



# UNIVERSIDAD DE SONORA

## Campus Hermosillo

Departamento de Posgrado en Nanotecnología

*"Estudio de películas delgadas de Sulfuro de Zinc (ZnS) por el método de Depósito por Láser Pulsado (PLD) para su posible aplicación a dispositivos electrónicos"*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

*Ing. Lucía del Carmen Acosta Armenta*

Director: *D. Dinet Berman Mandoza*

Co-director: *D. Manuel Ángel Quevedo López*

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

**“A mi familia, que siempre me ha brindado su apoyo incondicional en cada aventura que he decidido emprender y es por su aliento de amor y motivación que estoy en donde estoy ahora”**

Gracias a mis padres por su apoyo y amor incondicional, por dejarme cometer mis propios errores cuando sabían que estaba equivocada; por sus consejos que más de una vez me hicieron entender lo valiosa que soy para ustedes. Gracias por ser un ejemplo a seguir y demostrarme que siempre se puede ser mejor.

A mi hermana Ilse por estar siempre conmigo a pesar de las distancias, por ponerse en mi lugar siempre, ser mi cómplice, confidente y amiga en cada momento.

A mi novio, Carlos Octavio Tamayo Chávez, por estar conmigo apoyándome a alcanzar la meta sin dejarme desistir.

Agradezco también a mis asesores, Dr. Daniel Bertrán Mendoza y Dr. Manuel Ángel Quevedo López por siempre dar lo mejor de sí y siempre estar dispuestos a compartir su valioso conocimiento. Sin ustedes la realización de este trabajo no hubiera sido posible.

Gracias a mis maestros de UN SON y coordinador del programa de posgrado Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos por sus consejos, apoyo y ser guías en el trayecto de esta etapa.

También expreso mi gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el programa de Becas Mixtas y al apoyo recibido por el proyecto SEP Conacyt Ciencia Básica No. 502216, ya que con éste fue posible realizar una estancia en la Universidad de Texas en Dallas donde fue llevada a cabo la parte experimental del proyecto. Además de ofrecer mi gratitud a UTD (University of Texas at Dallas) por permitirme el uso de sus instalaciones para desarrollar este trabajo.

Sin lugar a duda el apoyo de mis compañeros de trabajo durante la estancia fue pieza clave para el desarrollo de esta investigación. Gracias Martha, Rujuta, Cemente y Roberto por su tiempo para realizar reuniones, resolver mis dudas con sus brillantes

explicaciones; por aguantarme y por demostrarme lo valiosos que son como personas y amigos aún a pesar del corto tiempo de conocerlos y de la distancia que nos separa.

Gracias Betó, por ser un guía en cada paso durante el desarrollo del proyecto de tesis, escuchar largas charlas de frustración, apoyarme con medidas y discusiones de resultados. Además de soportarme, ser un gran amigo y un excelente roomie.

Gracias además a Israel, Martha, Marcela, Rodolfo y Jesús Javier por ser guías y ofrecer soluciones para superar obstáculos en el desarrollo del proyecto.

A mis amigos y compañeros de maestría en UN SON, Germán, Marién, Gígori, Michelle, Aldo y Frank por hacer más amenas las clases y más divertido aprender. Gracias por las gratas experiencias y por sus consejos que en más de una ocasión influyeron en la toma de mis decisiones.

<b>DEDICATORIA</b>	<b>ii</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO I. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Antecedentes</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Objetivos</b>	<b>4</b>
1.2.1. Objetivo general	4
1.2.2. Objetivos Específicos	5
<b>1.3. Estructura de la tesis</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO II. Semiconductores</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Definición</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Teoría de bandas</b>	<b>7</b>
2.2.1. Tipos de bandas	9
<b>2.3. Tipos de semiconductores</b>	<b>11</b>
<b>2.4. Sulfuro de Zinc (ZnS)</b>	<b>14</b>
<b>2.5. Dopaje</b>	<b>16</b>
<b>2.6. Sulfuro de Indio</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO III. Métodos de fabricación y técnicas de caracterización</b>	<b>18</b>
<b>3.1. Introducción</b>	<b>18</b>
<b>3.2. Métodos de depósito</b>	<b>19</b>
3.2.1. Métodos químicos	20
3.2.1.1. Precursores en estado líquido	20
3.2.1.1.1. Rodio pirrítico químico (Spray pyrolysis)	20
3.2.1.1.2. Sol-gel	21
3.2.1.2. Precursores en estado gaseoso	22
3.2.1.2.1. Depósito química de vapor (CVD)	22
3.2.1.2.2. Depósito por capa atómica (ALD)	23
3.2.2. Métodos físicos	25
3.2.2.1. Pulverización catódica (Sputtering)	25

3.2.2.2	Creación de epitaxial por haces moleculares (Molecular beam epitaxy)	26
3.2.2.3	Deposición física en fase vapor (PVD)	28
3.2.2.4	Adición Láser o Deposición por Láser Pulsado (PLD)	29
<b>3.3</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>31</b>
3.3.1	Difracción por rayos X (XRD)	32
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	34
3.3.3	Pruebas eléctricas	37
3.3.3.1	Métodos de depósito de contacto	38
3.3.3.1.1	Shadow mask	38
3.3.3.1.2	Lift-off	38
3.3.3.2	Método de transmisión lineal (TLM)	40
3.3.3.2.1	Método lineal de transmisión lineal (LTLM)	40
3.3.3.2.2	Método lineal de transmisión circular (CTLM)	40
<b>CAPITULO IV</b>	<b>Procedimiento experimental</b>	<b>41</b>
<b>4.1</b>	<b>Ejecución de sustratos y limpieza</b>	<b>41</b>
<b>4.2</b>	<b>Deposición de dieléctrico por la técnica de ALD</b>	<b>43</b>
<b>4.3</b>	<b>Deposición de semiconductores (capa activa)</b>	<b>46</b>
4.3.1	Equipo de depósito por láser pulsado PLD	46
4.3.2	Condiciones de depósito de ZnS	53
4.3.3	Condiciones de co-deposición de ZnS y In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	55
<b>4.4</b>	<b>Deposición de metal de contacto</b>	<b>57</b>
4.4.1	Descripción del equipo	58
4.4.2	Ejecución del metal de contacto	59
4.4.3	Deposición de contacto	59
4.4.3.1	Shadow mask	60
4.4.3.2	CTLM por lift-off	60
<b>CAPITULO V</b>	<b>Resultados</b>	<b>64</b>
<b>5.1</b>	<b>Parámetros de depósito constantes</b>	<b>64</b>
<b>5.2</b>	<b>Deposición variando la presión del Argón</b>	<b>64</b>
5.2.1	Medición de espesores	65
5.2.2	Caracterización estructural	67
5.2.3	Caracterización eléctrica	69
<b>5.3</b>	<b>Deposición variando el espesor</b>	<b>71</b>
5.3.1	Caracterización estructural	71
5.3.2	Caracterización morfológica	72
5.3.3	Caracterización eléctrica	73

<b>5.4 Codepósitos de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	<b>74</b>
5.4.1. Caracterización morfológica	75
5.4.2. Caracterización estructural	78
5.4.3. Caracterización óptica	¡Error! Marcador no definido.
5.4.4. Caracterización eléctrica	80
<b>5.5 Codepósitos de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a presión de 1 mT y variación de espesor</b>	<b>80</b>
5.5.1. Caracterización eléctrica	81
<b>5.6 Tratamiento térmico de los codepósitos de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a presión de 1 mT y variación de espesor</b>	<b>82</b>
5.6.1. Caracterización eléctrica	82
<b>5.7 Difusión de cobre en la interfase metal-semiconductor de las películas de ZnS de 165nm y ZnS con In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de 150nm</b>	<b>83</b>
5.7.1. Difusión	83
5.7.2. Preparación de las muestras	84
5.7.3. Cálculo de difusión del cobre a diferentes temperaturas	85
5.7.4. Caracterización eléctrica	87
<b>Capítulo V. Conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>88</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>0</b>



<b>Fig 1</b> Bandas de energía metálicas, aislantes y semiconductores.	7
<b>Fig 2</b> Semiconductores de bandgap directo e indirecto	10
<b>Fig 3</b> Añiridad electrónica, función de trabajo metal-semiconductor y nivel de Fermi según el tipo de semiconductor.	13
<b>Fig 4</b> Fijación de electrones para obtener un contacto óhmico en los semiconductores tipo n y p	14
<b>Fig 5</b> Esquema general del proceso de rocío piróclítico químico sobre un sustrato de geometría compleja.	20
<b>Fig 6</b> Química del sd-gel.	22
<b>Fig 7.</b> Representación esquemática del proceso de CVD equipo, pasos de reacción y transporte	23
<b>Fig 8</b> Esquema del equipo de depósito por capa atómica y sus niveles de proceso.	24
<b>Fig 9</b> Esquema fundamental del equipo de sputtering	26
<b>Fig 10.</b> Esquema de la cámara de ultravacío y los componentes que constituyen el sistema de crecimiento epitaxial por haces moleculares.	27
<b>Fig 11.</b> Sistema de evaporación térmica	28
<b>Fig 12</b> Esquema del sistema de PLD	30
<b>Fig 13</b> Esquema del funcionamiento del XRD	32
<b>Fig 14.</b> Difracción de Bragg en planos cristalinicos.	34
<b>Fig 15.</b> Estructura de un microscopio electrónico de barrido	35
<b>Fig 16.</b> Proceso de lift-off usando fotoresina positiva	39
<b>Fig 17.</b> Máscara para grabar el patrón de CTLM	41
<b>Fig 18.</b> Proceso de limpieza de sustratos de vidrio portabojas y silicio cristalino	42
<b>Fig 19.</b> Panel de limpieza de sustratos.	43
<b>Fig 20.</b> Equipo de depósito por capa atómica y el software para controlar los precursores y la temperatura de depósito	44
<b>Fig 21.</b> Estructura de un transistor tipo escalonado con compuerta inferior.	44
<b>Fig 22</b> Equipo de depósito por láser pulsado.	47
<b>Fig 23</b> Interior de la cámara de PLD	50
<b>Fig 24.</b> Ablación del material de ZnS por la técnica de PLD	54
<b>Fig 25.</b> Co-depósito de ZnS y In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .	56
<b>Fig 26.</b> Diagrama I-V, corriente-voltaje	57
<b>Fig 27.</b> Equipo de evaporación por haz de electrones.	58
<b>Fig 33</b> Imágenes de espesores de películas delgadas por SEM	66
<b>Fig 34.</b> Difractograma del target del sulfuro de zinc.	67
<b>Fig 35.</b> Difractogramas de ZnS a diferentes temperaturas.	68

<b>Fig 36.</b> Variación de tamaño de cristal respecto a la presión y corriente en grados.	69
<b>Fig 37.</b> Patrón de CTLM	70
<b>Fig 38.</b> Gráfica de resistividad respecto al espaciamiento entre círculos de la muestra a presión de 1mT.	70
<b>Fig 39.</b> Difractogramas de 1mT a diferentes espesores.	72
<b>Fig 40.</b> Vista superior de las películas de 1mT a 100° C a diferentes espesores por el microscopio electrónico de barrido	73
<b>Fig 41.</b> Vista superior de las películas de ZnS y In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> en función de su concentración a 100,000X de magnificación	76
<b>Fig 42.</b> Vista superior de las películas de ZnS y In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> en función de su concentración a 500,000X de magnificación	77
<b>Fig 43.</b> Difractograma del ZnS y In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> respecto a la concentración	78
<b>Fig 44.</b> Tamaño de cristal y amplitud de pico respecto a la concentración de las películas de ZnS y In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .	80
<b>Fig 45.</b> Proceso gráfico de depósito de Cu y Al sobre el semiconductor.	85

<b>Tabla 1.</b> <i>Propiedades generales del sulfuro de zinc.</i>	15
<b>Tabla 2.</b> <i>Ejemplos de agentes dopantes para ZnS</i>	16
<b>Tabla 3.</b> <i>Propiedades generales de sulfuro de indio</i>	17
<b>Tabla 4.</b> <i>Rayos X característicos de los materiales de ánodo.</i>	33
<b>Tabla 5.</b> <i>Fórmulas para obtener parámetros eléctricos.</i>	37
<b>Tabla 6.</b> <i>Parámetros de depósito por capa atómica</i>	45
<b>Tabla 7.</b> <i>Materiales de contacto y sus respectivas funciones de trabajo, teórica y experimental.</i>	59
<b>Tabla 8.</b> <i>Condiciones ideales de depósito</i>	65
<b>Tabla 9.</b> <i>Planos de difracción de la estructura cúbica y hexagonal del ZnS</i>	67
<b>Tabla 10.</b> <i>Variación del tamaño de cristal respecto a la presión de las muestras a 100° C</i>	69
<b>Tabla 11.</b> <i>Condiciones de depósito por espesor.</i>	71
<b>Tabla 12.</b> <i>Parámetros eléctricos de las películas delgadas de 1 mT en función del espesor.</i>	73
<b>Tabla 13.</b> <i>Condiciones de depósito por concentración de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.</i>	74
<b>Tabla 14.</b> <i>Tamaño de cristal respecto a la concentración del ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.</i>	79
<b>Tabla 15.</b> <i>Depósitos de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a presión de 1 mT.</i>	81
<b>Tabla 16.</b> <i>Parámetros eléctricos de las películas delgadas de 1 mT a diferentes espesores.</i>	81
<b>Tabla 18.</b> <i>Cálculo de longitud de difusión a diferentes temperaturas en películas de ZnS y codepósitos de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.</i>	86
<b>Tabla 19.</b> <i>Parámetros eléctricos de las películas delgadas de 1 mT a diferentes espesores.</i>	87

El sulfuro de zinc (ZnS) es un material semiconductor perteneciente a la familia de los calcogenuros (grupos II-VI). El ZnS ha sido depositado por diferentes métodos como deposición por baño químico (CBD), crecimiento epitaxial por haces molecular (MBE), capa atómica epitaxial (ALE), s-d-gel, bombardeo atómico por magnetron de radio frecuencia, y deposición por vapor químico metal-orgánico (MOCVD) y depósito por láser pulsado (PLD).

El método de depósito por láser pulsado, ha emergido como una técnica atractiva para la fabricación de nanoestructuras bien definidas y morfologías superficiales de varios materiales, que permiten controlar las dimensiones y la fase cristalina mediante la variación de los parámetros del láser y las condiciones de depósito.

En este trabajo, se llevó a cabo el estudio de películas delgadas, de ZnS y co-depositos de ZnS con sulfuro de indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ), en sustratos de vidrio y silicio cristalino, depositadas por el método de depósito por láser pulsado (PLD).

La caracterización de las películas delgadas fue realizada utilizando difracción de rayos X (XRD), difracción, microscopía electrónica de barrido (SEM) y pruebas eléctricas por el método lineal de transmisión circular (CTLM) mediante Lift-Off.

Se realizó un estudio del efecto de la presión en la cámara del equipo de PLD ya que tiene un efecto determinante en el depósito de las películas delgadas. Otro factor que se estudió, fue la influencia de la temperatura en el material y la estructura de las películas a bajas presiones.

El ZnS es un material altamente resistivo, por lo que, resulta de gran complejidad su aplicación al desarrollo de dispositivos, sin un agente dopante. Por lo tanto, se realizó un análisis de la influencia de  $\text{In}_2\text{S}_3$  sobre películas puramente de ZnS y su respectiva caracterización para analizar su factibilidad en dispositivos electrónicos.

Zinc sulfide (ZnS) is a semiconductor material belonging to the chalcogenides family (II-VI groups). ZnS has been deposited through several techniques such as chemical bath deposition (CBD), molecular beam epitaxy (MBE), atomic layer epitaxy (ALE), sputter, RF magnetron sputtering, metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) and pulsed laser deposition (PLD).

Pulsed laser deposition has emerged as an attractive technique for well-defined nanostructures fabrication and morphological surfaces of some materials for allowing controlling dimensions and crystalline phase through varying laser parameters and deposit conditions.

In the present work was carried out the study of ZnS thin films and co-deposits ZnS with indium sulfide ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) on glass and silicon substrates deposited by Pulsed Laser Deposition (PLD).

The characterization of the thin films was made by using X-Ray Diffraction (XRD), Ellipsometry, Scanning Electron Microscopy (SEM) and electrical probes by Circular Transmission Line Method (CTLM) through Lift-Off.

A study of the pressure effect in the PLD chamber was done due it has a determining effect in thin films deposition. Another studied factor was the influence of the temperature in the material and the structure of the thin films at low pressures.

ZnS is a high resistive material and that is the cause of the complexity to its application to devices without a doping agent. Thus, we have analyzed the influence of  $\text{In}_2\text{S}_3$  on purely ZnS thin films and its respective characterization (previously mentioned) in order to its feasibility in electronic devices.

En este capítulo se presentan los antecedentes que dieron lugar a este trabajo. Se presenta el objetivo general y los objetivos particulares y además se menciona la estructura de la tesis.

## 1.1. Antecedentes

Actualmente existe un creciente interés en el desarrollo de dispositivos electrónicos a base de materiales alternativos, que ha ido en aumento en las últimas décadas, debido a que tienen usos que se encuentran fuera de los alcances de la electrónica basada en silicio, principalmente su aplicación en dispositivos de grandes áreas y sobre sustratos flexibles. Algunos ejemplos incluyen pantallas flexibles, textiles electrónicos, piel es sensiti vas, entre otros.

Un camino emergente en la investigación es el desarrollo de dichos materiales alternativos para su aplicación a sistemas macroelectrónicos, con el objetivo de aumentar su rendimiento y disminuir su costo (por unidad de área).

Entre los materiales que presentan características interesantes como semiconductores compuestos para aplicarse en el área de la electrónica, encontramos a los nitruros y a los calcógenuros. Los compuestos calcógenuros, incluyen sulfuros, seleniuros y telururos, son semiconductores que han sido usados para desarrollar transistores y otros dispositivos desde principios de la electrónica de estado sólido. Han sido fabricados desde 1970, no únicamente en sustratos de vidrio sino también en plásticos flexibles (ej. películas de Mylar y tiras de Kapton) y ciertos tipos de papel. La aparición de nanopartículas y nanocables de calcógenuros han llevado a una nueva evaluación de estos materiales para aplicaciones a transistores, particularmente en campos de gran superficie o flexibles (Sun & Rogers, 2007).

Uno de los calcógenuros que ha atraído la atención de diversos grupos de investigación a nivel mundial por sus propiedades ópticas y eléctricas es el sulfuro de zinc.

El sulfuro de Zinc es un material semiconductor perteneciente a la familia de los calcogenuros (grupos II-V) y fue uno de los primeros semiconductores descubiertos (J et al., 2013). Ha demostrado propiedades importantes y prometedoras para diversas aplicaciones, entre las cuales se incluyen todos emisoras de luz (LEDs), eléctrica, pantallas planas, ventanas infrarrojas, sensores, biodepositivos, etc. Su estructura atómica y propiedades químicas son comparables con el óxido de zinc (ZnO). Sin embargo, ciertas propiedades pertenecientes al ZnS son únicas y muestran ventajas comparadas al ZnO. Por nombrar algunas, el ZnS tiene un bandgap mayor de entre 3.72eV y 3.77eV (para la estructura cúbica zinc blenda y hexagonal wurtzita respectivamente) que el ZnO de 3.4eV, además es más adecuado para dispositivos basados en luz ultravioleta visible como sensores/fotodetectores (Zhang, Zeng, Lu, & Chen, 2013).

En resumen, su amplio bandgap, alto índice de refracción, alta transmitancia en el rango visible y su acción no contaminante lo convierten en un material prometedor para su aplicación en dispositivos electrónicos flexibles.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1. Objetivo general

Estudiar las características de ZnS depositado por el método de PLD y determinar si es factible su aplicación al desarrollo de dispositivos electrónicos. Además, se propone hacer un codepósito de  $\text{In}_2\text{S}_3$ , buscando mejorar las propiedades eléctricas (mediante la creación de un flujo mayor de electrones, ya que ambos materiales son tipo n) de las películas de ZnS y, buscar posteriormente su aplicación a transistores.

La aplicación al desarrollo de dispositivos electrónicos dependerá de las propiedades eléctricas del material, del grosor de las películas y de la magnitud del tratamiento térmico que requieran éstas durante y después de su depósito.

## 1.2.2 Objetivos Específicos

- Depósitos de película delgada de ZnS en sustratos de Si (con 500nm de SiO<sub>2</sub> y HfO<sub>2</sub> en la superficie como dieléctrico) y vidrio portacables (con 30nm de HfO<sub>2</sub>) por el método de depósito de PLD
- Caracterización eléctrica (utilizando el método de Circular Transmission Line Method, por sus siglas en inglés, por lift off y medir con 2 puntas) estructural (XRD), óptica (elipsometría) y morfológica (SEM) de las películas delgadas.
- Correlacionar las propiedades de las películas a los parámetros de depósito y a las condiciones necesarias para desarrollar dispositivos electrónicos.
- Probar las películas de ZnS como capa activa en transistores de película delgada.
- Realizar codepósitos de películas delgadas de ZnS con In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y posteriormente, hacer la caracterización de las mismas.

## 1.3 Estructura de la tesis

El capítulo II se presenta la historia y evolución de los materiales usados en los semiconductores conduciendo con las características que hacen al ZnS el enfoque de este trabajo.

En el capítulo III vemos una breve explicación de las técnicas de depósito y seleccionamos el método más adecuado, según los parámetros que buscamos que adquieran las películas delgadas. Además, se mencionan las técnicas de caracterización empleadas así como una descripción de cada una de ellas.

El capítulo IV comienza con el uso del PLD como método de depósito, los parámetros utilizados y por último la rutina de depósito. Se continúa, con las caracterizaciones de las películas y los procedimientos utilizados para preparar las muestras para los equipos de caracterización, tales como elipsómetro, XRD, pruebas eléctricas y SEM.



En el capítulo V se realiza un análisis de los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización y el comportamiento del material ante las diferentes condiciones de depósito.

Por último, en el capítulo VI se presentan las conclusiones y el trabajo futuro.

En este capítulo se presentan los fundamentos de la física de semiconductores, así como la definición de los materiales según su clasificación eléctrica además de los tipos de semiconductores existentes respecto a sus portadores de carga. También se mencionan técnicas de caracterización eléctrica y sus principios de funcionamiento, y para finalizar el capítulo nos enfocamos en conceptualizar el dopaje y las propiedades del sulfuro de zinc.

## 2.1. Definición

La complejidad para la manipulación de los materiales recae en entender su naturaleza. Éstos presentan diferentes propiedades respecto al estado de la materia en que se encuentren. A grandes rasgos, los materiales pueden clasificarse, de acuerdo a sus propiedades eléctricas, en conductores, aislantes y semiconductores.

Los primeros tienen gran abundancia de electrones libres en su última orbital y, por lo tanto son buenos conductores de electricidad. Su resistividad ( $\rho$ ) puede variar en el rango de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$   $\Omega$  m

Los aislantes se oponen al flujo de electrones y, por tanto, son malos conductores. Un buen material aislante puede presentar una resistividad de hasta  $10^{22}$   $\Omega$  m

Sin embargo, un material que presenta un comportamiento tanto aislante como conductor se denomina semiconductor. Las propiedades de un semiconductor varían respecto a las condiciones en las que se encuentre, tales como temperatura, presión, ambiente, entre otros.

## 2.2 Teoría de bandas

Previamente mencionamos que existen materiales conductores, aislantes y semiconductores. Para entender lo que los define como tal debemos entender que sucede en el interior del material cuando se somete a un campo eléctrico externo.

Los electrones en los cristales están repartidos en bandas de energía (Fig. 1) separadas por regiones de energía en las que no existen orbitales electrónicos ondulatorios. A estas regiones no permitidas se les denomina bandas prohibidas o bandas de energías prohibidas y son el resultado de la interacción de ondas de los electrones de conducción con los núcleos iónicos del cristal.



Fig. 1 Bandas de energía metal, aislante y semiconductor.

El cristal se comporta como un aislante si las bandas permitidas de energía están llenas o vacías, porque entonces no hay ningún electrón que pueda moverse en un campo eléctrico. El cristal se comporta como un conductor si una o más bandas

están parcialmente llenas, del orden del 10 al 90%. El cristal es un semiconductor o semiconductor si una o dos bandas están ligeramente llenas o ligeramente vacías.

Las bandas de energía son de significado decisivo al hora de determinar si un sólido es un aislante o un semiconductor.

La banda de valencia, como su nombre lo indica, es donde se encuentran los electrones de valencia, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Estos electrones son los encargados de formar enlaces entre los átomos pero no intervienen en la conducción eléctrica.

La banda de conducción está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

La banda prohibida es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más elevado de la banda de valencia. El punto más bajo de la banda de conducción se denomina borde de la banda de conducción; el punto más elevado de la banda de valencia se denomina borde de la banda de valencia (Kittel, 2003). Los niveles más altos de energía se encuentran en estos bordes, es decir, los extremos de la banda prohibida. Por lo tanto, un electrón que se encuentra en el borde superior de la banda de valencia necesita una determinada cantidad de energía para moverse a la banda de conducción. Sin embargo, cuando un electrón de valencia se mueve a la banda de conducción, se rompe un enlace covalente y se crea un hueco cargado positivamente. Este hueco puede viajar a un átomo adyacente al tomar un electrón de ese átomo, lo cual conlleva al rompimiento de un enlace covalente existente y restablecer un enlace covalente para llenar el hueco. En otras palabras, los huecos son llenados por electrones que se mueven de átomos adyacentes sin pasar a través de la banda prohibida.

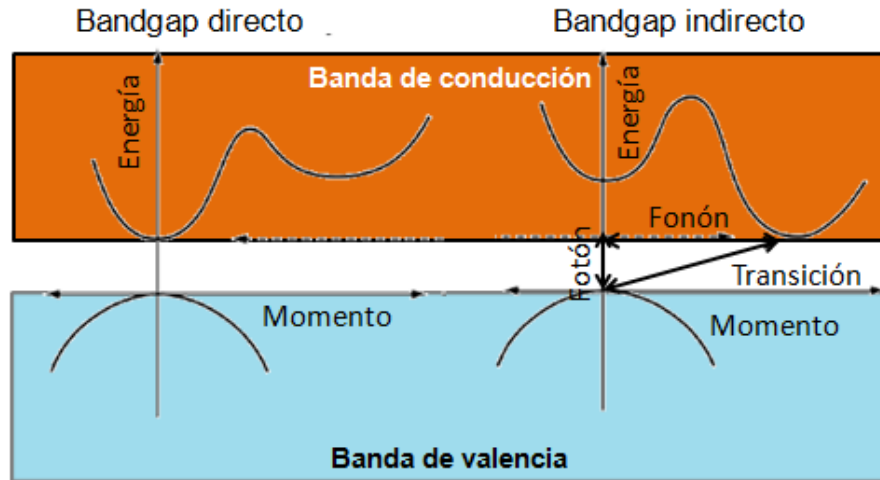
La energía por debajo de la cual un nivel energético tiene mayor posibilidad de ser llenado se le conoce como nivel de Fermi. En un metal, el nivel de Fermi se encuentra al borde de la banda de valencia ("Semiconductors").

En otras palabras, el nivel de Fermi se refiere al orbital molecular más alto ocupado en el cero absoluto. Usualmente se encuentra en el centro entre la banda de conducción y la banda de valencia. Las partículas en este estado no interactúan entre ellas, a pesar de eso, cuando la temperatura se eleva del cero absoluto, estas partículas comenzarán a ocupar estados sobre el nivel de Fermi y los estados bajo el nivel de Fermi estarán disponibles.

### 2.2.1. Tipos de bandas

Los electrones se transfieren constantemente de la banda de valencia a la banda de conducción por absorción momento-energía, a esto se le conoce como la generación de portadores libres. Los portadores también están constantemente cayendo en los huecos creados por esta previa transferencia de banda a banda, a este proceso se le denomina como recombinación. La generación ocurre por absorción de luz o calor, mientras que la recombinación libera luz (en la llamada recombinación "radiativa") o calor (recombinación "no radiativa"). La recombinación ocurre rápidamente en semiconductores de gap directo y lentamente en semiconductores de gap indirecto.

La mínima energía de la banda de conducción en material indirecto es en un momento diferente que el de máxima energía de la banda de valencia. Los electrones en la banda de conducción se relajan rápidamente a la mínima energía de la banda. Los huecos se mueven igualmente rápidos a la máxima energía de la banda de valencia. Por lo tanto, los electrones y huecos normalmente no tienen el mismo momento en un semiconductor indirecto mientras que en un material de banda directa estos momentos son iguales (Fig. 2). Esto tiene consecuencias para los tiempos de vida de portadores minoritarios y las propiedades ópticas de los semiconductores.



**Fig 2** Semiconductores de bandgap directo e indirecto.

La emisión-absorción óptica implica la creación-absorción de un fotón con un consecuente cambio en la energía del electrón, usualmente resulta en la transferencia de ese electrón hacia o desde la banda de conducción desde o hacia la banda de valencia. Sin embargo, debido a que los fotones casi no tienen momento únicamente se permiten transiciones verticales en un diagrama de banda  $E(k)$  en procesos puramente ópticos. La única alternativa a esto es el caso inusual cuando un fonón está presente junto con un fotón. Los fonones tienen un momento amplio (involucran el movimiento colectivo de átomos) y son relativamente de baja energía. Para efectos prácticos podemos asumir que los fotones conducen a transiciones verticales entre las bandas en el diagrama  $E(k)$  mientras que los fonones lo hacen con transiciones horizontales.

Para hacer una transición indirecta diagonal, ambos (un fotón de energía apropiada y un fonón de momento adecuado) deben estar presentes junto con el electrón. En otras palabras, debe haber una interacción de tres cuerpos porque hay tres partículas (el electrón, fonón y fotón) participando. Estas condiciones son más de mil veces menos probables que una interacción electrón-fotón simple a temperaturas comunes. Por consiguiente, los electrones y huecos de diferente momento no se recombinan rápidamente. Típicamente, los electrones y huecos en semiconductores de bandgap directo no duran más de  $10^{-8}$  s aproximadamente mientras que en los

material es de bandgap indirecto la vida para los portadores libres puede ser mil veces mayor. Por lo tanto, cuando la recombinación no ocurre en materiales de bandgap indirecto la mayoría de la energía es emitida en forma de calor en el sđido en lugar de luz. Esta es la razón porque la mayoría de los dispositivos emisores de luz usan materiales de bandgap directo. La generación de portadores en materiales de bandgap indirecto es igualmente difícil, por tanto, los materiales indirectos tienden a tener bajos coeficientes de absorción óptica, por debajo del punto donde las transiciones directas son posibles.

La función de Fermi se encarga de la distribución de los electrones y huecos. La energía de Fermi no puede ser más lejana que el centro de la energía de bandgap, es decir, justo entre los bordes de la banda de conducción y de valencia (Rockett, 2007).

### 2.3. Tipos de semiconductores

Para generar una conductividad significativa, es necesario agregar energía a los semiconductores; por consiguiente, el material puede ser expuesto a altas energías para excitar a los electrones y que crucen la banda prohibida. Otra opción es el dopaje. En este proceso, cantidades controladas de otro elemento se agregan a un semiconductor creándose impurezas.

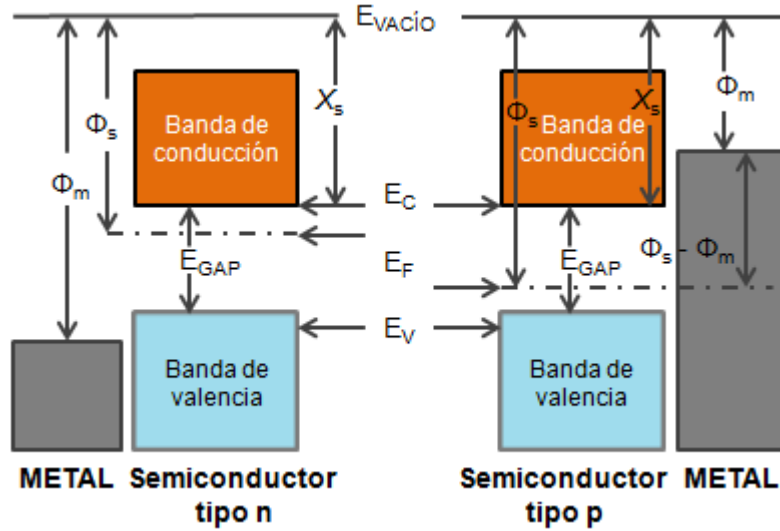
Consideremos el efecto de la presencia de impurezas en el silicio. Cada átomo forma cuatro enlaces covalentes, uno con cada uno de sus vecinos más próximos, correspondiendo a la valencia química de cuatro. Si en la red se sustituye en lugar de un átomo normal un átomo de impureza dñco, como el fósforo, existirá un electrón de valencia procedente del átomo de impureza que queda libre después que se hayan establecido los cuatro enlaces covalentes con los vecinos más próximos, es decir, después que el átomo de impureza se ha acomodado en la estructura con la menor perturbación posible.

Ahora el silicio tiene una carga positiva sobre el átomo de impureza (que ha perdido un electrón). Los átomos de impureza que pueden ceder un electrón se denominan donadores y estos electrones permanecen en un nivel donador que yace bajo la banda de conducción. Por tanto, estos electrones no necesitan atravesar la banda prohibida y pueden ocupar niveles sin llenar en la banda de conducción y estimular la conductividad. A este tipo de semiconductor se le conoce como tipo n. El nombre proviene del hecho de agregarle electrones adicionales, cada uno de los cuales se encuentra cargado negativamente.

Existe un segundo tipo de semiconductores conocido como tipo p. El principio básico es reducir el número de electrones en la banda de valencia y lograr que exista una conductividad sin tener que estimular a los electrones para que crucen la banda prohibida. Por lo tanto, es necesario introducir un nivel aceptor que se encuentre ligeramente encima de la banda de valencia.

Para este caso, el dopante más común es el aluminio. Los electrones de la banda de valencia son excitados hacia el nivel aceptor dejando atrás vacancias o huecos en la banda de valencia. Estos huecos se comportan como si tuvieran una carga positiva, de ahí su nombre (Kittel, 2003).

La mínima energía necesaria para extraer un electrón de la superficie de un metal se le conoce como función de trabajo, la cual indica la posición de la energía de Fermi con respecto al nivel de vacío. La función de trabajo indica además la posición del nivel de Fermi, sin embargo, este valor cambia con el dopaje.

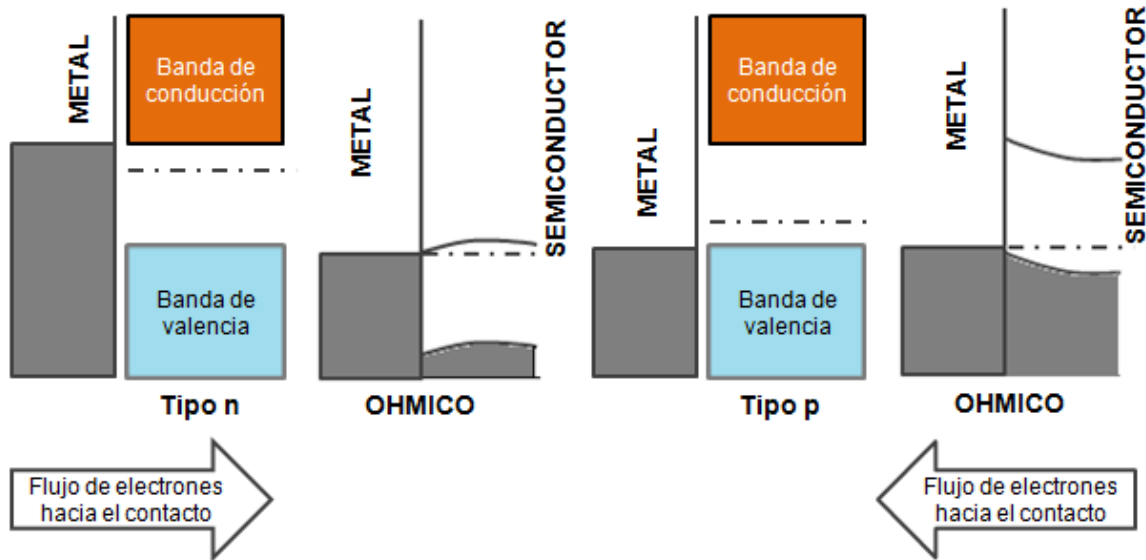


**Fig 3** Afinidad electrónica, función de trabajo metal-semiconductor y nivel de Fermi según el tipo de semiconductor.

Las energías de los bordes de las bandas con respecto al nivel de vacío no dependen del dopaje. Por tanto, para cuantificar las propiedades de los semiconductores se utiliza la energía de la banda de conducción relativa al nivel de vacío (afinidad electrónica,  $X_s$ ). Un esquema de la función de trabajo, afinidad electrónica, nivel de Fermi de semiconductores tipo p y n se puede apreciar en la Fig. 3.

Cuando un metal y un semiconductor están en contacto, los electrones fluyen de un material a otro según sus niveles de Fermi. Este flujo puede conducir al agotamiento o a la mejora de los portadores mayoritarios. Los posibles factores a considerar son: una baja función de trabajo en el metal de contacto con un semiconductor tipo p o n o el mismo caso con una alta función de trabajo en el metal. Una función de trabajo "Alta" y "baja" simplemente indica si el nivel de Fermi del metal yace encima o por debajo del nivel de Fermi del semiconductor antes de que estén en contacto.





**Fig 4** Flujo de electrones para obtener un contacto óhmico en los semiconductores tipo n y p.

Como se aprecia en la Fig. 4 cuando la dirección del flujo de electrones es hacia el interior del material tipo n o fuera del material tipo p, entonces incrementa la concentración de portadores mayoritarios del semiconductor. Por tanto, se incrementa la conductividad del semiconductor cerca del "contacto o unión" y se define como óhmico porque esa unión actúa únicamente como una resistencia. Es por esta razón que este tipo de contactos se desean en dispositivos microelectrónicos. Desafortunadamente, es difícil encontrar un metal con una función de trabajo suficiente para lograr que la dirección del flujo de electrones sea la correcta para obtener un contacto óhmico, especialmente semiconductores de amplio "bandgap" o banda prohibida y materiales electrónicos orgánicos (Rockett, 2007).

## 2.4 Sulfuro de Zinc (ZnS)

Es uno de los primeros semiconductores descubiertos, ha demostrado propiedades importantes y prometedoras para diversas aplicaciones, entre las cuales

incluyen todos emisores de luz (LEDs), diodos emisores de luz, pantallas planas, ventanas infrarrojas, láseres, biosensores, entre otros. Su estructura atómica y propiedades químicas son comparables al más popular y mejor conocido como óxido de zinc (ZnO). Sin embargo, ciertas propiedades pertenecientes al ZnS son únicas y muestran ventajas comparadas al ZnO. Por nombrar algunas, ZnS tiene un band gap mayor de 3.72 eV y 3.77 eV (para la estructura cúbica zinc blenda y hexagonal wurtzita, respectivamente) que el ZnO de 3.4 eV, además es más adecuado para dispositivos basados en luz ultravioleta visible como sensores/fotodetectores.

Por otra parte, ZnS es tradicionalmente el candidato más factible para dispositivos emisores de luz. Sin embargo, las nanoestructuras de ZnS no han sido investigadas con tanto detalle como las nanoestructuras de ZnO (Fang et al., 2011).

PROPIEDADES	Valor	
	Estructura cristalina	Cúbica o Zinc Blenda ( $\beta$ -ZnS)
Parámetro de red	(ZB) $a=b=c=0.541$ nm	(WZ) $a=b=0.382$ nm $c=0.626$ nm
Radio atómico	Zn=142 pm	S=88 pm
Energía de bandgap	(ZB) 3.72 eV	(WZ) 3.77 eV
Resistividad eléctrica	$10^7 \Omega \text{ cm}$	
Densidad	4.09 g/cm <sup>3</sup>	
Función trabajo	4.73 eV	
Punto de fusión	1185° C	
Densidad	4.090 g/cm <sup>3</sup>	

**Tabla 1.** Propiedades generales del sulfuro de zinc.

El sulfuro de zinc es un material de un amplio bandgap directo. Algunas de sus propiedades se muestran en la Tabla 1. Posee un alto coeficiente de absorción en el rango visible del espectro óptico y tiene propiedades eléctricas aceptables. Estas propiedades convierten al ZnS en un absorbente muy atractivo para su aplicación a

celdas solares de película delgada. Además el ZnS también ofrece la ventaja de no ser tóxico a diferencia de los materiales que contienen Pb o Cd (J et al., 2013).

Es difícil controlar la fase cristalina de las películas delgadas de ZnS, sin embargo, la estructura más estable del ZnS a nanoescala, es la zinc blenda, algunos grupos han explorado varios métodos de síntesis de la estructura wurtzita para películas delgadas de ZnS tales como deposición por baño químico (CVD), haz molecular epitaxial (MBE), capa atómica epitaxial (ALE), sd-gel, bombardeo atómico por magnetron de radiofrecuencia, y deposición por vapor químico metal-orgánico. Sin embargo, actualmente no hay avances experimentales efectivos que provean un buen método para controlar la fase cristalina de películas de ZnS (Zhang et al., 2013).

## 2.5. Dopaje

Como mencionamos anteriormente dopar es el proceso de crear impurezas en un material mediante la adición de una dosis controlada. Al incrementar el número de portadores de carga (sean huecos o electrones) el material mejora sus propiedades eléctricas.

El átomo de indio posee tres electrones de valencia ( $In^{3+}$ ) y el zinc posee dos ( $Zn^{2+}$ ). Cuando  $In^{3+}$  es sustituido y incorporado en los sitios de red de  $Zn^{2+}$ , dona un electrón y por lo tanto, aumenta la concentración de portadores creando un flujo de electrones y por lo tanto, mejora la conductividad del material.

REFERENCIA	Método	Dopante
(Pratap, Revathi, Subbiah, Ramakrishna Reddy, & Miles, 2009)	CSE	Al
(Yeung, Tsang, Mak, & Wong, 2002)	PLD	Mn
(S Wang, Mirov, Fedorov, & Camata, 2004)	PLD	Cr

**Tabla 2** Ejemplos de agentes dopantes para ZnS

Por su naturaleza altamente resistiva, es difícil aplicar el ZnS a dispositivos sin contar con un agente dopante. Se han reportado agentes dopantes que decrecen la resistividad del ZnS, algunos de ellos se muestran en la Tabla 2.

## 2.6. Sulfuro de Indio

El sulfuro de indio es un material importante para aplicaciones optoelectrónicas y fotovoltaicas y es candidato prometedor para muchas otras aplicaciones debido a su estabilidad, amplio bandgap y comportamiento fotoconductor.

Puede ser utilizado como un sustituto efectivo no tóxico del sulfuro de cadmio (CdS) en Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> basado en células solares. Este material no únicamente elimina la toxicidad del cadmio sino que también mejora la transmisión de luz en la región ultravioleta al tener un bandgap mayor que el del CdS.

Ind<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es un semiconductor intrínseco tipo n perteneciente a los grupos III-V con un bandgap indirecto reportado de 2 a 3.3eV, en la Tabla 3 se muestran algunas de las propiedades del β-Ind<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en la fase estable a temperatura ambiente.

PROPIEDADES	Valor		
Estructura cristalina	Cúbica (α-Ind <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	Tetragonal (β-Ind <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	En capas (γ-Ind <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
Parámetro de red			
Radio atómico	In=156pm	S=88pm	
Energía de bandgap	2-3.3eV dependiendo de sus estructuras.		
Resistividad eléctrica	10 <sup>1</sup> to 10 <sup>7</sup> Ωcm		
Densidad	4.90 g/cm <sup>3</sup>		
Punto de fusión	1050° C		
Densidad	4.90g/cm <sup>3</sup>		

**Tabla 3.** Propiedades generales de sulfuro de indio. El parámetro de red es de la estructura β.

La conductividad depende altamente de la concentración de sulfuro. Una falta de sulfuro en la estequiometría de  $\text{In}_2\text{S}_3$  incrementa la densidad electrónica, y por lo tanto, el comportamiento tipo n (Tirmoumi, Bouzouita, Biri, Kanzari, & Rezig, 2006).

### 3.1 Introducción

La tecnología de depósito de materiales es de gran importancia para la creación de dispositivos, esto es debido a que las estructuras de los dispositivos microelectrónicos de estado sólido están basadas en materiales que fueron depositados por películas delgadas.

Cada día, se hacen innovaciones en los métodos de depósito y las técnicas existentes son cada vez más sofisticadas. El enfoque principal de los fabricantes de estos equipos es encontrar los requerimientos necesarios para mejorar la calidad del depósito a un menor costo y, a su vez, desarrollar monitores de proceso y controles que permitan medir los parámetros de las películas en tiempo real.

Otra importante razón para el crecimiento acelerado de la tecnología de depósito es mejorar el entendimiento de las propiedades físicas y químicas de las películas, superficies, interfaces y microestructuras, hechas posibles por los notables avances en instrumentación analítica durante los últimos 20 años. Un mejor entendimiento de los materiales conlleva a una expansión en sus aplicaciones y por ende, a nuevos diseños de dispositivos para incorporar estos materiales (Kern & Schuegraf, 2002).

Existe una amplia gama de métodos de depósito de películas delgadas, según el tipo de depósito, se clasifican en físicos y químicos. En los primeros, el material a

depositar ya está compuesto y solo necesita ser llevado a un sustrato, en cambio en los métodos químicos, es necesaria una reacción química entre los materiales involucrados para formar el compuesto final que posteriormente será depositado en el sustrato. Es importante denotar que los métodos químicos se clasifican según el estado de fase del precursor.

Por otra parte, es de carácter vital conocer el comportamiento que muestran los materiales bajo las distintas condiciones a las que son sometidos. Caracterizar los materiales nos permite analizar su comportamiento respecto a la influencia de la temperatura, espesor, presión, ambiente, técnica de depósito, entre otros factores, y de esta manera variar condiciones para lograr los parámetros deseados en el material.

Existen muchas técnicas de caracterización y su elección depende del análisis que se desea realizar en el material, tal es como XRD para conocer la estructura y orientación preferencial del material, SEM para analizar su morfología o espesor de la película, XPS para saber los estados de oxidación del material o elementos presentes, entre otras.

En este capítulo se explicarán a detalle los métodos de depósitos más comunes y su principio de funcionamiento, así como las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo y sus principios teóricos, los cuáles se muestran a continuación.

## **3.2 Métodos de depósito**

En esta sección se explicarán algunos de los procesos de depósito de materiales. Estas técnicas se clasifican en físicas y químicas. La diferencia recae en que la segunda usa precursores para la preparación del material antes de ser depositado en el sustrato, en cambio por métodos físicos el material ya se encuentra elaborado y el objetivo es transferirlo al sustrato.

### 3.2.1 Métodos químicos

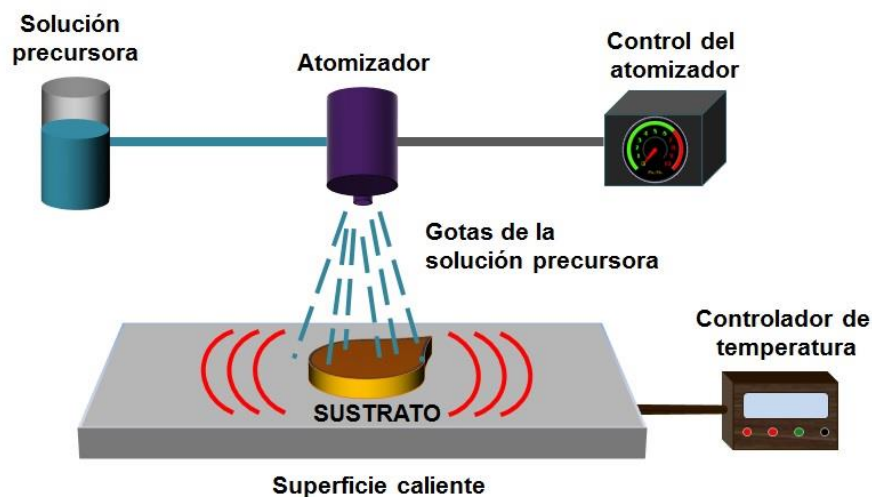
Se clasifican según el estado del precursor, estos pueden ser líquidos, gaseosos o mixtos, los cuales se explicarán a detalle a continuación.

#### 3.2.1.1 Precursores en estado líquido

##### 3.2.1.1.1 Rocío pirrítico químico (Spray pyrolysis)

Es un proceso en el cual una película delgada es depositada al rodar una solución en una superficie caliente, en donde los constituyentes reaccionan para formar un compuesto químico. Los reactantes químicos son seleccionados de tal forma que los productos excedentes que no conforman el compuesto deseado son volátiles a la temperatura del depósito (Money & Radding, 1982).

El proceso de "spray pyrolysis" es usado para el depósito de una capa transparente en vidrio, el depósito de una capa de  $\text{SnO}_2$  para aplicaciones de sensores de gas, la deposición de una capa de YSZ para aplicaciones de celdas solares, ánodo para baterías de litio y dispositivos optoelectrónicos (Filipovic et al., 2014).



**Fig. 5.** Esquema general del proceso de rocío pirrítico químico sobre un sustrato de geometría compleja

El esquema general simplificado del depósito por rocío pirólitico se muestra en la Fig. 5, donde se pueden apreciar los tres pasos del proceso:

1. Atomización de la solución precursora
2. El transporte en aerosol de la gota
3. Descomposición del precursor para iniciar el crecimiento de la película

### **3.2.1.1.2 Sd-gel**

Un sd es una dispersión de partículas sólidas (aproximadamente de 0.1-1 $\mu$ m) en un líquido, donde sd o los movimientos brownianos mantienen suspendidas las partículas. Un gel es un estado donde ambos, líquido y sólido, son dispersados entre ellos, lo cual presenta una red sólida que contiene componentes líquidos. El proceso de recubrimiento por sd-gel usualmente consta de cuatro pasos:

1. Las partículas sólidas deseadas se dispersan una vez en un líquido para formar un sd.

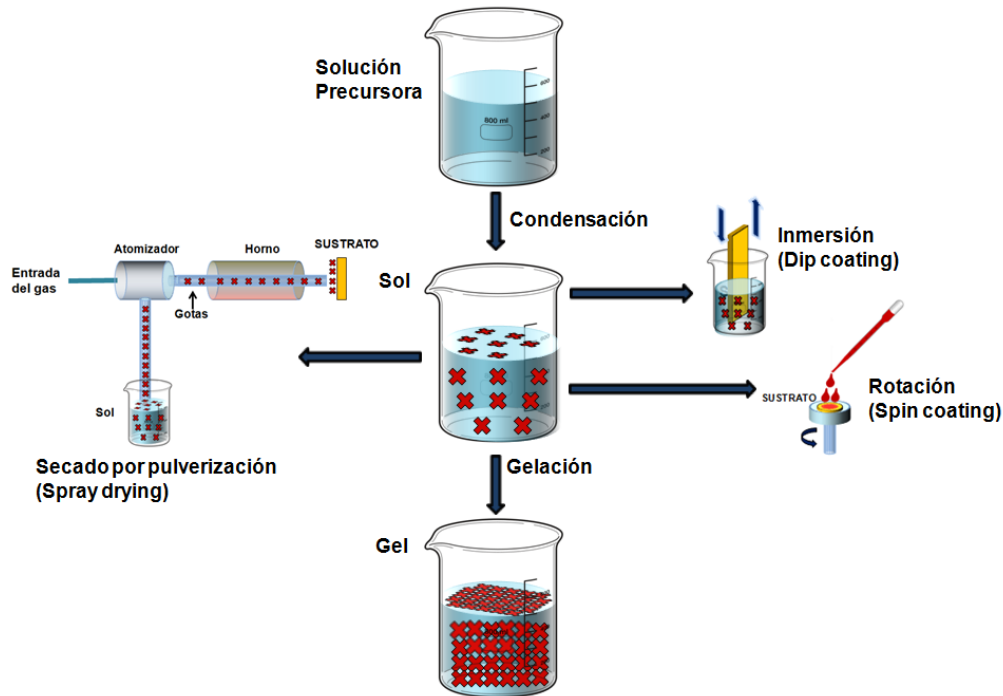
2. El depósito de la solución de sd produce los recubrimientos en los sustratos por rocío, inmersión o rotación.

3. Las partículas en sd se polimerizan a través de la eliminación de los componentes estabilizadores y producen un gel en un estado de red continua.

4. Los tratamientos térmicos finales descomponen los componentes orgánicos o inorgánicos restantes y forman un recubrimiento cristalino o amorfo ("Sd-gel deposition").

Una representación gráfica del proceso de sd-gel se muestra en la Fig. 6.





**Fig 6** Química del sd-gel.

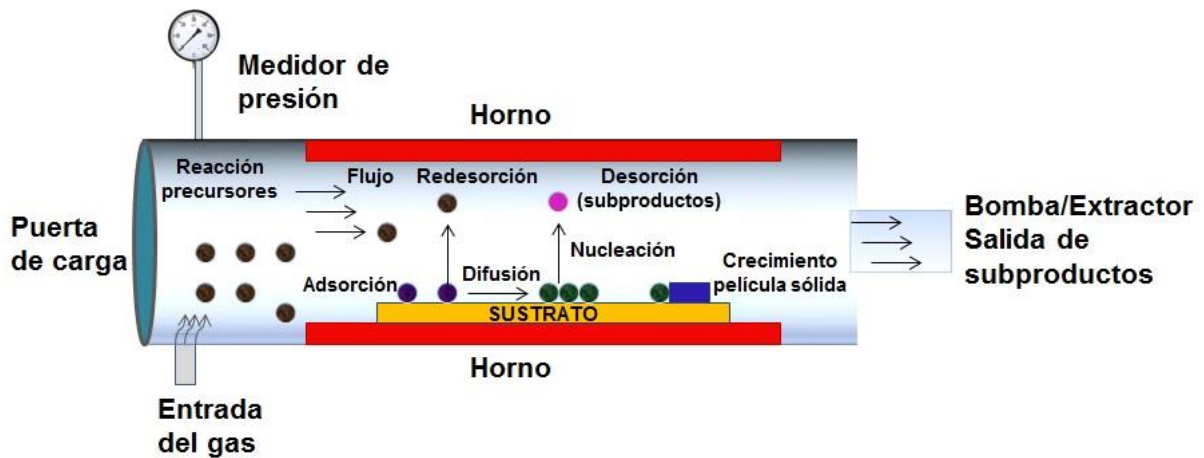
En el proceso de sd gel, precursores si mpl es mol ecul ares se convi ert en a partí cul as nanomé tri cas para for mar una suspensi ón col oidal o sd. Las nanopartí cul as col oidales se unen con otras for mando una red sól ida con conteni do lí qui do. Esta transf or mación a gel puede ser i ni ci ada en dfe rentes maneras, pero la for ma más convi ert e es cambi ar el pH de la sd uci ón react ante (Sat cher, 2005).

### 3.2 1.2 Precursores en estado gaseoso

#### 3.2 1.2 1 Depó sito quím ica de vapor (CVD)

Se refi ere a un proceso en el que los materi ales precursores evaporados se descomponen o reaccionan en las superfi des de al gún sustrato particu lar para for mar materi ales sól idos. Tí picament e, los precursores son transportados por un gas i nerte y la reacci ón ocurre en una cámara de vacío. S no hay reacci ones quím icas

involuadas durante la deposición, el proceso se llama entonces depósito físico en fase vapor (PVD) (X Wang, Li, Shi, & Yu, 2014).



**Fig 7.** Representación esquemática del proceso de CVD equipo, pasos de reacción y transporte

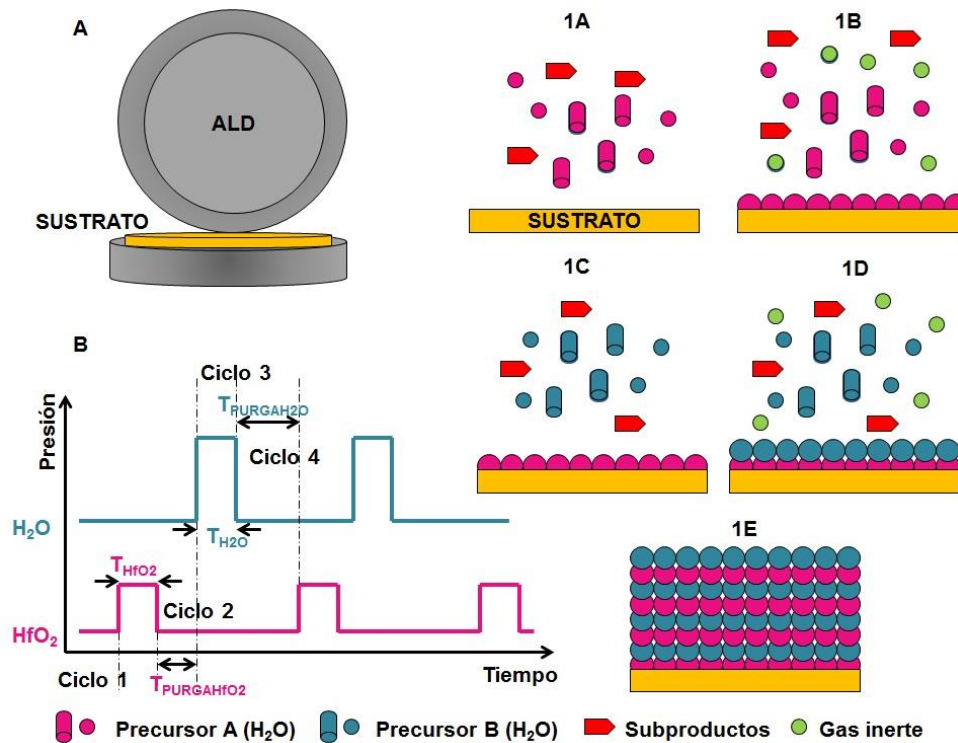
Los pasos en el que se desarrolla el proceso de CVD se pueden apreciar en la Fig 7, donde se muestra gráficamente el proceso de CVD. Inicia con el transporte de los materiales precursores en fase gaseosa a la zona de reacción, después el material se difunde (por convección); se prosigue con la adsorción de precursores en la superficie del sustrato y éstos se difunden a través de la superficie a sitios de crecimiento (no se desalrea reacción sin difusión, ya que esto conduce a una superficie de crecimiento áspera). Por consiguiente, se produce una reacción química en la superficie de sustratos formando una película sólida y se crean subproductos.

El proceso culmina con la desorción de estos subproductos (se encuentran en fase gaseosa) y su transportación fuera del reactor ("Chemical Vapour Deposition").

### 3.2.1.2.2 Depósito por capa atómica (ALD)

Es una técnica capaz de depositar una variedad de materiales de película delgada en la fase de vapor.

Un proceso general de ALD se muestra en la Fig 8. La imagen A muestra un bosquejo del equipo de ALD. El funcionamiento del equipo se aprecia en la figura B, el proceso consta de pulsos alternos secuenciales de precursores químicos gaseosos que reaccionan con el sustrato. Estas reacciones individuales de interacción gas-superficie se llaman "media reacción" y componen una parte en la síntesis de los materiales.



**Fig 8** Esquema del equipo de depósito por capa atómica y sus niveles de proceso.

Durante cada mitad de reacción, un precursor es pulsado dentro de la cámara a bajo el vacío (<1 Torr) por una cantidad de tiempo designado, de tal forma que permita al precursor reaccionar completamente con la superficie del sustrato a través de un "proceso de autólisis" que no permite que se deposite más de una monocapa en la superficie (Fig 1A y 1C). Posteriormente, la cámara es purgada con un gas inerte (típicamente N<sub>2</sub> o Ar) para remover al algún precursor sin reaccionar o subproductos (Fig 1B y 1D). Entonces se prosigue a activar un contador de pulsos del precursor reactivo

y purgar, creando una capa del material deseado. Este es un proceso cíclico hasta que se logra el espesor apropiado de la película (Fig. 1E).

## 3.2.2 Métodos físicos

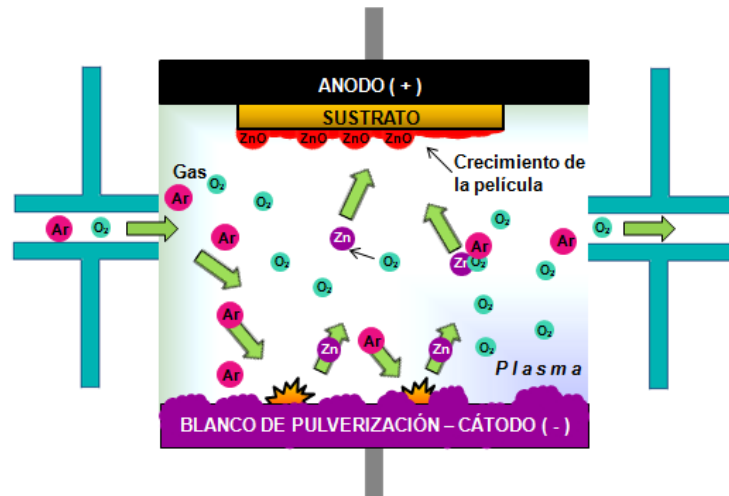
### 3.2.2.1 Pulverización catódica (Sputtering)

Del mismo modo que un sólido líquido se calienta a la temperatura suficiente para que los átomos individuales adquieren la suficiente energía vibratoria que induzca la salida de los átomos superficiales (evaporación), si un sólido líquido a cualquier temperatura se bombardea con partículas atómicas altamente energéticas (normalmente iones que se generan por impacto de electrones energéticos con los átomos de gas de la atmósfera), es posible que adquieren la suficiente energía vibratoria para escapar de la superficie. Este proceso se conoce como sputtering (Nieto, Durán, Mbure, & Fernández, 1994).

Es una técnica que se practica generalmente por medio de plasmas que generan partículas cargadas, las cuales pueden ser aceleradas hacia una superficie eléctricamente. En otras palabras, es simplemente el proceso de erosión de esa superficie por las partículas energéticas. El depósito por sputtering es simplemente la acumulación de esos átomos que fueron despegados de la superficie sobre una muestra cercana (Rossnagel, 2002).

La pulverización catódica ocurre en el momento en que una partícula impacta una superficie con bastante energía para mover un átomo de la superficie. Un ion prácticamente tiene el mismo tamaño que un átomo, por lo cual cuando se produce una colisión entre ellos, ésta es binaria, lo que quiere decir que los átomos vecinos no intervienen en la colisión primaria que provoca una transferencia de energía primaria del ion al átomo que es bombardeado. Lo normal es que la dirección de incidencia del ion sea paralela a la normal de la superficie, con lo que la colisión es frontal y el ion (si tiene menos masa que el átomo superficial) sale despedido hacia atrás, mientras que el átomo superficial es conducido hacia el interior de la superficie. En el caso de que la colisión se produzca interviniendo un ion de mayor masa que el átomo superficial

bombardado, ambos salen despedidos hacia el interior de la superficie, es decir, hay dos iones viajando por el interior superficial con una energía menor que la energía primaria del ion incidente aunque mayor que las energías de la red superficial (Nieto et al., 1994).



**Fig 9** Esquema fundamental del equipo de sputtering

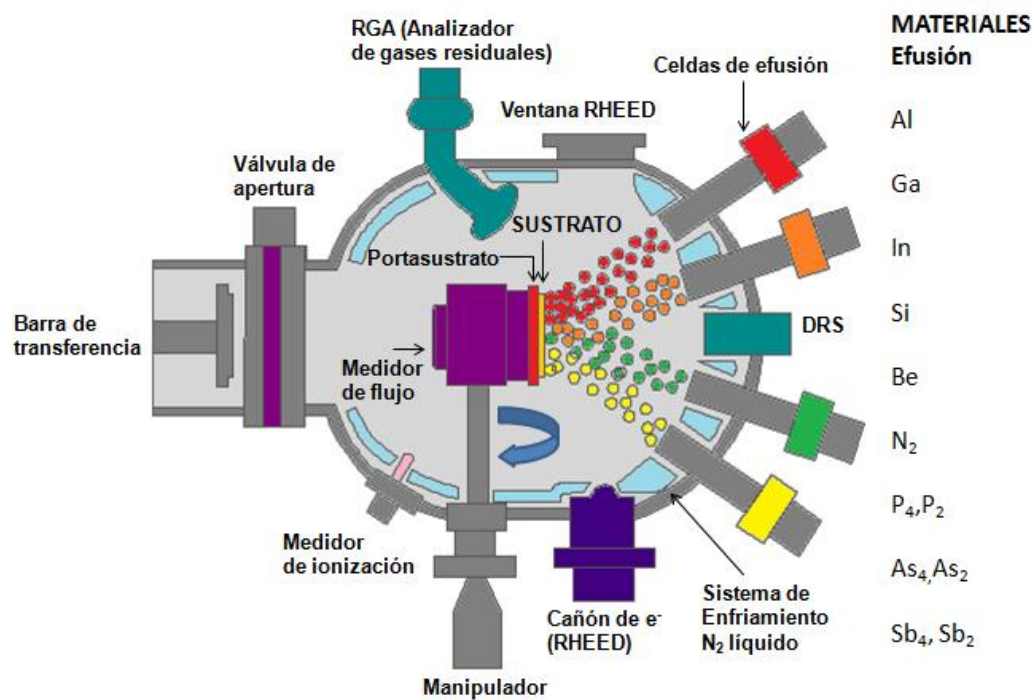
En la Fig. 9, la partícula incidente impacta contra la superficie o átomos superficiales cercanos del sólido con suficiente energía para romper los enlaces y desplazar átomos. Si, durante este proceso, uno o más átomos son extraídos del sólido, entonces, éstos se consideran átomos bombardeados.

Para efectos prácticos, en el proceso de sputtering casi siempre se utiliza bombardeo de iones, los cuáles pueden ser iones de un gas inerte tal como Ar<sup>+</sup> o Kr<sup>+</sup> o iones moleculares pequeños como N<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup> y así, sucesivamente (Rosnagel, 2002).

### 3.2.2.2 Crecimiento epitaxial por haces moleculares (Molecular beam epitaxy)

Es un proceso de evaporación muy controlado, el cuál es llevado a cabo en una cámara de ultra alto vacío de acero inoxidable con una presión base en el rango de

$10^{-10}$ - $10^{-11}$  Torr para minimizar la incorporación de impurezas. Empleando fuentes ya sean sólidas o gaseosas el proceso de MBE es bastante simple. Consiste esencialmente en átomos o clusters de átomos, los cuales son producidos por el calentamiento de una fuente sólida. Estos emigran a un ambiente de ultra alto vacío e inciden sobre una superficie donde se encuentra el sustrato caliente, se adhieren a él y por ende, ganan energía térmica, lo que les permite moverse a lo largo de la superficie a un sitio favorable y eventualmente incorporarse al crecimiento de la película (Tu, 1995).



**Fig 10.** Esquema de la cámara de ultra alto vacío y los componentes que constituyen el sistema de crecimiento epitaxial por haces moleculares.

La temperatura del sustrato es relativamente baja, comparada a las técnicas de fase de vapor. Los elementos constituyentes y los átomos dopantes tipo p o n son evaporados en crisoles separados, los cuales son calentados a altas temperaturas a fin de crear presiones en alto vapor. Un bosquejo del sistema de MBE se muestra en la Fig. 10.

### 3.2.2.3 Depósito físico en fase vapor (PVD)

En esta técnica un material es convertido a la fase gaseosa por evaporación o pulverización catódica en una escala atómica. El gas golpea las muestras a ser recubiertas y dependiendo de la duración del experimento se determina el espesor de la película. Durante el proceso de recubrimiento (conversión a la fase de gas, movimiento a las muestras y condensación en la superficie de la muestra) únicamente el estado agregado de la materia cambia de sólido o líquido o gaseoso y de vuelta a sólido. Sin embargo, en términos de química, básicamente permanece el mismo material ("Physical and chemical vapour deposition").

Un sistema experimental típico de PVD se muestra en la Fig. 11. La síntesis es realizada en un tubo de alúmina o cuarzo, el cual se localiza dentro de un horno con forma de tubo de manera horizontal. En el medio del horno se coloca un recipiente de alúmina que contiene polvos de óxidos de alta pureza, en este punto es donde la temperatura es la más elevada. Los sustratos en donde se quiere depositar la película son colocados en el sentido de flujo del gas portador. Éstos pueden ser obleas de silicio, alúmina mono o policristalina (zafiro). Ambos extremos del tubo son cubiertos por capas de acero inoxidable y son sellados. Existe un sistema de enfriamiento dentro de estas capas para obtener un gradiente de temperatura razonable dentro del tubo.

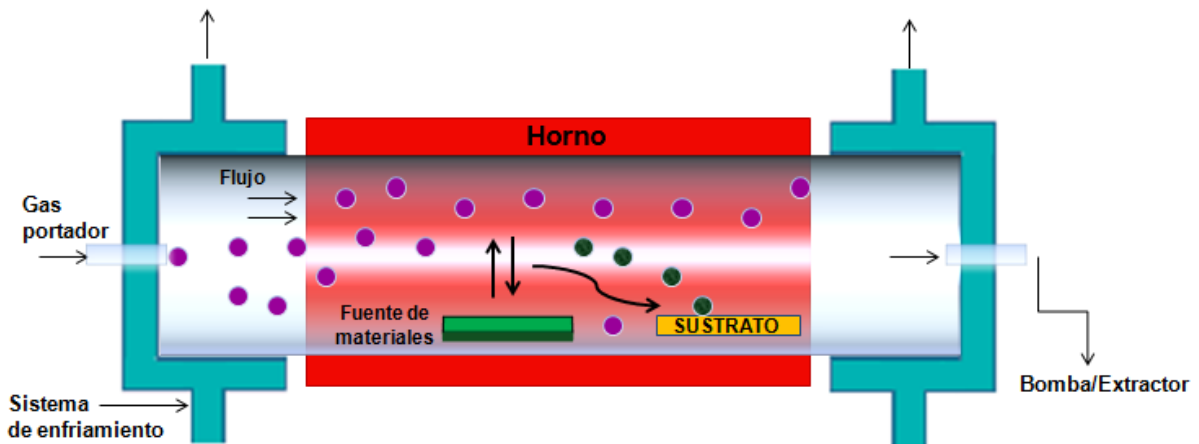


Fig. 11. Sistema de evaporación térmica

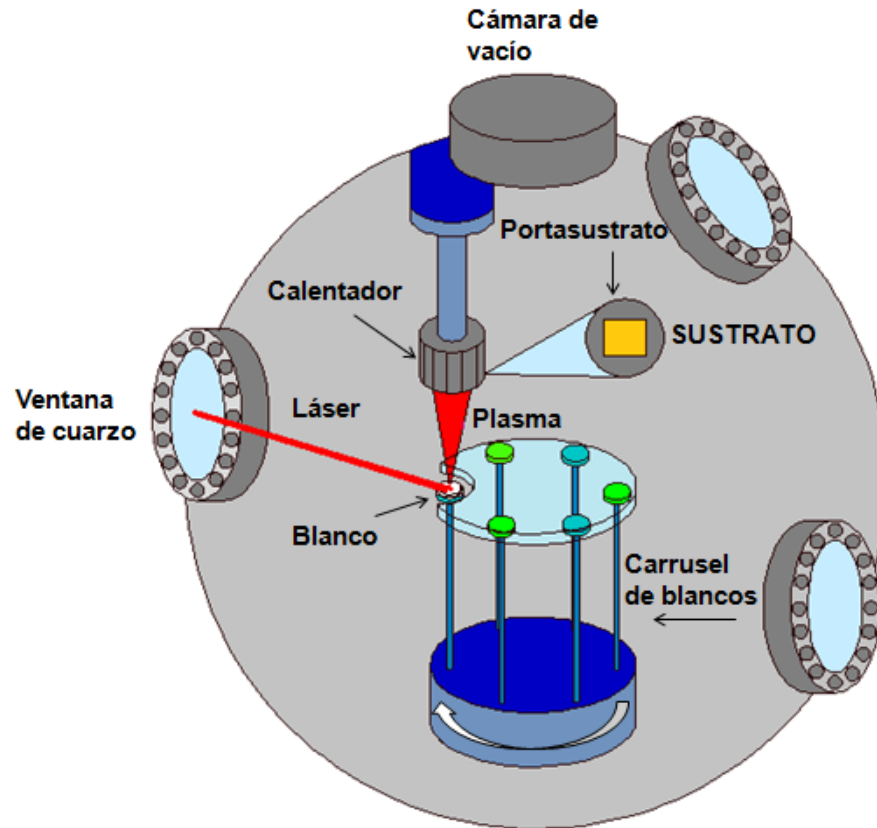
Durante los experimentos, el sistema debe encontrarse a una presión alrededor de  $10^2$  Torr. Entonces se prende el horno para que el tubo alcance la temperatura deseada. Un gas portador inerte tal como Argón o Nitrógeno, se introduce en sistema a una velocidad de flujo constante hasta lograr que el tubo tenga una presión de 200-500 Torr (se requieren diferentes presiones a diferentes materiales fuente y nanoestructuras requeridas). La temperatura de reacción y la presión se mantienen por un cierto periodo de tiempo para vaporizar el material del blanco y lograr un espesor de película razonable.

Los blancos pueden ser evaporados a altas temperaturas y bajas presiones. El vapor es llevado por el gas portador inerte a una región de temperatura más baja, donde el vapor gradualmente se sobresaeta. Una vez que el vapor alcanza el sustrato, empieza el proceso de nucleación y el crecimiento de las nanoestructuras. El crecimiento culmina cuando el horno es apagado. Entonces, el sistema se enfría a temperatura ambiente por medio del flujo de un gas inerte (X. Wang).

#### **3.2.2.4 Ablación Láser o Depósito por Láser Pulsado (PLD)**

Es una técnica de deposición caracterizada por la irradiación por láser de alta intensidad de un blanco sólido de un material iónico. El láser suele utilizarse con una longitud de onda correspondiente a la radiación ultravioleta (siendo el más utilizado KrF de 248nm debido a su pulso láser de salida de alta energía). La ablación del material ocurre siempre en dirección perpendicular a la superficie del blanco cualquiera que sea la dirección del láser y la composición del plasma generado (según contenga especies moleculares, átomos ionizados o átomos neutros).





**Fig 12** Esquema del sistema de PLD

En la Fig 12 se muestra un esquema del método de PLD. El haz del láser se focaliza hacia el arte de graduación ultravioleta y penetra en el sistema a través de un orificio de cuarzo. El haz incidente lo hace con un ángulo determinado sobre el blanco. La densidad de energía del haz se varía para modificar el tamaño de la traza luminosa del láser. La estabilidad de la energía del haz entrante se puede controlar utilizando un medidor de energías (Nieto et al., 1994).

Durante el depósito por PLD muchos parámetros experimentales pueden variarse. Primero, los parámetros del láser tal como fluencia (número de partículas por segundo), longitud de onda, duración del pulso y el número de repeticiones de éste. Segundo, las condiciones de preparación, incluyendo la distancia entre el blanco y el

sustrato, la temperatura del sustrato, la presión y el gas inerte, son elementos que pueden ser modificados y que son de gran influencia para el crecimiento de la película.

La técnica de PLD también es flexible. El área que enfoca el láser es pequeña, por ende, el área del blanco puede ser menor a 1 cm<sup>2</sup>. Esto permite preparar muestras para propósitos de investigación o pruebas especiales si la muestra o uno de los componentes es extremadamente caro o imposible de preparar con otras técnicas. Además, es posible intercambiar y ajustar los blancos (targets).

La principal ventaja que ofrece esta técnica sobre las otras es que la composición de la película obtenida es muy similar a la del blanco empleado en el proceso, es decir, es posible preparar películas estequiométricas.

Por mencionar otros beneficios de esta técnica, las velocidades de depósito son altas, el ambiente en el interior de la cámara puede ser en ultra alto vacío (UHV), oxígeno o algún gas inerte (como Ar o N<sub>2</sub>), requiere bajas temperaturas de cristalización (como consecuencia de la elevada energía de excitación de los fragmentos presentes en el plasma producido por láser) y es una excelente técnica para co-depositos debido a que se puede variar los parámetros de los blancos (Krebs et al., 2003).

### **3.3 Técnicas de caracterización**

Las técnicas de caracterización tienen como objetivo el estudio de los materiales y por medio de ellas es posible conocer la estructura, propiedades eléctricas y ópticas, morfología, composición, entre otras, permitiéndonos conocer el comportamiento del material ante las condiciones a las que fue expuesto.

En esta sección se mencionarán las técnicas de caracterización utilizadas en el desarrollo de esta investigación.

### 3.3.1 Difracción por rayos X (XRD)

La difracción por rayos X es el método más efectivo para determinar la estructura cristalina de los materiales. Por medio de esta técnica es posible identificar compuestos químicos a partir de su estructura cristalina (no de su composición química). Lo cual significa que puede identificar diferentes compuestos (o fases) que posean la misma composición.

Los métodos de XRD se clasifican en dos tipos: espectroscopia y fotografía. En este caso, nuestro enfoque será en espectroscopia, por ser la técnica de difracción más utilizada y la empleada en el desarrollo de este trabajo.

Los rayos X son de corta longitud de onda y de alta energía de radiación electromagnética. Su energía se caracteriza por la longitud de onda y por la energía de foton. Los rayos X se producen por la colisión entre electrones acelerados a altas velocidades (por un campo de alto voltaje) y un blanco de metal. La rápida desaceleración de los electrones en el blanco hace posible que la energía cinética de éstos se convierta en energía por radiación de rayos X.

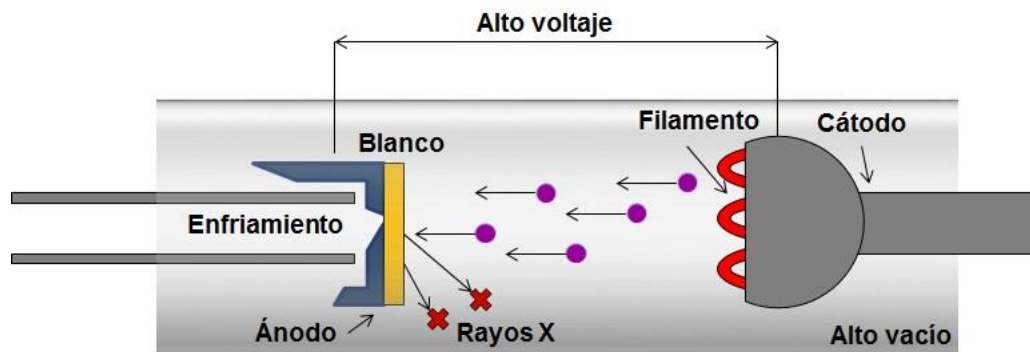


Fig 13. Esquema del funcionamiento del XRD.

Los principios físicos de la generación de rayos X son ilustrados esquemáticamente en la Fig. 13. Cuando un electrón tiene suficiente energía para excitar un electrón en un orbital atómico interno (más cercano al núcleo) a un estado de mayor energía, la vacante que deja en el orbital será llenada por un electrón de un orbital externo (más alejado del núcleo). Cuando el electrón cae en el orbital

interno libera energía emitiendo un rayo X con una longitud de onda específica o fotones con energía específica

En la Tabla 4, se muestran los materiales más comúnmente utilizados para generar rayos X

MATERIAL DEL ÁNODO	Número atómico	$K\alpha$ (nm)	Voltaje óptimo
Cr	24	0.22291	40
Fe	26	0.1937	40
Cu	29	0.1542	45
Mb	42	0.0710	80

**Tabla 4** Rayos X característicos de los materiales de ánodo.

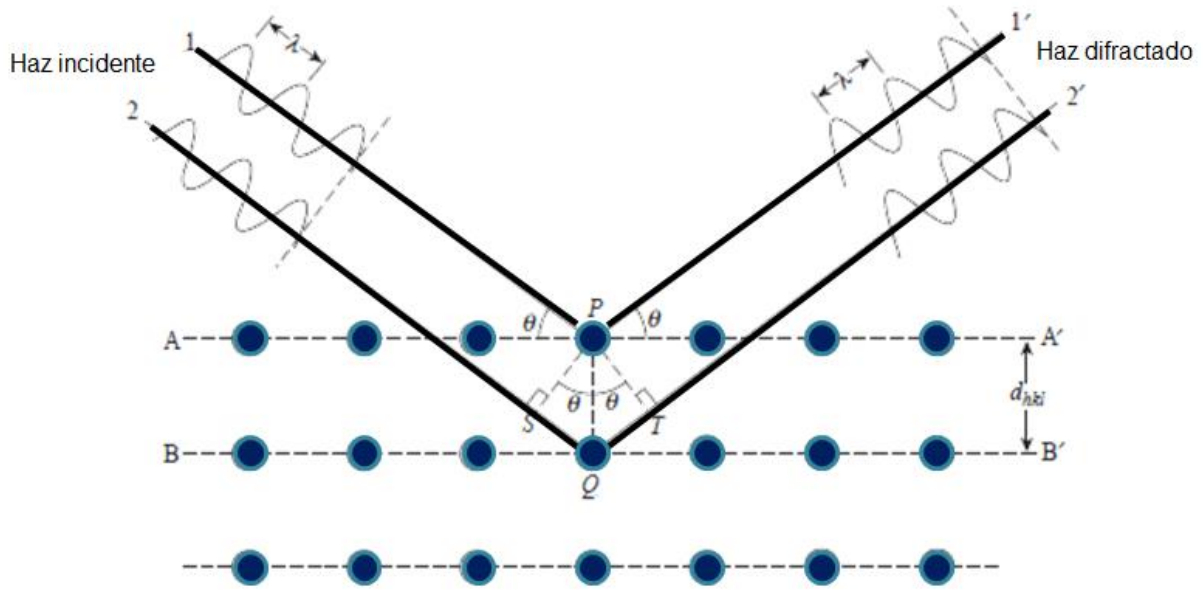
Los rayos X son ondas electromagnéticas, como la luz visible, pero la longitud de onda de los rayos X es mucho más corta que la de la luz visible, en el orden de 0.1nm. Los métodos de difracción por rayos X se basan en el fenómeno de interferencias de onda.

Dos ondas con la misma longitud que viajan a la misma dirección pueden reforzarse o cancelarse entre ellas, dependiendo de su diferencia de fase. Cuando ellas tienen una fase diferente a  $n\lambda$  ( $n$  es un entero), llamada "en fase", ocurre una interferencia constructiva. Cuando ellas tienen una diferencia de fase de  $n\lambda/2$ , llamada "fuera de fase", ocurre una interferencia destructiva.

Los rayos X incidentes en un sólido cristalino pueden ser difractados por los planos cristalográficos como se muestra en la Fig 14. Dos ondas (1 & 2) "en fase" incidentes son desviadas por dos planos cristalinos. Las ondas desviadas no estarán en fase a no ser que se satisfaga la siguiente relación:

(Ec 1) 
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Conocida como Ley de Bragg. Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la onda incidente,  $d$  es la distancia entre los planos paralelos de la red cristalina,  $\theta$  es el ángulo incidente y  $n$  es un número entero que debe ser igual o mayor a uno.



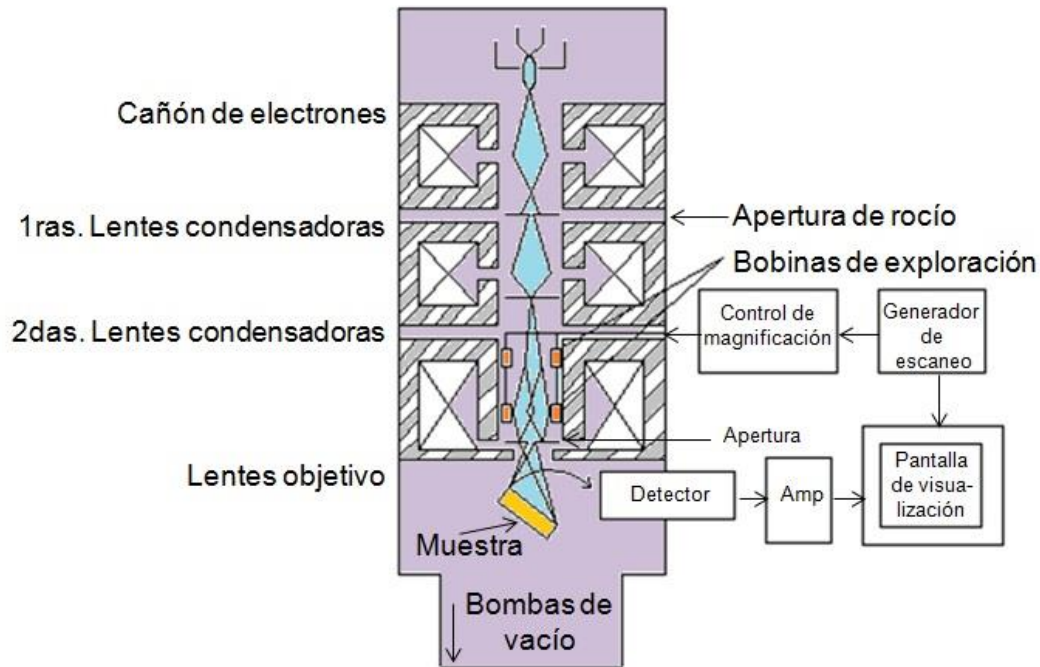
**Fig 14.** Difracción de Bragg en planos cristalinos.

En la Fig 14 se observan las ondas incidentes sobre los planos cristalinos del material. Afin de mantener estos rayos en fase, su diferencia de camino ( $SQ + QT = 2d \sin \theta$ ) tiene que ser igual o mayor a uno ( $n\lambda$ ) (Leng, 2008).

### 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido examina la estructura microscópica al escanear la superficie de los materiales con una alta resolución y profundidad de campo. Una imagen de SEM se forma al enfocar un haz de electrones que escanea el área superficial de un espécimen. La característica más relevante del SEM es la apariencia tridimensional de sus imágenes debido a su gran profundidad de campo. Además nos permite obtener información química de una muestra mediante el uso de varias técnicas, incluyendo el espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS).

Un microscopio electrónico de barrido consiste en un cañón de electrones y una serie de lentes electromagnéticas y aperturas como las que se muestran en la Fig. 15. El voltaje de aceleración para generar un haz de electrones está en el rango de 1 a 40kV.



**Fig 15.** Estructura de un microscopio electrónico de barrido.

El camino óptico del SEM pasa a través de varias lentes electromagnéticas, incluyendo lentes condensadoras y lentes objetivo. Las dos lentes condensadoras reducen el diámetro de cruce de el haz de electrones; entonces las lentes objetivo enfocan el haz de electrones como una sonda con un diámetro de escala nanométrica.

El sistema de sondeo es operado por un sistema de deflexión de haz incorporado dentro de la lente objetivo. El sistema de deflexión mueve la sonda sobre la superficie de la muestra a lo largo de una línea y luego desplaza la sonda a una posición en la línea siguiente de escaneo, de modo que una trama rectangular se genera en la superficie de la muestra. La señal de los electrones emitidos de la muestra se colecta por un detector, se amplifica y es utilizada para reconstruir una imagen, de acuerdo a una correlación uno a uno entre los puntos de exploración sobre la muestra.

de imagen y puntos en una pantalla de un tubo de rayos catódico (CRT) o pantalla de cristal líquido (LCD). La magnificación de un SEM se determina por la relación entre el tamaño lineal de la pantalla de visualización con el tamaño lineal del área de la muestra.

Hay dos tipos de contraste en las imágenes por SEM topográfico y composicional. Los electrones secundarios son la fuente primaria de la superficie de imágenes topográficas, mientras que los electrones dispersados son principalmente usados para imágenes de composición. El contraste topográfico en un SEM se refiere a la variación en la señal de los niveles que corresponden a la variación en las características geométricas en la superficie de la muestra. A diferencia del contraste composicional que se refiere a la variación en niveles de grises en una imagen por SEM que corresponde a la variación en la composición química de una muestra. Para efectos de esta investigación nos enfocaremos en el contraste topográfico.

Cuando los electrones de alta energía colisionan un espécimen, los electrones son dispersados por los átomos de la muestra. El contraste topográfico se produce por los electrones de señal que surgen de dos efectos: el efecto trayectoria y el efecto número de electrones. El efecto trayectoria surge de las variaciones en la forma en que la superficie de la muestra está orientada con respecto al detector. Los electrones emitidos de la superficie de la muestra que hacen frente al detector son colectados y los sitios que dejan vacíos aparecerán claros en la imagen de SEM. Los electrones que no encaran al detector alcanzarán al detector con dificultad y entonces los sitios correspondientes en la imagen aparecerán oscuros. El contraste creado por los efectos de trayectoria es muy similar al contraste que vemos con nuestros ojos, de una superficie rugosa iluminada por luz. Sin embargo, el contraste topográfico en un SEM no es exactamente el mismo que el logrado por contraste de iluminación de luz indirecta. En una imagen SEM, el efecto número de electrones creará áreas brillantes en la imagen que no corresponden con contornos de la superficie de la muestra. Cuando la sonda de electrones golpea una superficie en un ángulo, más electrones pueden escapar de la muestra que cuando la sonda golpea una superficie plana directamente. Por lo tanto, ciertas áreas de la muestra (tales como bordes de partículas

esféricas, áreas elevadas y cavidades) aparecerán brillantes en una imagen SEM (Leng, 2008).

### 3.3.3 Pruebas eléctricas

Actualmente, existen varios métodos para medir las propiedades eléctricas de un material tales como efecto Hall, 4 puntas, 3 puntas, entre otros. El principal parámetro de elección de método es el límite de resistencia. En esta sección veremos el método de shadow mask, el método lineal de transmisión lineal (LTLM) y su derivado CTLM (método lineal de transmisión circular) por lift-off. Para propósitos de esta investigación, la técnica de shadow mask fue utilizada para el depósito de metal de contacto para transistores, capacitores y mediciones eléctricas de efecto Hall; así mismo, CTLM fue utilizado para medir las propiedades eléctricas del material, ya que este método tiene como principal ventaja la capacidad de medir resistencias de hasta  $10^8 \Omega$

PROPIEDAD ELÉCTRICA	SÍMBOLO	FORMULA	UNIDAD
Resistencia	$R$		$\Omega$
Resistencia de hoja	$R_h$		$\Omega \square$
Resistividad	$\rho$		$\Omega \cdot \text{cm}$
Resistencia de contacto	$R_c$		$\Omega$
Resistencia de contacto específica	$\rho_c$ (		$\Omega \cdot \text{cm}^2$

**Tabla 5.** Fórmulas para obtener parámetros eléctricos.

Los parámetros eléctricos que se pueden obtener se muestran en la Tabla 5.



### 3.3.3.1. Métodos de depósito de contacto

#### 3.3.3.1.1. *Shadow mask*

Este método consiste en depositar metal, por medio de un patrón, directamente sobre el semiconductor (previamente depositado). Primeramente, se limpia la superficie de la muestra buscando que el metal se adhiera adecuadamente al material (si en la presencia de agentes contaminantes). Después se coloca el patrón que se usará sobre el semiconductor (el patrón dependerá del objeto de estudio, es decir, si el objetivo es estudiar propiedades eléctricas del material o si se desea construir un dispositivo y observar su comportamiento). El siguiente paso es iniciar el proceso de evaporación de metal por haz de electrones. Esta técnica es sencilla y rápida y nos permite estudiar propiedades eléctricas de un material.

#### 3.3.3.3.2. *Lift-off*

Lift-off es una técnica común para crear un patrón de metal o películas delgadas en el rango de  $\mu\text{m}$  o sub- $\mu\text{m}$ . Los principales criterios de elección de una fotoresina para dicho proceso de lift-off son:

- El espesor del material recubierto
- La tecnología de recubrimiento (evaporación, sputtering, CVD, etc.) y la temperatura máxima que la película de resina debe soportar durante el recubrimiento.
- Resolución requerida.
- La disponibilidad de máscaras para fotoresinas positivas o negativas.
- Las longitudes de onda disponibles para la exposición.

Considerando estos requerimientos se selecciona el tipo de fotoresina ("Photoresists, developer, remover, adhesion promoters, etchants, and solvents...").

En la fotoresina positiva, la resina expuesta a la luz es la que será removida. Esto es debido a que la exposición a la luz UV cambia la estructura química de la resina por lo tanto, se vuelve más soluble en el revelador. Después, la resina expuesta se lava con la solución reveladora y solamente queda el patrón de la resina que no fue expuesta (Fig. 16). Entonces, la máscara, que contiene el patrón a revelar, posee una copia exacta del patrón que se imprime en la muestra.

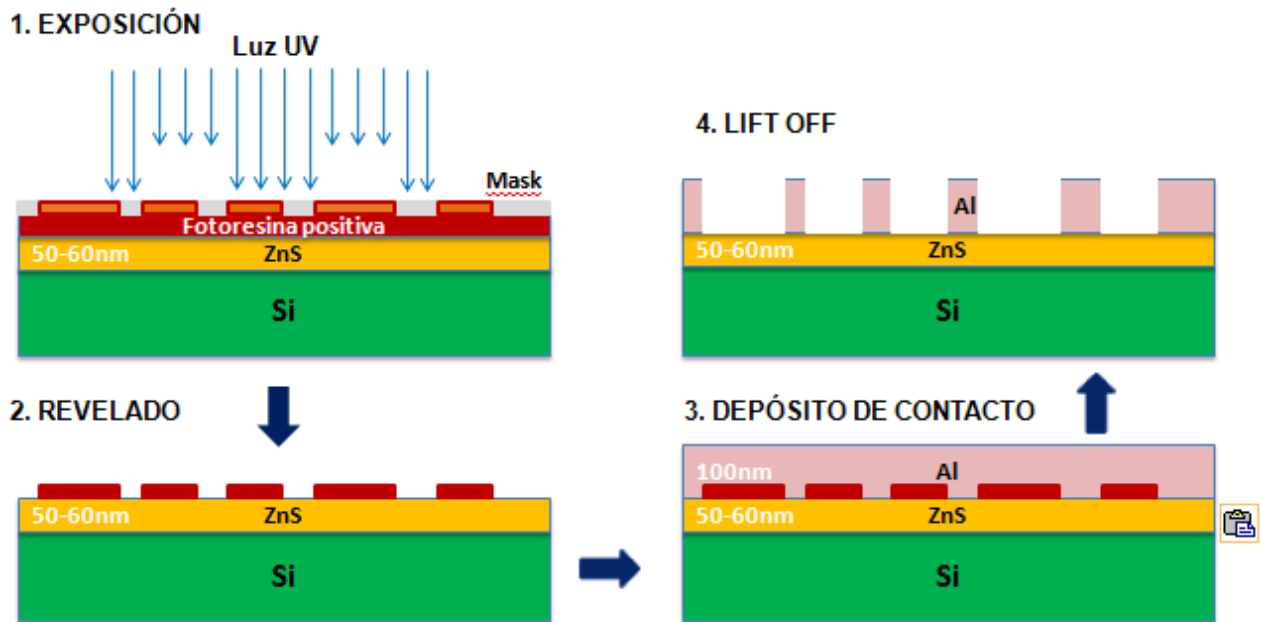


Fig. 16. Proceso de lift-off usando fotoresina positiva

El comportamiento de la fotoresina negativa es lo contrario. La exposición a la luz UV causa que la resina negativa se endurezca y sea más difícil de disolver. Por lo tanto, la resina negativa permanece en la superficie que fue expuesta y la solución reveladora remueve únicamente el patrón no expuesto. Las máscaras usadas para fotoresinas negativas, por lo tanto, contienen el inverso del patrón que será impreso (negativo de fotografía) ("Positive and Negative Photoresist").

### **3.3.3.2 Modelo de transmisión lineal (TLM)**

Los patrones de prueba del modelo de transmisión lineal son usados comúnmente para determinar las propiedades eléctricas de contactos óhmicos planares. Para propósitos de medición y comparación del rendimiento eléctrico, la resistencia de contacto específico es el parámetro más medido. Sin embargo, es importante conocer la resistencia de contacto para comparar esquemas de metalización, además el método TLM da también otros parámetros eléctricos como la resistencia de hoja. En los siguientes párrafos se explican dos métodos de medición: el método lineal de transmisión lineal (LTLM) y el método lineal de transmisión circular (CTLM).

#### **3.3.3.2.1. Método lineal de transmisión lineal (LTLM)**

La muestra primero es grabada en "mesa" usualmente en un sustrato semiconductor a una profundidad donde haya una capa de deposición natural tal como la existente en un material n o p. Este paso es efectuado con el fin de restringir el flujo de corriente entre las trayectorias de metal. Aquellas de amplitud y longitud finita son depositadas en la mesa con un espaciamiento constante lineal entre ellas,  $L$ , tal que  $L_1 < L_2 < L_3$ .

La medición se lleva a cabo como sigue: se pasa una corriente eléctrica constante entre dos trayectorias adyacentes a través de dos puntas; un segundo set de puntas son usadas para medir las caídas de voltaje usando un voltímetro digital haciendo posible determinar la resistencia total entre las trayectorias.

El proceso se repite y la resistencia total se graficadamente en función de la distancia entre trayectorias.

#### **3.3.3.2.2. Método lineal de transmisión circular (CTLM)**

Ha sido introducido porque simplifica el proceso al no ser necesario el paso de grabado en mesa. El proceso de CTLM elimina también los errores obtenidos por la

concentración de corriente lateral y los efectos del espaciamiento (distancia), que están presentes en las estructuras LTM

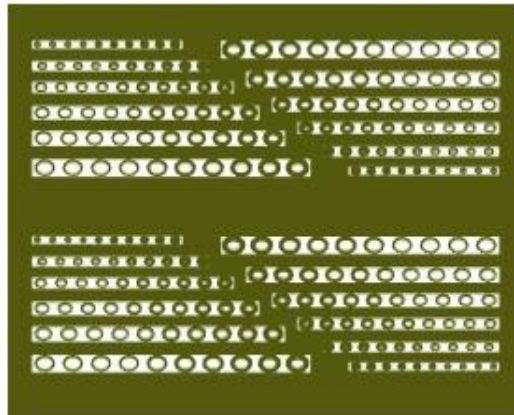


Fig 17. Máscara para grabar el patrón de CTLM

Este método consiste en grabar estructuras de círculos (como los que se muestran en la Fig 17) sobre la muestra por medio de lift-off. Una estructura consta de diez círculos con el mismo radio interior pero con una variación de gap constante de  $5\mu\text{m}$ . El radio interior puede ser de 50 a  $300\mu\text{m}$  con un paso de  $50\mu\text{m}$  entre estructuras (Karouta, 2003).

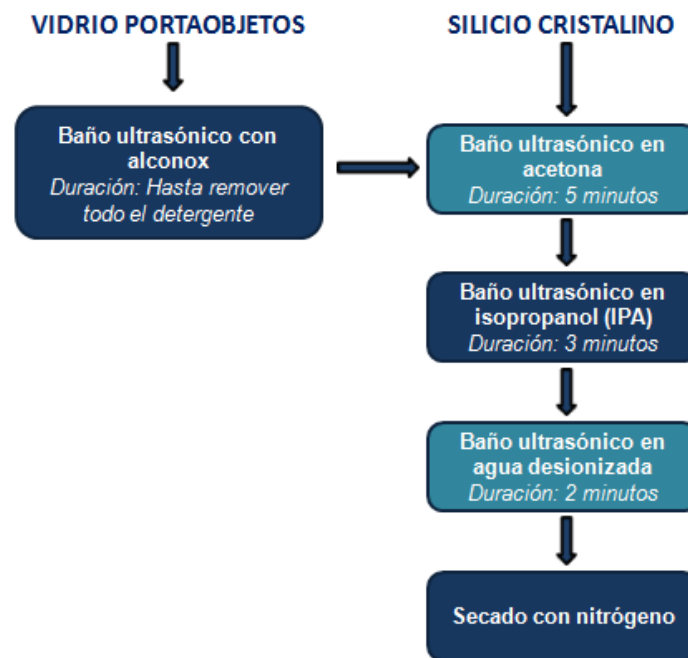
#### 4.1 Selección de substratos y limpieza

En términos generales, un sustrato es el objeto que porta un material depositado por algún método. La selección del tipo de sustrato depende del propósito para el que

está destinado. Para finalidades de esta investigación, los sustratos empleados fueron: vidrio portaobjetos y silicio cristalino con orientación cristalográfica (100).

La limpieza del sustrato es la clave para obtener una buena adherencia de la película a depositar y que esta se encuentre libre de agentes contaminantes. Además, la suciedad afecta en gran medida las propiedades del material depositado, puede incluso modificarlas drásticamente y obtener resultados erróneos durante la caracterización del material.

Para fines de esta investigación, se siguió el mismo proceso de limpieza en los sustratos, el cual se puede apreciar en la Fig. 18.



**Fig. 18.** Proceso de limpieza de sustratos de vidrio portaobjetos y silicio cristalino.

El proceso debe ser continuo y sistemático. El vidrio es limpiado primeramente con alconox para obtener una ausencia completa de cualquier residuo. Después, el silicio cristalino y el vidrio pueden limpiarse simultáneamente en el mismo proceso. El panel de limpieza se muestra en la Fig. 19. El acetona (rojo) remueve los contaminantes adheridos a la superficie del sustrato, el isopropanol (IPA, amarillo) remueve los residuos de acetona y el agua desionizada al mismo tiempo el alcohol restante. Para

Finalizar el proceso, se prosigue a secar los sustratos con nitrógeno para obtener una buena adherencia de la película al sustrato y que no exista alguna reacción ocasionada por la humedad.



**Fig 19.** Panel de limpieza de sustratos.

En todo momento, los sustratos deben ser manejados con pinzas de acero inoxidable (que fueron sometidas previamente al mismo proceso de limpieza), guantes y mantenidos en una cámara con ambiente de nitrógeno para evitar la reincorporación de agentes contaminantes en la superficie de los sustratos.

Las películas delgadas depositadas en vidrio portabojetos se usaron para la caracterización óptica, eléctrica, usando el método lineal de transmisión circular (CTLM) y estructural (XRD). En complemento, la caracterización para las películas delgadas depositadas en silicio cristalino fue morfológica (SEM) y se midieron los espesores con elipsometría.

## **4.2 Depósito de del eléctrico por la técnica de ALD**

En la sección anterior se mencionaron los principios de funcionamiento de la técnica de depósito por capa atómica. De igual manera, el equipo de ALD Cambridge Nanotech modelo Savannah se muestra en la Fig. 20.



**Fig 20.** Equipo de depósito por capa atómica (a la izquierda) y el software para controlar los precursores y la temperatura de depósito (derecha).

Para efectos de esta investigación en la fabricación de transistores, es necesario definir qué es un dieléctrico.



**Fig 21.** Estructura de un transistor tipo escalonado con compuerta inferior.

En la Fig 21 se observa la estructura de un transistor. Se le denomina dieléctrico a un material que es mal conductor de la electricidad. Se utiliza principalmente para aislar componentes o para actuar como elemento capacitivo. Los parámetros que caracterizan a un dieléctrico son su resistividad y constante dieléctrica.

La constante dieléctrica o permitividad representa la cantidad de energía electrostática que puede ser almacenada por unidad de volumen. Entre mayor sea la constante dieléctrica mayor es su resistividad.

Por lo tanto, según estas características, un material con una alta constante dieléctrica (de 25) y un bandgap de 5.8eV es el **HIQ**. Por otra parte, el **SOI**, otro

el d el éctrico, tiene un bandgap de 9eV y una constante dieléctrica de 3.9 (Huang, Yang, & Chu, 2010).

En esta investigación, se seleccionó HfO<sub>2</sub> como dieléctrico, debido a su alta constante dieléctrica que permite menores espesores sin que se rompa el dieléctrico. Se depositaron 30nm de HfO<sub>2</sub> en los sustratos de vidrio portobjetos por el método de ALD. En el caso de los sustratos de SiO<sub>2</sub>, fueron sometidos a procesos térmicos para crecer 500nm de SiO<sub>2</sub> en adición con 30nm de HfO<sub>2</sub> por ALD.

El método de depósito por capa atómica consiste en un proceso cíclico en donde se utiliza un precursor de Hf y un oxidante, H<sub>2</sub>O. Ambos en estado gaseoso. Las condiciones operativas del equipo son que la cámara de vacío debe alcanzar una presión de  $\approx 2 \times 10^{-6}$  Torr, la temperatura de la cámara debe estar en 100°C y los precursores deben estar precalentados a 85°C.

PRECURSOR	Temperatura (proceso)	Tiempo del pulso (seg)	Tiempo de bombeo (seg)
Hf	75	0.5	20
H <sub>2</sub> O	RT	0.03	20

**Tabla 6.** Parámetros de depósito por capa atómica.

La rutina de depósito se realiza de la siguiente manera:

1. Se purga el equipo (en caso de que previamente se hayan utilizado otros materiales). Este proceso consta de 10 ciclos, se empieza por el precursor de Hf por 0.5 segundos y después el agua por 0.03 segundos.

2. Después de la purga, se ventila la cámara y se introduce el sustrato y se inicia la rutina de depósito, la cual tiene un tiempo de espera de 10 minutos para permitir que la temperatura de la cámara alcance los 100°C.

3. Según el espesor que se desea obtener se determinan los ciclos necesarios en el proceso. En este caso, para obtener 30nm de espesor se utilizaron 217 ciclos repitiendo el proceso de la Tabla 6.



4. El proceso finaliza en 2hrs 38 minutos. Al finalizar se ventila la cámara, se retira el sustrato y se vuelve a poner la cámara en vacío.

### **4.3 Depósito de semiconductores (capa activa)**

En esta sección se explicará el método de depósito utilizado en la capa activa (PLD), además se explicará el proceso de investigación, el cual consta de dos fases: la primera fase explica los parámetros de depósito del semiconductor ZnS y su respectiva caracterización, y la segunda fase se enfoca en co-depositos de ZnS con  $\text{In}_2\text{S}_3$  y la caracterización de los mismos.

#### **4.3.1 Equipo de depósito por láser pulsado PLD**

En esta investigación se utilizó un láser excímer de la marca GAMLASER, INC Modelo EX200. El láser es producido por fluoruro de kriptón ( $\text{KrF}$ ) con una longitud de onda de 248nm (región ultravioleta). La temperatura de operación del láser no sobrepasa los 33 °C. Además, puede operar con un voltaje de 25kV y genera un haz de hasta 250mJ de salida. La frecuencia máxima permitida es de 20Hz con una longitud de pulso de 20 a 26nS. Todas estas variaciones en la operación del láser le dan la habilidad a esta técnica de controlar sus parámetros para obtener un depósito más homogéneo (en comparación con otras técnicas) y fácilmente reproducible. En complemento, la densidad de energía es modulada mediante un equipo externo que mide la energía del láser y calculando el área de disparo del láser. El uso diario del equipo reduce la energía del láser por lo que es necesaria una recarga del gas  $\text{KrF}$ .

Por otra parte, en el laboratorio se encuentran dos cámaras de vacío, de la marca Neocera, para depósito por láser pulsado, una de óxidos y otra de propósito general (Fig. 22). Para nuestra investigación, se manejaron materiales calcógenos, por lo tanto, se utilizó la cámara de propósito general.



**Fig 22** Equipo de depósito por láser pul sado. En la imagen se aprecia la cámara de propósito general (izquierda), de óxidos (derecha) y el extractor (en medio).

Ambas cámaras tienen el mismo diseño y los mismos aditamentos. Sin embargo, trabajan en ambientes de presión diferentes. En la de óxidos, las películas delgadas se crecen en un ambiente de oxígeno, en cambio, en la de propósito general se trabaja con argón.

Los materiales reaccionan de diferente manera de acuerdo a los elementos presentes, es por este motivo que se utilizan dos cámaras. El objetivo es evitar agentes contaminantes y evitar que algunos materiales prefieran mezclarse con el oxígeno en lugar de sus respectivos, como en el caso del ZnS que es más compatible con el oxígeno que con azufre. La estructura del PLD y sus partes se explican a detalle a continuación:

- Bomba de vacío mecánica y bomba turbomolecular: trabajan en conjunto y se encargan de mantener la cámara libre de contaminantes; además permiten que la cámara de vacío alcance presiones de hasta  $10^{-7}$  Torr.
- Compuerta entre la cámara y las bombas: su objetivo es básicamente aislar las bombas de la cámara, siempre y cuando la cámara se encuentre abierta. Su finalidad es proteger las aspas de las bombas de impurezas que afecten el

funcionamiento óptico de las bombas y del flujo de nitrógeno que entrará a la cámara cuando la estemos ventilando.

- Válvulas reguladoras del flujo de argón: permiten que la cámara alcance las presiones deseadas durante el depósito.
- Válvulas de ventilación: su finalidad es permitir el suministro de  $N_2$  para lograr una presión atmosférica y abrir la cámara después del depósito.
- Sensores de presión: Analizan la presión que se encuentra dentro de la cámara.
- Conjunto del enteres: Permiten enfocar el láser y guiarlo hasta el interior de la cámara donde ablastionará el blanco.
- Conjunto de ventanas de cuarzo: permiten observar el interior de la cámara cuando ésta se encuentra cerrada excepto una de ellas, cuya función principal es permitir el paso del láser al interior de la cámara.
- Ventana de sacrificio: Antes de que se lleve a cabo el depósito, algunas de las ventanas son cubiertas con hojas de aluminio para evitar que el material ablastionado se deposite en éstas y dos de las ventanas no se cubren porque a través de ellas observamos el depósito. Sin embargo, el láser atraviesa una segunda ventana (encontrada frente a una ventana primaria de cuarzo), cuyo objetivo es que cuando la ablastión ocurra parte del material perdido durante el depósito se deposite en esta ventana. Su objetivo es proteger a la primera ventana, que es más gruesa, de mayor diámetro y más costosa. Después de cada depósito esta ventana debe ser limpiada, de lo contrario la energía del láser en el interior de la cámara decrecerá significativamente debido al material depositado en la ventana, lo que impide el paso total del láser al interior de la cámara.
- Carrusel: cuenta con seis espados para blancos, cada uno puede girar sobre su propio eje y moverse angularmente. Este hecho hace posible que cuando el láser ablastiona el blanco el desgaste de éste sea por toda la superficie, lo que le

proporciona una mayor vida útil. Además, durante el depósito, permite cambiar de blancos sin necesidad de abrir la cámara.

- Portasustrato (holder): permite sostener el sustrato durante el depósito. Sin embargo, el sustrato debe ser adherido a éste usando cinta kapton, si la temperatura del sustrato durante el depósito no excederá de los 100° C, o con pintura de plata si excederá de 100° C. Además tiene un complemento giratorio que permite girar el sustrato. Por otra parte, el sustrato tiene limitaciones de dimensión, por lo tanto, no es recomendable colocar un sustrato mayor a 2 pulgadas de diámetro si lo que se busca es un depósito uniforme.
- Calentador de sustrato (heater): su función es proporcionarle la temperatura necesaria al sustrato antes del depósito. A diferencia del portasustrato, el heater es fijo y no rota con el sustrato.
- Obturador (shutter): cubre el sustrato del material evaporado para que no se deposite en éste. Es muy útil durante la preablación del blanco y durante el ajuste de la posición del material respecto al láser, donde también hay ablación.
- Compuerta principal: su función es simplemente ser el medio que conecta la cámara del PLD con el exterior, es decir, a través de esta se introduce el sustrato, el blanco, el medidor de energía, entre otros; y viceversa, retirar todos estos componentes de la cámara.
- Extractor: es un complemento adicional que no integra el sistema de PLD. Sin embargo, su función es sacar los gases que se encuentran atrapados dentro de la cámara después de la ventilación.



**Fig 23** Interior de la cámara de PLD

La cámara de uso general tiene un aditamento extra con el que la cámara de óxidos no cuenta, y este es un sistema de PED (depósito por electrones pulsados), sin embargo, este aditamento no se usará para propósitos de esta investigación. El procedimiento para preparar el PLD para un depósito es el siguiente:

1. Revisar el láser. Si está apagado, prenderlo y esperar 30 minutos para que se caliente.
2. Cerrar la compuerta de las bombas de vacío.
3. Apagar la bomba tubomolecular.
4. Apagar la bomba mecánica.
5. Abrir las válvulas de nitrógeno para ventilar la cámara. La compuerta principal se abrirá automáticamente cuando alcance una presión atmosférica (740 Torr), en caso de que la compuerta esté cerrada con el tornillo se escuchará un sonido de que el aire no encuentra escape y se debe abrir la compuerta manualmente. Antes de abrir la cámara revisar que las bombas se encuentren en frecuencia cero.
6. Cerrar las válvulas de nitrógeno.
7. Colocar el extractor en la apertura de la compuerta principal y se deja 5 minutos para que retire todos los gases encontrados en el interior de la cámara.

8. Retirar el portasustrato mediante un llave espedal y se cierra la compuerta principal para evitar que entren elementos del entorno.
9. Adherir el sustrato al holder y después se introduce en la cámara utilizando la misma llave del paso anterior.
10. Bajar el calentador mediante un tornillo giratorio que se encuentra en la parte superior externa de la cámara.
11. Colocar el blanco en una posición definida en el carrusel usando guantes de látex para tomarlo cuidando no tocar la superficie.
12. Reemplazar el gas KrF del láser tres veces y se rellena una, por medio del software de Neocera.
13. Medir la energía del láser tanto en el exterior como en el interior de la cámara.
14. Alinear las lentes para guiar al láser al interior de la cámara y que abdone el material en un punto definido y que, por medio de una rutina, el láser pueda recorrer toda la superficie del material. Al modificar el ángulo de las lentes, le ayuda al láser a entrar con una mayor intensidad a la cámara y por ende, mayor energía.
15. Cerrar la compuerta principal y abrir la compuerta de las bombas.
16. Abrir la válvula de la bomba mecánica y esperar a una presión de  $5 \times 10^{-1}$  Torr.
17. Encender la bomba turbomolecular y esperar a que alcance una presión de  $1 \times 10^{-6}$  Torr, que es la presión establecida como referencia para todos los depósitos en el equipo.
18. Una vez alcanzada esa presión se activa el láser para que opere continuamente.
19. Correr la rutina de depósito.

Los diferentes usuarios utilizan diferentes materiales dentro de la cámara de propósito general y es por esta razón, que es de vital importancia al limpieza periódica del equipo.

Por lo general se manejan materiales calógenos y el espesor de las películas depositadas se determina mediante la cantidad de pulsos que adicionan el material, presión, temperatura, entre otros factores.

Sin embargo, cuando un depósito excede los 300,000 pulsos es necesario limpiar la cámara después del depósito. Otra razón para hacer una limpieza profunda es cuando los materiales utilizados no pertenecen a la misma familia, en este caso, calógenos.

La limpieza se realiza con una rutina de calentamiento que consiste en alcanzar una temperatura de 850° C y mantenerla por 8 horas. Después de este paso, la cámara se enfría y está preparada para ser limpiada. Es importante este proceso porque a esta temperatura los materiales se evaporan, a pesar de eso, algunos residuos permanecen en las paredes de la cámara y la temperatura los desprende para que sean removidos fácilmente.

Antes de limpiar la cámara es necesario sacar los gases, ocasionados por los materiales, con el extractor por diez minutos. La forma de limpiar la cámara es manual, se utiliza equipo de protección para el usuario como lentes, bata de laboratorio, guantes de látex y si es posible tapabocas. En lo que concierne a la limpieza de la cámara, se usa polvo de alúmina ( $Al_2O_3$ ) como agente abrasivo, en combinación con metanol/etanol. Una vez que se cubren todas las paredes con alúmina, se limpia solo con etanol/metanol para remover la alúmina.

Una vez que la cámara fue limpiada, se coloca papel aluminio en las áreas de mayor incidencia del depósito para evitar que se adhiera el material a evaporar, tales como, ventanas, paredes de la cámara, obturador y PED.

El PLD cuenta además con un software que permite la elaboración de rutinas de depósito. El software de Neocera permite hacer variaciones en la velocidad del

blanco, velocidad de giro del sustrato, posicionamiento del blanco, temperatura del sustrato, manejo del obturador, frecuencia del láser, velocidad de la bomba turbomolecular, velocidad de enfriamiento, presión durante el depósito, entre otros. Las rutinas permiten que el proceso sea semi automático ya que necesita supervisión para descartar fallos en la programación de la rutina.

### 4.3.2 Condiciones de depósito de ZnS

Se irán a la rutina de depósito de sulfuro de zinc por PLD con las condiciones iniciales siguientes:

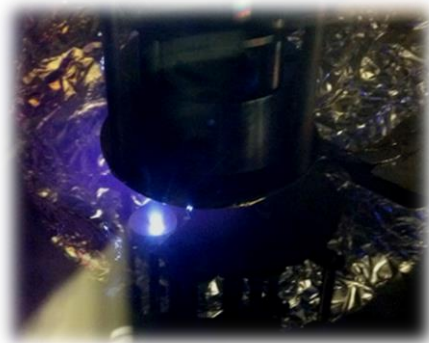
1. El blanco de ZnS se coloca en la posición 5 del carrusel.
2. La presión en el interior de la cámara debe ser  $\leq 10^{-6}$  Torr.
3. La energía del láser (medida previamente antes de iniciar el vacío) debe estar en el rango de 30 a 36 mJ. De la misma manera, el área del pulso debió haberse medido previamente para determinar la densidad de energía y que el experimento sea reproducible. La densidad de energía debe ser igual a  $0.80 \text{ J/cm}^2$ .
4. El voltaje del láser debe encontrarse en 21 kV.
5. La velocidad del turbomolecular debe ser de 250 Hz a presiones altas y de 850 Hz o 1000 Hz a presiones bajas.
6. El carrusel debe estar en su posición inicial.

Una vez revisadas las condiciones iniciales se prosigue a los parámetros contenidos en la rutina los cuales se muestran a continuación:



- 1 Poner la temperatura del calentador a 100° C
- 2 Contratar el flujo de argón para obtener una presión de 1 mTorr.
- 3 Preablación del blanco de ZnS de 2500 pulsos a 10Hz.
- 4 Apertura del obturador.
- 5 Depósito de X pulsos de ZnS a 10Hz (la cantidad de pulsos fue variando durante la investigación).
- 6 Detener el flujo de argón.
- 7 Enfriar a temperatura ambiente.

En la Fig. 24 se aprecia la ablación del material en el interior de la cámara de vacío.



**Fig. 24** Ablación del material de ZnS por láser de PLD

Al terminar el depósito, el siguiente paso es cerrar la compuerta de las bombas, abrir las válvulas de nitrógeno y ventilar la cámara, usar el extractor y extraer la muestra.

El proceso culmina con la limpieza de la ventana de sacrificio con alúmina y etanol/metanol y se vuelve a colocar en su sitio.

### 4.3.3 Condiciones de co-depósito de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Se iridiala rutina de co-depósito por PLD con las condiciones iridiales siguientes:

1. El blanco de ZnS se coloca en la posición 5 del carrusel y el blanco de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en la posición 4.
2. La presión en el interior de la cámara debe ser  $\leq 10^{-6}$  Torr.
3. La densidad de energía debe ser determinada y equivalente a 0.80 J/cm<sup>2</sup>.
4. El voltaje del láser debe encontrarse en 21kV.
5. La velocidad de la turbomolecular debe ser de 250Hz a presiones altas y de 850Hz o 1000Hz a presiones bajas.
6. El carrusel debe estar en su posición inicial.

Una vez revisadas las condiciones iridiales se prosigue a los parámetros contenidos en la rutina los cuáles se muestran a continuación:

- 1 Poner la temperatura del calentador a 100° C
- 2 Contratar el flujo de argón para obtener una presión de 1 mTorr.
- 3 Preablación del blanco de ZnS de 2500 pulsos a 10Hz.
- 4 Preablación del blanco de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de 2500 pulsos a 10Hz.
- 5 Apertura del obturador.
- 6 Depósito de X pulsos de ZnS a 6Hz (la cantidad de pulsos fue variando durante el experimento).
- 7 Depósito de X pulsos de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a 6Hz (la cantidad de pulsos fue variando durante el experimento).
- 8 Se repite el paso 6 y 7 por X días y se termina repitiendo el paso 6.
- 9 Detener el flujo de argón.
- 1 Enfriar a temperatura ambiente.

En la Fig. 25 se observan los dos blancos en el carrusel y se aprecia la ablación del sulfuro de zinc.



**Fig 25.** Co-depósito de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. En la imagen se muestra el proceso de ablación del material.

Al terminar el depósito, el siguiente paso es cerrar la compuerta de las bombas, abrir las válvulas de nitrógeno y ventilar la cámara, usar el extractor y extraer la muestra.

El proceso culmina con la limpieza de la ventana de sacrificio con el óxido de aluminio y etanol/metanol y se vuelve a colocar en su sitio.

#### 4.4 Depósito de metal de contacto

Un contacto óhmico se define como un contacto metal-semiconductor que tiene una resistencia de contacto despreciable relativa a la resistencia en serie del semiconductor. Las gráficas de voltaje corriente de un contacto óhmico y de un contacto Schottky se muestran en la Fig. 26.

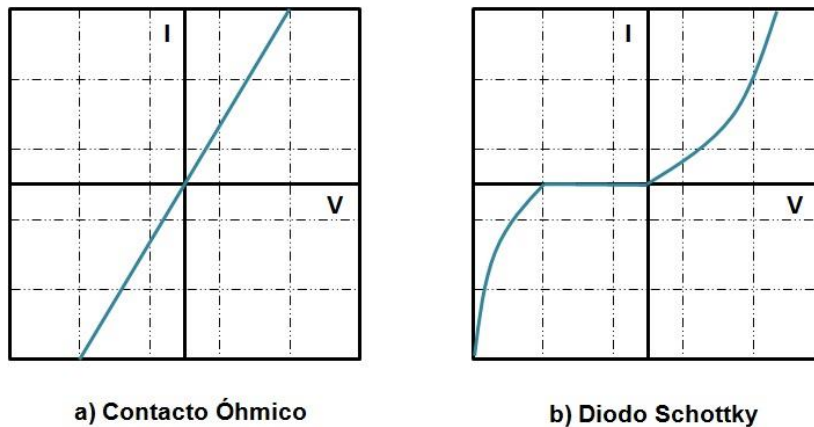


Fig. 26. Diagrama I-V, corriente-voltaje, de a) un contacto óhmico y b) un diodo Schottky.

En esta sección se explicará el equipo de depósito de metal, los parámetros de la ecuación del metal de contacto y por último, la preparación de las muestras por shadow mask y el método lineal de transmisión circular (CTLM).

#### 4.4.1 Descripción del equipo

El equipo utilizado se encuentra en un cuarto limpio de clase 10000. El modelo del equipo es BJD-1800 marca Terrescal. Su función es, en términos generales, el depósito de metales mediante la evaporación por haz de electrones.



Fig 27. Equipo de evaporación por haz de electrones.

En la Fig 27, se muestra el equipo usado para el depósito de metal. Consiste de una cámara de vacío y tiene un área amplia para la colocación de sustratos.

Tiene un panel de control que permite controlar el voltaje inducido durante el proceso de fundición del metal, un carrusel con cuatro espacios para colocar metales por lo que es posible realizar multidepositos sin necesidad de abrir la cámara, un medidor de presión que alcanza  $10^{-7}$  Torr y un panel que indica un espesor aproximado de depósito en Å.

Existen tres diferentes procedimientos para la preparación de muestras antes de ser introducidas en el evaporador de metal: shadow mask, método de transmisión circular y fotolitografía. Sin embargo, para propósitos de esta investigación nos enfocaremos en shadow mask y CTLM cuyos procesos se explicarán a detalle en la siguiente sección.

#### 4.4.2 Elección del metal de contacto

ZnS es un semiconductor tipo n perteneciente a los grupos II-VI de la tabla periódica. Tiene un bandgap de 3.72 eV para su estructura cúbica (zinc blenda) y de 3.77 eV para su estructura hexagonal (wurtzita). Su función trabajo medida según el método de prueba Kelvin, es de 4.73 eV.

Dada su condición de tipo n, el metal de elección debe tener una función de trabajo menor a la del ZnS, de acuerdo a la teoría de bandas y el tipo de semiconductor mencionados en el capítulo II.

METAL DE CONTACTO	Función de trabajo reportado (eV)	Función de trabajo experimental (eV)
Al	4.28	3.53
Ag	4.26	4.33

**Tabla 7.** Metales de contacto y sus respectivas funciones de trabajo teórica y experimental.

En la tabla 7 se muestran las diferentes pruebas de metal de contacto utilizado para ZnS, ambos fueron medidos experimentalmente por el método de Kelvin. En el caso de Al, la función de trabajo es diferente porque reacciona rápidamente con O<sub>2</sub> por tanto, la función de trabajo experimental corresponde a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.4.3 Depósito de contacto

En este apartado se explicarán las técnicas de shadow mask y CTLM por el proceso de lift-off, mencionadas en el capítulo III, para el depósito de contactos. Además se describirá a detalle el proceso de depósito de metal sobre el semiconductor.

Cabe mencionar que las muestras deben ser limpiadas (para obtener una buena adherencia del metal con el semiconductor y para evitar la presencia de agentes contaminantes), como se mencionó anteriormente en el presente capítulo, sin aplicar baño ultrasónico porque puede presentarse un desprendimiento del semiconductor.

#### 4.4.3.1 Shadow mask

Este método es muy sencillo que consiste básicamente en colocar una máscara sobre el semiconductor. En el momento de evaporación del metal se depositará metal en los huecos que posea la máscara y al terminar el depósito se retira ésta y quedan los contactos adheridos al semiconductor. Esta técnica es usualmente utilizada para la fabricación de dispositivos así como mediciones eléctricas (efecto Hall).

#### 4.4.3.2 CTLM por lift off

Los pasos a seguir para el proceso de lift off con el patrón de CTLM son los siguientes:

1. La superficie se recubre con una fotoresina positiva "S1813". y se elimina el excedente de resina por el método de recubrimiento rotatorio, mejor conocido como "spin coating". El equipo utilizado para este propósito fue de la marca Cee modelo LS02 que se muestra en la Fig 28.

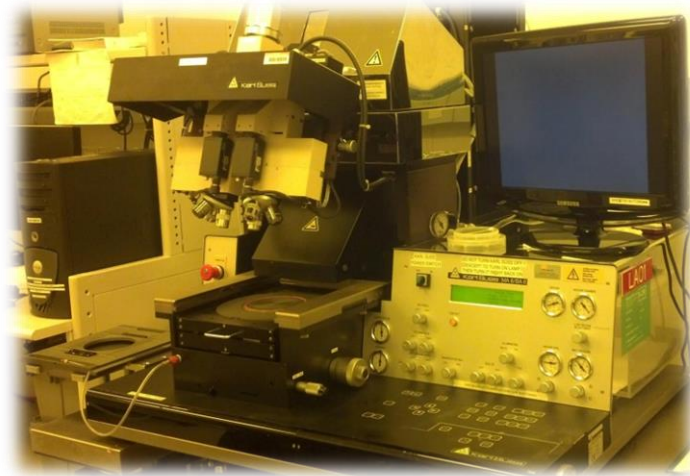


**Fig 28.** Spin coating (derecha) y plancha caliente (derecha).

2. Se ingresan los parámetros de velocidad de giro a 2000 rpm, una aceleración de 3000 rpm y un tiempo de rotación de 60 segundos.

3. Retirar la muestra y calentarla en la plancha (imagen 8) por 115° C por 1:30 minutos.

4. Colocar la máscara de CTLM en la diadora, modelo Karl Suss MA 6/BA 6, en el portamáscaras (izquierda) y la muestra en el disco deslizante.

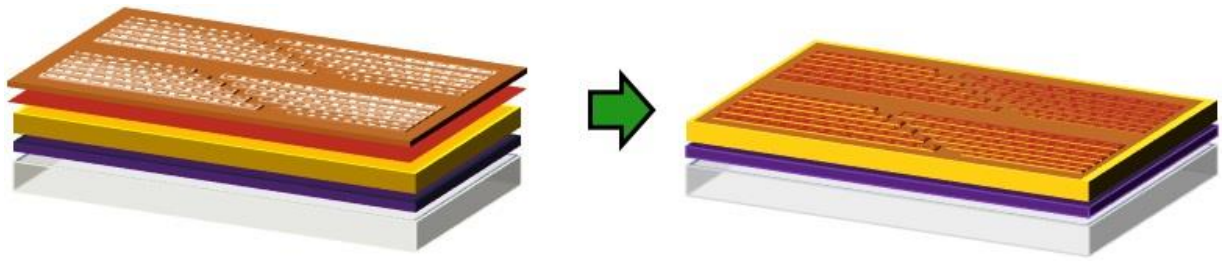


**Fig 29.** Equipo de alineación en donde se aprecia el microscopio, portamáscaras (izquierda), portamuestras (disco del centro), controles de alineación (izquierda).

5. Se alinea la muestra con la máscara y se le ponen los parámetros de exposición UV a la muestra, en este caso, utilizamos una dosis de 130 y tomamos la lectura de la intensidad de la lámpara UV. Hacemos el cálculo siguiente para determinar el tiempo de exposición:

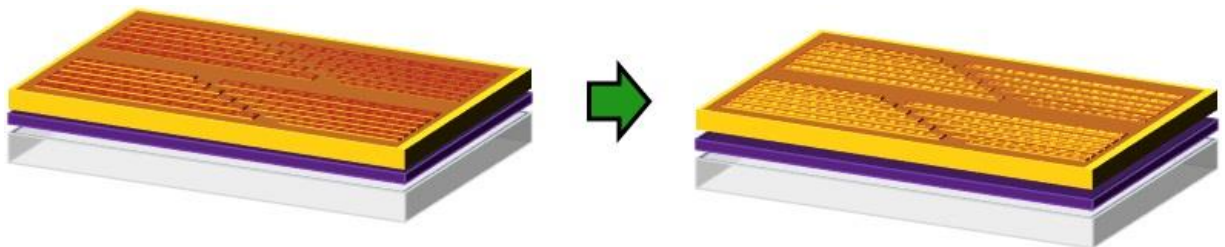
6. Se expone la muestra y polimeriza la resina que quedó directamente expuesta a la luz UV, de tal manera, que se puede remover fácilmente (Fig 30). En la figura de la izquierda se encuentra como sustrato el vidrio, seguido por un depósito del dieléctrico, después el semiconductor. La parte roja es la fotoresina y encima de ésta se encuentra la máscara con el patrón de CTLM. Después de exponerse a la luz UV la muestra se ve como se muestra en la figura de la derecha, en donde la fotoresina con el patrón de CTLM ya quedó impresa en el sustrato.





**Fig 30.** Dibujo esquemático de inicio del proceso de CTLM por lift off.

7. Se retira la muestra y se revela (retira la fotoresina que fue expuesta a la luz UV) usando la base MF-319 por 55 segundos, después se rodea con agua y se hace un secado con N<sub>2</sub>. En la Fig 31 en la imagen izquierda la muestra ya tiene impreso el patrón de CTLM con fotoresina adherida al semiconductor. Después del proceso de revelado la fotoresina expuesta a la luz se remueve y la muestra queda solamente con el patrón de CTLM con la fotoresina que no fue expuesta a la luz, tal como se ve en la figura derecha.



**Fig 31.** Esquema del revelado del proceso de CTLM por lift off.

8. Se calienta la muestra en la plancha caliente a 115° C por un minuto. Después de este paso la muestra se retira y se coloca en el equipo de evaporación por haz de electrones (Modo Temescá).

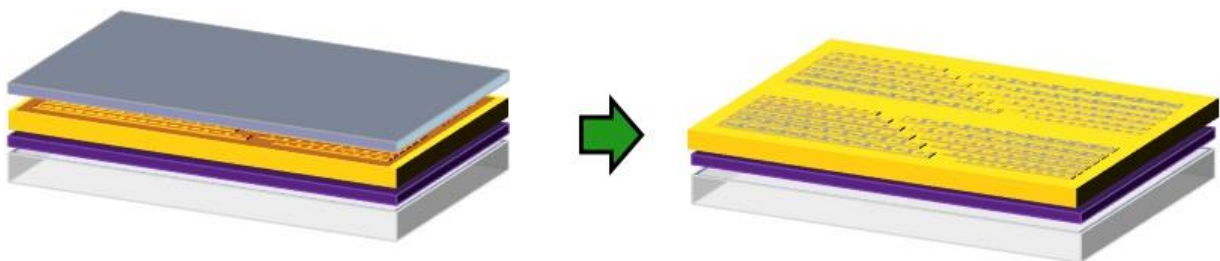
8. Introducir el metal a depositar en el carrusel (o si ya se encuentra en el reversar si hay suficiente material para el depósito).

9. Se cierra la cámara del equipo de evaporación y se prende la bomba para esperar un vacío de  $1 \times 10^{-6}$  Torr.

10. Una vez alcanzado el vacío se hace rotar un disco que porta la muestra, después se aplica un voltaje al metal, suficiente para que comience a evaporar. Cuando el sensor indica que el material está evaporando se abre el obturador permitiendo que el metal se deposite sobre la muestra.

11. Una vez alcanzado el espesor deseado se cierra el obturador y se espera a que la cámara se enfríe por 20 minutos.

12. Se retira la muestra y se le da una limpieza con acetona, isopropanol y agua en baño ultrasónico. Durante la limpieza el metal se va air desprendiendo de las zonas donde quede adherida, tal como se observa en la Fig. 32. En la figura de la izquierda la muestra ya tiene depositado el metal, en este caso, aluminio o plata. Después del proceso de limpieza de la muestra en baño ultrasónico, la muestra se aprecia como en la figura de la derecha, la adherencia se disolvió por completo y solo permanece el patrón de metal en la muestra.



**Fig. 32** Esquema del metalizado del proceso de CTLM por lift off.

13. Por último, se le da un tratamiento térmico a la muestra en la plancha a  $115^{\circ}\text{C}$  por un minuto.

14. Una vez terminado el proceso de CTLM se prosigue a la caracterización eléctrica por la técnica de dos puntas y se obtiene una curva corriente-voltaje.

En esta sección se discutirán los resultados de las caracterizaciones realizadas a las películas delgadas. Primeramente se mencionarán las condiciones de depósito y después su respectiva caracterización, después se mencionarán los cambios realizados a las condiciones iniciales así como tratamientos térmicos respectivos seguido por su caracterización.

### **5.1 Parámetros de depósito constantes**

Durante el depósito de las películas de ZnS y ZnS-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> los parámetros que se mantuvieron fijos en todos los depósitos son:

- Preabladón de cada uno de los blancos de 2500 pulsos.
- El voltaje del láser en 21kV.
- La densidad de energía en 0.80J/cm<sup>2</sup>.

### **5.2 Depósitos variando la presión del Argón**

Los depósitos iniciales fueron puramente de sulfuro de zinc y se realizaron con las condiciones que se muestran en la Tabla 8.

PULSOS	FRECUENCIA (Hz)	PRESIÓN (mTorr)	TEMPERATURA (°C)	ESPESOR (nm)
6000	10	1	25/ 100	56/ 78
10000	10	60	25/ 100	45/ 97
16700	10	100	25/ 100	65/ 90
20000	10	150	25/ 100	64/ 110

**Tabla 8** Condiciones iniciales de depósito. Los parámetros variables son la presión y el número de pulsos a dos diferentes temperaturas.

El espesor de las películas indicado en la Tabla 8 fue medido por elipsometría. Es importante destacar que el espesor de las películas se ve afectado al variar la presión durante el depósito, temperatura, pulsos de depósito, entre otros factores. Por ejemplo, si las películas fueran depositadas con el mismo número de pulsos a diferentes presiones, aquellas que presentarán las presiones más bajas serán las más gruesas y se verá reflejado al realizar un difractograma porque mostrará una variación constante en la intensidad de los picos. Esta intensidad sería adjudicada a una mejora o escasez de cristalinidad lo que sería una conclusión errónea ya que el factor de variación se debe al espesor de las películas.

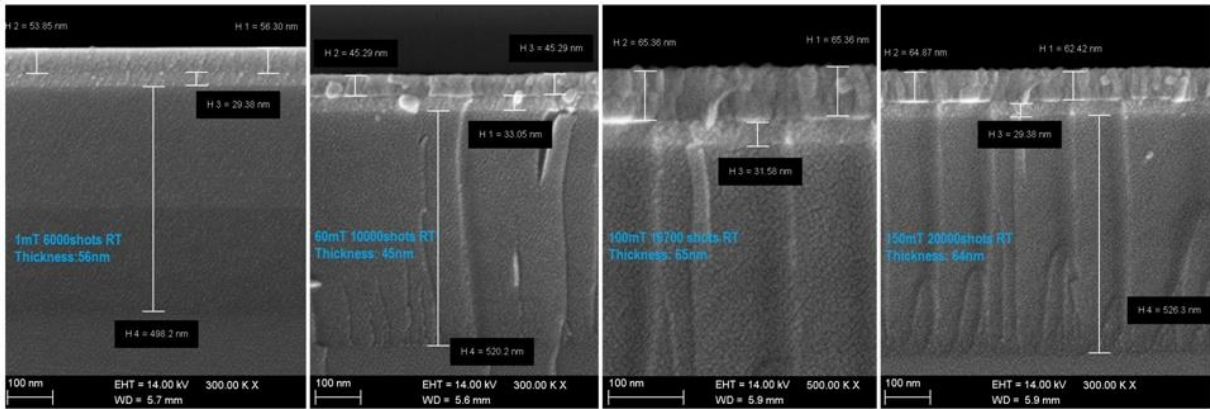
Los depósitos se realizaron a una misma frecuencia del láser KrF, a temperatura ambiente y a 100°C a diferentes presiones y cantidad de pulsos permitiendo que los espesores entre las películas fueran similares.

### 5.2.1 Medición de espesores

El espesor de las películas delgadas a temperatura ambiente (mostrado en la Fig. 34) fue determinado usando SEM marca ZEISS modelo Supra 40 el cual tiene una resolución de hasta 1.3nm y una magnificación de 900,000X.

Las muestras deben prepararse antes de ser medidas por esta técnica. La preparación consiste en someter a la muestra a una rutina de depósito de oro por

sputtering por 35 segundos para obtener 2nm de espesor aproximadamente usando una corriente de 10mA.



**Fig 33.** Imágenes de espesores de películas delgadas por SEM

En la Fig 33, la primera imagen (de izquierda a derecha) muestra un espesor de 56nm usando 6000 pulsos a temperatura ambiente a una presión de 1mT. La siguiente tiene un espesor de 45nm depositada con 10,000 pulsos a 60mT de presión. Después se aprecia una muestra de 65nm de espesor a 16700 pulsos a 100mT y por último a 150mT y 20,000 pulsos se ve una muestra de 64nm de espesor.

Los sustratos utilizados para medir espesores fueron de Si con 500nm de SiO<sub>2</sub>. En la imagen 10 se aprecia el espesor de HfO<sub>2</sub> de aproximadamente 30nm y los espesores del semiconductor en el rango de 45-65nm

Los espesores de las muestras a 100° C (depositadas a las mismas condiciones que las anteriormente mencionadas con la variación de la temperatura) fueron medidos usando un diámetro marca Sentech 800 con el software SpectraRay. Los espesores obtenidos de las muestras a 1mT, 60mT, 100mT y 150mT fueron de 78nm, 97nm, 90nm y 110nm respectivamente.

## 5.2.2 Caracterización estructural

Para conocer la estructura cristalina del material se utilizó el equipo de Rayos X Modelo Rigaku Ultima III cuya fuente de rayos X es de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) en el rango de  $2\theta$  de 20 a  $60^\circ$ , pasos de  $0.05^\circ$  con una velocidad de escaneo de  $1^\circ/\text{min}$ . Las mediciones de rayos X fueron desarrolladas utilizando ángulo  $2\theta$  de  $0.5^\circ$ . La Fig. 34 muestra el difractograma obtenido del blanco de ZnS.

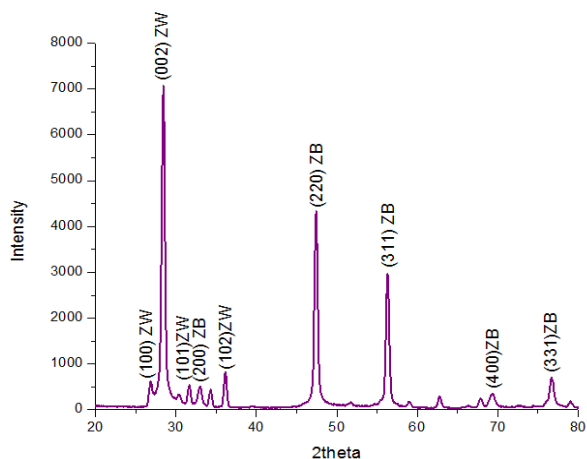


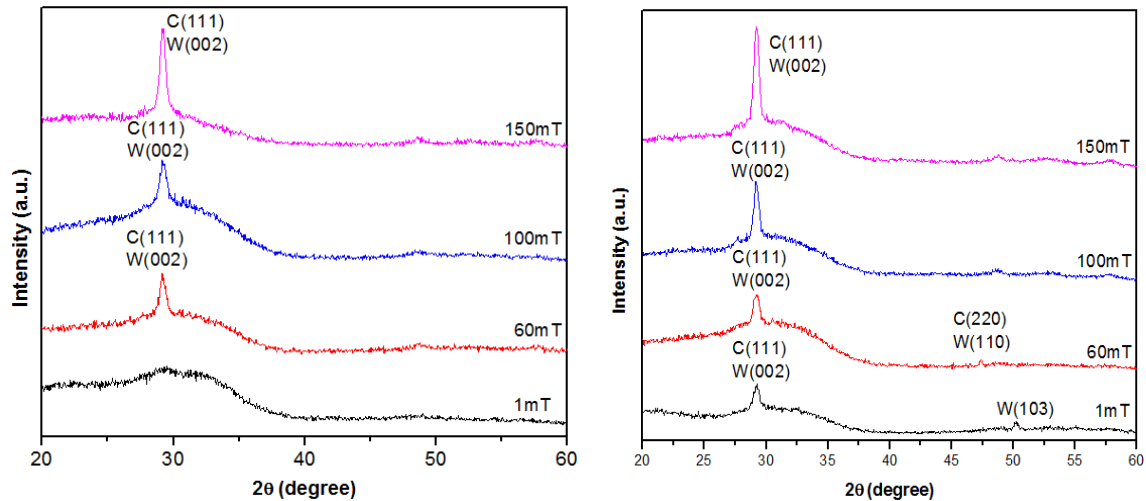
Fig. 34. Difractograma del target del sulfuro de zinc.

Los picos corresponden a las dos estructuras del sulfuro de zinc, blenda y wurtzita tal como se muestra en la Tabla 9.

Blenda/ Cúbica		Wurtzita/ Hexagonal	
$2\theta$	Planos	$2\theta$	Planos
28.558	(111)	26.914	(100)
33.089	(200)	27.334	(102)
47.515	(220)	28.30	(002)
56.289	(311)	47.727	(110)
59.136	(222)	55.695	(202)
69.522	(400)	76.880	(213)
76.807	(331)	88.590	(300)

Tabla 9. Planos de difracción de la estructura cúbica y hexagonal del ZnS. (JCPDS card No. 5-0566, JCPDS card No. 12-0688).

Una comparación de los difractogramas de las muestras a temperatura ambiente y a 100° C se observan en la Fig. 35.



**Fig. 35.** Difractogramas de ZnS a diferentes temperaturas.

En la imagen izquierda (muestras a temperatura ambiente) se aprecia una mejora de cristalinidad en las películas conforme hay un incremento en la presión de depósito. El cambio más notable es la muestra a presión de 1 mT cuya estructura es amorfa a temperatura ambiente y se convierte en cristalina a 100° C como se observa en la imagen derecha.

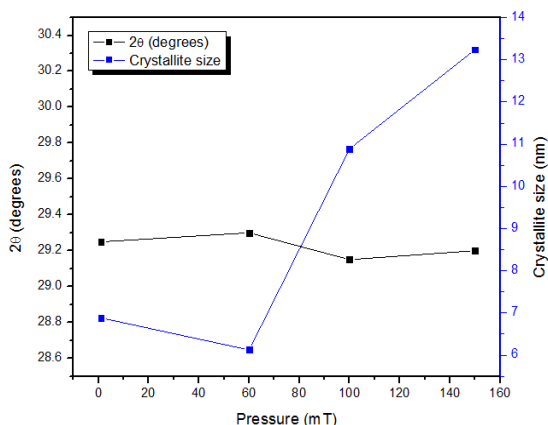
Las películas delgadas de ZnS muestran una orientación preferencial en los planos C(111) y W(002) como están próximos entre sí es complicado identificar si pertenecen a la estructura wurtzita o cúbica o si existe una combinación presente.

El tamaño promedio de cristal ( $D$ ) fue calculado usando la fórmula de Scherrer:

donde FWHM (Full width at half maximum por sus siglas en inglés) es la amplitud del pico en radianes. El tamaño de cristal de las diferentes muestras a 100° C se muestra en la Tabla 9.

Presión (mT)	Tamaño de cristal
1	6.88382
60	6.12545
100	10.88971
150	13.24278

**Tabla 10.** Variación del tamaño de cristal respecto a la presión de las muestras a 100° C



**Fig 36.** Variación de tamaño de cristal respecto a la presión y corrimiento en grados.

La Fig 36 muestra gráficamente la variación entre el tamaño de cristal respecto a la presión así como el corrimiento mostrado en  $2\theta$ . El tamaño del cristal, a excepción de la muestra de 60 mT, aumenta respecto al incremento de presión.

### 5.2.3 Caracterización eléctrica

Para las pruebas eléctricas se depositaron metales cuya función de trabajo sea menor a 4.73 eV, perteneciente al sulfuro de zinc, por ser un material tipo n.

Los metales reportados según (Bosco, Tajdar, & Awater, 2012) que presentan un buen contacto óhmico con el sulfuro de zinc son aluminio, plata e indio. En este trabajo los metales de contacto utilizados fueron Al y Ag, cuya función de trabajo es de 4.28 y 4.26 eV respectivamente.



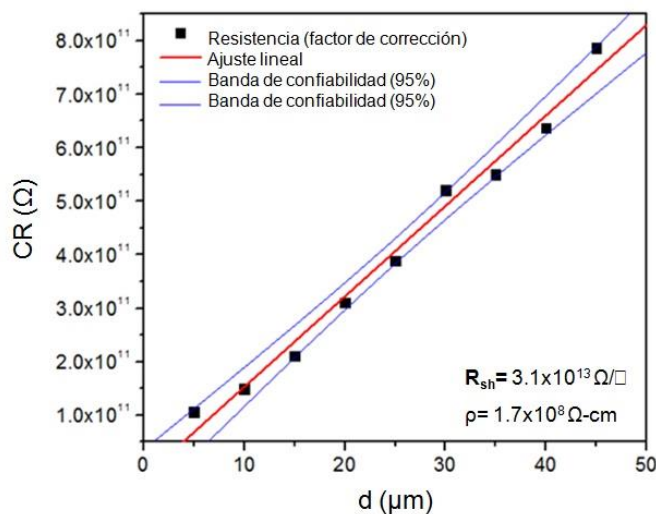
Ambos metales de contacto fueron depositados por el evaporador por haz de electrones BJD-1800 marca Temescal, mencionado en la sección 4.4.1, a un espesor de 100nm. Se realizaron mediciones por efecto Hall, sin embargo, debido a la naturaleza altamente resistiva del ZnS, el valor de resistividad excedió los límites del equipo de 200GΩ. Por consiguiente, la medición de resistividad de las muestras se llevó a cabo usando el método de CTLM por lift-off.



**Fig 37.** Patrón de CTLM.

En la Fig. 37 se muestra el esquema del patrón de CTLM.  $R$  es el radio del círculo interno y  $d$  el espaciamiento existente entre el círculo interno y el externo. Las mediciones se realizaron usando la estructura de círculos de radio  $300\mu\text{m}$  con un distanciamiento o gap " $d$ " de  $5-50\mu\text{m}$  con pasos de  $0.1\text{A}$  en un rango de voltaje de  $-2$  to  $2\text{V}$ .

En las muestras de temperatura ambiente, no se formó un contacto óhmico en la interfase entre el metal y el semiconductor. Por otra parte, en las muestras a  $100^\circ\text{C}$  se estableció un contacto óhmico en la muestra con presión de  $1\text{mT}$ .



**Fig 38.** Gráfica de resistividad respecto al espaciamento entre círculos de la muestra a presión de  $1\text{mT}$ .

En la Fig. 38 se muestra el contacto óhmico existente entre el semiconductor y el metal, en la imagen fue utilizado Al como metal de contacto, sin embargo, se obtuvo el mismo resultado usando Ag. Mediante los cálculos mostrados en la Tabla 5 la resistencia de hoja de la muestra fue de  $3.1 \times 10^{13} \Omega$  y la resistividad fue de  $1.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , equivalente al reportado según (Pratap et al., 2009).

### 5.3. Depósitos variando el espesor

El espesor de las películas delgadas influye en la resistividad (Kasap, 2006). La resistividad de las películas delgadas es directamente proporcional al espesor, por lo tanto, si el espesor de la película delgada aumenta hay un decremento en la resistividad.

Por consiguiente, se probaron diferentes espesores de la película de 1 mT a  $100^\circ \text{C}$  tal como se muestra en la Tabla 11.

PULSOS	FRECUENCIA (Hz)	PRESIÓN (mTorr)	TEMPERATURA ( $^\circ \text{C}$ )	ESPESOR (nm)
2600	10	1	100	30
5500	10	1	100	50
11100	10	1	100	75

**Tabla 11.** Condiciones de depósito por espesor.

Los espesores de las muestras que se aprecian en la Tabla 11 fueron medidos por dipsometría. La presión y la temperatura se mantuvieron constantes, el parámetro variable fue el número de pulsos.

### 5.3.1 Caracterización estructural

Como se aprecia en la Fig. 39, las películas depositadas a 1 mT a diferentes espesores son casi completamente amorfas, se puede distinguir un cambio notable de cristalinidad en la muestra de 11100 pulsos que posee un espesor de 75 nm.

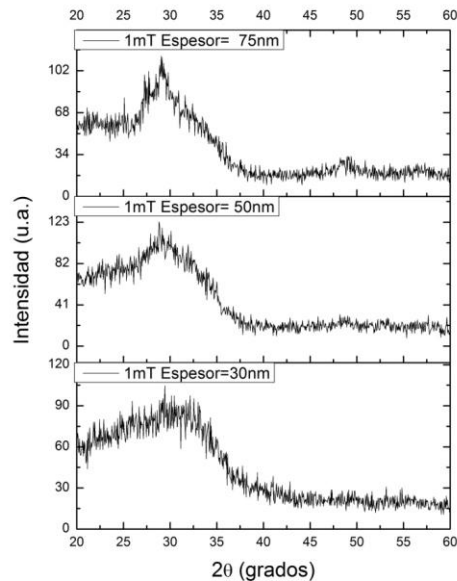
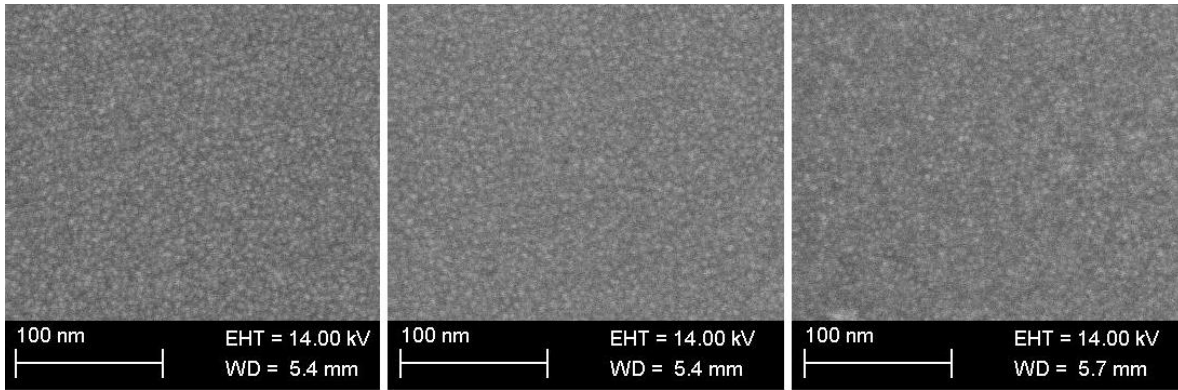


Fig. 39. Difractogramas de 1 mT a diferentes espesores.

Las películas fueron depositadas en sustrato de vidrio con 30 nm de óxido de hafnio. La curva descendente que se presenta en todas las gráficas es distintiva del vidrio con HfO<sub>2</sub>. El pico que se distingue en las imágenes es el principal del ZnS de 28.5°.

### 5.3.2 Caracterización morfológica

Según los difractogramas previamente realizados, las películas son mayormente amorfas. En la imagen X se aprecia la morfología de las películas a escala de 100 nm usando SEM.



**Fig 40.** Vista superior de las películas de 1 mT a 100° C a diferentes espesores por el microscopio electrónico de barrido.

### 5.3.3 Caracterización eléctrica

Los metales de contacto utilizados son los mismos utilizados en la sección anterior.

MUESTRA S	CR (Ω)	Rsh (Ω□)	ρ (Ω cm)	Rc (Ω)	pc (Ω cm²)
1 mT 50nm <b>Aluminio</b>	$1.4214 \times 10^1$ 2	$4.0116 \times 10^1$ 3	$1.4040 \times 10$ 8	$2.7176 \times 10^1$ 1	$2.9072 \times 10$ 7
1 mT 75nm <b>Aluminio</b>	$6.5374 \times 10^1$ 1	$2.0754 \times 10^1$ 3	$1.5565 \times 10$ 8	$9.9787 \times 10^1$ 0	$7.5764 \times 10$ 6
1 mT 50nm <b>Plata</b>	$1.8954 \times 10^1$ 2	$3.7304 \times 10^1$ 3	$1.3056 \times 10$ 8	$5.3949 \times 10^1$ 1	$1.2320 \times 10$ 8
1 mT 75nm <b>Plata</b>	$6.1745 \times 10^1$ 1	$1.8811 \times 10^1$ 3	$1.4108 \times 10$ 8	$1.0290 \times 10^1$ 1	$8.8886 \times 10$ 6

**Tabla 12** Parámetros eléctricos de las películas delgadas de 1 mT en función del espesor.

Las películas con espesor de 30nm no mostraron contacto óhmico. Sin embargo, las películas de 50 y 75nm mostraron los parámetros eléctricos que se indican en la Tabla 12. La resistividad de las películas coincide con lo reportado (Prathap et al., 2009), en el orden de  $10^8$ .

Las películas de ZnS tienen pobre cristalinidad cuando se depositan a 1 mT y la resistividad decrece conforme aumenta el espesor. Dado que los átomos se encuentran desordenados en el área con poca cristalinidad, existe un gran número de defectos debido al enlace atómico incompleto. Después de atrapar a los portadores de carga, las trampas se encuentran eléctricamente cargadas, creando una barrera de energía potencial a la cual impide el movimiento de los portadores de un cristal a otro, por lo tanto, reducen la concentración de portadores (Öztas, Bedir, Necmeddin Yazici, Vural Kafadar, & Toktaniş, 2006).

#### 5.4 Codepósitos de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

El sulfuro de zinc es un material de naturaleza altamente resistiva. El dopaje permite disminuir la resistividad de un material creándolo de defectos en su estructura. Se añade un agente dopante en bajas concentraciones a otro material pretendiendo mejorar sus propiedades conductoras.

Debido a este factor el agente dopante que fue seleccionado fue In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es un material tipo n que tiene como propósito la adición de portadores de carga al ZnS y por consiguiente, crear un flujo de electrones que permita mejorar los parámetros eléctricos del material.

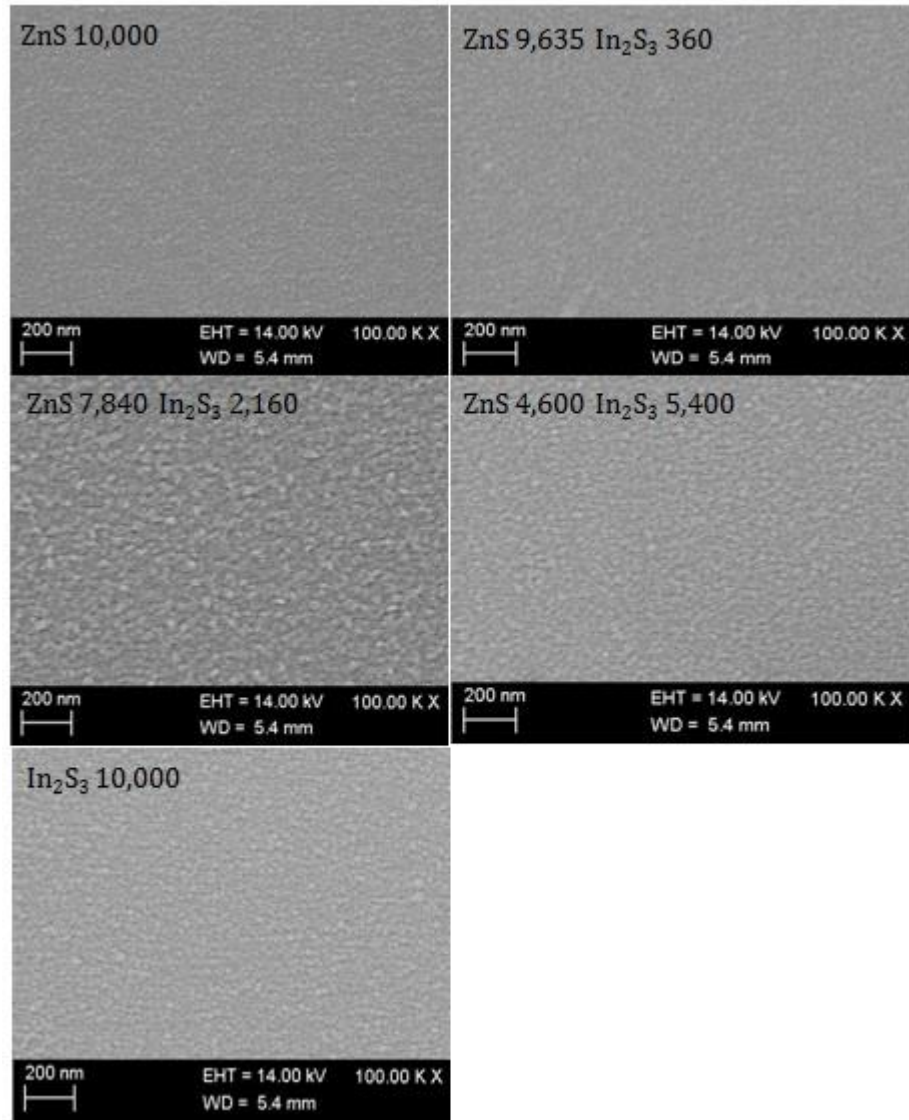
PULSOS		FRECUENCIA (Hz)	PRESIÓN (mTorr)	ESPESOR (nm)
ZnS	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			
10000	0	6	90	60
9635	360	6	90	97
7840	2160	6	90	97
4600	5400	6	90	110
0	10000	6	90	92

**Tabla 13.** Condiciones de depósito por concentración de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Según investigaciones previas (Esquivel, 2014) el sulfuro de indio presenta buenas propiedades eléctricas usando 90 mT de presión, por lo tanto, se ajustaron los parámetros de depósito del ZnS para observar su comportamiento al interactuar con el  $\text{In}_2\text{S}_3$  tal como se muestra en la Tabla 13. Las películas fueron depositadas a  $100^\circ\text{C}$ . Además la frecuencia del láser fue modificada para obtener películas más homogéneas. Los espesores apreciados en la tabla fueron obtenidos por elipsometría.

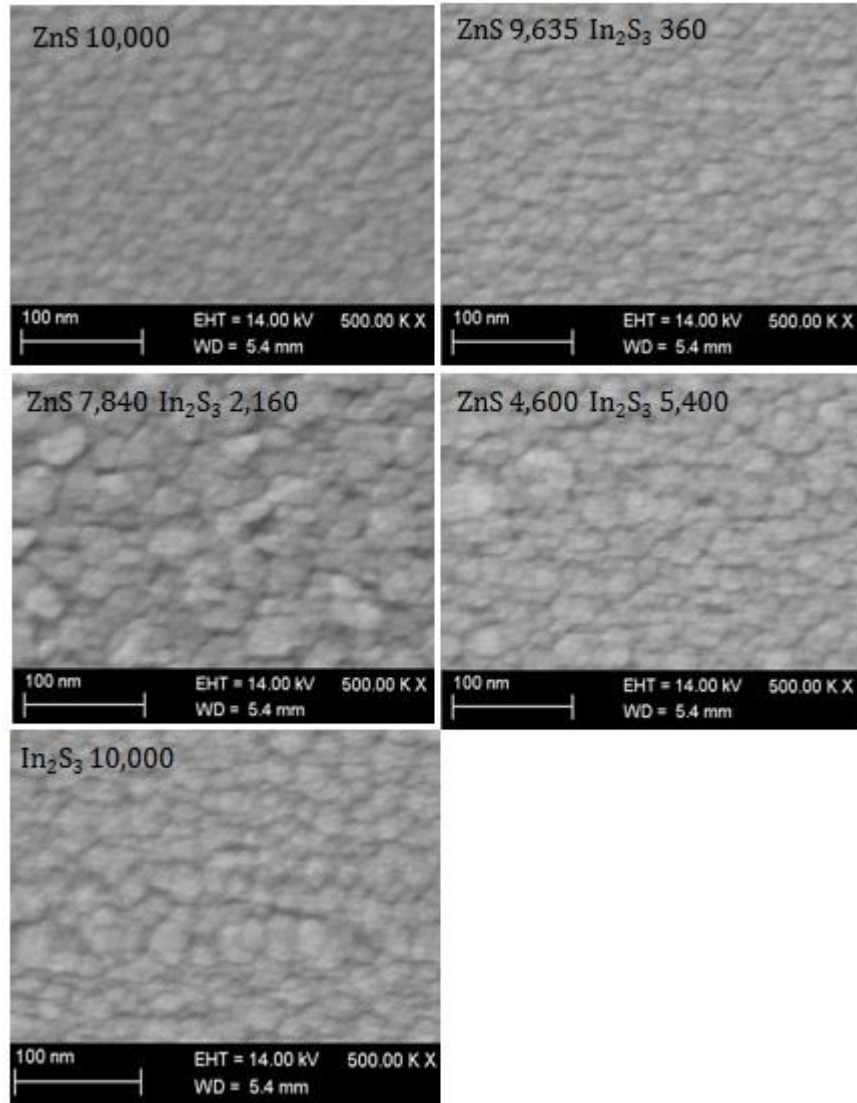
#### **5.4.1. Caracterización morfológica**

Las películas fueron estudiadas por SEM con la finalidad de observar si existía un incremento en el tamaño de grano y determinar si los compuestos formaban aglomerados.



**Fig 41.** Vista superior de las películas de ZnS y  $\text{In}_2\text{S}_3$  en función de su concentración a 100,000X de magnificación.

La Imagen 41 muestra una serie de fotografías por SEM a 100,000X de magnificación de las películas de ZnS y  $\text{In}_2\text{S}_3$  en función de su concentración. Existe un aparente cambio en la película de 7,840 partes de ZnS y 2,160 de  $\text{In}_2\text{S}_3$ .



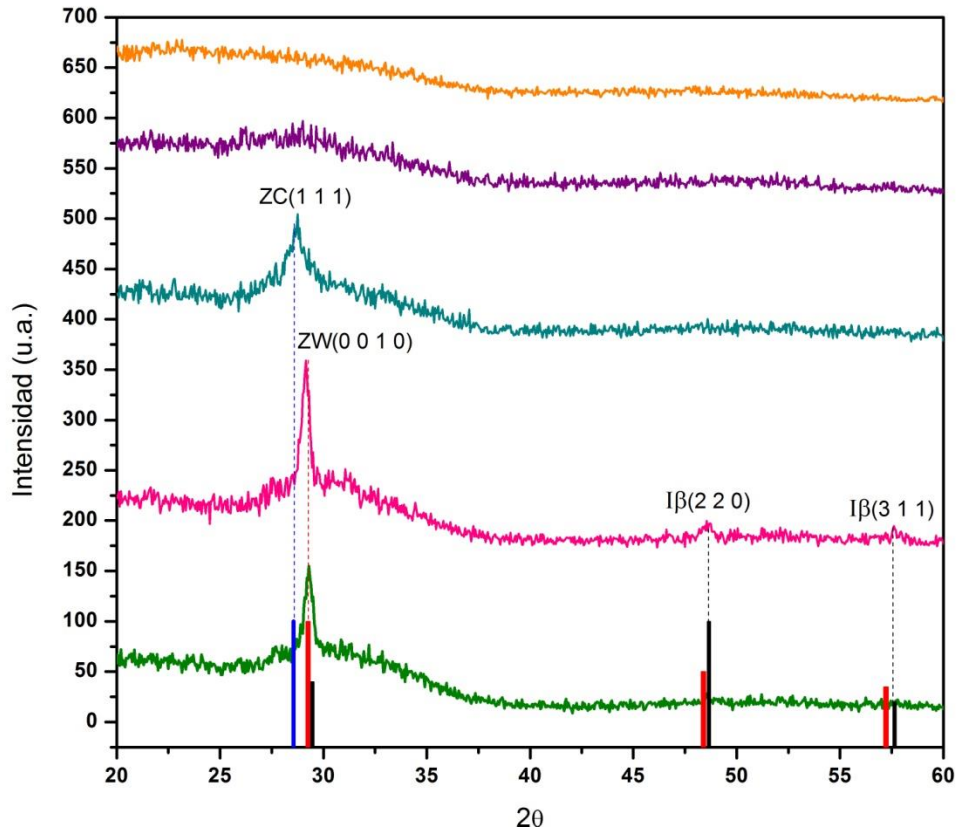
**Fig 42** Vista superior de las películas de ZnS y  $\text{In}_2\text{S}_3$  en función de su concentración a 500,000X de magnificación.

La Fig. 42 muestra una serie de fotografías por SEM de las películas de ZnS y  $\text{In}_2\text{S}_3$  en función de su concentración. El grano del sulfuro de zinc se aprecia de menor tamaño en comparación con el sulfuro de indio. En la imagen de 7,840 pulsos de ZnS y 2,160 de  $\text{In}_2\text{S}_3$  se ve el tamaño de grano de mayor tamaño.



#### 5.4.2 Caracterización estructural

La estructura cristalina de los materiales respecto a su concentración fue analizada en la Fig. 43.



**Fig. 43.** Difractograma del ZnS y  $\text{In}_2\text{S}_3$  respecto a la concentración. (JCPDS card No. 5-0566, No. 12-0688 y No. 05-0731)

A la menor concentración de  $\text{In}_2\text{S}_3$ , la estructura cristalina del ZnS no sufre cambios y se aprecia solamente los picos correspondientes a la adición de  $\text{In}_2\text{S}_3$  en su estructura  $\beta$ . La intensidad del pico se atribuye al cambio de espesor respecto a la película de puramente ZnS.

En la muestra de 7,840 pulsos de ZnS y 2,160 de  $\text{In}_2\text{S}_3$  se observa un desplazamiento del pico que puede ser debido al cambio de fase del sulfuro de zinc a su estructura cúbica. En esta concentración no se observan picos atribuidos al  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,

sin embargo, se observa un crecimiento en la amplitud de pico que puede ser atribuido a un aumento en el tamaño de cristal o al cambio de fase y pérdida de cristalinidad.

En las muestras siguientes no se observan picos del ZnS. Estas muestras contienen una mayor concentración de  $\text{In}_2\text{S}_3$  y este material es amorfo a temperaturas bajas.

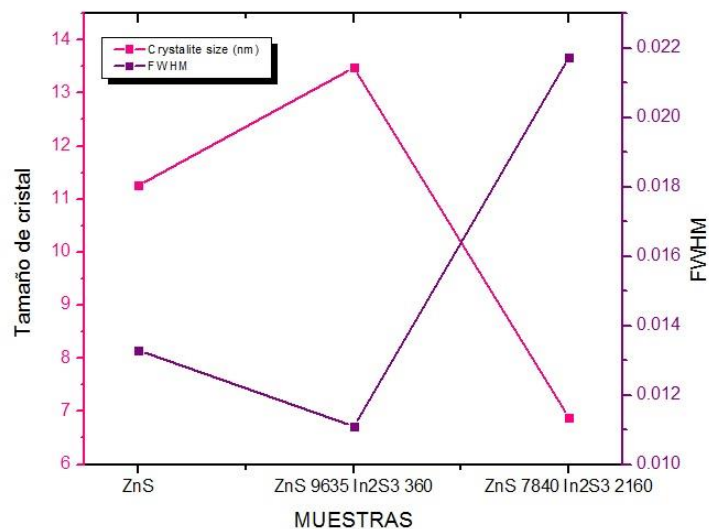
El tamaño de cristal mostrado en la Tabla 14 fue calculado usando la fórmula de Scherrer.

PULSOS		FWHM (rad)	Ángulo de Bragg	Tamaño de cristal (nm)
ZnS	$\text{In}_2\text{S}_3$			
10000	0	0.01329	29.3	11.25911
9635	360	0.0111	29.15	13.47578
7840	2160	0.02173	28.75	6.88072
4600	5400	Mayormente amorfo		
0	10000	Mayormente amorfo		

**Tabla 14.** Tamaño de cristal respecto a la concentración del ZnS y  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

Una representación gráfica de los datos obtenidos en la tabla se muestra en la Fig

44.



**Fig 44.** Tamaño de cristal y amplitud de pico respecto a la concentración de las películas de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

### 5.4.3 Caracterización eléctrica

Las mediciones eléctricas no mostraron contacto óhmico debido a que la influencia de la presión sobre el ZnS. El incremento de la presión aumentó la resistividad de la película fuera de los límites del equipo de medición.

### 5.5. Codepositos de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a presión de 1 mT y variación de espesor

La resistividad de las películas de ZnS decrece a medida que el espesor de dichas películas aumenta. Este decremento en la resistividad se debe a una mejora en la cristalinidad de las películas (Kasap, 2006; Ubal e & Ku karri, 2005).

Se analizó si el  $\text{In}_2\text{S}_3$  podía reaccionar favorablemente con el sulfuro de zinc a presión de 1 mT y la influencia del incremento en los espesores sobre la resistividad como se muestra en las condiciones de depósito en la Tabla 15.

PULSOS		FRECUENCIA (Hz)	PRESIÓN (mTorr)	ESPESOR (nm)
ZnS	$\text{In}_2\text{S}_3$			
20000	0	6	1	165
19278	720	6	1	150
15680	4320	6	1	153
9200	10800	6	1	182
0	20000	6	1	175

**Tabla 15.** Depósitos de ZnS y  $\text{In}_2\text{S}_3$  a presión de 1 mT.

### 5.5.1 Caracterización eléctrica

Dado que los métodos de contacto utilizados en las secciones anteriores mostraron resultados similares en las mediciones eléctricas, se designó un solo método para las mediciones el cual fue el unímetro.

MUESTRAS	CR ( $\Omega$ )	Rsh ( $\Omega \square$ )	$\rho$ ( $\Omega \text{cm}$ )	Rc ( $\Omega$ )	$\rho_c$ ( $\Omega \text{cm}^2$ )
ZnS 165nm	$1.7275 \times 10^{12}$	$9.2546 \times 10^{13}$	$5.2858 \times 10^8$	$5.3637 \times 10^{10}$	$7.6703 \times 10^6$
ZnS & $\text{In}_2\text{S}_3$ 150nm	$5.9414 \times 10^{11}$	$2.6429 \times 10^{13}$	$4.2286 \times 10^8$	$7.8856 \times 10^9$	$3.7154 \times 10^4$

**Tabla 16.** Parámetros eléctricos de las películas delgadas de 1 mT a diferentes espesores.

En la Tabla 16 se observan los resultados de las mediciones de las películas de 165 y 150nm debido a que las demás películas no mostraron contacto óhmico como consecuencia del aumento en la concentración del sulfuro de indio.

La muestra con sulfuro de indio muestra un decremento de un orden de magnitud en la resistencia de contacto y un ligero cambio en la resistividad ajustado a la disminución de la resistencia de hoja y del espesor.

## **5.6. Tratamiento térmico de los codepósitos de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a presión de 1 mT y variación de espesor**

Las muestras anteriores fueron sometidas a un tratamiento térmico en una atmósfera de Forming-gas (FG 90% N<sub>2</sub> - 10% H<sub>2</sub>) a 300° C por una hora. La finalidad del tratamiento térmico es remover el oxígeno atrapado, responsable de las reacciones interfaciales que dan como resultado óxido de aluminio en la interface entre el semiconductor y el metal (Mejía et al., 2013). El FG ayuda a decrecer la cantidad de oxígeno cortada en la interface y por lo tanto, reduce la resistencia de contacto.

### **5.6.1 Caracterización eléctrica**

La muestra de sulfuro de zinc presentó un decremento de un orden de magnitud en la resistencia de contacto y presentó una ligera disminución en la resistencia de hoja tal como se muestra en la Tabla 17. Sin embargo, la muestra con sulfuro de indio no mostró contacto óhmico.

MUESTRAS	CR ( $\Omega$ )	Rsh ( $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega$ cm )	Rc ( $\Omega$ )	$\rho_c$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
ZnS 165nm	$3.1726 \times 10^{11}$	$3.9643 \times 10^{13}$	$6.3430 \times 10^8$	$7.8856 \times 10^9$	$5.5730 \times 10^4$
ZnS & In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 150nm	No contacto óhmico.				

**Tabla 17.** Parámetros eléctricos de las películas delgadas de ZnS y ZnS con In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con tratamiento térmico de 300° C por una hora en FG

## 5.7. Difusión de cobre en la interface metal-semiconductor de las películas de ZnS de 165nm y ZnS con In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de 150nm

Para mejorar la conductividad de las películas puramente de ZnS y de ZnS con In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se depositaron 10nm de cobre en la interface entre el semiconductor y el metal. Después se realizaron los cálculos respectivos para difundir el cobre en el ZnS y dopar el material, por último se prosiguió a la medición eléctrica.

### 5.7.1 Difusión

La penetración de difusión del cobre en el ZnS puede causar cambios en sus propiedades físicas de la región interfacial cercana y por lo tanto, en las características de su estructura (Bacaksiz et al., 2004). La ecuación de Arrhenius permite predecir el coeficiente de difusión (D medido en m<sup>2</sup>/s) en sólidos a diferentes temperaturas expresada así:

donde  $D_0$  es el coeficiente de difusión máximo (a temperatura infinita, m<sup>2</sup>/s),  $E_a$  es la energía de activación para difusión (J/mol),  $T$  es la temperatura absoluta (K) y  $k$  es la constante de los gases cuyo valor es 8.3144621 (J/mol.K).

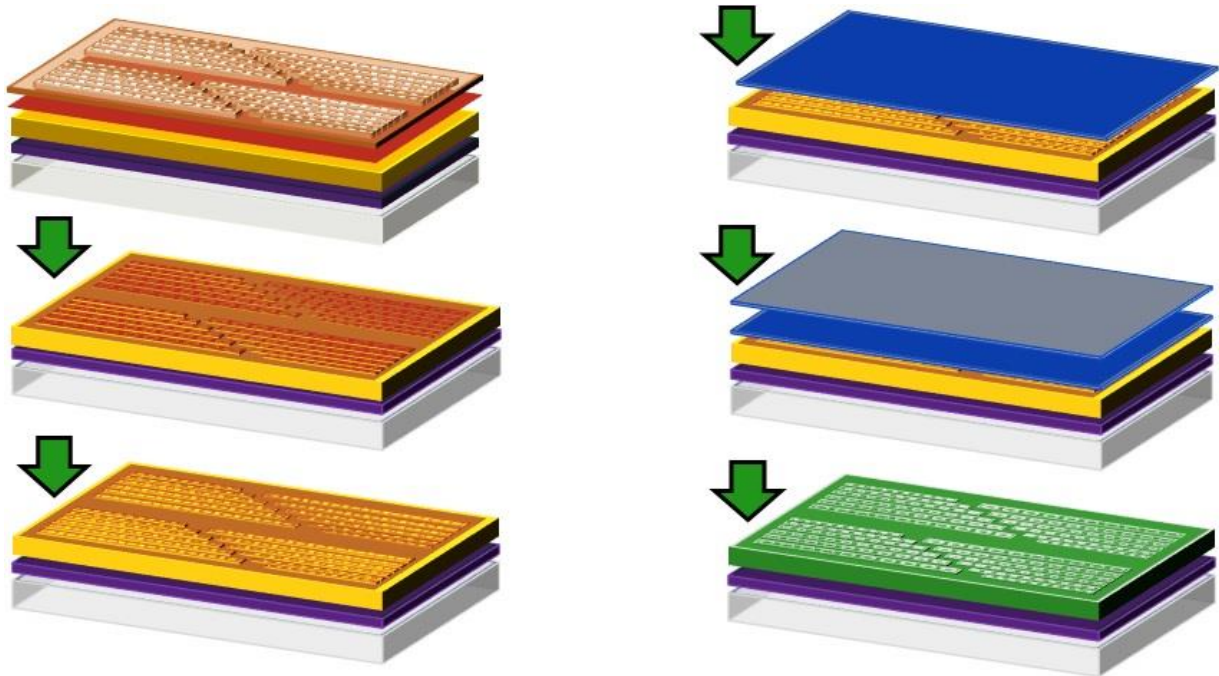
La dependencia de temperatura del coeficiente de difusión del cobre previamente reportado (Bacaksız et al., 2004) es descrita por la ecuación:

La longitud de difusión es la distancia media en que un portador minoritario se difunde antes de la recombinación. La longitud de difusión depende del tiempo de vida y la movilidad de los portadores, y puede ser determinada por la siguiente expresión:

en donde  $\tau$  es el tiempo de vida del portador minoritario.

### **5.7.2 Preparación de las muestras**

El proceso que deben seguir las muestras es el mismo mencionado en la sección 4.4.3.2 con la adición de un depósito de 10nm de cobre antes del depósito de 100nm de aluminio (tal como se muestra en la Fig. 45), codepósito que se lleva a cabo en el equipo de evaporación por haz de electrones.



**Fig 45.** Proceso gráfico de depósito de Cu y Al sobre el semiconductor.

En las imágenes de la izquierda se muestra la impresión del patrón de CTLM, una vez finalizado se deposita el cobre como se muestra en la imagen superior derecha y se prosigue a depositar el aluminio. El proceso culmina con el lavado de rutina de la muestra en baño ultrasónico y el horneado por 1 min a 115° C

Las muestras utilizan un sustrato de vidrio portabios y 30nm de  $\text{HfO}_2$  al igual que en otras caracterizaciones.

### 5.7.3 Cálculo de difusión del cobre a diferentes temperaturas

Posterior a la preparación de las muestras de la sección anterior, se realizan los cálculos pertinentes para determinar los tratamientos térmicos para la difusión del cobre en el semiconductor. Dada la ecuación 12 y ecuación de longitud de difusión podemos determinar que los valores obtenidos para las variables son:

$$D_0 = 1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^2/\text{s}$$



$$E_A = 0.18 \text{ eV} = 4150.9 \text{ cal/mol}$$

$$k = 8.3144621 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

MUESTRAS	D (nm <sup>2</sup> /s)	T (K)	t (s)	L (nm)
ZnS 165nm Cu- Al	51.7384	373	270	120
ZnS 165nm Cu- Al	169.0613	473	270	214
ZnS 165nm Cu- Al	365.4166	573	270	314.11
ZnS & In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 150nm Cu- Al	51.7384	373	270	120
ZnS & In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 150nm Cu- Al	169.0613	473	270	214
ZnS & In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 150nm Cu- Al	365.4166	573	270	314.11

**Tabla 18.** Cálculo de longitud de difusión a diferentes temperaturas en películas de ZnS y codepósitos de ZnS y In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

En la Tabla 18 se muestran los cálculos realizados (siguiendo la ecuación de Arrhenius y longitud de difusión) para la difusión del cobre en películas en el rango de espesores de 120 a 314nm a tratamientos térmicos de 100, 200 y 300° C

### 5.7.4 Caracterización eléctrica

MUESTRA S	CR ( $\Omega$ )	Rsh ( $\Omega \square$ )	$\rho$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	Rc ( $\Omega$ )	$\rho_c$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
ZnS 165nm 100C	No conductivo óhmico				
ZnS 165nm 200C	$11.8887 \times 10^9$	$5.4666 \times 10^{11}$	$9.0199 \times 10^6$	$1.1591 \times 10^9$	$6.0641 \times 10^4$
ZnS 165nm 300C	$8.0538 \times 10^9$	$6.1913 \times 10^{11}$	$1.0215 \times 10^7$	$-4.8945 \times 10^8$	$1.3747 \times 10^4$
ZnS & In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 150nm 100C	No conductivo óhmico				
ZnS & In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 150nm 200C	No conductivo óhmico				
ZnS & In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 150nm 300C	No conductivo óhmico				

**Tabla 19.** Parámetros eléctricos de las películas de las películas de 165nm a diferentes espesores.

El sulfuro de zinc es de naturaleza intrínsecamente resistiva ( $10^8 \Omega \text{ cm}$ ). A medida que la temperatura aumenta la resistividad de la película decrece. La resistividad de las películas de ZnS y codepositos de ZnS & In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dopadas con Cu se muestran en la Tabla 19. La resistividad de las películas de ZnS se reduce de  $10^8$  a  $10^6 \Omega \text{ cm}$  cuando la temperatura del sustrato alcanza los 200°C. A esta temperatura según los cálculos mostrados en la Tabla 17 se difundió totalmente los 10nm de Cu en los 165nm de ZnS. Sin embargo, el incremento en la resistividad de las películas dopadas con cobre puede deberse al decremento en la concentración de electrones.

A temperaturas de sustrato altas se obtiene una optimización en la cristalinidad del ZnS lo cual puede reducir la frontera de grano de dispersión con una reducción consecuentemente en la resistividad de las películas. Suponiendo que el Cu en el ZnS (análogo al CdS) puede ser incorporado en sitios de Zn como un aceptor y en sitios intersticiales como un donador. Los iones de Cu<sup>+</sup> al introducirse en la red cristalina de

ZnS juegan el papel de una impureza tipo aceptor. La consecuencia es el decremento en la concentración de electrones y un incremento en la resistencia. Entonces podría inferirse que el contenido de cobre puede conducir a un incremento en la resistividad del ZnS (Öztas et al., 2006).

Se asume que la difusión del Cu en los granos de ZnS ocurre por un mecanismo disociativo el cual es una combinación de mecanismos intersticiales y de vacancias. En él, el cobre de un sitio en la red (vacancia) se mueve a una posición intersticial, rápidamente migra a sitios intersticiales y entonces se mueve de regreso nuevamente a una vacancia. Aquí la concentración de cobre de sitios de Zn es considerablemente más grande que en los intersticiales. Por consiguiente, las propiedades eléctricas, ópticas, difusión, etc. son determinadas principalmente por el componente sustitucional del Cu (Bacaksız et al., 2004).

Se depositaron películas delgadas de puramente ZnS y dopadas con  $\text{In}_2\text{S}_3$  por el método de Depósito por Láser Pulsado. A su vez, se realizó su caracterización morfológica, estructural, óptica y eléctrica.

La estructura cristalográfica de las películas de ZnS mostró un corrimiento en la difracción de planos al aumentar la cantidad de dopaje con  $\text{In}_2\text{S}_3$  el cual fue atribuido a un cambio de estructura respecto a la concentración del agente dopante.

Por otra parte, la incorporación del cobre al sulfuro de zinc incrementa la resistividad en las películas de ZnS ya que juegan el papel de impureza tipo aceptor ( $\text{Cu}^{+1}$ ). La reducción en la magnitud de resistividad es debido a un mejor ordenamiento en la estructura cristalina del material causado por la adición de portadores de carga así como el incremento en la temperatura causó una reducción en la frontera de grano.

Es recomendable realizar un estudio de agentes dopantes tales como Al (preferentemente del grupo III) que permitan un mejor ordenamiento en la estructura cristalina del ZnS y por ende, permitan una reducción de resistividad.

Además, otro parámetro de estudio es la temperatura durante el depósito que podría abordar al mismo propósito mencionado anteriormente.

Cabe destacar que la aplicación de ZnS a TFTs requiere de una comprensión más detallada de las propiedades de este material, sin embargo, debido a la amplia magnitud de bandgap del ZnS es factible su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, células solares, entre otros.

- Bacaksız, E., Dzharfarov, T., Novruzov, V., Öztürk, K., Tomakin, M., Küçükömeroğlu, T., . . . Abay, B. (2004). Copper diffusion in ZnS thin films. *physica status solid (a)*, 201(13), pp. 2948-2952
- The Benefits of a Photodiode Array for UV-Vis Spectroscopy (2014). Retrieved from <http://www.chemagilent.com>
- Bosco, J., Tajdar, F., & Atwater, H. (2012). *Molecular beam epitaxy of n-type ZnS: A wide band gap emitter for heterojunction PV devices*. Paper presented at the Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE.
- Chemical Vapour Deposition Retrieved from [http://www.uia.no/studier/emner/matnat/kjem/KB100/h06/undervisningsmateriale/09KB100\\_2006\\_Chemical%20vapour%20deposition\\_d.pdf](http://www.uia.no/studier/emner/matnat/kjem/KB100/h06/undervisningsmateriale/09KB100_2006_Chemical%20vapour%20deposition_d.pdf)
- Esquivel, O. Y. R. (2014). "Development and characterization of cadmium and indium sulfides and their ternary compounds obtained by Pulsed Laser Deposition for electronics applications". (Mestría), Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Monterrey, NL
- Fang, X., Zhai, T., Gautam, U. K., Li, L., Wu, L., Bando, Y., & Gøberg, D. (2011). ZnS nanostructures: from synthesis to applications. *Progress in Materials Science*, 56(2), pp. 177.
- Filipović, L., Selberherr, S., Mutinatti, G. C., Brunet, E., Steinhauer, S., Köck, A., . . . Schrank, F. (2014). Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques. *Microelectronic Engineering*, 117, pp. 58
- Huang, A. P., Yang, Z. C., & Chu, P. K. (2010). Hafnium-based high-k gate dielectrics. *Advances in Solid State Circuits Technologies*, pp. 336.
- Ji, L.-W., Hiao, Y.-J., Tang, L.-T., Men, T.-H., Liu, C.-H., Tsai, J.-K., . . . Wu, Y.-S. (2013). Annealing effect and photovoltaic properties of nano-ZnS/textured p-Si heterojunction. *Nanoscale research letters*, 8(1), pp. 1.
- Karouta, F. (2003). *Characterisation of ohmic contacts on n-InP and p-InGaAs based materials*. (Mestría), Eindhoven University of Technology.
- Kasap, S. O. (2006). *Principles of electronic materials and devices* (Third ed. pp. 171-81): McGraw Hill New York
- Kern, W., & Schuegraf, K. K. (2002). *HANDBOOK OF THIN-FILM DEPOSITION PROCESSES AND TECHNIQUES* Principles, Methods, Equipment and Applications, K. Seshan (Ed.) *Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview* (pp. 12-13).
- Kittel, C. (2003). *Introducción a la física del estado sólido* (Reverté Ed. 3 ed. pp. 191-193, 246-247). Barcelona.
- Krebs, H.-U., Wisheit, M., Faupel, J., Süsske, E., Scharf, T., Fuhse, C., . . . Kjewski, H. (2003). Pulsed Laser Deposition (PLD)-- A Versatile Thin Film Technique *Advances in Solid State Physics* (pp. 507-508): Springer.
- Kumar, S. (2006). Spectroscopy of Organic Compounds pp. 4
- Leng, Y. (2008). *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods* (pp.). Singapore: John Wiley & Sons.
- Mejía, I., Salas-Villasenor, A. L., Cha, D., Ashareef, H. N., Gnade, B. E., & Quevedo-Lopez, M. A. (2013). Fabrication and Characterization of High-Mobility Solution-Based Chalco-genide Thin-Film Transistors. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 60(1), pp. 327-332
- Microchemicals. (07-11-13). *Lift off process with photoresists*. Retrieved from [http://www.microchemicals.com/downloads/application\\_notes.htm](http://www.microchemicals.com/downloads/application_notes.htm)

- Mooney, J. B., & Radding, S. B. (1982). Spray pyrolysis processing. *Annual review of materials science*, 12(1), pp. 81.
- Nieto, E., Durán, P., Mure, C., & Fernández, J. F. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 33(5), pp. 248-251.
- Öztaş, M., Bedir, M., Necmeddin Yazıcı, A., Vural Kafadar, E., & Toktamış, H. (2006). Characterization of copper-doped sprayed ZnS thin films. *Physica B Condensed Matter*, 381, pp. 40-46.
- Physical and chemical vapour deposition. *Materials Synthesis and Processing (IEK-1)*. Retrieved from <http://www.fz-juelich.de/iek/iek-1/EN/Expertise/Herstellungsverfahren/Gaerete/PhysikalischChemischeGasphasenAbscheidung.g.html>
- Positive and Negative Photoresist. Retrieved from <http://www.ece.gatech.edu/research/labs/vc/theory/PosNegRes.html>
- Prathap, P., Revathi, N., Subbairaj, Y. V., Ramakrishna Reddy, K., & Miles, R. (2009). Preparation and characterization of transparent conducting ZnS: Al films. *Solid State Sciences*, 11(1), pp. 224-232.
- Rockett, A. (2007). *The materials science of semiconductors* (pp. 34-37, 96-99). Urbana, Illinois: Springer.
- Rossnagel, S. (2002). *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications* (2da. ed. pp. 319-320). Norwich, New York: Noyes Data Corporation/Noyes Publications.
- Satcher, J. (2005). Science & Technology. Retrieved Mayo 13, 2005. Retrieved from <https://str.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>
- Semiconductors. Retrieved from <http://cu.etsi.org/notes/chemistry/BandTheory.pdf>
- Sol-gel deposition. Retrieved from <http://www.ceramics.mmat.ubc.ca/introduction.html>
- Sun, Y., & Rogers, J. A. (2007). Inorganic Semiconductors for Flexible Electronics. *Advanced Materials*, 19, pp. 1897. doi:10.1002/adma.200602223
- Timoumi, A., Bouzouita, H., Brihi, R., Kanzari, M., & Rezig, B. (2006). Optimization of annealing conditions of  $\text{In}_{0.2}\text{S}_{0.3}$  thin films deposited by vacuum thermal evaporation. *Applied surface science*, 253(1), pp. 306.
- Tu, C. W. (1995). Molecular-beam epitaxy and related growth techniques. *JOM*, 47(12), pp. 34.
- Ubalde, A., & Kulkarri, D. (2005). Preparation and study of thickness dependent electrical characteristics of zinc sulfide thin films. *Bulletin of Materials Science*, 28(1), pp. 43-47.
- Wang, S., Mirov, S. B., Fedorov, V. V., & Camata, R. P. (2004). *Synthesis and spectroscopic properties of Cr-doped ZnS crystal line thin films*. Paper presented at the Lasers and Applications in Science and Engineering.
- Wang, X. Physical Vapor Deposition Technique for Growing Nanostructures. Retrieved from <http://www.nanoscience.gatech.edu/zwang/research/pvd.html>
- Wang, X., Li, Z., Shi, J., & Yu, Y. (2014). One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts. *Chemical reviews*, pp. M.
- Yeung, K., Tsang, W., Mak, C., & Wong, K. (2002). Optical studies of ZnS: Mn films grown by pulsed laser deposition. *Journal of applied physics*, 92(7), pp. 3636-3640.
- Zhang, W., Zeng, X., Lu, J., & Chen, H. (2013). Phase controlled synthesis and optical properties of ZnS thin films by pulsed laser deposition. *Materials Research Bulletin*, 6769, pp. 1.