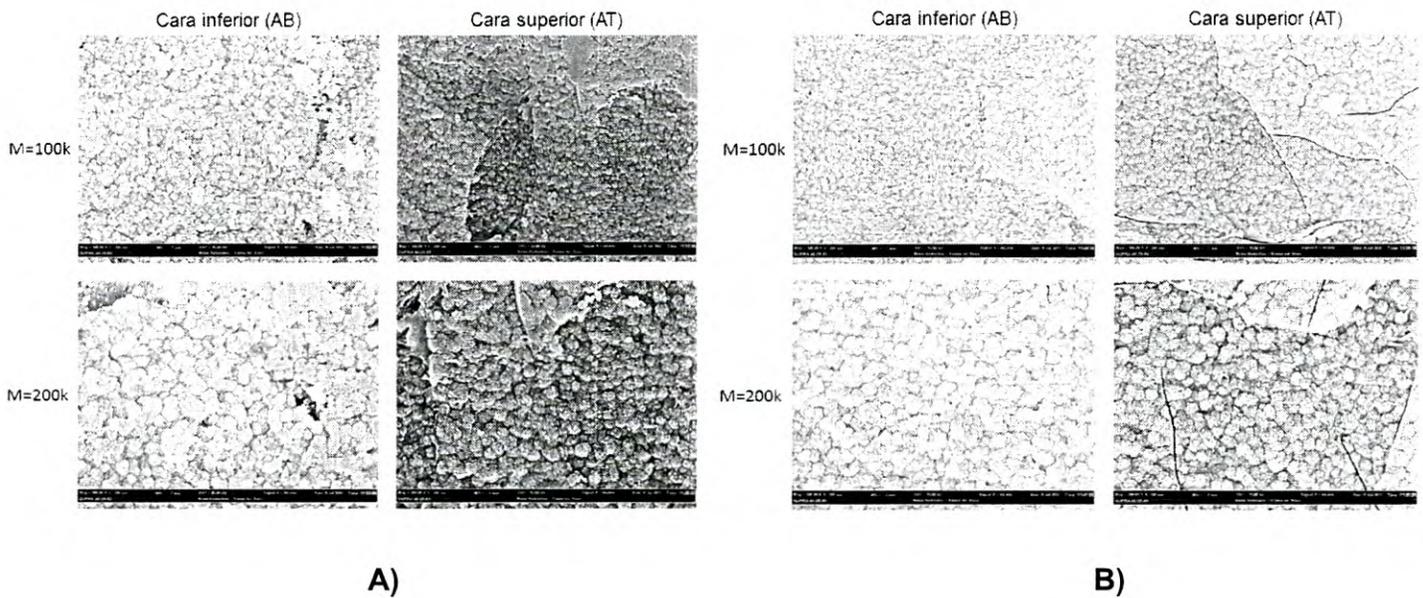


Figura 4.15: Micrografías correspondientes a las películas depositadas a 65°C durante 25min. A) Películas sin tratamiento térmico, B) Películas con 200°C de tratamiento térmico.

En la figura 4.15 se observan las micrografías de las películas a 65°C y 25 minutos de depósito, la figura A) corresponde a las películas sin tratamiento térmico y se observan marcas de división entre diferentes cristales de CdS. En las películas con 200°C de tratamiento térmico, figura B), las divisiones se hacen más notorias.

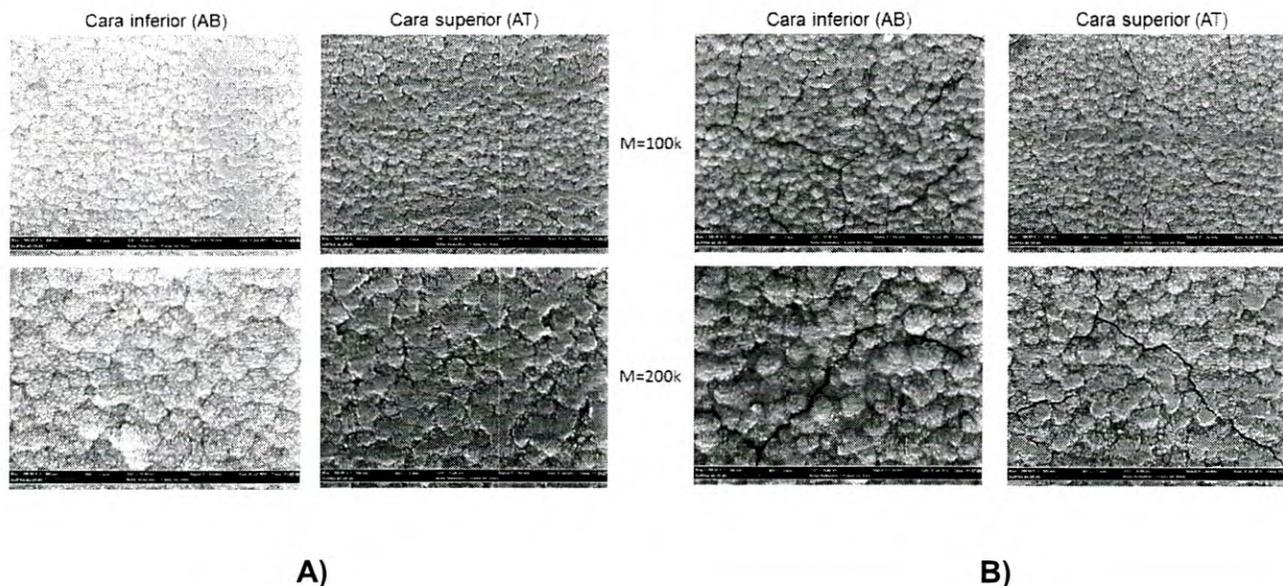


Figura 4.16: Micrografías correspondientes a las películas depositadas a 75°C durante 25min. A) Películas sin tratamiento térmico, B) Películas con 200°C de tratamiento térmico.

En la figura 4.16 se observan las micrografías de las películas a 75°C y 25 minutos de depósito, la figura A) corresponde a las películas sin tratamiento térmico y se observan uniformes. En la figura B) se observan las películas con 200°C de tratamiento térmico y se observan divisiones de cristales de CdS.

De las figuras anteriores se puede observar que varias películas, sobre todo aquellas que recibieron un tratamiento térmico, presentan marcas como fisuras. Estas son divisiones de distintas orientaciones cristalográficas formadas después del tratamiento térmico, es decir las películas se vuelven más cristalinas con los tratamientos térmicos. Este comportamiento se hace más presente en las películas depositadas en 25min, incluso se presenta sin tratamientos térmicos.

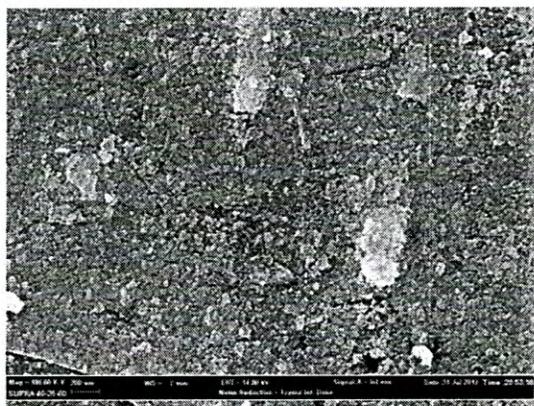
También las películas con la posición AB se muestran más limpias ya que durante el análisis por SEM las películas con posición AT mostraban gran cantidad

de partículas por encima de la superficie (es decir estaban sucias) y dificultó la búsqueda de una zona para hacer un acercamiento y observar la superficie real de la película, esto se atribuyó al hecho de que reciben precipitado durante la reacción y esto le quita uniformidad a la película. A raíz de lo anterior se decidió que la posición de depósito para el resto de las películas del trabajo sería la posición AB.

Debido a que un tratamiento térmico es requerido en el proceso de dopaje se optó por elegir una película que tuviera buenas características sin un tratamiento térmico, las películas depositadas durante 25 minutos presentaron un comportamiento estable en las películas sin tratamiento térmico y es por eso que se eligieron para un estudio un poco más profundo.

En las siguientes (Figura 4.17) micrografías de SEM se puede apreciar cómo la película de 25min a 70°C es más uniforme que la depositada en 20min, se incluyen además micrografías de sección transversal usadas para determinar el grosor de las películas. Se puede observar en la figura 4.17 que para la película de 20min existen aglomeraciones sobresalientes sobre la película que se ven como zonas más brillantes (por su altura) y en la micrografía de sección transversal, se observa un cambio de grosor marcado por las líneas rojas. Mientras que en la película de 25min se observa la superficie más limpia y en la sección transversal se ve un grosor más constante. Cabe destacar que estas películas que se muestran a continuación se depositaron sobre silicio con una capa de HfO_2 con el único propósito de verificar que se depositaran correctamente y no existiera un cambio en la película resultante por el cambio de sustrato.

20 minutos



25 minutos

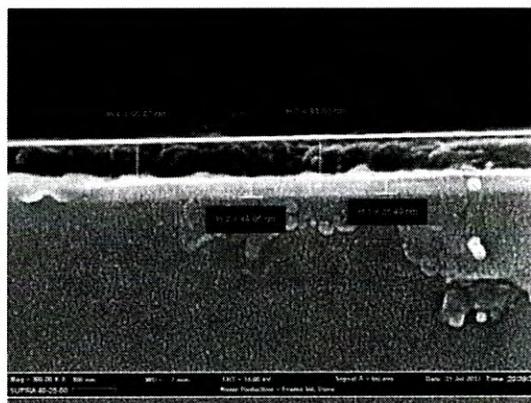
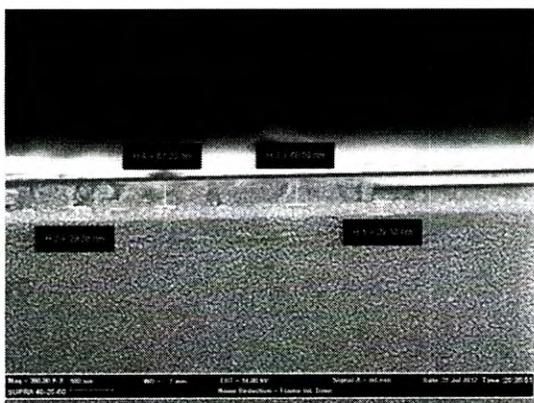
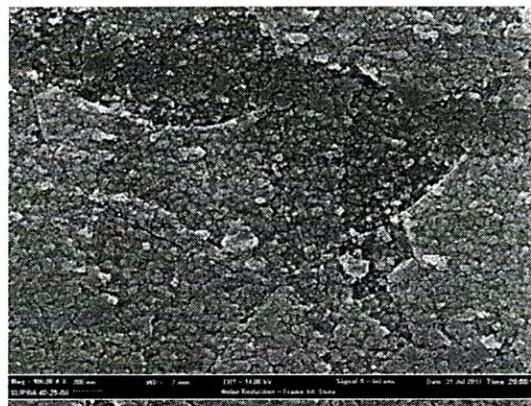


Figura 4.17: Micrografías de 20 y 25min a 70°C con sección transversal. De la sección transversal se midieron 63nm aprox. de grosor para la película de 20min y 96nm aprox. para la película de 25min.

En la figura 4.17 se observa una comparación entre una película de 25 minutos y una de 20 minutos. Se observa que la película de 20 minutos presenta residuos en su superficie mientras que la de 25 minutos no presenta dichos residuos y además presenta divisiones de diferentes cristales de CdS. La película de 20 minutos no se observa uniforme en la sección transversal y se marca con dos rayas rojas los niveles que se observan en la micrografía, mientras que en la película de 25 minutos se observa bastante uniforme a comparación de la de 20 minutos.

Para afirmar que la película elegida era la más resistiva se hizo una caracterización de corriente contra voltaje (I-V) para conocer las resistividades de las películas. Esto se hizo para determinar que efectivamente la de 25min era la más resistiva. En la siguiente figura se muestran las mediciones de ambas películas y en la tabla 4.3 se observan las resistividades calculadas de ambas películas.

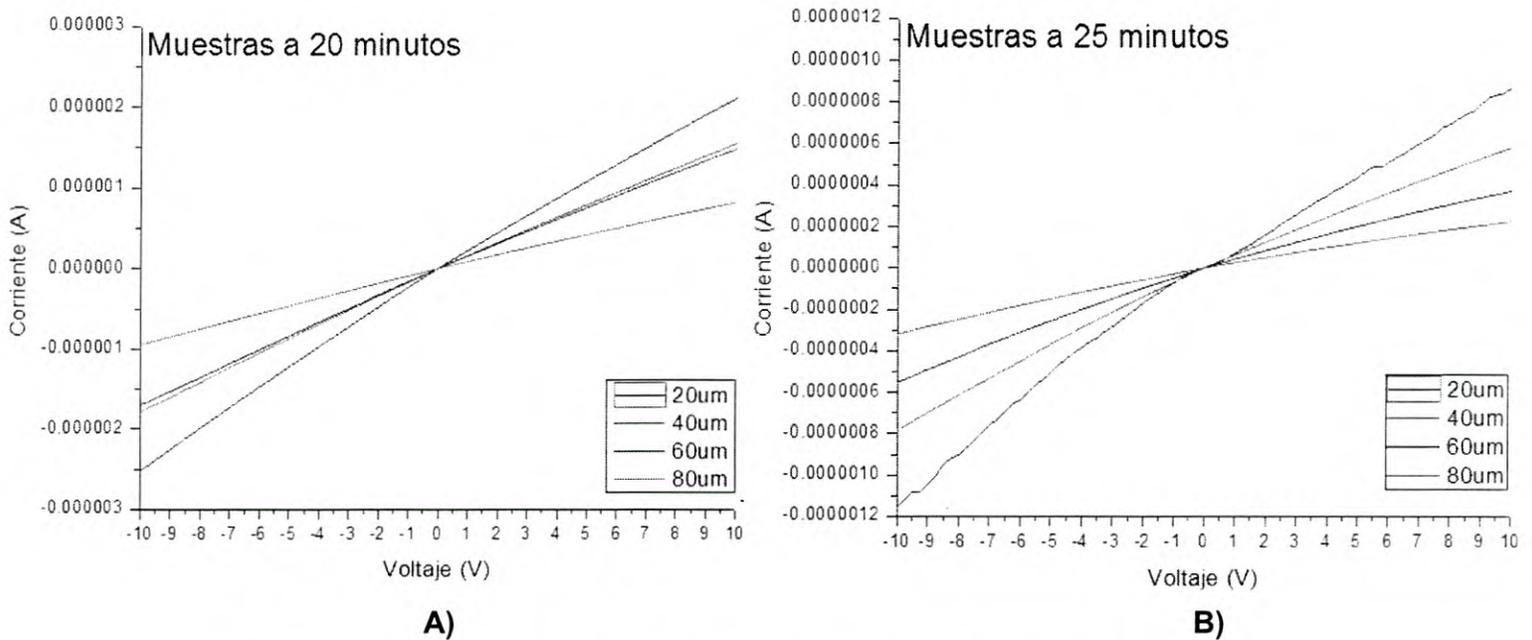


Figura 4.18: Gráficas de I-V para las películas de A) 20min de depósito y B) 25 min de depósito.

En la figura 4.18 se observan las gráficas de corriente contra voltaje de las películas que se compararon en las imágenes de sección transversal de SEM. Se observan varios órdenes de magnitud entre las corrientes de ambas películas resultando en la diferencia de resistividad observada tabla 4.3.

Tabla 4.3: Resistividades obtenidas para las películas de 70°C a 20 y 25min.

Muestra	Resistividad (Ω)
CdS 70°C 20min NA	504.67 ohm*cm
CdS 70°C 25min NA	2040.18 ohm*cm

Con estas caracterizaciones mostradas quedaron definidas las condiciones de depósito para las películas que se doparon en este trabajo. Las condiciones son las siguientes:

- Formulación descrita sin ninguna modificación.
- Depósitos a 70°C.
- Depósitos de 25 minutos.
- No tratamiento térmico después del depósito.
- Tratamiento térmico de 20 minutos a 200°C solo después de las inmersiones en Nitrato de Plata (AgNO_3).

Con los parámetros definidos se fabricaron las 5 películas que se sumergirían en las diferentes soluciones de AgNO_3 . Después de las inmersiones hechas como se describió en el capítulo 3. Se procedió a realizar un estudio de Espectroscopia de Rayos X (XPS) para confirmar la presencia de plata en las películas y su concentración en relación al contenido total de la película. En las figuras mostradas a continuación se observan las gráficas obtenidas para cada película.

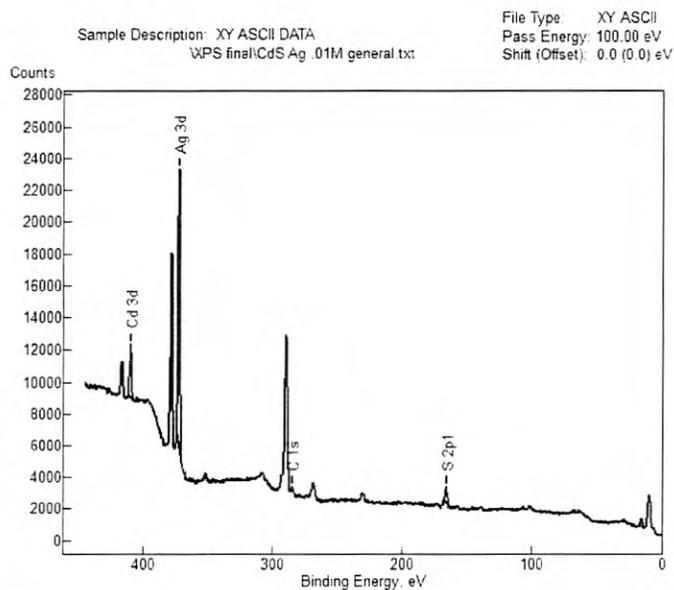


Figura 4.19: Gráfica de XPS de la muestra S1 con los picos principales marcados.

En la figura anterior y en la siguiente se observa que el pico de plata está muy grande en comparación al pico de cadmio

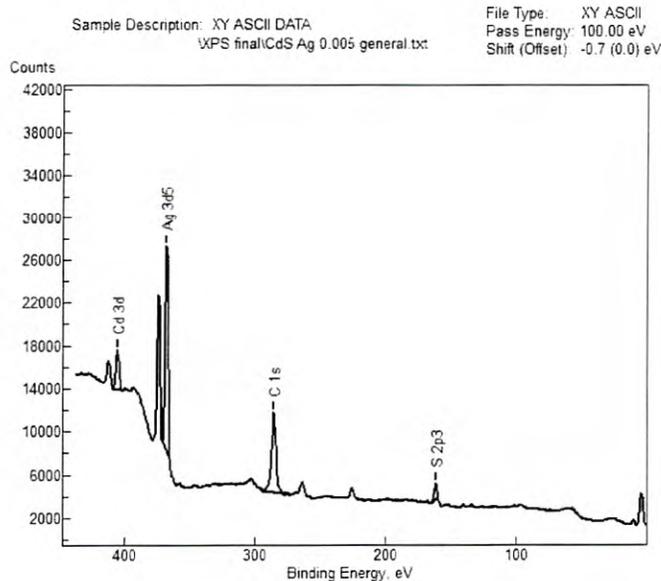


Figura 4.20: Gráfica de XPS de la muestra S2 con los picos principales marcados.

En la figura 4.20 se observa que la amplitud del cadmio no parece haber

cambiado, sin embargo en la escala se observa un orden de magnitud de diferencia y el pico de plata si se observa reducido en comparación al de cadmio.

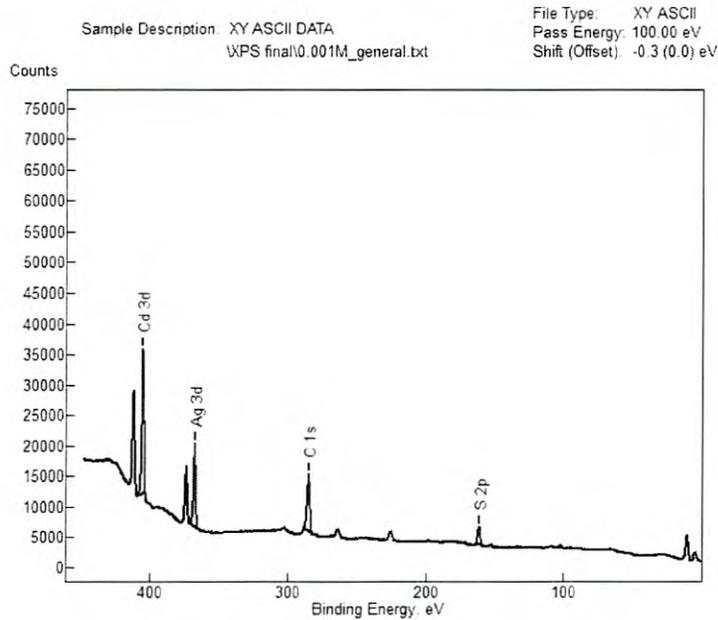


Figura 4.21: Gráfica de XPS de la muestra S3 con los picos principales marcados.

En la figura anterior se observa una situación más balanceada, el cadmio ya presenta un pico más alto sin embargo el de plata es casi del mismo tamaño. El pico de azufre no se observa alterado en las 3 figuras anteriores y aunque los análisis de porcentaje atómico indican que si se modificaba su presencia en la película, el porcentaje de azufre se mantuvo relativamente estable durante el dopaje

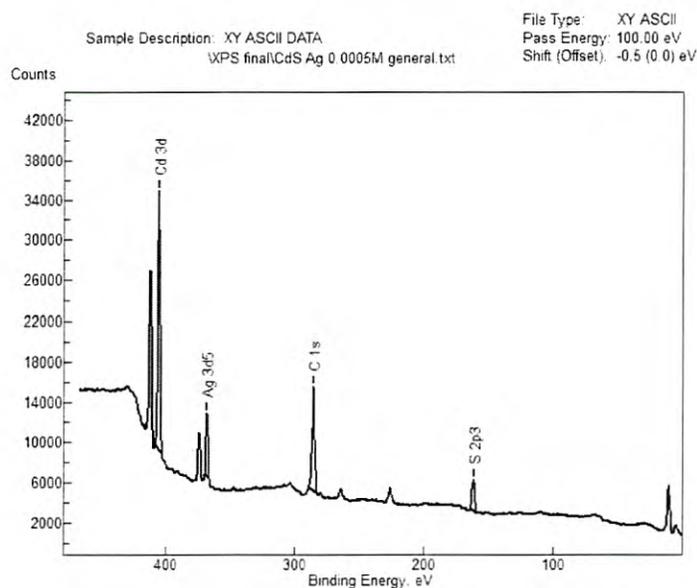


Figura 4.22: Gráfica de XPS de la muestra S4 con los picos principales marcados.

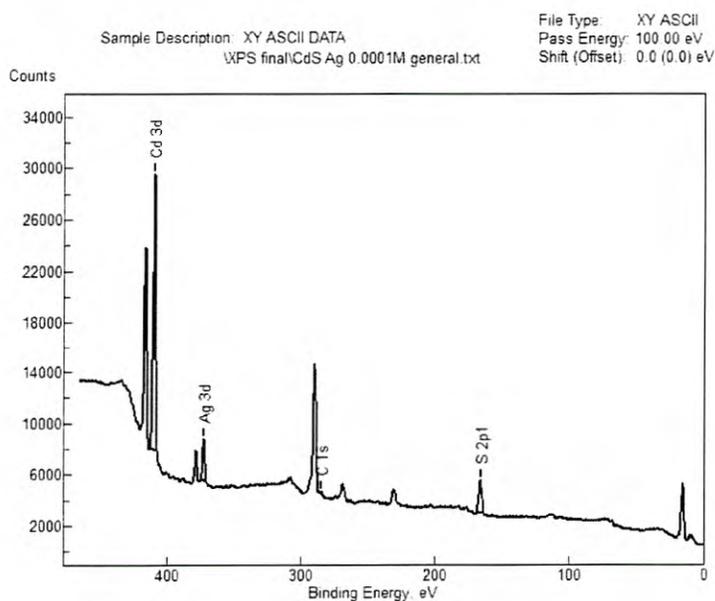


Figura 4.23: Gráfica de XPS de la muestra S5 con los picos principales marcados.

En las figuras 4.22 y 4.23 se observa que los picos de cadmio ya tienen una amplitud considerablemente más alta que la de la plata, estas últimas 2 mediciones son las que se consideran como mejores. Se puede observar además

que aunque el pico de azufre se observó ligeramente más alto los porcentajes atómicos obtenidos demuestran una relativa estabilidad en cuanto al contenido del mismo.

En la tabla 4.4 se observan las concentraciones químicas obtenidas del análisis de las gráficas mostradas en las figuras anteriores.

Tabla 4.4: Concentraciones químicas de las películas analizadas en XPS.

Muestra	S1	S2	S3	S4	S5
Concentración Ag	32.3%	32.3%	19.2%	10.5%	2.5%
Concentración Cd	6.0%	6.6%	30.2%	26.3%	17.5%
Concentración S	61.7%	61.1%	50.6%	63.2%	80%

En las figuras presentadas con las gráficas de XPS, se puede observar muy claramente como las intensidades de los picos de CdS van disminuyendo conforme la concentración de la solución de AgNO_3 va aumentando y al mismo tiempo los picos de plata van aumentando en amplitud. Esto indica a simple vista como la plata va formando parte de la estructura de la película. El porcentaje de plata más bajo fue de 2.5% en S5 y el más alto fue de 32.3% en S1 y S2, la diferencia entre estas últimas es la concentración de cadmio que se reduce aún más en la película con la inmersión en la solución más concentrada (.01M).

Las concentraciones obtenidas son muy variadas y en 4 de las muestras el contenido de plata es muy alto. Sin embargo el intervalo visto en este trabajo permite ver con el resto de las caracterizaciones, el efecto de la plata sobre las características de la película que es uno de los objetivos de este trabajo.

Con los resultados que afirmaban la presencia de plata en las películas se procedió a realizar la caracterización de transmitancia y band gap para conocer los efectos en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas con plata. En las

siguientes figuras se muestran las gráficas de transmitancia para cada película.

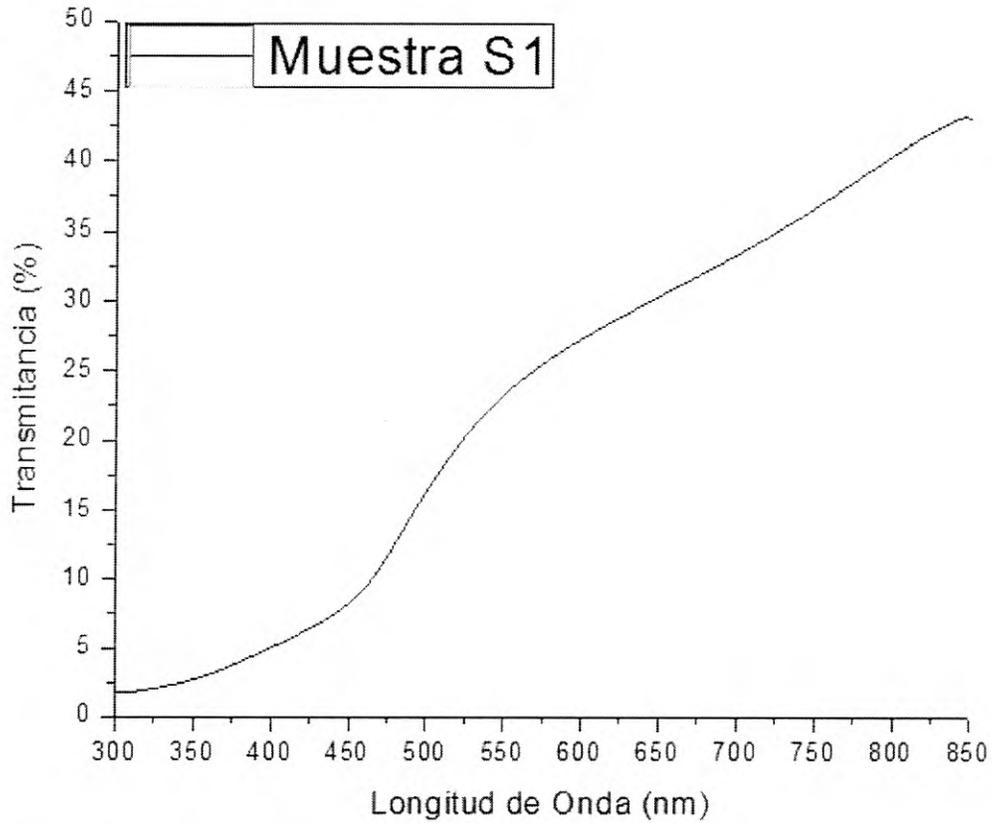


Figura 4.24: Gráfica de transmitancia para la muestra S1.

Para la muestra S1 de la figura 4.24 se observa en el intervalo de 300 a 450nm una transmisión promedio de 4% aproximadamente. En el intervalo de 550 a 850nm se observó una transmisión promedio de 33% aproximadamente

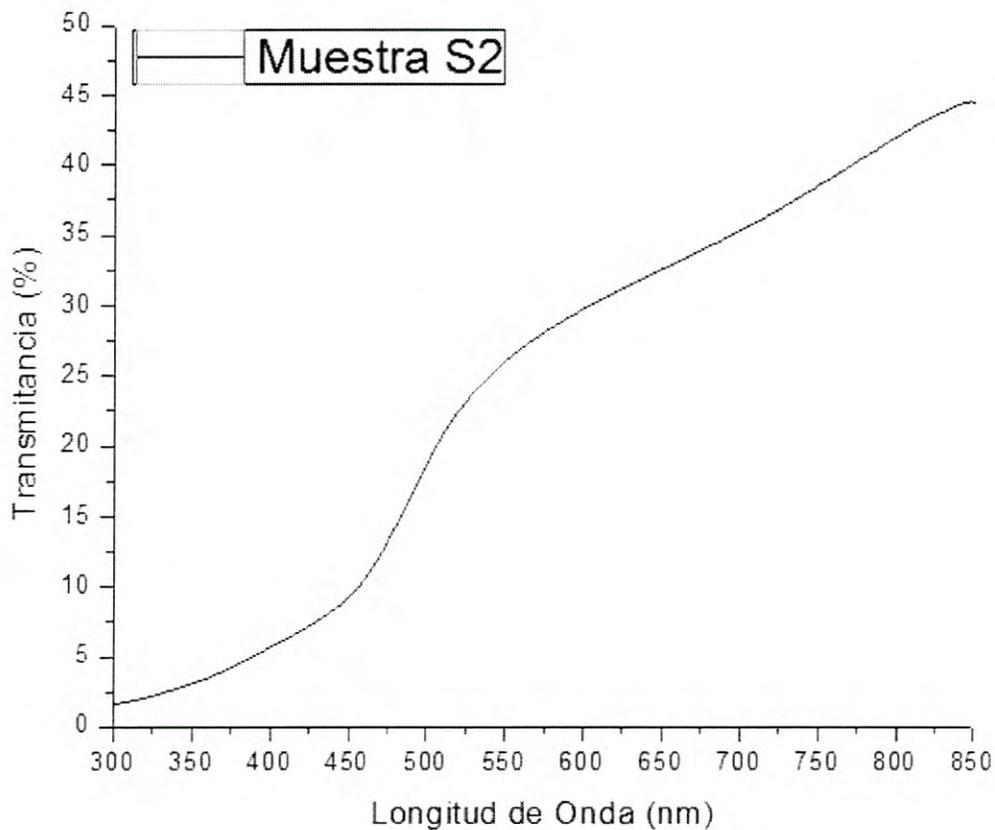


Figura 4.25: Gráfica de transmitancia para la muestra S2.

Para la muestra S2 de la figura 4.25 se observa que en el rango de 300 a 450nm presenta una transmisión promedio de 4.6% aproximadamente. Mientras que en el rango de 550 a 850nm se observa una transmisión promedio de 36% aproximadamente, se observa que los comportamientos entre las muestras S1 y S2 son muy parecidos y esto se refleja en los valores promedio obtenidos para los 2 intervalos de longitud de onda analizados.

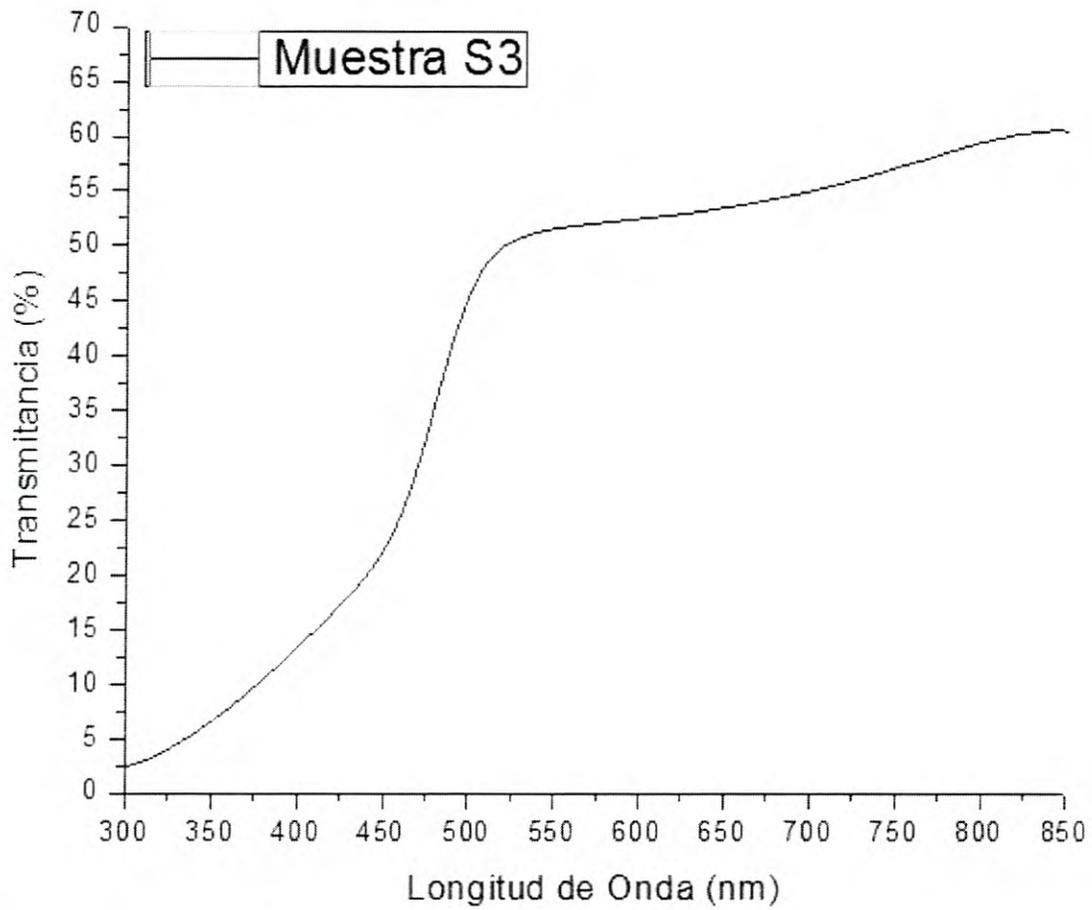


Figura 4.26: Gráfica de transmitancia para la muestra S3.

Para la muestra S3 de la figura 4.26 se observa en el intervalo de 300 a 450nm una transmisión promedio de 10% aproximadamente y para el intervalo de 550 a 850nm se observa una transmisión promedio de 55% aproximadamente.

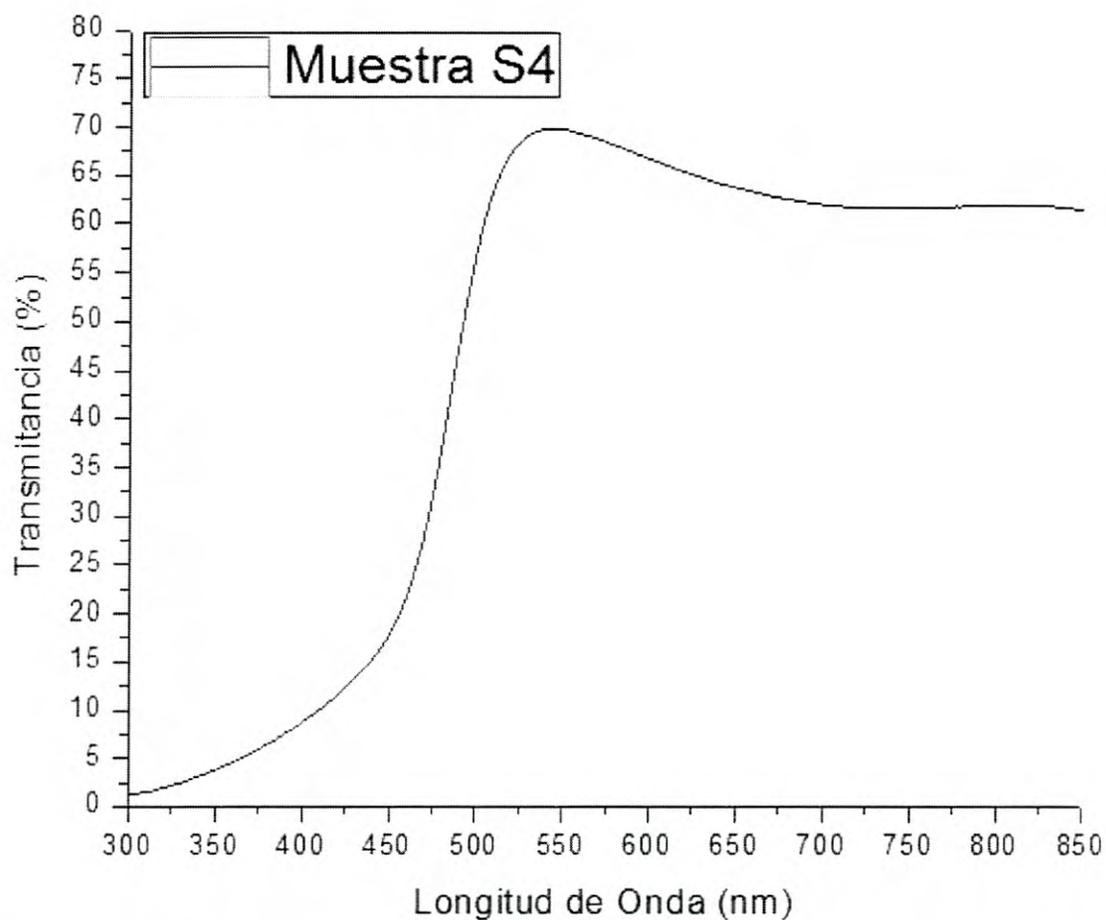


Figura 4.27: Gráfica de transmitancia para la muestra S4.

Para la muestra S4 de la figura 4.27 se observa una transmisión promedio de 7% en el rango de 300 a 450nm. Para el rango de 550 a 850nm se observó una transmisión promedio de 63% aproximadamente.

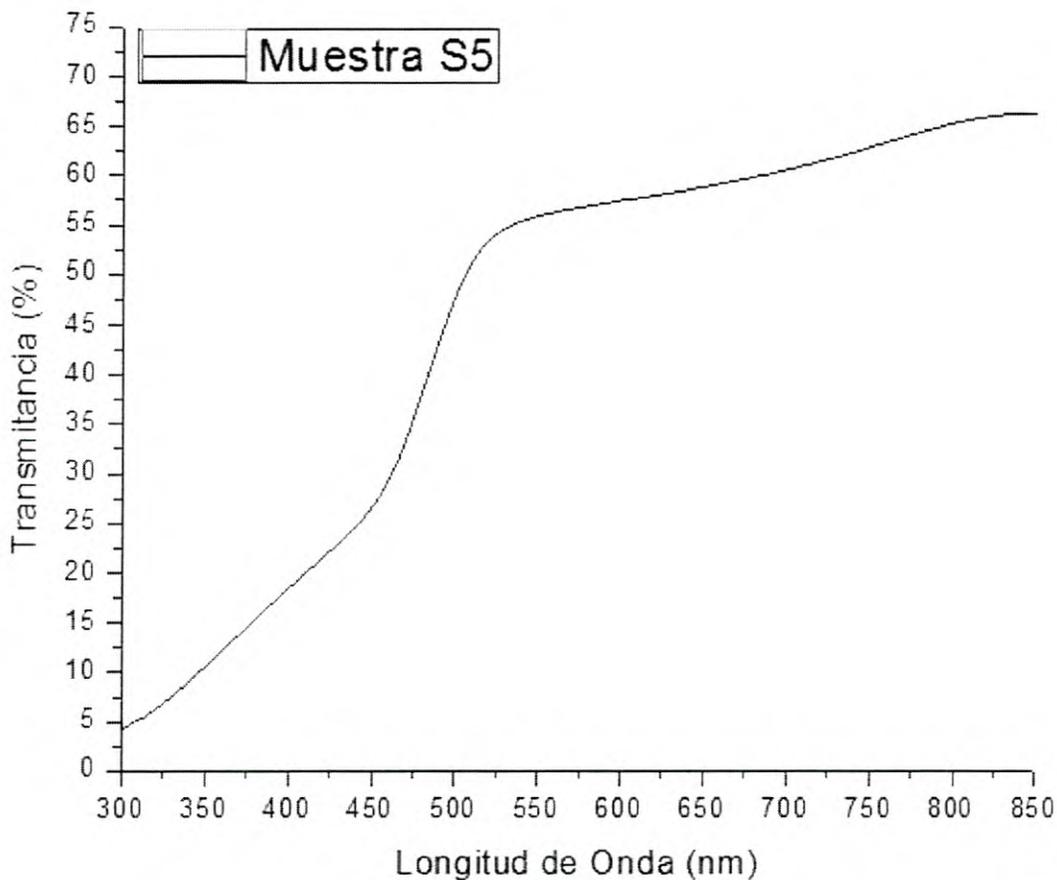


Figura 4.28: Gráfica de transmitancia para la muestra S5.

Para la muestra S5 de la figura 4.28 se observa una transmisión promedio de 14% aproximadamente. En el intervalo de 550 a 850nm se observó una transmisión promedio de 61% aproximadamente.

De las figuras mostradas se observan 2 grupos separados en los que las 2 películas al tope de la concentración de plata muestran gráficas de transmitancia muy similares y con valores de transmisión muy bajos. Mientras que en el resto para las muestras S3 y S5 se observa también un comportamiento similar y un cambio abrupto en la muestra S4. Esto se ve reflejado en las mediciones de ancho de banda prohibido que se hicieron de las muestras. En la tabla 4.5 se observan las energías de band gap obtenidas para las películas con plata.

Tabla 4.5: Band gaps calculados para muestras con plata.

Muestra	Band gap (eV)
S1	2.31
S2	2.33
S3	2.46
S4	2.51
S5	2.44

De la tabla se puede observar como el band gap conforme se comienza a dopar incrementa ligeramente su valor y luego vuelve a caer, la muestra S4 refleja con su valor de 2.51, el cambio visto en las gráficas de transmitancia visto con respecto a S3 y S5. Mientras que S1 y S2 reflejan su parecido en un valor de band gap más bajo y cercano entre ambas muestras. En la siguiente figura se muestran los bordes de absorción con la aproximación lineal hecha para calcular el band gap.

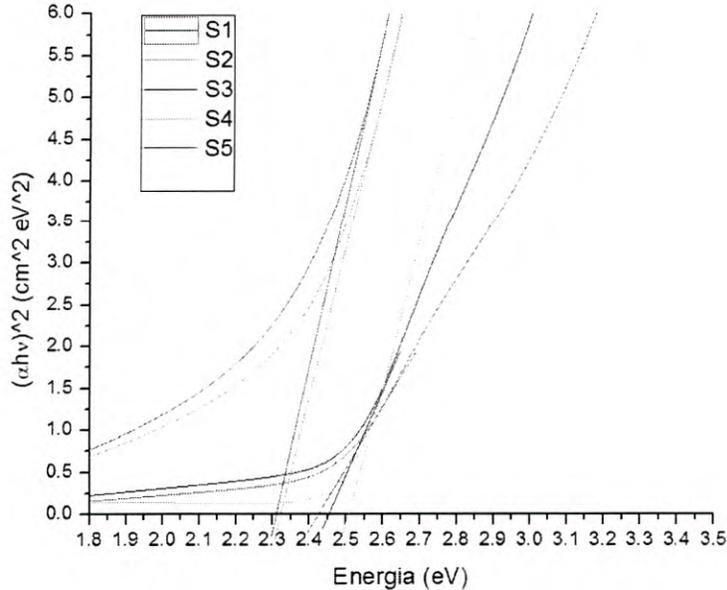
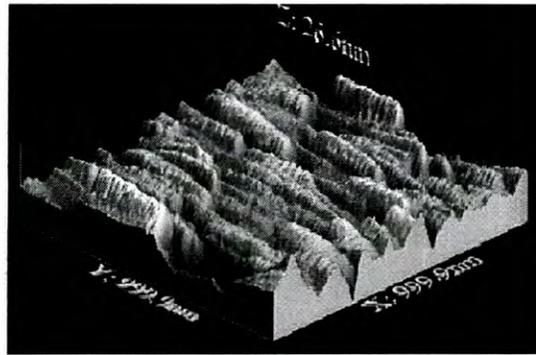
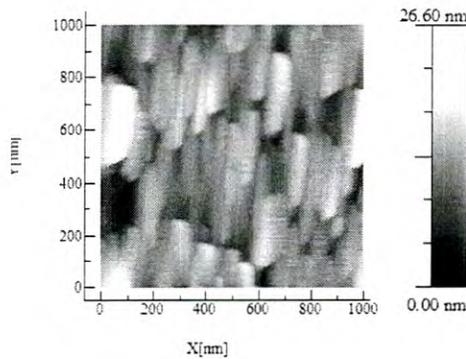
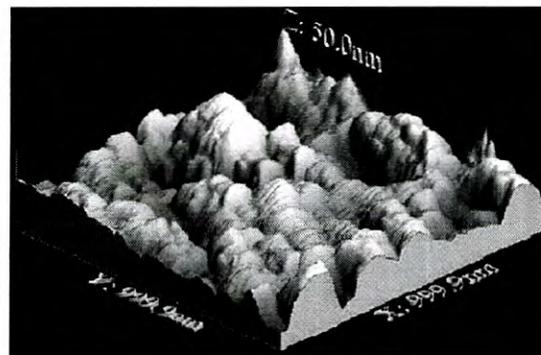
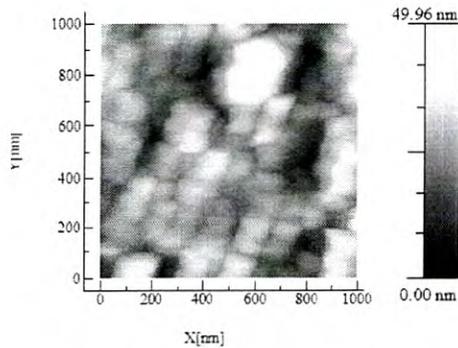


Figura 4.29: Bordes de absorción de las muestras con plata y sus aproximaciones lineales. Se observan 2 grupos de comportamientos definidos.

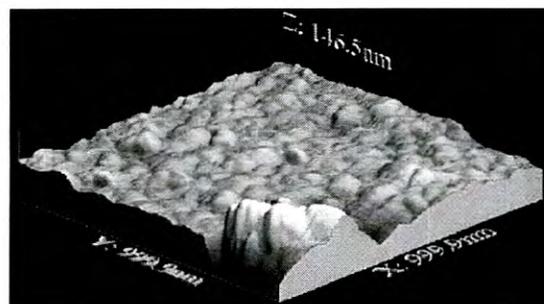
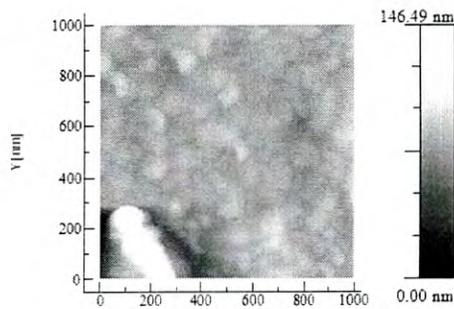
Seguido de la caracterización de transmitancia y band gap se procedió a realizar las caracterizaciones de Microscopia de Fuerza Atómica. Como descrito se hicieron mediciones a $1\mu\text{m}$ y a $5\mu\text{m}$, la figura 4.30 muestra las imágenes generadas tanto en 2 dimensiones como 3 dimensiones con las escalas correspondientes. La figura 4.31 muestra las imágenes para las mediciones de $5\mu\text{m}$ con la misma configuración que en la figura 4.30.



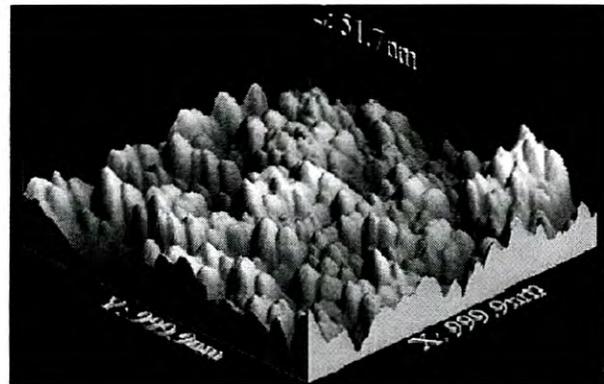
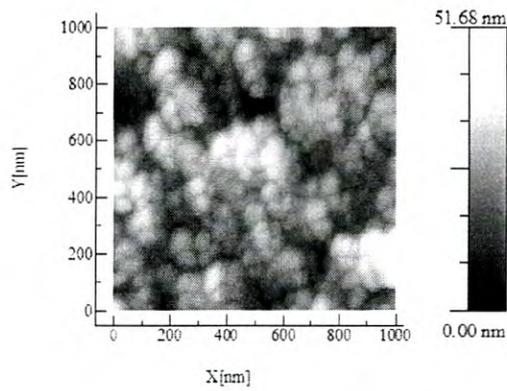
A)



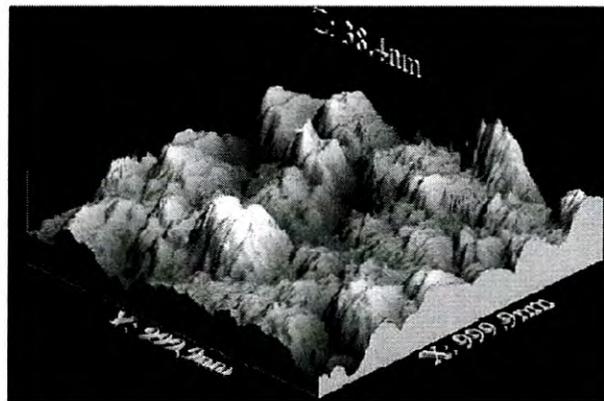
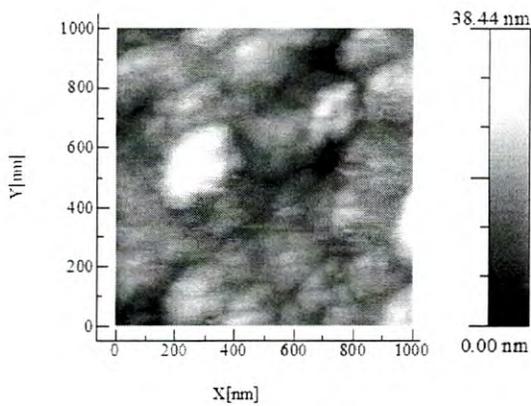
B)



C)



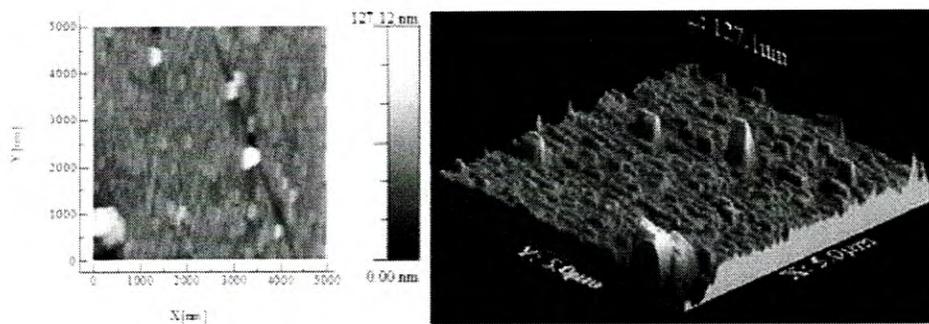
D)



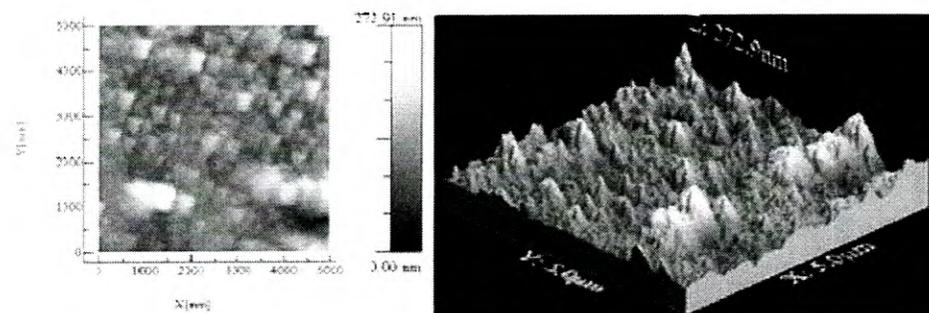
E)

Figura 4.30: Imágenes de AFM para las mediciones de $1\mu\text{m}$. Las imágenes A) corresponden a la muestra S1 y el resto sigue el orden hasta S5.

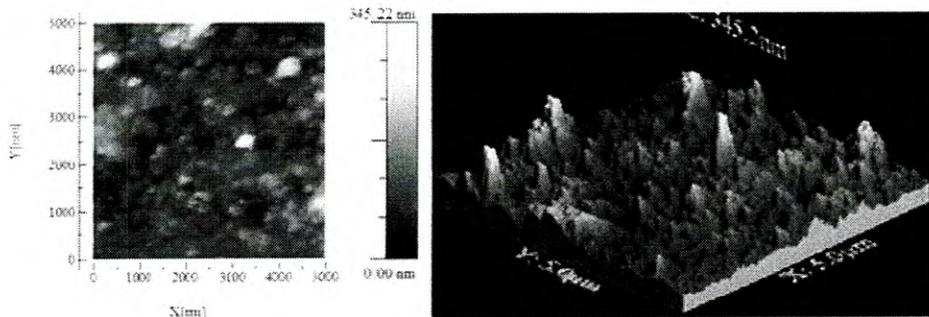
En la figura 4.30 se observan las mediciones de AFM a $1\mu\text{m}$ hechas a las muestras. Se puede ver en la escala con el máximo obtenido como la rugosidad de las películas varía por efecto de la plata.



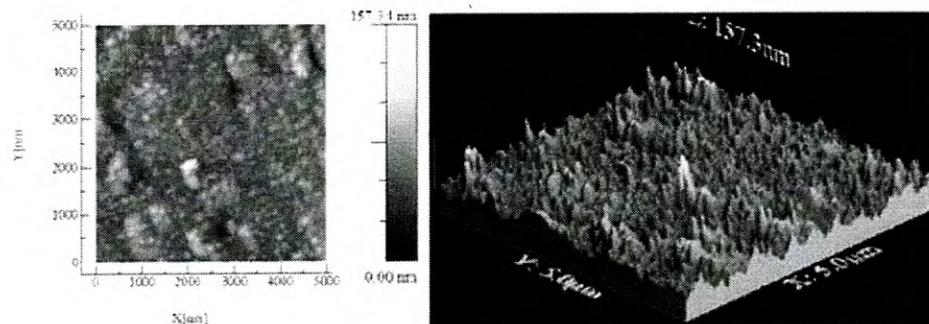
A)



B)



C)



D)

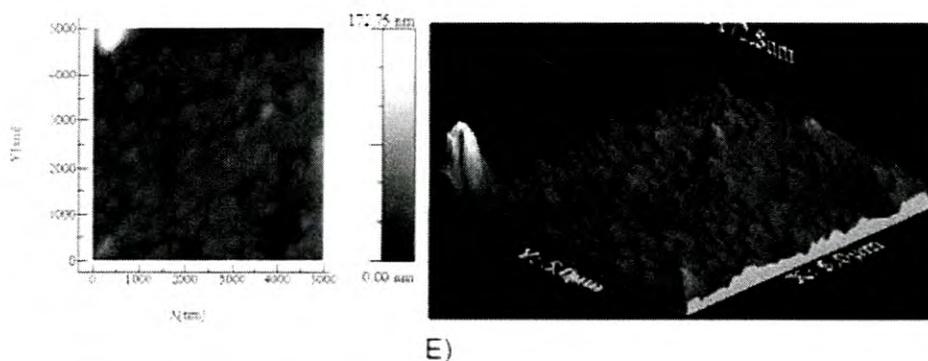


Figura 4.31: Imágenes de AFM para las mediciones de 5µm. Las imágenes A) corresponden a la muestra S1 y el resto sigue el orden hasta S5.

En la figura 4.31 se observan las mediciones de AFM hechas a 5µm. De nuevo se observa en las escalas un cambio de las magnitudes con respecto a la cantidad de plata y el comportamiento es igual al de las mediciones hechas a 1µm.

La tabla 4.6 muestra las rugosidades promedio obtenidas mediante el software WSxM para ambas mediciones. Se puede observar mejor el comportamiento de las películas descrito en las figuras 4.30 y 4.31.

Tabla 4.6: Rugosidades promedio para las mediciones de 1µm y 5µm de las películas con plata.

Muestra	RMS(nm) 1µm	RMS(nm) 5µm
S1	3.3974	10.4668
S2	7.415	29.0256
S3	12.7382	39.0522
S4	7.5109	13.4295
S5	4.8095	14.122

De los análisis de AFM se observa la misma tendencia que en el band gap. La rugosidad es baja en las concentraciones bajas de plata, pero al subir la concentración la rugosidad incrementa un poco y luego disminuye de nuevo al

seguir aumentando la concentración. Esto demuestra un claro efecto morfológico de la plata sobre las películas de CdS. Este efecto se atribuye a que cuando la plata comienza a agregarse en las películas el tamaño de grano comienza a aumentar, pero después del punto de rugosidad máxima, es decir en las 2 muestras más dopadas, la rugosidad disminuye ya que como se observa en las mediciones de XRD más adelante, se forma una fase de Sulfuro de Plata que provoca la disminución de la rugosidad debido a que la plata no solo está únicamente agregándose a la estructura del CdS, también está formando una estructura propia a partir de ese punto.

Seguido del análisis de AFM se procedió a hacer el análisis de Difracción de Rayos-X (XRD), como descrito las mediciones se analizaron en X'Pert High Score Plus y en las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos.

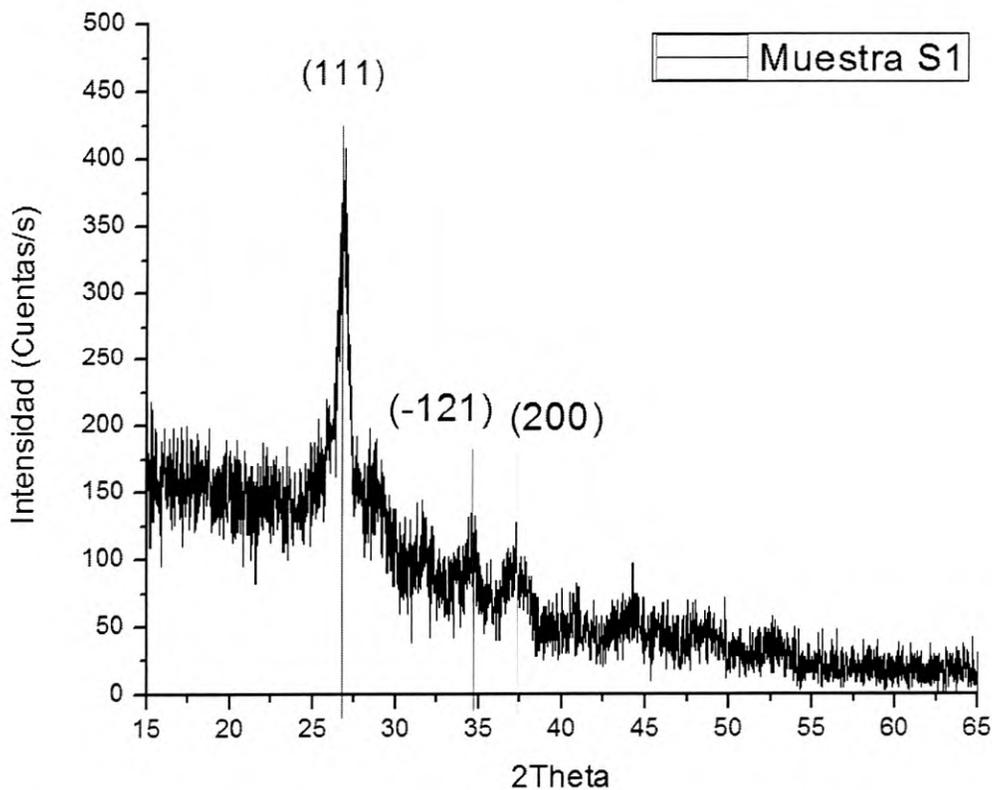


Figura 4.32: Patrón de difracción de la muestra S1.

En la figura 4.32 se observa el patrón de difracción para la muestra S1 y se observan 3 picos. El primero con una orientación (111) que pertenece a la fase cúbica de CdS, el segundo con una orientación (-121) corresponde a una fase monoclinica de Ag₂S y la tercera con orientación (200) corresponde a una fase cúbica también de Ag₂S.

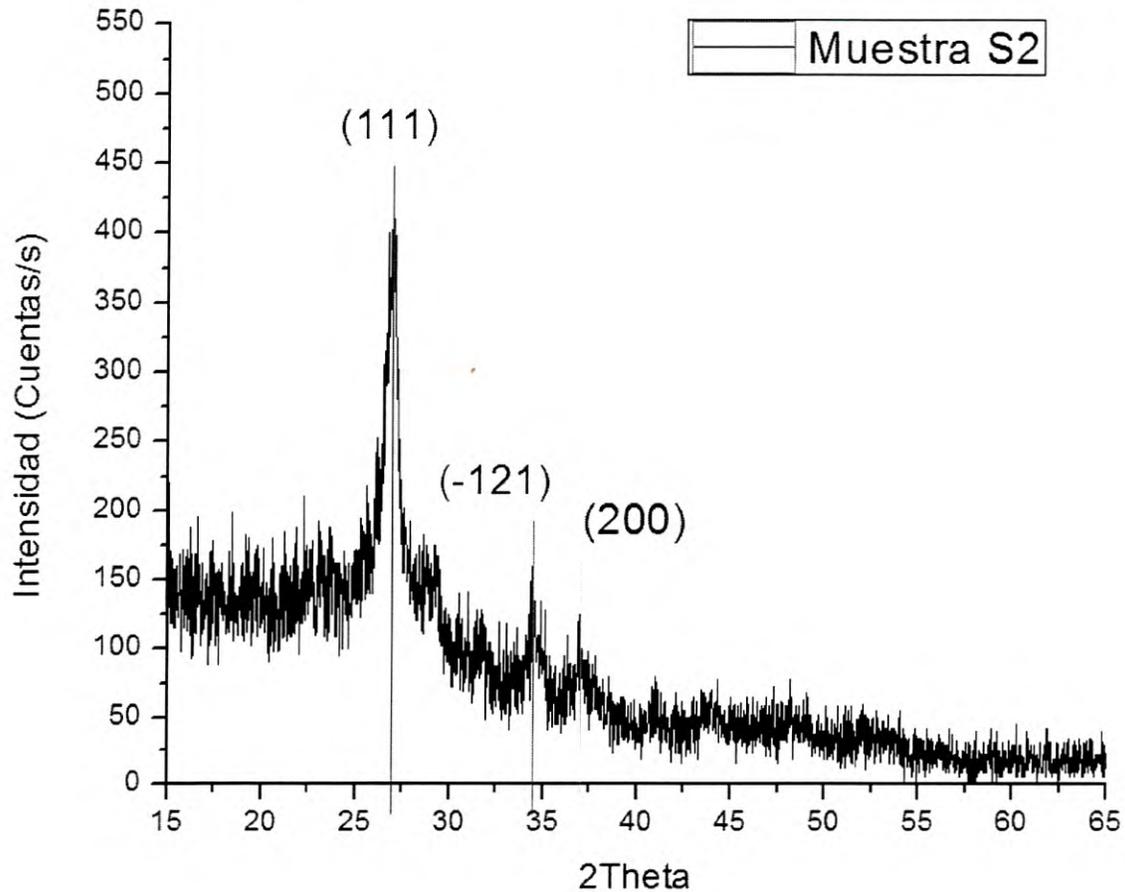


Figura 4.33: Patrón de difracción de la muestra S2.

En la figura 4.33 se observa el patrón de difracción para la muestra S2 y se observan 3 picos. El primero con una orientación (111) que pertenece a la fase cúbica de CdS, el segundo con una orientación (-121) corresponde a una fase monoclinica de Ag₂S y la tercera con orientación (200) corresponde a una fase cúbica también de Ag₂S. En el pico de CdS se observa un pequeño incremento en

su amplitud con respecto del patrón de la figura 4.32, además se observa un pico un poco mejor definido con respecto al ruido de fondo de la medición.

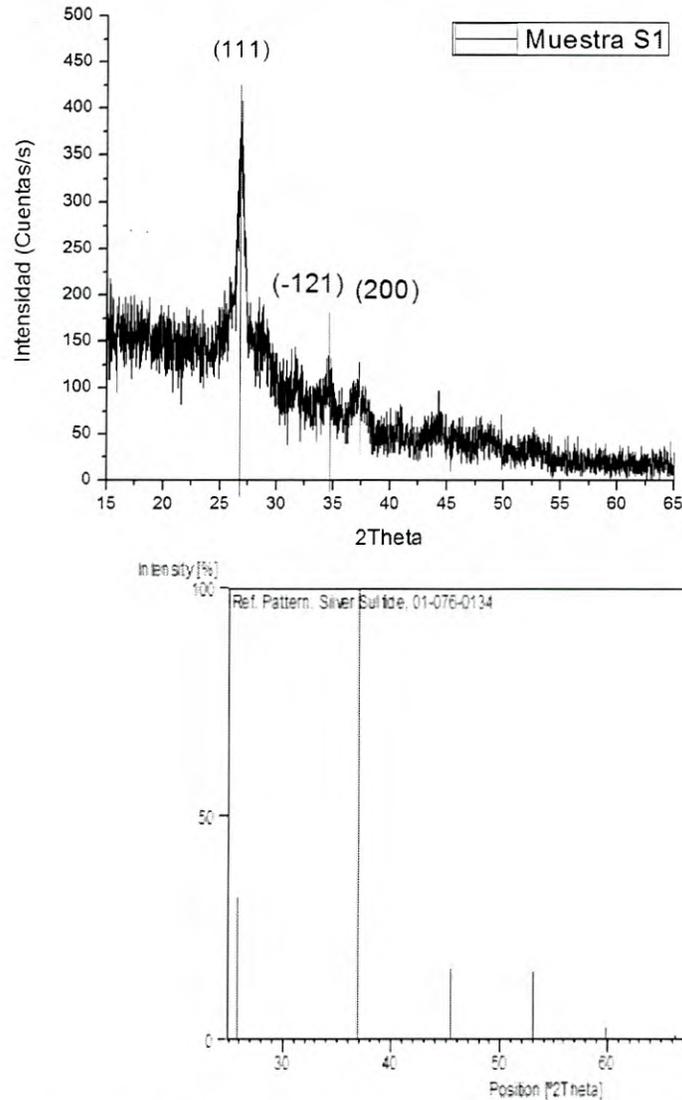


Figura 4.34: Se observa el patrón de la muestra S1 y la ficha cristalográfica de Ag_2S en fase cúbica para comparación.

En la figura 4.34 se observa el pico de la fase cúbica de Ag_2S que aparece en la ficha cristalográfica encontrada. El pico con el 100% de intensidad es el que se tomó como referencia de la ficha y se ve en la escala 2Theta ambos picos corresponden tanto en el patrón obtenido como en la ficha correspondiente.

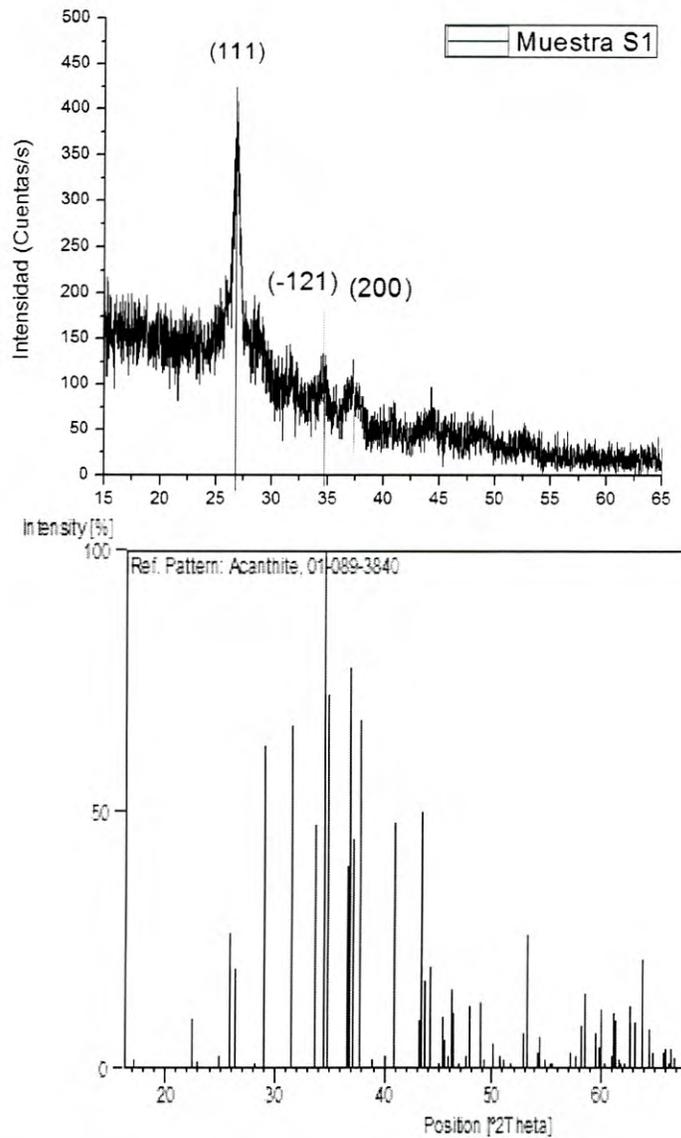


Figura 4.35: Se observa el patrón de la muestra S1 y la ficha cristalográfica de Ag_2S en fase monoclinica para comparación.

En la figura 4.35 se observa el pico de la fase monoclinica de Ag_2S que aparece en la ficha cristalográfica encontrada. El pico con el 100% de intensidad es el que se tomó como referencia de la ficha y se ve en la escala 2Theta ambos picos corresponden tanto en el patrón obtenido como en la ficha correspondiente.

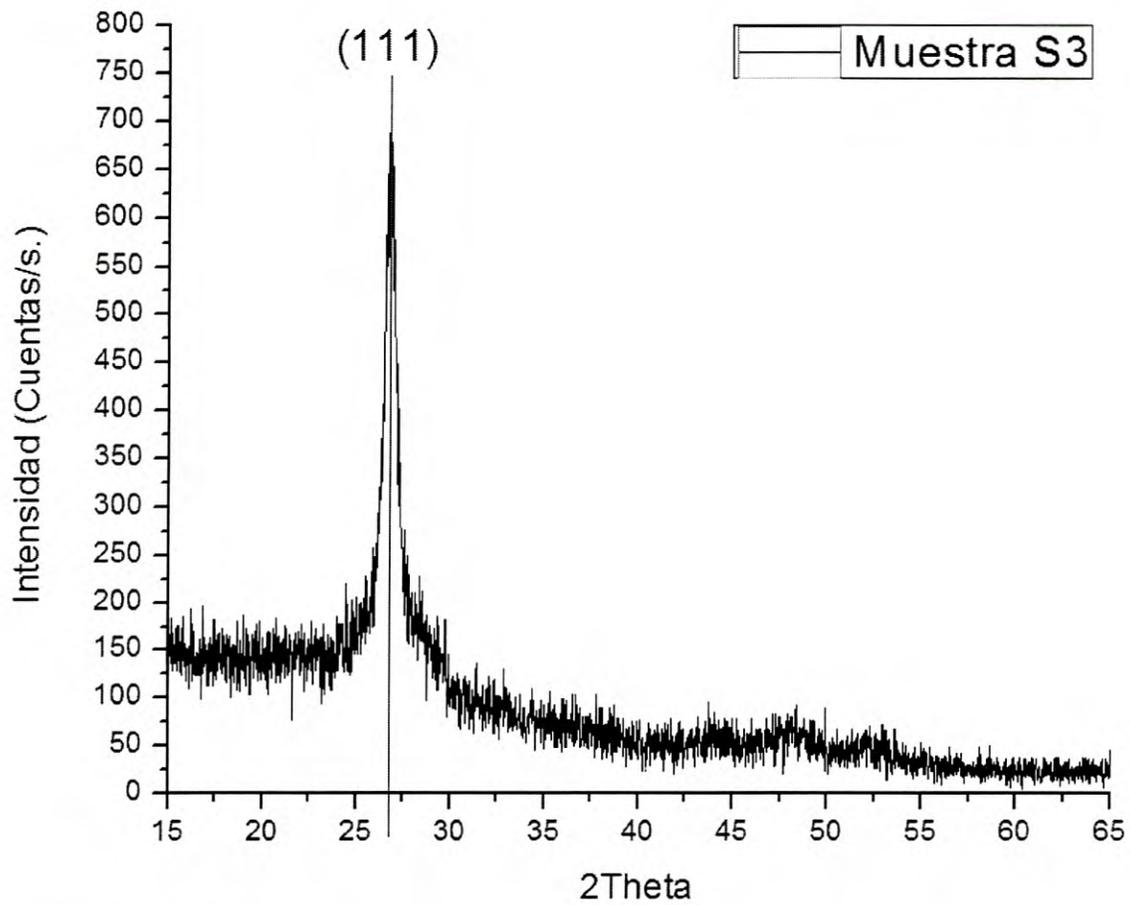


Figura 4.36: Patrón de difracción de la muestra S3.

En la figura 4.6 se observa el patrón de difracción para la muestra S3. Se observa un incremento en la amplitud del pico de la fase cúbica de CdS, sin embargo los picos anteriormente encontrados para las fases de Ag₂S no se presentan a partir de esta muestra.

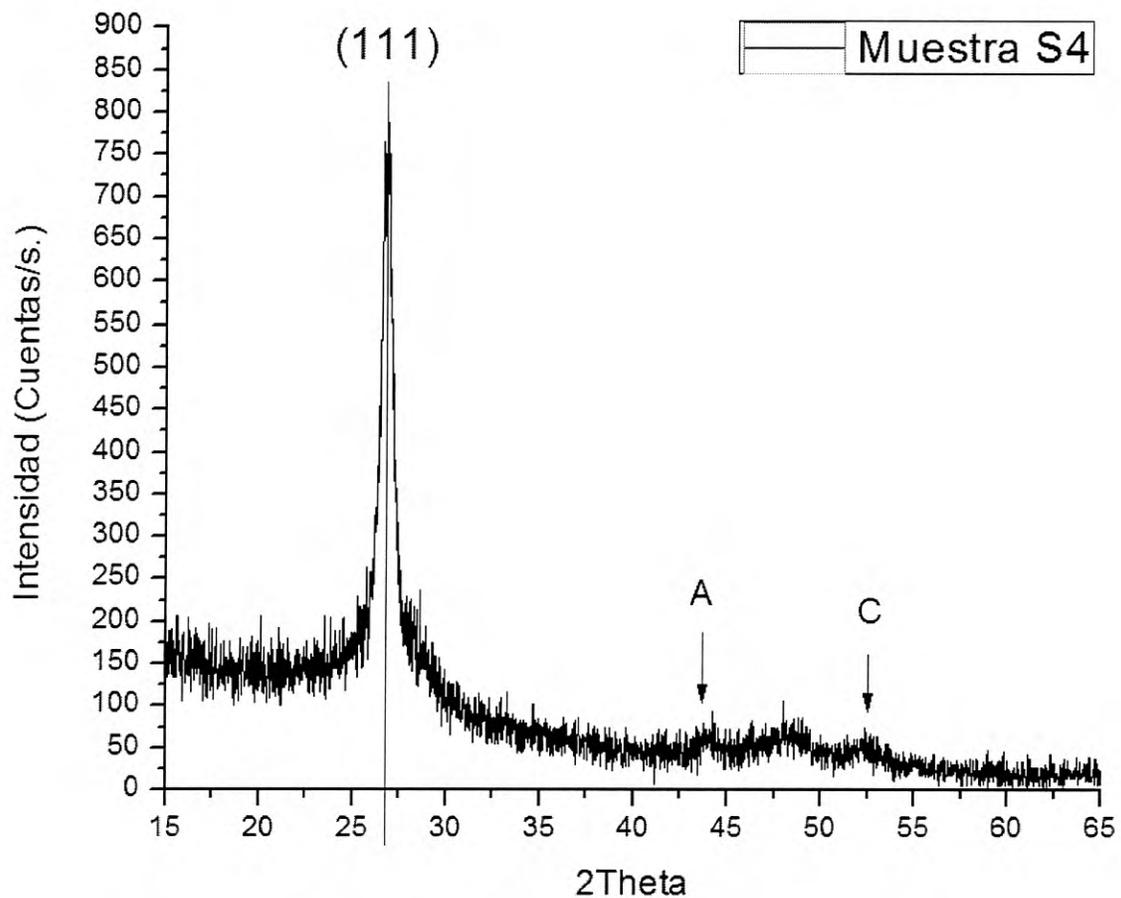


Figura 4.37: Patrón de difracción de la muestra S4, los picos A y C corresponden al patrón de CdS.

En la figura 4.37 se observa el patrón de difracción para la muestra S4. Se observa un ligero incremento en la amplitud del pico de la fase cúbica de CdS con respecto a S3, sin embargo los picos anteriormente encontrados para las fases de Ag_2S no se presentan a partir de esta muestra pero si comienzan a mostrarse 3 picos que aparecen en la ficha cristalográfica correspondiente para la fase de CdS encontrada.

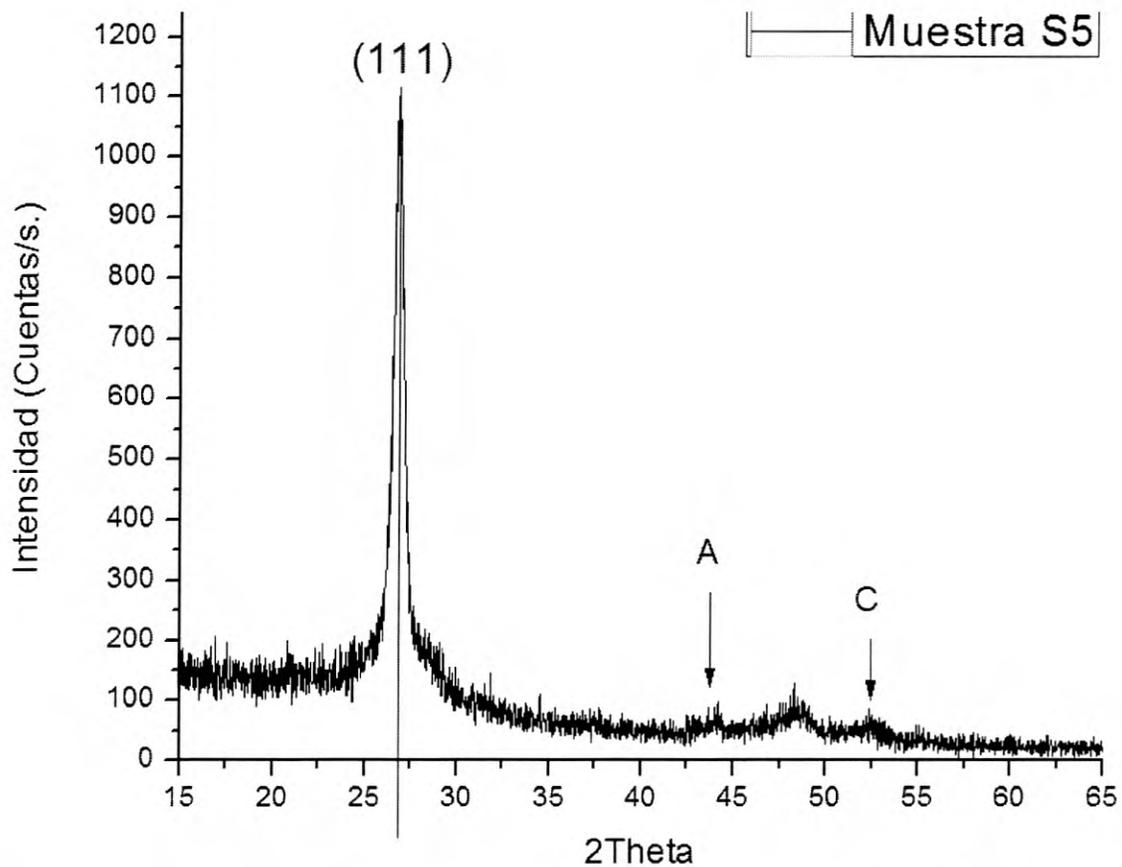


Figura 4.38: Patrón de difracción de la muestra S5, los picos A y C corresponden al patrón de CdS.

En la figura 4.38 se observa el patrón de difracción para la muestra S4. Se observa un incremento en la amplitud del pico de la fase cúbica de CdS con respecto a S4, además los 3 picos que aparecen en la ficha cristalográfica correspondiente para la fase de CdS encontrada presentan también un ligero incremento.

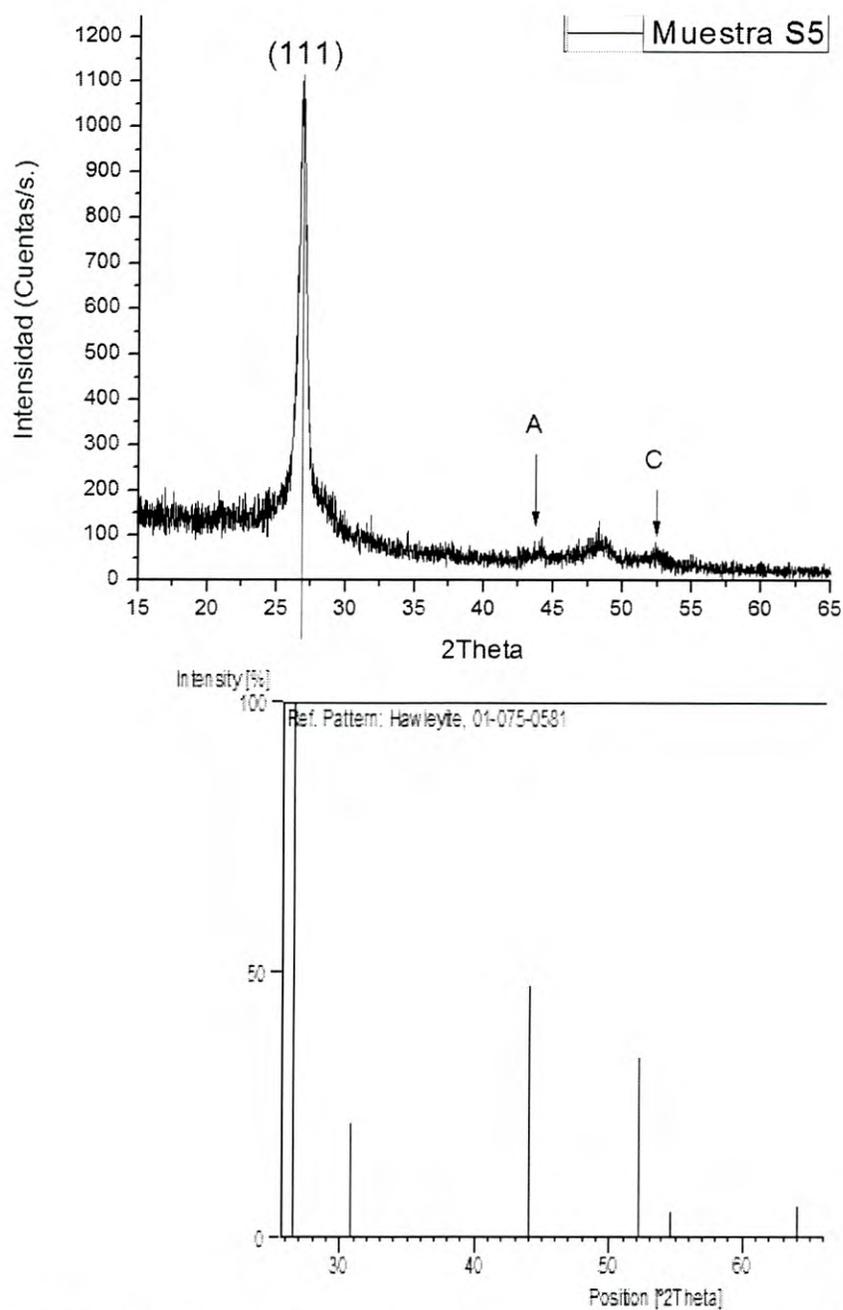


Figura 4.39: Se observa el patrón de la muestra S5 y la ficha cristalográfica de CdS en fase cúbica para comparación.

En la figura 4.39 se comparan el patrón de la muestra S5 y la ficha cristalográfica de CdS encontrada. Se observa que el pico de 100% corresponde con el encontrado en el estudio de XRD y además se muestran también los picos

A y C que aparecen cuando la concentración de plata no es tan alta como en S4 y S5.

De las figuras mostradas de XRD, se observa que en las concentraciones más bajas, el patrón corresponde únicamente al de una fase de CdS, no se encontraron otras fases adicionales a esta en las muestras S3, S4 y S5. El patrón encontrado corresponde a la carta cristalográfica con código: 01-075-0581 que tiene su máximo pico en 26.552 2Theta grados y es una fase cúbica (111). A medida que la concentración de plata aumenta, los picos A y C (que coinciden en el patrón de CdS encontrado) van disminuyendo hasta desaparecer en la muestra S3. A partir de la muestra S2 dos fases de Sulfuro de Plata (Ag_2S) se presentan en las películas. En S2 la fase con código: 01-076-0134 con su máximo pico en 36.806 2Theta grados, es también una fase cúbica (200) y tiene mayor presencia en S2. En S1 se presenta la fase mencionada anteriormente, sin embargo también se presenta con mayor presencia la fase con código: 01-089-3840 que tiene su máximo pico en 34.425 2Theta grados y es una fase monoclinica (-121).

Con los resultados de AFM vistos y los resultados de XRD se puede concluir que la estructura cubica del cristal de CdS, está ayudando a la nucleación de la plata. Aunque en las muestras menos dopadas no fue posible identificar la presencia de plata, si lo fue posible para XPS, por lo que la plata encontrada en las películas S3, S4 y S5 está formando parte de la estructura del CdS pero no formando una fase nueva.

Se puede observar además en los patrones de XRD como la amplitud del pico de CdS se va disminuyendo conforme se agrega plata a la película, esto se debe a que están variando los porcentajes atómicos como se observó en XRD y además en las muestras S1 y S2 esto se hace más notorio por la aparición de las fases de plata que se encontraron.

En las películas más dopadas existen 2 materiales diferentes en una misma película y es posible que sea un material ternario, sin embargo no se encontraron

patrones de difracción que coincidieran con algún compuesto ternario formado por los elementos de cadmio, plata y azufre.

Seguido de los análisis se procedió a fabricar un juego de transistores con la estructura propuesta en la figura 3.3. Esta consiste en un substrato de silicio altamente dopado, una capa de 90nm de Óxido de Hafnio (HfO_2) como aislante, una capa de CdS-Ag depositada a 70°C durante 25min para obtener un grosor de 96nm y con una concentración de .0001M de AgNO_3 en la solución del intercambio de iones para lograr el 2.5% obtenido de los análisis de XPS. Con las capas fabricadas se depositaron contactos de aluminio de 100nm de espesor con un patrón de barras paralelas (contactos de fuente y drenaje) en la misma configuración de los contactos usados para resistividad y además una capa uniforme de aluminio con el mismo espesor por debajo de la capa de silicio como contacto de compuerta.

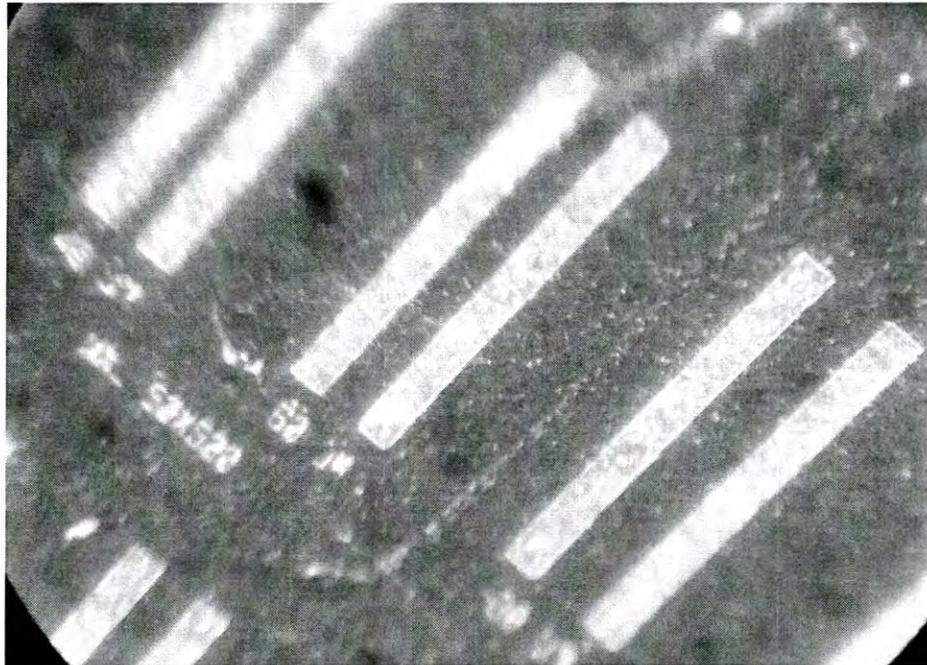


Figura 4.40: Juego de transistores fabricados, se observan contactos superiores de aluminio.

En la figura 4.40 se pueden observar los contactos depositados para la fuente y drenaje del juego de transistores. Para las pruebas de este dispositivo, como se describió en el capítulo 3, sección 3.5, se realizaron mediciones de corriente contra voltaje (al igual que en las mediciones de resistividad) en los contactos de fuente y drenaje con el fin de observar el comportamiento de la corriente. La diferencia entre esta medición y las mediciones de resistividad está en el voltaje que se aplica en el tercer contacto del dispositivo (contacto de compuerta), este voltaje modifica por completo el comportamiento de la corriente alterando el ancho del canal, cómo se describe en el capítulo 2, sección 2.3. Las mediciones se hicieron con barridos de voltaje de 0 a 20V con pasos de 0.2V para la fuente y el drenaje, y en el caso del contacto de compuerta se varió el voltaje de 0V a 3V con pasos de 1V. Las medidas obtenidas se muestran a continuación.

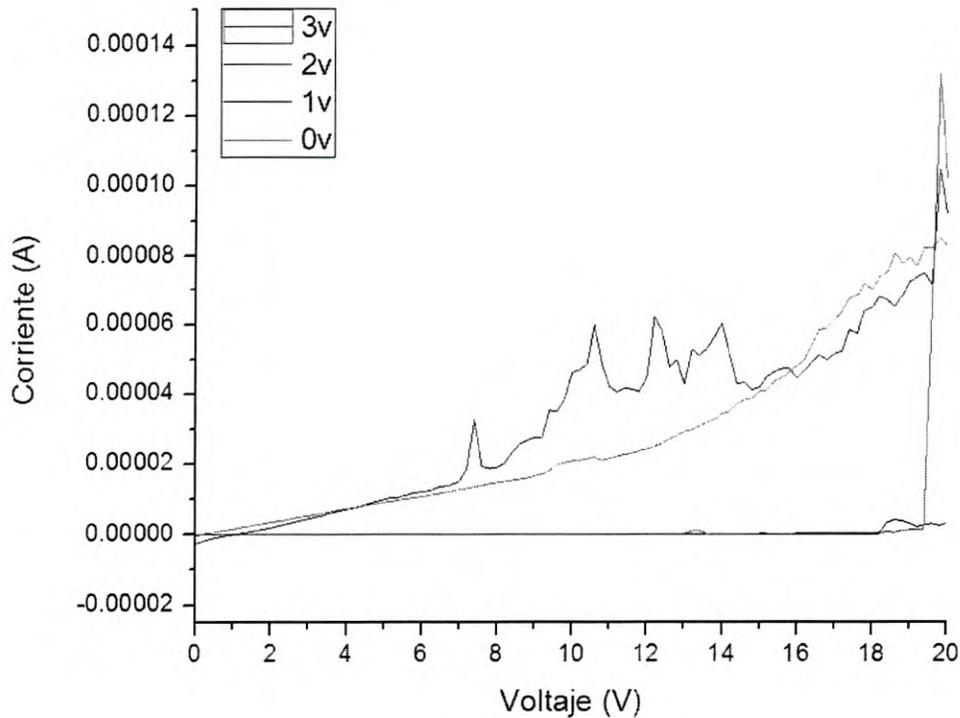


Figura 4.41: Mediciones para los contactos separados 40 μ m.

En la figura 4.41 se observan las mediciones del transistor con los contactos separados $40\mu\text{m}$, se puede ver fácilmente que este juego de contactos no presenta un efecto de campo controlado y el comportamiento de la corriente es errático y no se puede considerar como un transistor funcional aunque si presenta efecto de campo y corrientes de nano-amperes. En la siguiente figura se presentan las mediciones para los contactos separados $60\mu\text{m}$.

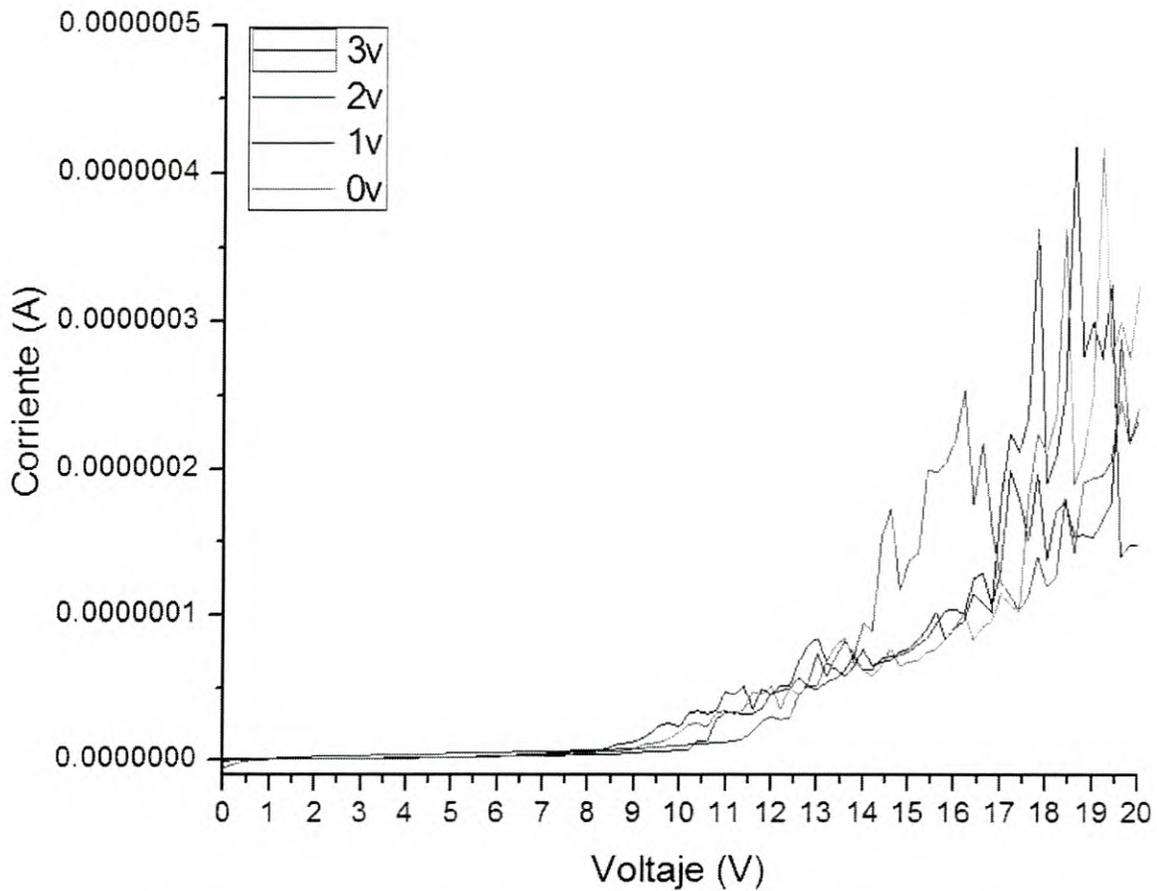


Figura 4.42: Mediciones de I-V para los contactos separados $60\mu\text{m}$.

En la figura 4.42 se puede observar que para los contactos de $60\mu\text{m}$ la corriente tiene un comportamiento errático que se incrementa a partir de los 9V aproximadamente. Sin embargo se hizo un “acercamiento” al intervalo de 0 a 9V para observar si el dispositivo presentaba un mejor funcionamiento en ese

intervalo, es decir si las curvas tienen la forma característica de las curvas vistas en el capítulo 2. En la siguiente figura se observa el acercamiento hecho a la gráfica de la figura 4.42 para observar el comportamiento a detalle.

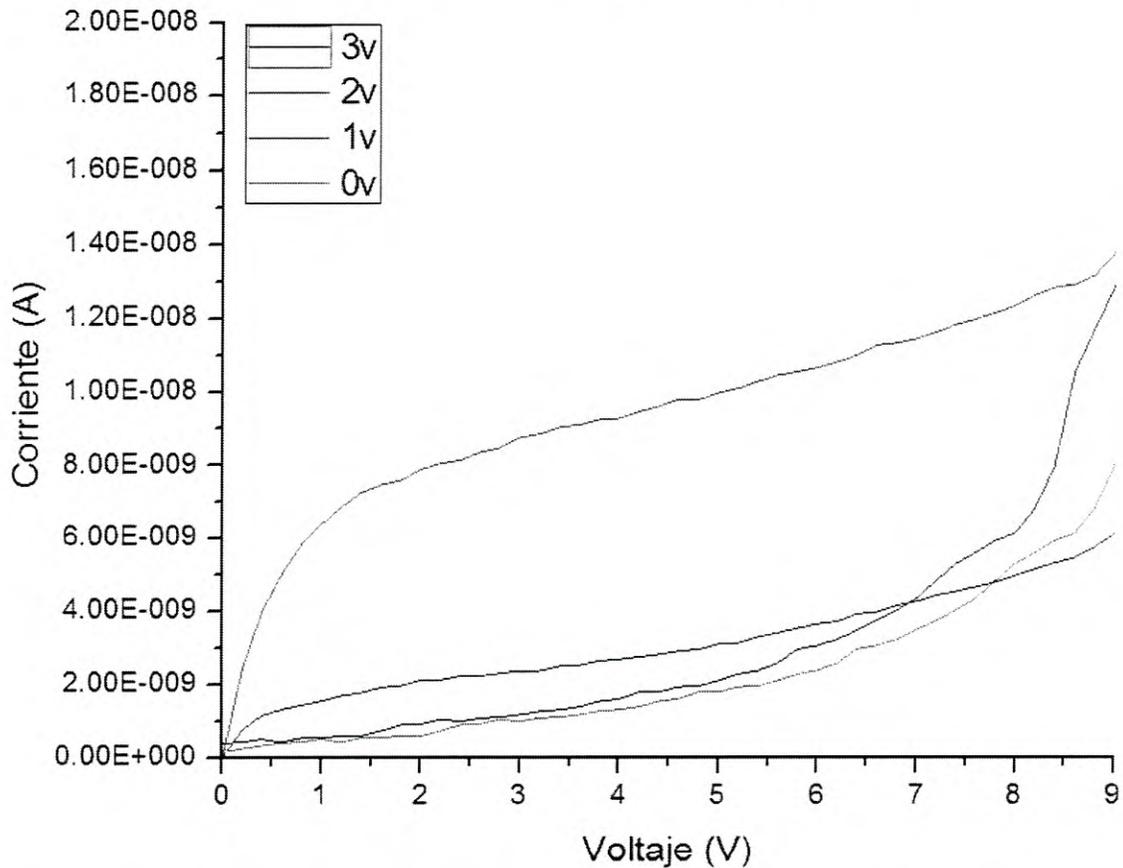


Figura 4.43: Se puede observar a detalle el comportamiento de la corriente en el intervalo de 0 a 9V para los contactos de 60 μ m.

En la figura 4.43 se puede ver que el comportamiento de la corriente para los contactos de 60 μ m si tiene características de las de un transistor de efecto de campo aunque sigue teniendo comportamientos erráticos. Se puede observar que el voltaje de 3V en el contacto de compuerta presenta una corriente muy baja a comparación de la de 2V, comparando con el resto de los voltajes usados, el comportamiento indica que la corriente debió haber sido superior en 3V para la compuerta que en la medición a 2V por lo que el dispositivo aunque funciona no lo

hace de manera correcta. Por último se midieron los contactos separados $80\mu\text{m}$ y en la siguiente figura se observan los resultados.

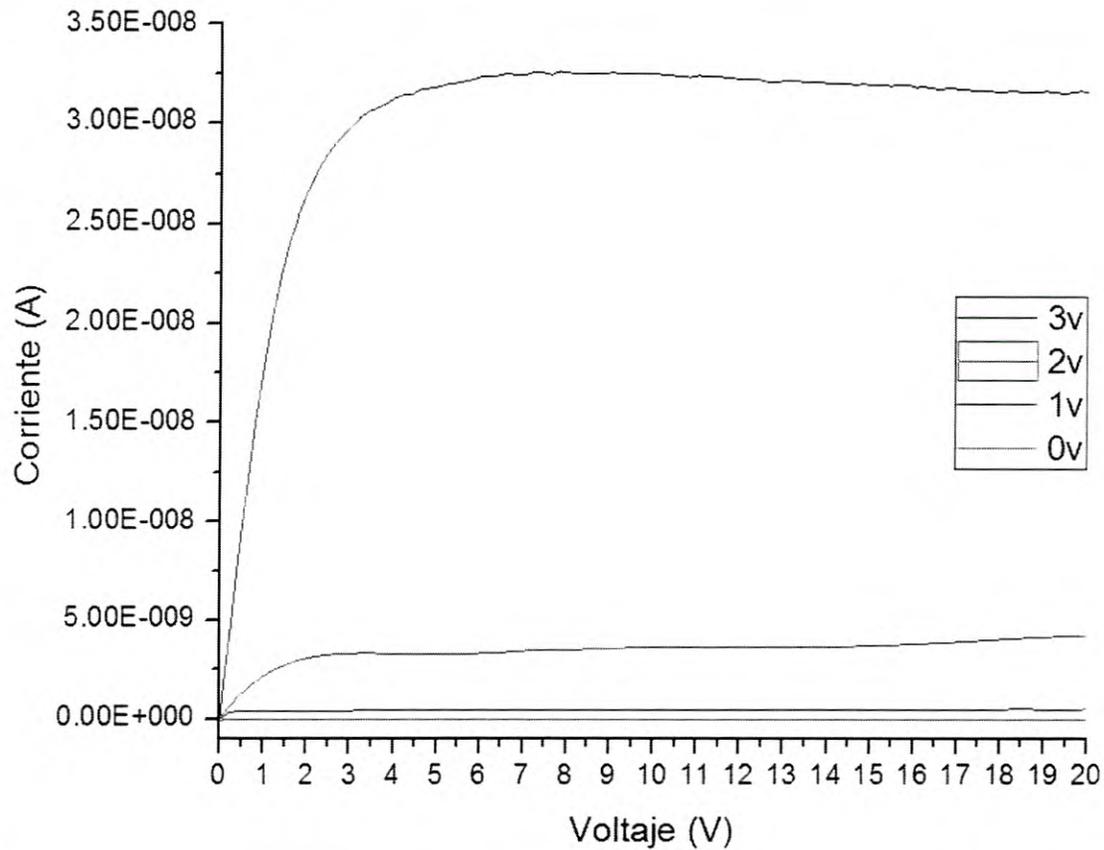


Figura 4.44: Se observan las mediciones para los contactos separados $80\mu\text{m}$.

En la figura 4.44 se puede ver que el comportamiento para este juego de contactos fue muy superior en contraste a los contactos de 40 y $60\mu\text{m}$. Se puede observar que el comportamiento de la corriente es el característico de un transistor, se observan corrientes de hasta 33nA y el cambio en las magnitudes de la corriente va a la par con los cambios de voltaje, es decir no se presenta el fenómeno visto en los contactos a $60\mu\text{m}$. Estas mediciones demuestran la existencia de un efecto de campo en el material y que puede ser explotado para la fabricación de transistores. El comportamiento visto en los contactos de 40 y $60\mu\text{m}$ se atribuye a que la plata está cambiando la conductividad de las películas y

posiblemente las está haciendo más conductoras y el efecto de campo no se presenta de manera controlada como en los contactos de 80 μ m.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

El método de fabricación de depósito por baño químico es una técnica de fabricación muy económica, el equipo requerido para realizar este proceso no es muy complejo y de hecho es posible construir un equipo de CBD de manera sencilla y con un control preciso del proceso. Los procesos de dopaje pueden llegar a ser tan complicados como los mismos procesos de depósito con los que se depositaron las películas en primer lugar, un ejemplo de esto es el dopaje por implantación de iones que requiere de un equipo excesivamente caro. Sin embargo el método de dopaje por medio de un proceso de intercambio de iones, es un proceso que no requiere de equipo extra al equipo de depósito y por lo tanto el proceso de fabricación, para este trabajo en particular, permanece barato y otorga películas de buena calidad.

Mediante el proceso utilizado se logró fabricar películas CdS con un contenido de plata de entre 2.5 y 32.3 del porcentaje atómico. Con este dopaje se observó un cambio en las características eléctricas de las películas como visto en los cálculos del ancho de banda prohibida en el que el valor primero subió y después tendió a bajar gradualmente. También se obtuvieron efectos morfológicos en la película ya que se puede observar que la rugosidad presentó una dependencia clara ante la cantidad de plata en las películas.

En cuanto a la estructura de las películas, se concluye que bajas concentraciones de plata no tienen un efecto notable en la estructura cristalina del CdS ya que como se observa en el análisis de XRD, la fase del CdS aparece muy bien definida y ninguna otra fase de otro material es detectada en las mediciones. Sin embargo se concluye también que si es posible afectar a la estructura del CdS ya que a medida que la cantidad de plata aumenta, la cantidad de cristales de CdS disminuye provocando una disminución en el pico característico del CdS, esto se atribuye a la aparición de 2 fases distintas de cristales de sulfuro de plata. Debido a la aparición de estas fases de sulfuro de plata se concluye que en las concentraciones más altas de plata, se tiene una película de 2 compuestos diferentes, se buscó en los análisis de XRD el patrón de un compuesto ternario para refutar lo anterior pero ningún patrón fue encontrado.

El dispositivo presentado demuestra que el material presenta efecto de campo y que es posible explotar esta característica ya que se logró obtener mediciones que coinciden con el comportamiento característico de un transistor. Es necesario caracterizar más dispositivos con diferentes concentraciones de plata además de la utilizada (2.5% de concentración atómica) para obtener las mejores condiciones de funcionamiento para estos dispositivos.

Para trabajo futuro se planea realizar un estudio a detalle del intervalo de dopaje de entre 0 y 10% para conocer a fondo el dopaje del CdS con este material y definir que porcentajes otorgan las mejores características tanto del material como para el funcionamiento de transistores como ya se mencionó. También se planea hacer un estudio comparativo de CdS dopado con plata y dopado con cobre para conocer las diferencias entre ambos materiales ya que al ser de la misma familia química se espera que su comportamiento químico se similar. Otro proyecto a futuro es la comparación de transistores de película delgada de CdS dopado con plata con dispositivos de CdS sin dopantes.

Referencias

- [1] M. G. Sandoval Paz, "Obtención y estudio de películas delgadas de ITO y CdS sobre sustratos de polietilen-naftalato" Tesis de doctorado (2008) CINVESTAV Unidad Querétaro.
- [2] T Mendivil-Reynoso, D Berman-Mendoza, L A González, S J Castillo, A Apolinar-Irribé, B Gnade, M A Quevedo-López and R Ramírez-Bon, "Fabrication and electrical characteristics of TFTs based on chemically deposited CdS films, using glycine as a complexing agent". *Semiconductor Science and Technology* 26 (2011) 115010
- [3] Ji-Hye Kwon, Joo-Seob Ahn, Heesun Yang, "Chemical bath deposition of CdS channel layer for fabrication of low temperature-processed thin-film-transistors". *Current Applied Physics* 13 (2013) 84.
- [4] 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.
- [5] Michael R. Perez , Israel Mejia, Ana L. Salas-Villasenor, Harvey Stiegler, Isaac Trachtenberg, Bruce E. Gnade, Manuel A. Quevedo-Lopez, "Hybrid CMOS thin-film devices based on solution-processed CdS n-TFTs and TIPS-Pentacene p-TFTs". *Organic Electronics* 13 (2012) 3045.
- [6] J. Hernández-Borja, Y.V. Vorobiev n, R. Ramírez-Bon, "Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1882.
- [7] Min Zhong, Dong Yang, Jian Zhang , Jingying Shi , Xiuli Wang, Can Li, "Improving the performance of CdS/P3HT hybrid inverted solar cells by interfacial modification", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 96 (2012) 160.

- [8] J. Hiie, K. Muska, V. Valdna, V. Mikli, A. Taklaja, A. Gavrilov. "Thermal annealing effect on structural and electrical properties of chemical bath deposited CdS films". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1882.
- [9] O. Vigil-Galán, A. Morales-Acevedo, F. Cruz-Gandarilla, M.G. Jiménez-Escamilla, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, J. Sastré-Hernández, E. Sánchez-Meza, M.L. Ramón-García, "Characterization of CBD–CdS layers with different S/Cd ratios in the chemical bath and their relation with the efficiency of CdS/CdTe solar cells", *Thin Solid Films* 515 (2007) 6085.
- [10] S. Chandramohan, T. Strache, S.N. Sarangi, R. Sathyamoorthy, T. Som, "Influence of implantation induced Ni-doping on structural, optical, and morphological properties of nanocrystalline CdS thin films". *Materials Science and Engineering B* 171 (2010) 16.
- [11] S. Aksu, E. Bacaksiz, M. Parlak, S. Yilmaz, I. Polat, M. Altunbas, M. Turksoy, R. Topkaya, K. Özdoğan, "Structural, optical and magnetic properties of Mn diffusion-doped CdS thin films prepared by vacuum evaporation". *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 340.
- [12] Hani Khallaf, Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S. Park, Alfons Schulte, "Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition". *Applied Surface Science* 255 (2009) 4129.
- [13] Kiran Kumar Challa, Edoardo Magnone, Eui-Tae Kim, "Highly photosensitive properties of CdS thin films doped with boron in high doping levels". *Materials Letters* 85 (2012) 135.
- [14] Hanke Xie, Caijuan Tian, Wei Li, Lianghuan Feng, Jingquan Zhang, Lili Wu, Yaping Cai, Zhi Lei, Yujin Yang, "Preparation of p-type CdS thin films and in situ dark conductivity in vacuum deposited CdS:Cu films", *Applied Surface Science* 257 (2010) 1623.
- [15] M. Ristova, M. Ristov, "Silver-doped CdS films for PV application". *Solar*

Energy Materials and Solar Cells 53 (1998) 95.

[16] M. Ristova, M. Ristov, P. Tosev, M. Mitreski, "Silver doping of thin CdS films by an ion exchange process". Thin Solid Films 315 (1998). 301.

[17] Peter Yu, Manuel Cardona, "Fundamentals of Semiconductors", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996), pág. 2.

[18] Sheng S. Li, "Semiconductor Physical Electronics", Springer (2006), pág. 1

[19] C. Kittel, "Introducción a la Física del estado sólido", Reverte (1993), pág. 219

[20] Angus Rockett, "The Materials Science of Semiconductors", Springer (2008), pág. 289.

[21] D. R. Askeland, Pradeep P. Phulé, "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Thomson Learning (2004), pag. 811.

[22] Richard S. Muller, Theodore I. Kamins, "Electrónica de los Dispositivos para Circuitos Integrados", Limusa (1990), pág. 98

[23] Umesh K. Mishra, Jasprit Singh, "Semiconductor Device Physics and Design", Springer (2008) pág. 219.

[24] S.M. Sze, Kwok K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons (2007), pág. 187.

[25] A.A. Yadav, M.A. Barote, E.U. Masumdar, "Studies on nanocrystalline cadmium sulphide (CdS) thin films deposited by spray pyrolysis", Solid State Sciences 12 (2010) 1173.

[26] Shramana Mishra, Alka Ingale, U.N. Roy, Ajay Gupta, "Study of annealing-induced changes in CdS thin films using X-ray diffraction and Raman spectroscopy", Thin Solid Films 516 (2007) 91

[27] Alan Chodos, Jennifer Ouellette, "invention of the First Transistor", American Physical Society Sites, recuperado el 15 de febrero de 2013, url: <http://www.aps.org/publications/apsnews/200011/history.cfm>

- [28] Robert Boylestad, Louis Nashelsky, "Electrónica Teoría de Circuitos", Prentice-Hall (1994), pág. 10, 115, 224.
- [29] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande, "Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films". Current Applied Physics, 11 (2011) 117-161
- [30] Friedrich G. Helfferich, "Ion Exchange", General Publishing Company, Canada (1995) pág. 5.
- [31] S. M. Sze, Kwok K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley-Interscience, New Jersey (2007) pág. 13.
- [32] John F. Watts, John Wolstenholme, "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", John Wiley and Sons Ltd. (2003) p. 5.
- [33] Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy, Charles E. Lyman, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Springer (2003)
- [34] Greg Haugstad, "Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications", John Wiley & Sons, Inc. New Jersey (2012), p. 1.
- [35] I. Horcas et al., Rev. Sci. Instrum. 78, (2007) 013705.
- [36] Yang Leng, "Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods" John Wiley & Sons (Asia), Singapore (2008), p. 45.