

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología

Tesis

“Estudio de ZnTe dopado in-situ por la técnica de deposición por láser pulsado”

Que para obtener el grado de:
Maestro en Nanotecnología

Presenta:

Arturo Alejandro Meza Noriega

1942

Teniendo como Director a:
Dr. 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

VOTOS APROBATORIOS

DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS
Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Maestría: “**Estudio de ZnTe dopado in-situ con Cu, obtenido por el método de deposición por láser pulsado**”, presentada por:

Arturo Alejandro Meza Noriega

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Maestría en Nanotecnología:

Dr. Manuel Ángel Quevedo López
Director de tesis

Dr. Santos Jesús Castillo

Dr. Ramón Ochoa Landín

Dr. Dainet Berman Mendoza

Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano

Agradecimientos

Especialmente quiero agradecer a las instituciones que me apoyaron para lograr hacer este trabajo de investigación, especialmente a la Universidad de Sonora, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) y a The University of Texas at Dallas.

Un agradecimiento especial al Dr. Manuel Quevedo López por el tiempo y la paciencia que me brindó y permitió cumplir con los objetivos de este trabajo, un gran científico que me ha guiado e inspirado en el camino de la investigación científica y desarrollo.

Al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos por apoyarme de manera incondicional a través de mi trayectoria en el posgrado. A grandes científicos miembros del jurado calificador que hicieron presencia y prestaron de su ayuda en el proceso de mi trabajo.

A mi familia que me han apoyado siempre a lo largo del camino al conocimiento y la ciencia; que me han guiado paso a paso para hacer las cosas siempre por el lado correcto y terminar de una manera satisfactoria mis metas y objetivos de vida. Y a todos aquellos que desde alguna duda o sugerencia removieron obstáculos de mi trabajo de investigación por lo cual forman parte de ella.

A mis compañeros de laboratorio que mostraron una gran disposición y apoyo para desarrollar este trabajo, David E. Guzmán Caballero, María Isabel Pintor Monroy y Marcela C. Mireles Ramírez.

Índice

Resumen	1
Summary	3
Capítulo 1	4
1. Introducción	4
1.1 Antecedentes	4
1.1.1. Electrónica flexible	4
1.1.2. Transistores de película delgada (Thin film transistor)	5
1.1.3 Funcionamiento del Transistor	7
1.1.4 Dispositivo MOSFET	7
1.1.5 Funcionalidad del MOSFET	8
1.1.6. Semiconductores para películas delgadas	9
1.1.7. Técnicas de depósito de semiconductores	10
1.1.8. Técnicas de dopaje para semiconductores	11
1.2 Propiedades ópticas del Teluro de Zinc (ZnTe)	12
1.2.1 Propiedades estructurales de ZnTe	13
1.2.2 Propiedades eléctricas de ZnTe	14
1.2.3 Aplicación en transistores de película delgada	16
1.3 Depósito por láser pulsado (PLD)	16
1.4 Justificación	19
1.5 Hipótesis	19
1.6 Objetivo principal	20
1.7 Objetivos particulares	20
Capítulo 2	21
Metodología experimental	21
2.1 Experimento	21

2.2	Sustratos y limpieza.....	23
2.2.1	Sustratos.....	23
2.2.2	Limpieza de sustratos	24
2.3	Semiconductor ZnTe:Cu ₂ Te por la técnica “Depósito por láser pulsado”....	25
2.3.1	Descripción del equipo	25
2.3.2	Técnica de co-depósito	29
2.3.3	Tratamiento térmico	30
2.4	Caracterización del material.	31
2.4.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
2.4.2	Espectroscopia Raman	31
2.4.3	Difracción de Rayos X (XRD).....	32
2.4.4	Espectroscopia UV-VIS.....	32
	Para poder realizar caracterización del experimento con esta técnica se depositó sobre vidrio, ya que las muestras fueron medidas por transmitancia. Pevio al momento de medir se hizo una limpieza con nitrógeno sobre las muestras para mover cualquier partícula de contaminación de la superficie que pudiera obstruir el paso de la luz. Es un equipo sencillo el cual cuenta con una fuente de luz y un detector, y es controlado con un software. El principal objetivo del uso de esta técnica fue para calcular el valor de la banda prohibida del material (Band gap).....	32
2.4.5	Estación de pruebas.....	33
Capítulo 3	34
Resultados y discusiones	34
3.1	Definición de muestras	34
3.1.1	Efecto Hall.....	34
3.2	Propiedades morfológicas y estructurales	37

3.3 Composición química.....	44
3.4 Propiedades ópticas	46
Capítulo 4.....	49
Proceso de fabricación de TFT's y pruebas eléctricas:	49
4.1 Estudio de ZnTe tipo p como capa activa en un TFT	49
4.2 TFT's por fotolitografía.....	49
4.3.1 Análisis de medición de TFT's fabricados por fotolitografía	54
Conclusiones.....	60
Trabajo a futuro	62
Bibliografía	63
Capítulo 5.....	65
Apéndices.....	65
5.1 Apéndice 1	65
5.2 Apéndice 2.....	66
5.3 Apéndice 3.....	68
5.4 Apéndice 4.....	69

Resumen

Se realizaron experimentos con presión de depósito en películas delgadas de Teluro de Zinc (ZnTe) de tipo "n" a la cual se le añadieron impurezas de cobre por medio de la técnica de co-depósito utilizando un blanco de Teluro de Cobre (Cu_2Te) a 3 distintas concentraciones utilizando la técnica de Depósito por láser pulsado (PLD). Se variaron presiones y se experimentaron con dos diferentes que arrojaban resultados en la disminución del valor de la resistividad de la película; 50 mTorr y 80 mTorr; la presión se controló por medio del uso del gas inerte Argón (Ar).

Se realizaron experimentos de temperatura de depósito variando desde temperatura ambiente hasta los 90°C. El depósito del material se llevó a cabo por medio de la técnica de co-depósito en la cual se realiza la ablación de cada blanco con su respectivo material. Posterior a la obtención del material se realizaron experimentos de tratamiento térmico en el cual se sometieron a temperaturas de 300°C en ambiente controlado de Nitrógeno (N_2) por 20 minutos, con el objetivo de promover la difusión del material dopante.

Se utilizaron diferentes sustratos dependiendo de la caracterización que se les realizó, entre ellas se encuentran vidrio porta muestras, Silicio (Si) altamente dopado, Indium Tin Oxide (ITO).

Se realizaron pruebas eléctricas por medio del equipo de medición de Efecto Hall. Una vez teniendo las muestras con las características semiconductoras buscadas se realizó caracterización de las muestras por medio de mediciones de transmisión óptica para obtener su energía de banda prohibida, también se caracterizó la estructura cristalina por medio de Difracción de Rayos-X, la composición química por medio de Espectroscopia Raman, se realizaron mediciones de microscopia electrónica de barrido para controlar y relacionar el espesor con el número de disparos y permanecer constante en cuanto a crecimiento de película.

La energía de banda prohibida por las altas temperaturas y por su tipo se obtuvo a 3.2 eV, al cual al añadir impurezas de cobre en tres distintas concentraciones, el

valor de la banda prohibida disminuyo hasta 2.6eV, teniendo un material tipo "p" y adecuado para su aplicación en dispositivos.

Se calculó la cantidad atómica del cobre como impureza y resulto ser de menos de 1%at, se está realizando un dopaje mínimo y sin embargo las concentraciones de portadores disminuyen notablemente según las concentraciones. Se encontró una fase poco intensa de Cu_2Te en la muestra por medio de Difracción de Rayos-X.

Se fabricaron transistores de película delgada (Thin-Film Transistors) por dos métodos; Máscara oscura (Shadow Mask) y Fotolitografía; Se fabricaron con una estructura en la cual los contactos de Fuente-Drenaje se encontraban por encima y el contacto de compuerta por la parte de abajo. Se realizaron mediciones de los transistores de Voltaje de Compuerta contra Corriente de Drenaje para observar el cambio de conductividad en el canal formado entre contactos Fuente-Drenaje.

El material ZnTe permaneció metálico y se encontró que con las propiedades encontradas no es funcional para la fabricación de transistores.

Summary

Deposition pressure experiments were performed for n-type Zinc Telluride (ZnTe) thin films. Copper was added in-situ through a co-deposition technique to form a Copper Telluride (Cu_2Te) with different concentrations using the Pulsed Laser Deposition (PLD) technique. Deposition pressure was modified using Argon (Ar) as gas atmosphere inside the deposition camera; 50 mTorr and 80 mTorr.

Deposition temperatures ranged from room temperature to 90°C. After deposition annealing treatments were done at a temperature of 300°C in N₂ atmosphere for twenty minutes in order to enhance the dopant material diffusion. Three different substrates were used in the experimental, among them can be mentioned glass, highly doped silicon and Indium Tin Oxide (ITO).

Electrical characterization was done by the Hall Effect technique. Once samples were appropriate for the experiment, optical transmission measurements were done in order to obtain the band gap of the films. Crystalline structure was measured by X-Ray Diffraction technique and chemical composition was measured by Raman spectroscopy. Thin films thickness and morphology was also measured in order to analyze and control thicknesses and structural properties and to relate number of shots for maintaining constant the growth of the films.

Band gap was 3.2 eV and this value decreases when impurities were added, carrier concentration decreased upon higher concentrations. A Cu_2Te phase was found in the XRD patterns.

Thin films transistors were fabricated using two different techniques; Shadow mask and photolithography. TFT's were fabricated with the same structure; Source and Drain contacts upside and Gate down.

Electrical measurements on the devices included gate voltage vs. drain current in order to measure conductivity change in the TFT channel between Source and Drain contacts. ZnTe as p-type was metallic, and is not functional for TFT's fabrication.

Capítulo 1

1. Introducción

El desarrollo científico de nuevos materiales se ha convertido hoy en día de gran interés en el mundo de la investigación debido a que se sabe entre la comunidad científica, como afirman algunos autores[1], que la era del silicio está por terminar dentro de pocos años, por lo que buscan materiales semiconductores alternos que tengan un igual o mejor desempeño por un costo menos elevado. Muchos de estos materiales son llamados semiconductores compuestos, ya que se conforman con elementos de dos o más grupos de la tabla periódica, así como los materiales semiconductores del grupo II-VI, los cuales cuentan con un valor amplio de banda prohibida y esto los convierte en materiales de uso prometedor debido a su potencial aplicación en dispositivos de estado sólido como foto detectores, diodos LED (*Light emission diodes*) y celdas solares. [2]

El uso de nuevas técnicas de crecimiento de películas delgadas es de suma importancia en los nuevos campos de investigación ya que conducen a un continuo mejoramiento en las características y propiedades de los materiales utilizados en el campo. Como ejemplo se cuenta con la técnica de PLD (Pulsed Laser Deposition), una técnica muy versátil para la obtención de nuevos materiales por sus múltiples variables de depósito, lo que ha despertado el interés en su uso científico tanto como en nivel industrial. [3]

1.1 Antecedentes

1.1.1. Electrónica flexible

La electrónica flexible cuenta con una larga historia. Primeramente, cualquier objeto delgado se puede decir que es flexible. Hace ya 4 décadas, celdas solares de silicio

mono cristalino fueron reducidas en espesor para aumentar el radio de potencia/peso para aplicaciones en satélites extraterrestres[4]. Por el hecho de ser delgadas fueron aplacadas una a una como hojuelas de maíz. La palabra flexible puede significar muchas cualidades: Facilidad de doblaje, moldeable, elasticidad, de peso ligero, irrompible, de área larga, etc. Por eso ahora en día aquellos circuitos integrados de silicio en tarjetas inteligentes, han sido adelgazados para evitar, en ejemplo, que el usuario o dueño al sentarse en ella, la tarjeta no se rompa.

Los transistores de película delgada: TFT, por sus siglas en inglés "*Thin film transistors*". Son un segmento emergente de la electrónica flexible, debido a los arreglos de transistores a través de circuitos electrónicos, que ahora en día para la industria significa: Pantallas flexibles, arreglos de sensores de Rayos-X. Sin embargo, la electrónica flexible no cierra sus puertas a solo un par de aplicaciones industriales, para los investigadores del área, llega más allá que pantallas y sensores, llega a ser una gran gama de aplicaciones a las cuales apostar, puede ser textiles y pieles electrónicas, implantes neuronales, medidores corporales, entre muchas otras más. [5]

1.1.2. Transistores de película delgada (Thin film transistor)

Una película delgada es una capa de material en un rango de espesor de entre fracciones de nanómetros a varios micrómetros, ésta es fabricada por el depósito de átomos individuales sobre un sustrato definiéndose como un material con baja dimensionalidad.

Los transistores de película delgada se han convertido durante los últimos años el cimiento que dio a luz a la industria de la electrónica delgada, justo así como los circuitos integrados de silicio en su tiempo fueron llamados la "semilla" que dio a luz la revolución de la electrónica computacional.[6]

Hoy en día decenas de grandes empresas fabrican millones de aparatos electrónicos cada año, conteniendo cada uno miles de millones de transistores de película delgada.

Toda esta evolución tecnológica y desarrollo, viene de alrededor de 70 años atrás, desde los primeros días de la física de semiconductores. Era en ese tiempo cuando los materiales se empezaron a clasificar no solo por su conductividad que era intermedia entre los metales y los aislantes, si no como materiales cristalinos que un pequeño número de cargas móviles por celda unitaria y una dependencia de conductividad notable hacia los niveles de temperatura.

A pesar que la historia del transistor de unión bipolar data de la década de los 40 y 50, el primer transistor de película delgada funcional se desarrolló oficialmente en el año 1962 por el científico P.K. Weimer en los laboratorios RCA [7]. Es, a partir de aquí que empieza la historia e investigación enfocada los TFT's.

Los TFT's son dispositivos de efecto de campo de tres terminales, en los cuales el principio de funcionamiento se basa en la modulación del flujo de corriente por medio de la capa semiconductor colocada en medio de dos electrodos (fuente y drenaje). Una capa dieléctrica es insertada entre el semiconductor y un electrodo transversal (compuerta), siendo la modulación de corriente alcanzada por la inserción capacitiva de portadores cerca de la interface dieléctrica/semiconductora conocido como canal de acumulación (Accumulation channel), siendo este proceso conocido como efecto de campo [8]. En la figura 1 se puede observar una estructura común de un TFT teniendo 3 terminales marcadas con puntos, siendo fuente/drenaje y compuerta.

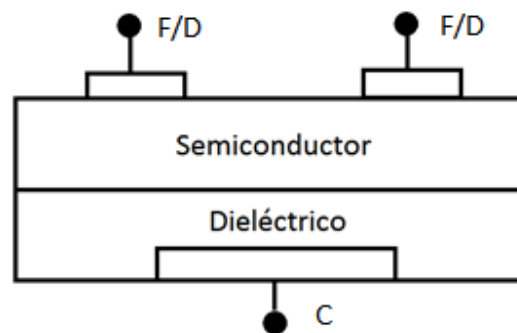


Figura 1. Imagen transversal de la estructura básica de un TFT (Contactos metálicos: F/D: Fuente/Drenador, C: Compuerta)

1.1.3 Funcionamiento del Transistor

Para comprender el funcionamiento de un transistor se necesita entender cómo funciona un diodo de unión p-n. En este dispositivo dos materiales, uno tipo “p” y el otro tipo “n” se unen en una misma base. En el momento en que son unidos los electrones y los huecos en la región de la unión se combinan, resultando en una falta de portadores en la región de la unión. Esta región (región de agotamiento) se comporta como una barrera para la corriente siendo este efecto la base de su funcionamiento. [7][9]

Cuando un potencial positivo se aplica en el material tipo p y un potencial negativo en el material tipo n se produce una polarización directa. Cuando esto sucede el potencial presiona a los electrones en el material n y a los huecos en el material p para que se recombinen con los iones cercanos a la unión reduciendo al región de agotamiento. Como la región de agotamiento se reduce los electrones en el material n son fuertemente atraídos por el potencial en el material p. Conforme va aumentando el potencial la región se adelgaza más y llega a un punto en el que los electrones pueden pasar libremente y la corriente aumenta de manera exponencial.

1.1.4 Dispositivo MOSFET

El transistor de efecto de campo de metal óxido semiconductor (MOSFET= Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) es un dispositivo de tres terminales que es capaz de controlar, a través de una de sus terminales, la corriente que circula entre 2 de sus terminales. Se emplea para una amplia variedad de aplicaciones que van desde usarlo como un simple dispositivo de apagado y encendido, hasta el

control de cada pixel en una pantalla o el funcionamiento completo de un procesador en una computadora. [10]

El término efecto de campo en el nombre del dispositivo viene de un fenómeno muy conocido que consiste en la habilidad de un imán de atraer limaduras de metal sin la necesidad de un contacto físico directo. El campo magnético de un imán actúa sobre las limaduras y las atrae sobre el imán a través de un esfuerzo por parte de las líneas de flujo magnético para mantenerlas a tan corta distancia como sea posible. Para el MOSFET se establece un campo eléctrico por medio de las cargas presentes que controlarán la trayectoria de conducción del circuito de salida, sin necesidad de un contacto directo entre la cantidad que controla y la que es controlada. Los dispositivos MOSFET se presentan en 2 variantes, en la figura 2 se observan los variantes del dispositivo según si tipo de canal.

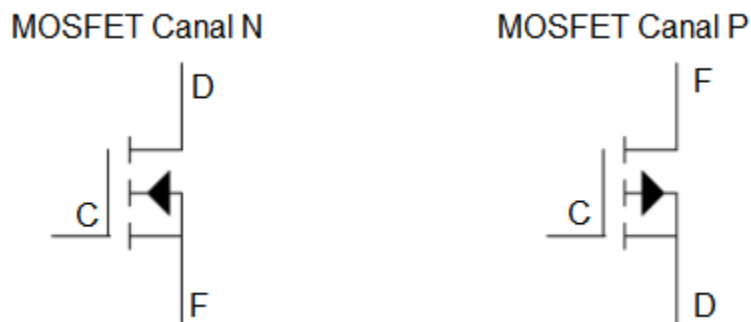


Figura 2: Simbología para MOSFET: Canal tipo N (Izquierda) y Canal tipo P (Derecha).

1.1.5 Funcionalidad del MOSFET

Un transistor MOSFET controla el paso de la corriente entre los contactos de fuente y drenaje, haciéndolo mediante la aplicación de un voltaje (Que el valor mínimo se le llama Voltaje de Umbral V_{TH}) en el contacto de compuerta.

Simplemente el dispositivo conducirá corriente cuando existe un voltaje en la compuerta y si no lo hay, el dispositivo no conducirá ninguna corriente.[11]

1.1.6. Semiconductores para películas delgadas

Los materiales semiconductores son una clase especial de elementos cuya conductividad se encuentra entre la de un buen conductor ($10^{-2} \Omega \cdot cm$) y la de un aislante ($10^9 \Omega \cdot cm$). También se puede definir como un material que tiene un ancho de banda prohibida (Band-gap) entre 0 y 4 eV. El semiconductor mayormente se ha utilizado es el Silicio (Si) por su gran abundancia y facilidad de refinar a nivel industrial para controlar su pureza, que es un paso importante en la fabricación de dispositivos. En general, los factores más importantes que determinan las propiedades básicas de los semiconductores, como por ejemplo, las propiedades ópticas y eléctricas, están relacionadas con la composición química, su estructura cristalina, la presencia de defectos e impurezas (intencional o no intencionalmente colocadas en ellos), y las dimensiones de la estructura del semiconductor.

La composición química y la estructura cristalina determinan la estructura de banda electrónica, la cual tiene la mayor influencia en las propiedades del material semiconductor. La presencia de defectos e impurezas da lugar a varios estados electrónicos que afectan fuertemente las propiedades ópticas y eléctricas.

Una de las principales aplicaciones de los materiales semiconductores es el amplio rango de dispositivos eléctricos y dispositivos opto-electrónicos que está relacionado a la capacidad de formar diferentes tipos de uniones, resultando estas en homogeneidades electroestáticas y campos eléctricos ensamblados. Entre las uniones más destacadas se encuentran:

- 1) P-N homojunction (Entre dos semiconductores de regiones de distinto dopaje)
- 2) Metal-semiconductor junction (barrera Schottky)
- 3) Heterojunction (formados por dos semiconductores distintos que fueron unidos al momento de ser depositados o por crecimiento epitaxial)

Dispositivos eléctricos basados en las uniones mencionadas anteriormente, son usualmente empleados como elementos rectificadores (diodos P-N), o como secciones en arreglos de transistores, o un el área amplia de dispositivos LED (Light emitting devices)

1.1.7. Técnicas de depósito de semiconductores

Existen docenas de técnicas de depósito para la formación de materiales. Las técnicas de depósito de películas delgadas son básicamente, o puramente físicas como la evaporación o puramente químicas como el procesamiento químico en fases líquidas y gaseosas de los materiales.

A lo largo del tiempo las distintas técnicas de depósito han ido evolucionando, ya que los primeros depósitos que datan de 1971 eran de aproximadamente 10 micrómetros; hasta llegar a la actualidad en donde se depositan películas delgadas desde 5 a 10 nanómetros de espesor[12] Entre las técnicas más sobresalientes de transferencia de material están: Depósito físico de vapor (PVD), depósito químico por vapor (CVD), depósito electroquímico (ECD), crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE) y depósito por capa atómica (ALD).

En la figura 3, se explica por medio de un diagrama como el tipo de energía con el que se lleva a cabo un depósito de película delgada lleva a subdivisiones de distintas técnicas dentro de las técnicas de PVD y CVD.

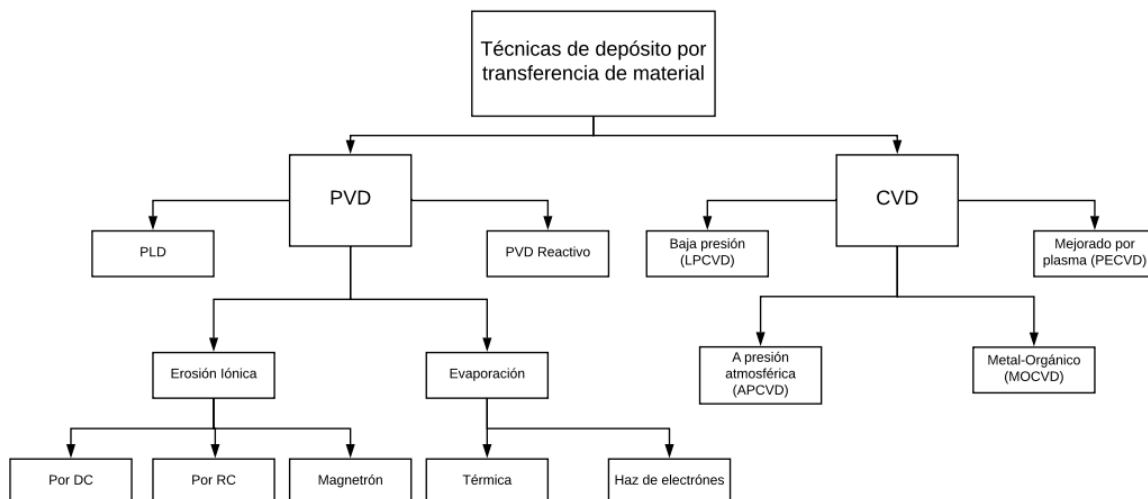


Figura 3: Diagrama de flujo de las técnicas de depósito por transferencia de material (PVD y CVD) y sus variantes.

1.1.8. Técnicas de dopaje para semiconductores

A la técnica en la cual se añaden átomos de impurezas a un material semiconductor intrínseco (material puro), con el objetivo de alterar su conductividad se le llama **dopaje**. Existen dos métodos generales de dopaje los cuales son: Difusión e implementación por ionización[13];

El proceso de difusión molecular ocurre cuando un semiconductor cristalino es sometido a altas temperaturas ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) en una atmósfera gaseosa que contenga los átomos de impurezas deseadas. A esta alta temperatura, muchos de los átomos del cristal se mueven libremente de su sitio en la red cristalina, provocando así vacancias que pueden ser ocupadas por los átomos de impurezas.

Cuando la temperatura disminuye, los átomos de impurezas sustituyen el lugar donde había vacancias y quedan permanentemente congeladas. La distribución de los átomos de impurezas se puede realizar de varias formas:

- ✓ Difusión en espacios vacíos: Los átomos de impureza llenan los espacios vacíos en la estructura cristalina; estos espacios están siempre presentes, incluso en cristales perfectos.
- ✓ Difusión intersticial: El material dopante se mueve entre los átomos de la estructura cristalina del semiconductor.
- ✓ Difusión de intercambio de lugar: Los átomos dopantes cambian el lugar de los átomos pertenecientes a la estructura cristalina del material.

La velocidad del proceso de difusión depende de distintos factores:

- Material dopante
- Gradiente de concentración
- Temperatura

- Orientación cristalográfica del sustrato

Por otro lado la implantación iónica generalmente sucede a temperaturas más bajas que en la difusión. Un haz de iones de impurezas es acelerado a un rango de 50 KeV o más para después ser dirigida con un campo eléctrico hacia el sustrato.

Los iones con alta energía penetran el cristal a una profundidad promedio a partir de la superficie dependiendo del voltaje de aceleración. Una de las ventajas de este método es, que cantidades controladas de impurezas pueden ser introducidas en regiones específicas del cristal. Una desventaja de esta técnica es que los átomos de impurezas chocan con los átomos del cristal y estos causan un desorden en la red, que de igual manera puede ser arreglado con un tratamiento térmico. El tratamiento se convierte siempre en un paso necesario después de dopar con esta técnica.

1.2 Propiedades ópticas del Teluro de Zinc (ZnTe)

El semiconductor ZnTe del grupo II-VI, es un anfitrión bastante atractivo para la fabricación de dispositivos opto-electrónicos debido a su *band gap* directo que se encuentra en el color verde del rango espectral, con un valor de 2.26 eV a temperatura ambiente. Este material es también utilizado como capa intermedia para formar contactos de baja resistencia en celdas solares de Teluro de Cadmio (CdTe). Entre otras aplicaciones de dispositivos, el Teluro de Zinc es un candidato interesante para diodos emisores de luz de alta intensidad (*LED: Light Emission Diode*), debido a que la longitud de onda de emisión corresponde con la máxima sensibilidad del ojo humano.

Los materiales que encajan en las películas de Teluro de Zinc y que pueden bajar su resistencia de contacto, son impurezas de Plata (Ag), Cobre (Cu), y Oro (Au), haciendo esto atractivo al material para otras aplicaciones como sistemas de control remoto, transistores, detectores, entre otros[14].

1.2.1 Propiedades estructurales de ZnTe

La apariencia de este material es de color gris o en polvo combinado entre color rojo-café, o cristales de color Rojo-Ruby cuando es crecido por sublimación[15]. Típicamente la estructura cristalina del telururo de zinc es cúbica (Zincblenda), pero también pueden crecer como cristales hexagonales (Wurtzita). Es claro que la estructura cristalina de las películas delgadas dependerán directamente del método que se emplee al crecerlas, entre los métodos más comunes que los científicos utilizan para depositar este tipo de películas delgadas están; *High-frequency cathode sputtering*, *pyrolysis*, *pulsed laser deposition (PLD)*, *electron-beam evaporation* y *close space sublimation (CSS)*.

Por ejemplo, en la imagen 1 se observan “nanobelts” crecidos por solución química muestran bajo un estudio de rayos X, su estructura de zincblenda o cúbica orientada en la dirección (2 2 0). Dependiendo su orientación según este estudio, de la temperatura de crecimiento (250°C).

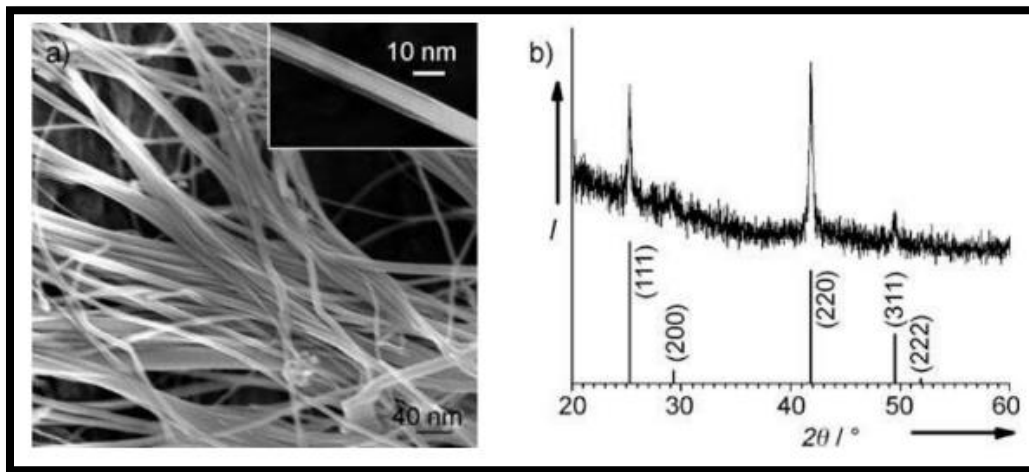


Imagen 1: a) Imagen obtenida con FE-SEM de los “nanobelts”. b) Patrón de rayos-x de “nanobelts” crecidos en silicio. [16]

Ahora, en la imagen 2 se observan los resultados de un estudio de películas delgadas de ZnTe crecidas por un método físico, demuestran que su estructura

cristalina es cúbica, con crecimiento en la fase (1 1 1) del plano cristalográfico. La influencia de distintos gases en su crecimiento no contribuía a ningún cambio en su estructura.

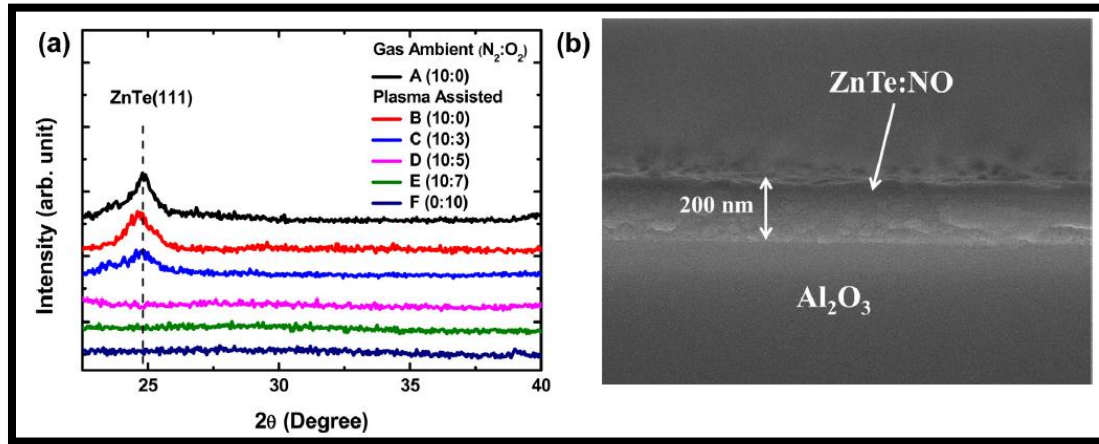


Imagen 2: a) Patrón de Rayos-X de películas delgadas de ZnTe:N, ZnTe:O, ZnTe:NO . b) Micrografía SEM de una película delgada de ZnTe:NO, sección transversal de la imagen.[16]

1.2.2 Propiedades eléctricas de ZnTe

Las propiedades eléctricas de ZnTe se encuentran resumidas en la tabla 1:

Propiedades eléctricas de ZnTe	
Constante dieléctrica	10.4
Ancho de banda prohibida (Band Gap)	2.26 eV
Movilidad de electrón	340 cm ² /Vs
Movilidad de huecos	100 cm ² /Vs

Tabla 1. Propiedades eléctricas de ZnTe[17]

Actualmente, investigadores han trabajado en el dopaje de ZnTe con distintos materiales para incrementar la conductividad, incluyendo entre estos materiales: Plata, cobre, oro, dopando con distintas técnicas, tales como la co-evaporación,

difusión, intercambio iónico, etc. Esto con el objetivo de mejorar las propiedades de las películas delgadas para sus múltiples aplicaciones. [18]

En el trabajo realizado por Errandonea et al.[17] reportan dependencia de las propiedades eléctricas del Teluro de Zinc al cambio de presión. Propiedades tales como Resistividad (ρ), concentración de portadores (n/p), y movilidad (μ) son las que se encargan del comportamiento de algún dispositivo. Sin poder controlar cambios en estas propiedades del material no sería factible hacer investigación en ninguna de sus áreas de oportunidad. En las siguientes gráficas se muestran cambios en las propiedades mencionadas del material.

En la imagen 3 se observa como la resistividad disminuye conforme aumenta la presión, sin embargo la concentración de portadores aumenta hasta 3 órdenes de magnitud y la movilidad disminuye un orden de magnitud de igual manera al aumentar la presión, se observa también que a partir de 11 GPa, las tres propiedades mencionadas sufren un descontrol al no seguir el patrón uniforme que llevaban al cambio de presión.

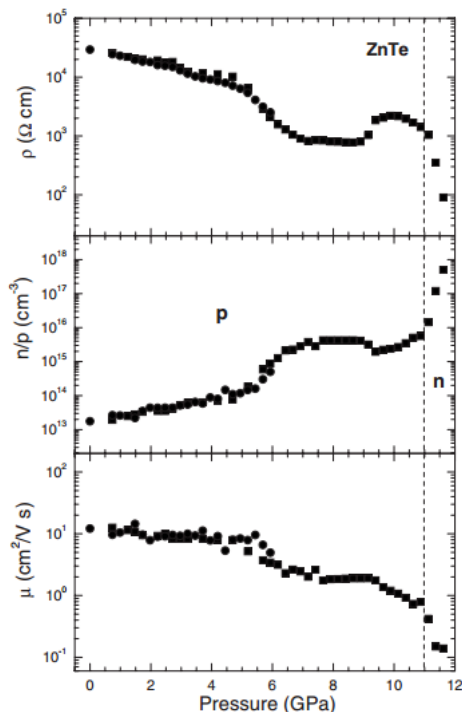


Imagen 3: Propiedades eléctricas de ZnTe. (Resistividad (ρ), Concentración de portadores (n/p), Movilidad (μ)).[17]

1.2.3 Aplicación en transistores de película delgada

“Semi-conducir” refiere a que la conductividad de un material puede ser manipulada utilizando electrodos, en particular un electrodo de *compuerta* en un arreglo de transistor. Esto es posible no solo en transistores si no en distintos dispositivos tales como celdas solares[19], entre otros. El ZnTe es un atractivo candidato para reemplazar la tecnología del silicio, esto es por su desempeño y por el ahorro que este podría causar en el costo a través de distintos métodos de procesamiento ya que éste se procesa por medio de temperaturas menores. El ZnTe por sus propiedades semiconductoras, funciona como capa activa en un transistor, conectado a los contactos de fuente y drenaje en la estructura convencional de TFT's.

Los TFT's son dispositivos de efecto de campo de tres terminales, en los cuales el principio de funcionamiento se basa en la modulación del flujo de corriente por medio de la capa semiconductor colocada en medio de dos electrodos (fuente y drenaje). Una capa dieléctrica es insertada entre el semiconductor y un electrodo transversal (compuerta), siendo la modulación de corriente alcanzada por la inserción capacitiva de portadores cerca de la interface dieléctrica/semiconductora conocido como canal de acumulación (Accumulation channel), siendo este proceso conocido como efecto de campo. [8].

1.3 Depósito por láser pulsado (PLD)

PLD por sus siglas en inglés "Pulsed Laser Deposition" es una técnica de depósito física de evaporación, llevada a cabo en un sistema de vacío, que comparte ciertas

características del proceso con otras técnicas de depósito como sputtering y molecular beam epitaxy.

La técnica de PLD, es capaz de reproducir casi cualquier tipo de material, desde óxidos, metales y polímeros. Su alta reproducibilidad estequiométrica, y versatilidad, posicionan a esta técnica entre una de las más poderosas para la producción de óxidos complejos, semiconductores magneto-diluidos, entre otros.[20]

En esta técnica un láser pulsado se enfoca hacia un blanco del material que se va a depositar. Debido a la alta densidad de energía del láser, cada pulso del láser evapora o realiza una ablación en pequeñas cantidades del material, creando así una "pluma de plasma" conteniendo el material que se está evaporando. El material desprendido del blanco va fuertemente dirigida dentro de esta pluma de plasma en dirección al sustrato.

Su versatilidad se desprende de toda la variedad de propiedades de depósito que pueden variar; tales como frecuencia del láser, presión y temperatura, temperatura de sustrato. Entre otra de las propiedades de ésta técnica se encuentra también la cantidad de blancos que puedes incluir al momento de depositar, la manera en que el láser va a erosionar al blanco, etc.

El gas utilizado en la técnica puede variar según dos propósitos, uno es que hay materiales que necesitan de una reacción para generarse como por ejemplo en una cámara donde utilices oxígeno, generalmente lo que crecerá serán óxidos, lo cual sería necesario la presencia del gas, el otro propósito es que el gas que se utilice participa en reducir las energías cinéticas de las especies en ablación.

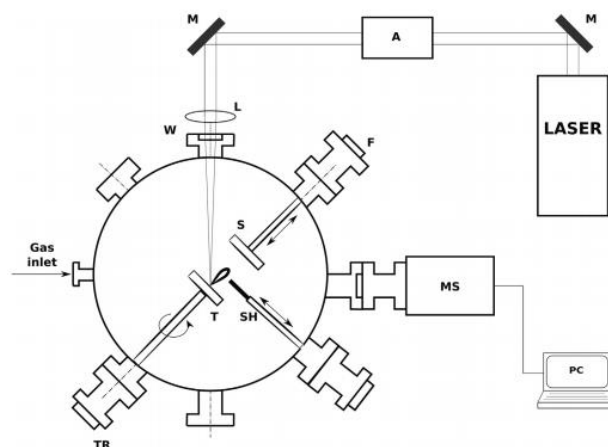


Figura 4: Cámara para el proceso y operación de la técnica de PLD (M: Espejos; F: Sistema de movimiento de sustrato; A: Atenuador; L: Lentes; W: Ventanas para entradas de láser; S: Sustrato; I: Blanco; TR: Rotación del blanco; SH: Obturador; MS: Espectrómetro de masas. [21]

En la figura 4 se muestra un diagrama esquemático del sistema de deposición por láser pulsado. Se observan las múltiples entradas que estas cámaras pueden tener, en cuanto a variabilidad para experimentos, estas entradas pueden ser para algún equipo de medición o para observación como ventanas. La estructura y acomodo puede variar, incluso en algunos arreglos de cámara se encuentran a cierto ángulo en posición hacia la muestra lo cual puede definir variantes al momento de obtención de películas[3].

A continuación en la imagen 41 se observa el sistema de PLD que se utilizó en este experimento, cuenta con dos cámaras para dos propósitos: Cámara de óxidos y cámara para uso general. Esta última se utiliza para crecer cualquier otro material que no sea un óxido; una de las características principales de esta cámara es el empleo del gas Argón (Ar) para controlar la presión dentro de la cámara.

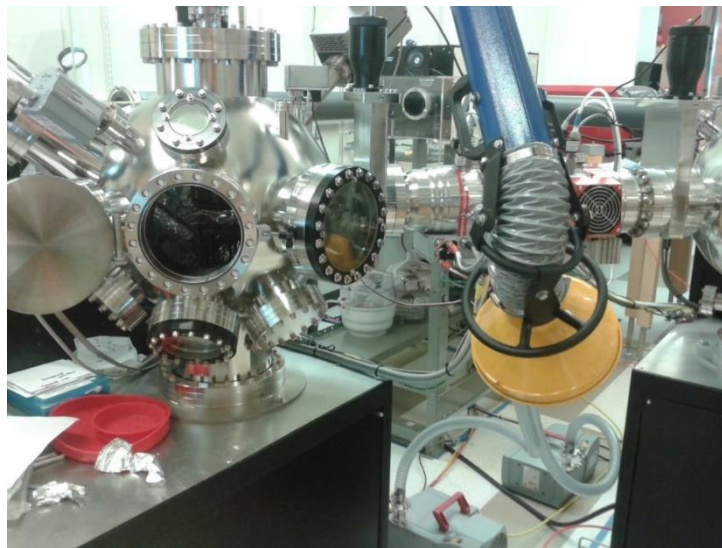


Imagen 4: Cámara de propósito general del sistema de PLD utilizada en este experimento

1.4 Justificación

Actualmente el material ZnTe de tipo p ha sido de poco uso en aplicaciones específicas tales como dispositivos electrónicos. Se ha trabajado con ZnTe tipo p para elaborar transistores de capa delgada de canal tipo p utilizando el método de PLD y haciendo un dopaje con intercambio iónico con soluciones de distintas concentraciones de cobre.

El Teluro de Zinc (ZnTe) es un material bastante atractivo con un band gap directo de 2.26 eV, su particular atractivo en el campo de la optoelectónica ha llevado este material a ser investigado no solo en el campo sino como material sustituyente de actuales tecnologías.

La incorporación de impurezas ha revelado que la conductividad del material puede ser modificada dando paso a diferentes propiedades.

El cobre (Cu) se ha utilizado como impureza de tipo “aceptor” (crea huecos) para el ZnTe y otros materiales, tales como el CdS [22]. El depósito por láser pulsado es reconocido como una técnica importante para la fabricación de películas delgadas de varios componentes debido a su flexibilidad y depósito estequiométrico de los materiales, así como depósitos a temperatura ambiente.

1.5 Hipótesis

Es posible obtener ZnTe tipo p a partir de la técnica de depósito por láser pulsado (PLD), realizando un dopaje in-situ con impurezas de cobre utilizando un blanco de ZnTe y otro blanco con Cu_2Te .

1.6 Objetivo principal

El objetivo principal de este trabajo de investigación es conseguir ZnTe tipo p como material final, de manera que se agregan impurezas de cobre al momento de depositar el material (in-situ) dentro de la cámara de PLD fungiendo las propiedades de depósito para ambos blancos con el propósito de estudiar, analizar y caracterizar el material obtenido e investigar si es posible utilizarlo como la parte activa dentro de un arreglo de transistores.

1.7 Objetivos particulares

- ✓ Obtener ZnTe de tipo p añadiendo impurezas de cobre directamente al depositar por medio de la técnica de PLD.
- ✓ Establecer rutina de depósito y obtención del material para poder reproducir.
- ✓ Realizar la caracterización física del material obtenido.
- ✓ Implementar el material como capa activa dentro de arreglos de transistores.
- ✓ Fabricación de transistores de capa delgada con canal tipo P.

Capítulo 2

Metodología experimental

2.1 Experimento

El experimento consiste en realizar un dopaje in-situ del material ZnTe con Teluro de Cobre (Cu_2Te), utilizando la técnica de depósito de PLD para modificar sus propiedades conductoras. El primer paso es estudiar el sistema $ZnTe:Cu_2Te$, para calcular número de disparos e intervalos de co-depósito para la conveniencia del experimento.

Se pretende obtener ZnTe de tipo “p”, y una vez consiguiendo el material, buscar las propiedades óptimas para fabricar TFT’s de canal tipo “p”. El método de co-depósito consiste en depositar capas muy delgadas de los materiales que intervendrán en la película, repitiendo así el proceso hasta alcanzar algún espesor deseado.

Se utiliza un blanco de Cu_2Te como material dopante y se estableció un determinado número de disparos para obtener el material con las propiedades deseadas de tal manera que se cuenta con varias muestras para comparar.

Posterior al depósito y dopaje in-situ, se realiza un tratamiento térmico a 300°C por 10 minutos en una atmósfera de Nitrógeno (N_2) para promover la difusión del material en la red cristalina, este tratamiento promueve la difusión que posiblemente no se completó al momento de depósito por las temperaturas de depósito de 90°C. La presión dentro de la cámara al momento de realizar el depósito se establece en 80 mTorr.

La presión se estableció a 80 mTorr después de realizar pruebas a distintas presiones, al comparar los resultados estructurales y eléctricos las muestras a dicha presión mostraban un mejor comportamiento.

La relación de disparos se definió en base a estudios realizados con un equipo de medición de efecto hall al lograr ver el cambio en el tipo de portadores obteniendo un material tipo “p”.

Se utilizó Argón (Ar) como gas de fondo al momento de depósito con el propósito de controlar la presión dentro de la cámara y por sus propiedades como gas inerte. Después de obtener las muestras con películas de ZnTe tipo “p” se lleva a cabo caracterización óptica, estructural y electrónica.

La parte final del experimento consiste en la fabricación de transistores por el proceso de fotolitografía. Para estos dispositivos se realizarán mediciones eléctricas correspondientes para definir sus características.

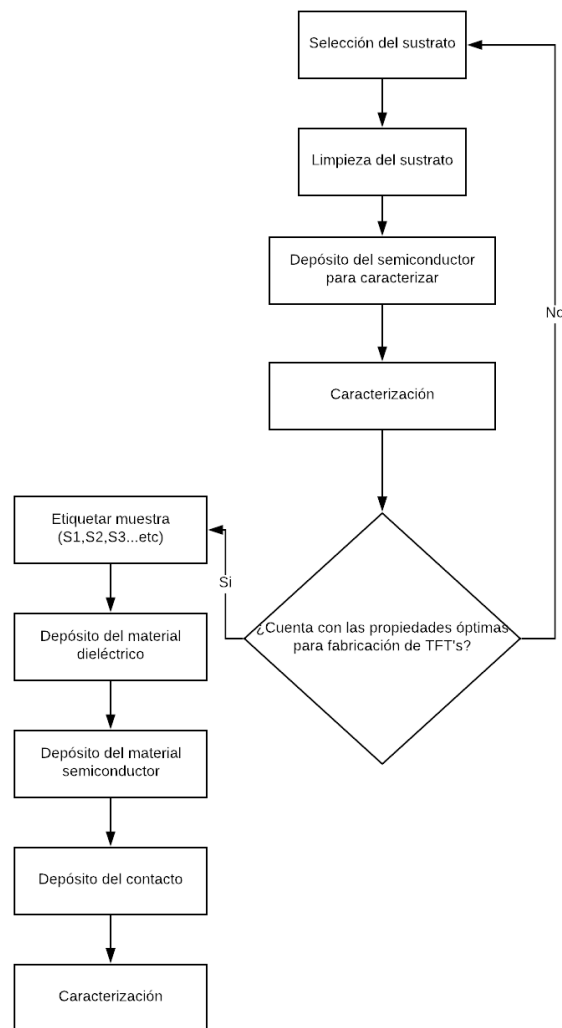


Figura 5: Diagrama del proceso experimental presentado en este trabajo.

En la figura 5 se observa el proceso a seguir para el depósito de películas y caracterización: tipo de sustrato a utilizar, proceso de limpieza (indispensable para eliminar cualquier rastro de suciedad o contaminación que pudieran afectar el crecimiento de las películas), depósito del semiconductor y la aplicación de contactos, además de la caracterización necesaria para cada material.

Dependiendo de las propiedades del material obtenido se seleccionarán posterior a su caracterización para ser empleadas en la fabricación de dispositivos TFT's.

2.2 Sustratos y limpieza

2.2.1 Sustratos

El sustrato se refiere al elemento que servirá de sostén a la muestra del material que será depositado, este debe cumplir con ciertos requisitos para lograr obtener materiales uniformes y con características esperadas, en otras palabras, es un paso crucial en la formación de materiales para su estudio y caracterización. Dependiendo de la finalidad de la película que se depositará, se escogerá el material del sustrato. En este experimento los sustratos más utilizados son: Vidrio, obleas fraccionadas de silicio, y obleas fraccionadas de silicio altamente dopado (Si p+). El uso de vidrio o silicio al momento de depositar la película tiene como finalidad el análisis de propiedades tales como resistividad, cálculo de ancho de banda prohibida, difracción de rayos-x (XRD), espectroscopia foto-electrónica de rayos-x (XPS), y para ambos casos para la medición de espesores. Utilizar Si p+ dependerá de la necesidad de construir algún dispositivo.

2.2.2 Limpieza de sustratos

Dentro de un laboratorio, es de suma importancia mantener la limpieza de cualquier material o instrumento que se esté manejando. En el proceso de depósito para las películas delgadas no es la excepción. Cualquier partícula de suciedad sobre la superficie puede provocar que las características de las películas se modifiquen drásticamente tanto como para no ser fiable; desde la morfología hasta la composición, llevando con esto el rendimiento de un dispositivo fabricado sobre suciedad a ser defectuoso o nulo.

Para el depósito de cualquier tipo de material en el laboratorio se sigue normalmente el mismo procedimiento de limpieza de sustratos, el cual consta de cuatro pasos: lavado con acetona, lavado con alcohol isopropanol (IPA), lavado con agua des ionizada y por último realizar el secado con nitrógeno. Ahora, debido a la formación de suciedad en la superficie se omite el paso de lavado con agua des ionizada y se pasa desde el lavado con IPA al secado con nitrógeno.

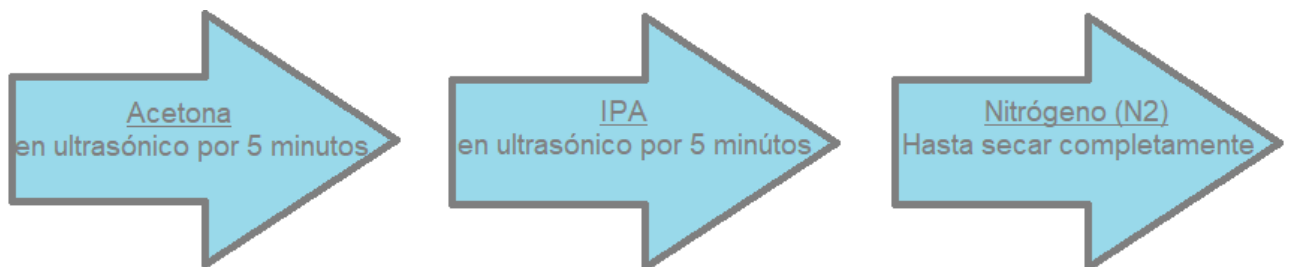


Figura 6: Flujo del proceso de limpieza de sustratos.

Los sustratos a limpiar, tanto vidrio como silicio, se colocan dentro de un baño ultrasónico por cinco minutos con cada una de las sustancias previamente mencionadas. Tal como se observa en la figura 6, siempre se debe seguir el mismo orden, ya que cada una tiene una función específica; la acetona remueve cualquier contaminante adherido a la superficie del sustrato, el IPA remueve los rastros de acetona presentes.

Después del lavado lo siguiente es el proceso de secado con nitrógeno, eliminando toda la humedad presente en la superficie del sustrato; así se evitará cualquier tipo de reacción en la película con otros elementos.

El manejo de los sustratos siempre debe de ser lo más limpio posible, utilizar guantes nuevos y limpios, pinzas adecuadas para cada tipo de sustrato y sobre todo un medio seguro de almacenaje que ayude a manipularlo con facilidad.

2.3 Semiconductor ZnTe:Cu₂Te por la técnica “Depósito por láser pulsado”

En esta sección se describirá el proceso que se siguió para el crecimiento del material semiconductor utilizado en el experimento. Se utiliza Teluro de Zinc (ZnTe) como material semiconductor al cual se le agregarán átomos contaminantes de Teluro de Cobre (Cu₂Te) con la finalidad de conseguir un ZnTe tipo “p”.

2.3.1 Descripción del equipo

Para la realización de este experimento se utilizó un láser excímero de la marca GAM LASER, INC modelo EX200 el cual emite en la región del ultravioleta. Este tipo de láser es una combinación de gas inerte con un gas reactivo (usualmente un gas halógeno). El equipo opera con fluoruro de kriptón (KrF), la longitud de onda que es de 248 nanómetros y cuenta con 25 kV de energía de entrada para generar un haz con 250 mJ de salida.; la frecuencia máxima de operación es de hasta 20 Hz y una longitud de pulso de 20 a 26 nanosegundos. Todas estas características permiten al láser modificar las propiedades de la película que se depositará, mediante la modulación de la densidad de energía que incide sobre el blanco. La temperatura de operación del láser no pasa los 33°C. El equipo cuenta con un detector interno para monitorear la energía antes, durante y después del proceso. El uso diario reduce la energía del láser haciendo necesario realizar una recarga del gas.

El equipo cuenta con 2 cámaras de vacío, cada una para distintos propósitos; una es únicamente para hacer depósitos de óxidos y la otra es para uso general. En este experimento por el tipo de material se utiliza la cámara de uso general.

El motivo por el cual se cuenta con dos cámaras con distintos propósitos es porque cualquier contaminante puede afectar fuertemente el crecimiento de las películas. Para crecer los diferentes materiales se utilizan atmósferas distintas, oxígeno (O) para la cámara de óxidos, en la cual usualmente se crecen óxidos de cualquier tipo y Argón (Ar) para la cámara de uso general, en la que se crece cualquier otro tipo de material; de esta manera se evita mezclar elementos que pudieran afectar el crecimiento y las propiedades de las películas.

El diseño de las cámaras es exactamente igual, y cuentan con los mismos accesorios como se ve en la imagen 7. Los elementos externos que componen cada una de las cámaras son: una bomba mecánica, una bomba turbo molecular, una compuerta la cuál separa y aísla las bombas de la cámara de vacío, válvulas reguladoras por las cuales se controlan los niveles de los gases a utilizar, y la compuerta principal, que es por donde se cargan las muestras. Dentro de la cámara, cada una cuenta con; un carrusel de blancos (targets), carrusel para sustratos, calentador, ventanas para la entrada del láser y un obturador.

El carrusel es el dispositivo donde se colocan los blancos, cuenta con 6 espacios en los cuales se pueden colocar distintos materiales para depositar. Una de las características principales de este carrusel es que además de girar en ángulos definidos para cambiar de blanco, puede hacer girar cada blanco en su propio eje a distintas velocidades, haciendo que la vida útil del blanco aumente.

El carrusel del sustrato está diseñado para girar mientras se deposita algún material, de esta manera el crecimiento de la película será uniforme. En el sostenedor o “holder” que va colocado en el carrusel, caben muestras de hasta 2 pulgadas de diámetro. Una vez colocada la muestra, ésta es protegida por el obturador o “shutter”, el cual se encuentra en el camino entre la muestra y el blanco para evitar algún depósito parásito del material previo a que las condiciones sean óptimas. Por

encima del carrusel del sustrato, se encuentra el calentador o *“heater”* el cual puede llegar a temperaturas de hasta $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ dentro de la rutina y en caso de ser necesario cambiar dentro de la misma rutina.

El arreglo que tiene este equipo, debido a que se cuenta con 2 cámaras como se mencionó antes, cuenta con un juego de lentes que dirige el láser hacia una cámara u otra, y así hacer que el láser atraviese la ventana de sacrificio para que pegue en la superficie del blanco y se deposite el material sobre el sustrato.

Otros elementos sumamente importantes para el funcionamiento correcto de este equipo son las bombas de vacío, las cuales trabajan en conjunto para poder llevar la cámara a un vacío adecuado y a la vez crear un ambiente libre de contaminación para el crecimiento del material. Se cuenta con una bomba mecánica que es la encargada de hacer llegar a un vacío primario el cual está a un nivel de 9×10^{-2} Torr aproximadamente, y después al encender la bomba turbo molecular, esta hacer llegar a niveles de vacío de hasta 1×10^{-7} Torr, dependiendo de la limpieza por dentro de la cámara.

Existe un procedimiento adecuado para cargar y retirar la muestra de la cámara el cual se describe a continuación:

1. Verificar que no se encuentre ninguna rutina corriendo o en su caso que haya acabado la rutina.
2. Cerrar compuerta de vacío.
3. Apagar la bomba turbo molecular.
4. Cerrar la válvula de la bomba mecánica.
5. Ventilar la cámara gradualmente hasta llegar a la presión atmosférica.
6. Colocar el extractor por al menos 5 minutos en la entrada principal de la cámara para evitar inhalar residuos que pudieran quedar en la cámara.
7. Utilizando una herramienta especial para la tarea, remover cuidadosamente el *“holder”*.
8. Colocar o retirar las muestras del *“holder”* y posicionarlo de nuevo en el carrusel del sustrato.

9. Bajar el calentador o “*heater*”, el cual aun así no sea utilizado durante la rutina debe ser ajustado por que ayuda a fijar las muestras al “*holder*”.
10. Cerrar la puerta principal de la cámara y verificar que la frecuencia de la bomba turbo molecular este en 0 Hz.
11. Abrir la compuerta del vacío.
12. Abrir la válvula de la bomba mecánica y esperar a llegar a un vacío primario de 9×10^{-2} Torr.
13. Encender la bomba turbo molecular y esperar al mínimo de vacío adecuado reportado de 1×10^{-6} Torr.
14. Correr rutina.

Otro proceso que se lleva a cabo al momento de utilizar este equipo, es el proceso de limpieza. Este proceso se realiza al terminar de usar el equipo. Consiste en calentar la cámara a una temperatura de 800°C por un período de 8 horas, con el propósito de descomponer cualquier material que se encuentre presente dentro de la cámara y principalmente en el porta sustratos, que pueda afectar el crecimiento de futuras muestras.

Posteriormente al calentamiento, con polvo de alúmina (Al_2O_3) y etanol se realiza un proceso de limpieza manual para eliminar impurezas difíciles de quitar, ya que éste polvo funciona como agente abrasivo en las impurezas. Después se coloca papel aluminio especial para vacío, en las áreas de mayor incidencia con el material depositado.

Como se mencionó anteriormente, la técnica de PLD es una técnica muy versátil, refiriéndonos ahora a la parte del software, está diseñado para poder modificar muchas propiedades del sistema tales como: variación de la velocidad del blanco, velocidad de giro y posicionamiento del sustrato, temperatura de depósito, manipulación del obturador o “*shutter*”, frecuencia y energía del láser, presión y variación de la misma al momento de depósito, velocidad de enfriamiento, velocidad de la bomba turbo molecular. Todo esto se puede variar con rutinas sencillas o de alta complejidad diseñadas a la necesidad del usuario.

2.3.2 Técnica de co-depósito

En la primera parte del experimento, se busca obtener el ZnTe tipo “p”, añadiendo átomos de Cu₂Te al material principal, haciendo uso de la técnica de PLD nos permite hacer lo que se llama “co-depósito”.

En el carrusel donde se colocan los blancos, existen 6 espacios ajustados para el tamaño del blanco y separados por 120 grados. Un hecho es que entre más cerca estén los dos blancos entre sí al momento de hacer un co-depósito, el tiempo del ciclo es mucho más rápido.

La rutina de co-depósito que se utilizó se describe en pasos a continuación:

1. Bajar la velocidad de la bomba turbo molecular a 250 Hz.
2. Subir temperatura del sustrato a 90°C.
3. Controlar con Argón (Ar) la presión de la cámara hasta llegar a 80mTorr.
4. Pre ablación de limpieza para el blanco de ZnTe con 2000 disparos a 10 Hz.
5. Pre ablación de limpieza para el blanco de Cu₂Te con 2000 disparos a 10 Hz.
6. Abrir obturador o “Shutter”.
7. Ablación del blanco de ZnTe con 4000 disparos.
8. Ablación del blanco de Cu₂Te con “n” disparos.
9. Repetir el paso seis, 100 veces.
10. Cerrar el flujo de Argón (Ar).
11. Disminuir temperatura a temperatura ambiente.

Esta rutina cambiaba el número “n” de disparos de ablación del blanco de Cu₂Te según las muestras S2, S3, S4 o S5 de acuerdo al experimento. Al concluir con las rutinas para las distintas muestras se procede a realizar la caracterización del material. Las propiedades específicas al momento de depósito de muestran en la tabla 2.

Propiedades de depósito	
Presión de respaldo	1×10^{-6} Torr
Presión de depósito	80 mTorr
Temperatura de depósito	90°C
Gas moderador de presión	Argón
Frecuencia de láser	10 Hz
Energía del láser	$1 - 1.2 \frac{J}{cm^2}$

Tabla 2: Propiedades de depósito específicas de este experimento

2.3.3 Tratamiento térmico

En este paso del experimento se realiza un tratamiento térmico a todas las muestras del experimento, justo después de ser retiradas de la cámara de depósito del PLD. El tratamiento térmico promueve la difusión del cobre sobre el ZnTe. El tratamiento térmico se realiza en un ambiente de Nitrógeno el cual actúa como gas inerte a una temperatura de 300°C la cual es aplicada por 20 minutos.

En la imagen 5 se observan los hornos utilizados en este experimento los cuales se encuentran dentro de un cuarto limpio de clase 10,000 en la Universidad de Texas en Dallas.



Imagen 5: Hornos empleados para tratar muestras y otros procesos de fabricación.

2.4 Caracterización del material.

Para el análisis de las películas es necesario realizar un proceso de caracterización para cada una de las muestras presentadas en el experimento. Se utilizaron distintas técnicas de caracterización, en general para todas las muestras se realizaron pruebas eléctricas así como para muestras más específicas se realizó análisis de difracción de rayos-X (XRD), se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM), se analizaron también con microscopio de fuerza atómica (AFM), entre otras.

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico se utilizó para la medición de espesores de las películas depositadas, así como el análisis de la superficie del material depositado sobre el sustrato. Debido a que el espesor de las películas podría variar desde un par de nanómetros hasta decenas, oscilando entre 30 y 70 nanómetros, se tuvo que utilizar este equipo debido a su precisión entre los otros que se encuentran en el laboratorio.

El microscopio que se utilizó es de la marca ZEISS modelo Supra 40; es un microscopio de barrido de emisión de campo que cuenta con una resolución de hasta 1.3 nanómetros y una magnificación de 900,000X.

2.4.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de espectroscopia vibracional que es capaz de detectar especies orgánicas e inorgánicas y medir la cristalinidad en sólidos. Cuando la luz incide sobre una muestra y esta es dispersada, contará con longitudes de onda que incidieron sobre la muestra (Dispersión Raleigh) pero

también con diferentes longitudes de onda en muy bajas intensidades, que representan la interacción de la luz incidida con el material.

Las variaciones de energía dependerán de la interacción de la luz incidente con los fonones del material y estos arrojarán patrones específicos para cada material.

Se utilizó esta técnica para la comprobación química presencial del material que se obtuvo en el experimento.

2.4.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Con el objetivo de analizar la estructura cristalina del material obtenido en este experimento se utilizó la técnica de difracción de rayos-X.

Para este método de análisis se utilizó el equipo de la marca Rigaku Ultima III-XRD. Se utilizó una rutina de medición que analiza desde 20 a 80 2θ , debido a que los picos del material se encuentran dentro de este rango. El equipo permite mediciones de hasta 204 grados.

2.4.4 Espectroscopia UV-VIS

Para poder realizar caracterización del experimento con esta técnica se depositó sobre vidrio, ya que las muestras fueron medidas por transmitancia. Previo al momento de medir se hizo una limpieza con nitrógeno sobre las muestras para mover cualquier partícula de contaminación de la superficie que pudiera obstruir el paso de la luz. Es un equipo sencillo el cual cuenta con una fuente de luz y un detector, y es controlado con un software. El principal objetivo del uso de esta técnica fue para calcular el valor de la banda prohibida del material (Band gap).

2.4.5 Estación de pruebas

Este equipo, de la marca CASCADE modelo Summit AP, tiene varias funciones debido a que cuenta con diferentes puntas configurables. Se utilizó este equipo para analizar el comportamiento de los dispositivos TFT que se fabricaron. Se realizaron mediciones del comportamiento de la curva de corriente del "drenaje" contra el voltaje de la "compuerta" de los dispositivos; a partir de esta curva se pueden obtener datos importantes para el análisis de TFT's en general.

Capítulo 3

Resultados y discusiones

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos a través del experimento. Se discutirán los resultados de la caracterización del material compuesto y del material base. Según el tipo de caracterización, se realizó el depósito en distintos sustratos entre los cuales están: Silicio, Silicio altamente dopado, vidrio y en ITO.

3.1 Definición de muestras

Para definir las muestras que se utilizaron, se llevó a cabo un proceso de prueba con diferentes presiones y temperaturas de depósito, basadas en experimentos a presiones distintas utilizadas anteriormente por integrantes del mismo equipo de trabajo.

El objetivo era determinar con que presión y a que temperatura las películas presentarían las mejores propiedades para ser utilizadas como capa activa en arreglos de TFT's.

3.1.1 Efecto Hall

La concentración de portadores y movilidad se obtuvieron midiendo a temperatura ambiente el voltaje hall usando el método *Van der Pauw*, aplicando un campo magnético de 1.7 T.

En la imagen 11 se ilustra la dependencia de las propiedades eléctricas de las películas incluyendo resistividad, concentración de portadores, y movilidad hall, a la variación de la temperatura y presión de depósito. Todas las películas medidas resultaron ser de tipo-p.

Para las películas depositadas a temperatura ambiente, los datos muestran que la movilidad hall decrece conforme la resistividad (ρ) y la concentración de portadores (η) aumenta según el cambio de presión en la cámara de 50mTorr a 80mTorr .

Sin embargo, en las muestras depositadas a una temperatura de 90°C como se ve en la imagen 6, muestran que la resistividad va en aumento conforme la movilidad y la concentración de portadores disminuye conforme los cambios de presión en la cámara de 50mTorr a 80mTorr .

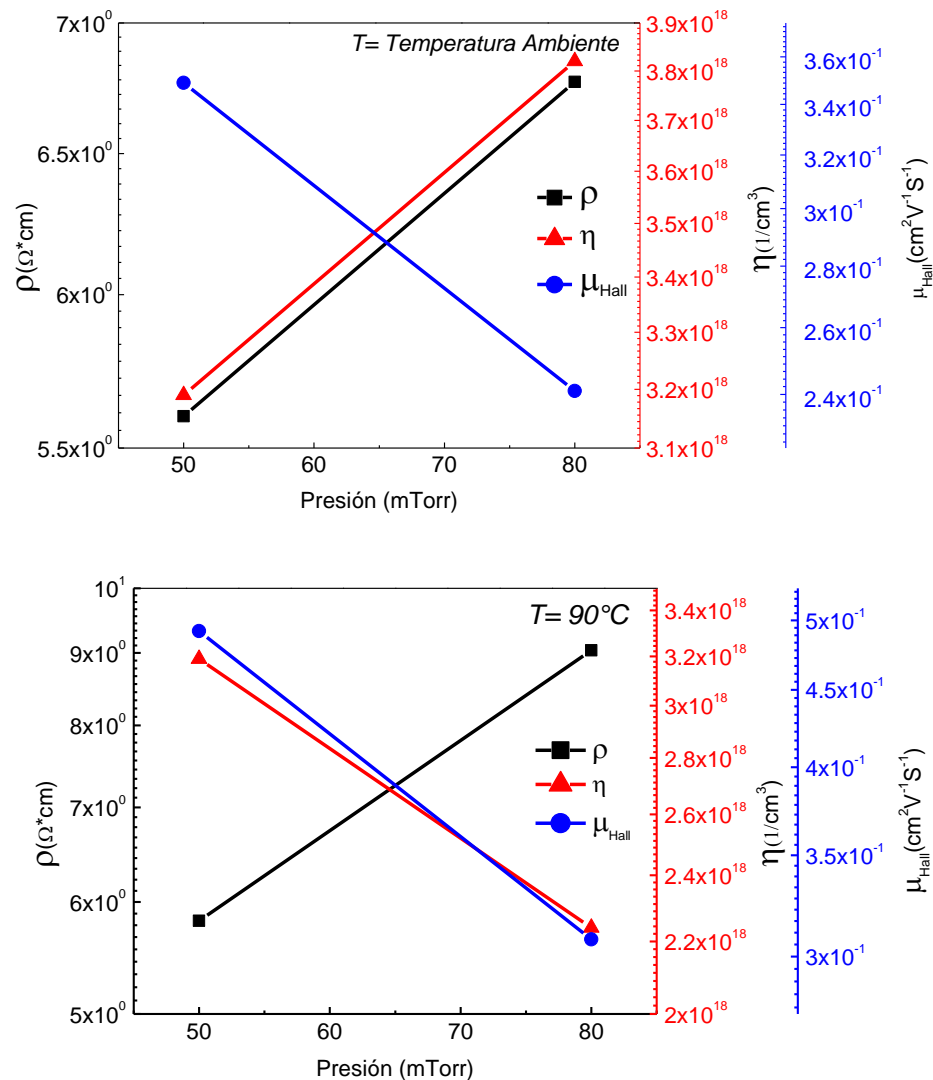


Imagen 6: Propiedades eléctricas de las muestras de ZnTe a diferentes temperaturas y presiones.

En el caso del espesor de las películas del material; para las muestras obtenidas a 50mTorr , se obtenían 120 nanómetros del material, y aun aumentando la

temperatura el espesor de las películas obtenidas a 90°C con presión de 50 mTorr, seguía siendo bastante grande en 110 nanómetros. Sin embargo, depositando a 80 mTorr, sin temperatura se obtuvo un espesor de 67 nanómetros, aplicando la temperatura mencionada se obtuvieron espesores de 87 nanómetros, lo cual hacía factible la fabricación de dispositivos a la presión de 80 mTorr, por su espesor y propiedades eléctricas. Por lo que de esta manera se decidió hacer el experimento a esta presión y con temperatura de 90°C.

A partir de que se eligieron las muestras con las propiedades de depósito mencionadas antes, tales como:

Temperatura de depósito: 90°C

Presión de depósito: 80 mTorr

Las muestras del experimento se definieron posterior al estudio de Efecto Hall, al comprobar por medio de estas mediciones el cambio de tipo “n” a tipo “p”, por lo que se presentan en la siguiente tabla:

Muestra	Material	Proporción ZnTe:Cu₂Te	Porcentaje relativo Cu₂Te a ZnTe
S1	ZnTe	-	-
S2	Cu ₂ Te	-	-
S3	ZnTe:Cu ₂ Te	4000:700	5.71%
S4	ZnTe:Cu ₂ Te	4000:1000	4%
S5	ZnTeCu ₂ Te	4000:1500	2.66%

Tabla 3: Nombre y propiedades de las muestras trabajadas en este experimento

A continuación la imagen 7 muestra el estudio de efecto hall de las muestras del experimento.

El número de disparos de ZnTe se mantuvo en donde mismo (4000), el número de disparos de Cu₂Te fue el que cambió a las concentraciones presentadas.

Se observa en la imagen 7 se observa un comportamiento no lineal en cuestión a los cambios en sus propiedades eléctricas. Es claro observar que la muestra del medio, es decir, la muestra con 1000 disparos de Cu₂Te es diferente a las otras 2 con distintas concentraciones, se observa como la resistividad aumenta en un poco más de un orden de magnitud, y la concentración de portadores bajan en nivel pero no en orden de magnitud. Si el dopaje tuviera una tendencia línea, significaría que la muestra con 1500 disparos de Cu₂Te su resistividad aumentaría probablemente otro orden de magnitud y su concentración de portadores disminuiría en valor, sin embargo las muestras presentan una propiedad recíproca al aumento de la concentración de dopaje.

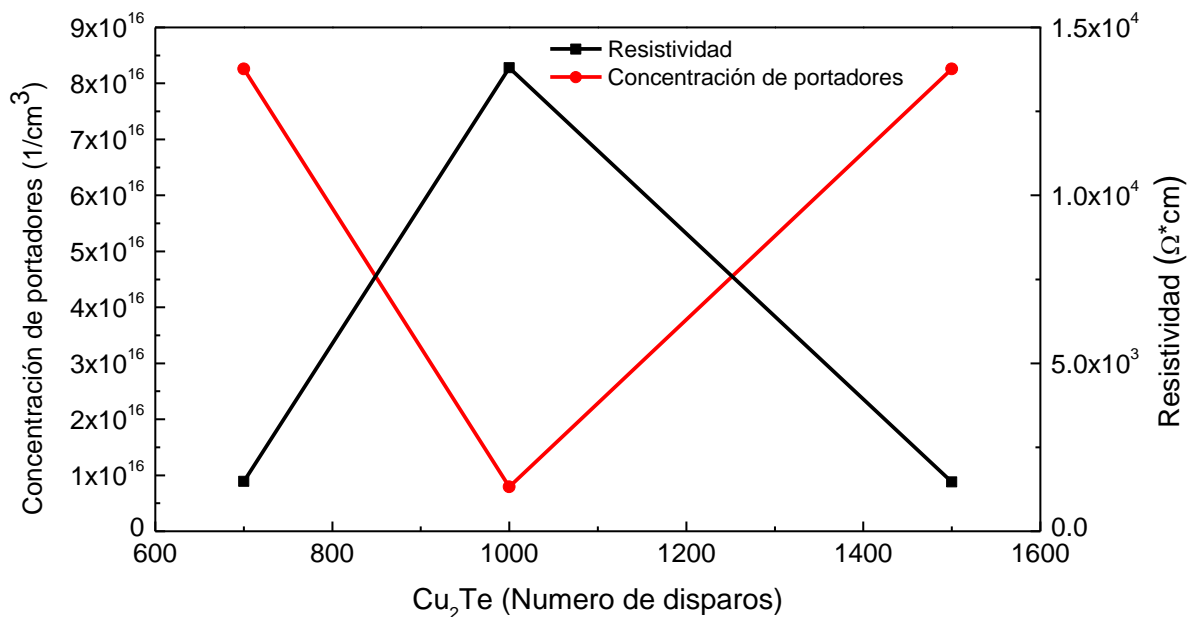


Imagen 7: Concentración de portadores y Resistividad de acuerdo al número de disparos de Cu₂Te.

3.2 Propiedades morfológicas y estructurales

En la siguiente gráfica se observa la relación del espesor con los cambios de presión y temperatura. Se observa en la gráfica que la muestra más delgada resultó ser la

muestra que se depositó a 80 mTorr. Como se demostró anteriormente, las muestras obtenidas con 80 mTorr a una temperatura de 90°C, contaban con mejores propiedades eléctricas que las demás muestras. En la imagen 8 se observa la comparación en espesores en cuanto a temperatura y presión de una muestra S3 tomada como base para la búsqueda del espesor adecuado para su implementación en dispositivos.

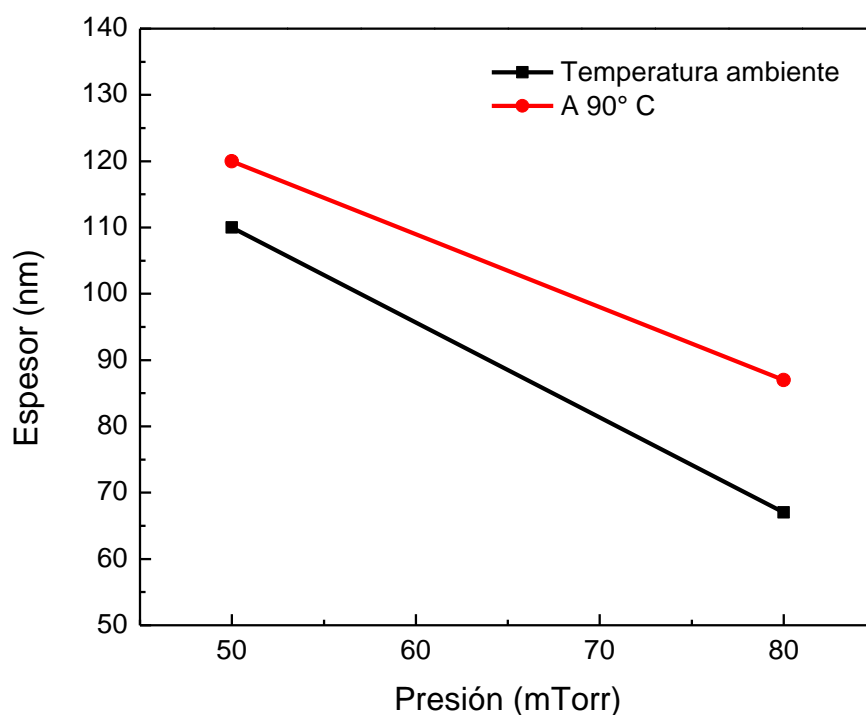


Imagen 8: Gráfica de la dependencia del espesor en cuanto a la presión y temperatura de depósito obtenida por medio de mediciones en SEM para la muestra S3.

Se realizó un estudio de Difracción de Rayos X (XRD), para estudiar las propiedades de la estructura cristalina de los materiales con los que se realizará la experimentación.

A continuación en la imagen 9 se muestran las propiedades estructurales de las muestras base S1 y S2.

Se graficó en ángulo 2θ contra la intensidad en unidades arbitrarias. Se muestra en la primera gráfica la comparación entre los patrones de difracción de los dos materiales base del experimento: $ZnTe$ y Cu_2Te .

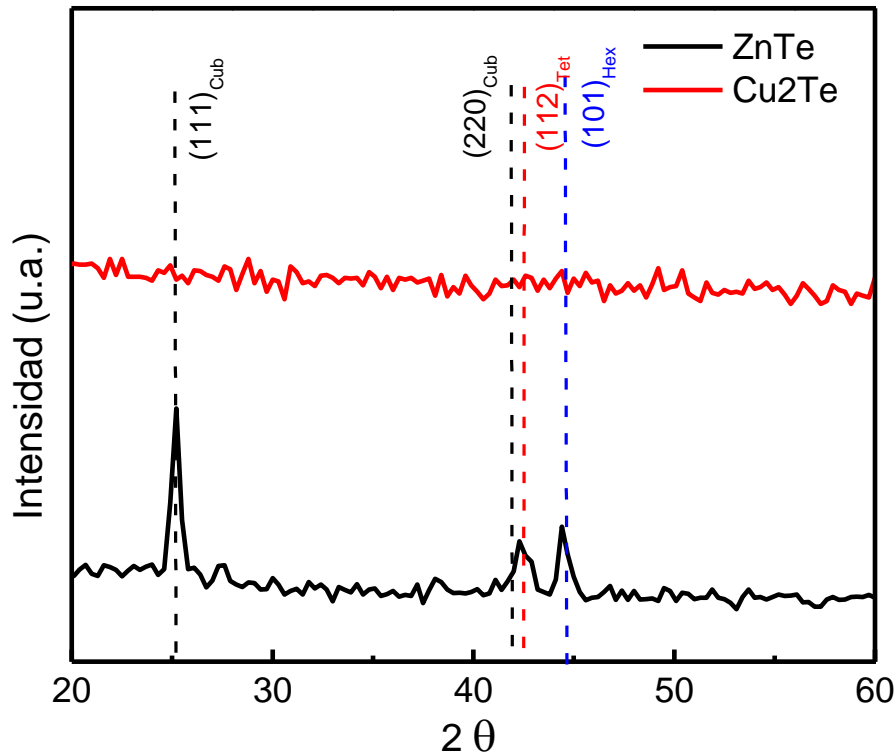


Imagen 9: Difractograma de los materiales base de $ZnTe$ y Cu_2Te .

Se observa en la imagen 9 los picos representativos del $ZnTe$, se observa una fase cúbica. La orientación preferencial de estas películas se encuentra en el valor de 25.259 del ángulo 2θ ubicado en el plano 1 1 1. Del mismo modo se cuenta con el plano 2 2 0 localizada en el valor de 41.805 del ángulo 2θ , cuya información fue encontrada con la carta JCPDS (015-0746).

Los picos del Cu_2Te se encuentran en el valor de 24.39 del ángulo 2θ y el segundo pico de la fase ortorrómbica se encuentra en el valor de 42.69 del ángulo 2θ , información encontrada con la carta JCPDS 043-1402. Se encuentra también una fase (marcada en azul) propia del Teluro (Te) la cual se encuentra en

su mayoría en las muestras de ZnTe (S1, S3, S4 y S5), este pico característico se encuentra en valor del ángulo 2Theta de 32.17, la cual fue encontrada con la carta JCPDS (018-324).

En la gráfica de la imagen 10 se muestran los planos cristalográficos de las muestras S1, S2, S3, S4 y S5. Las muestras S3, S4 y S5 tienen diferente concentración de cobre determinada por el número de disparos del blanco del material dopante.

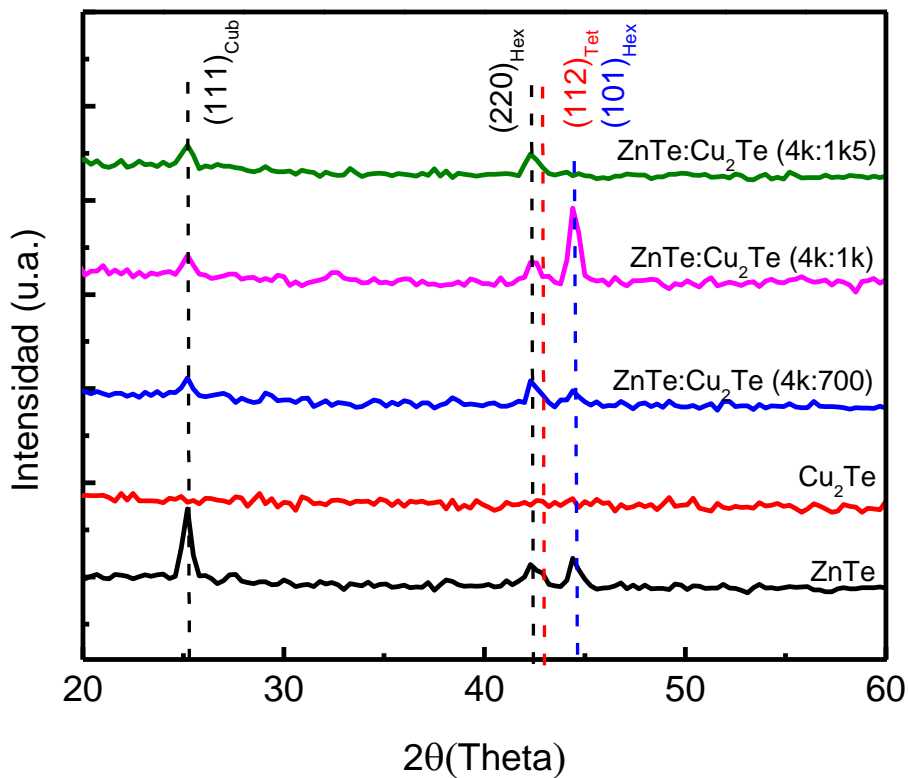


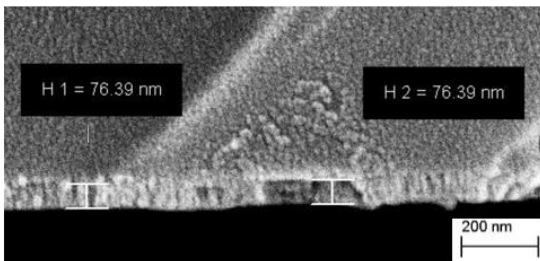
Imagen 10: Difractogramas de las muestras S1, S2, S3, S4 y S5.

En la imagen 10 se observan las fases mencionadas anteriormente para el Teluro de Zinc (ZnTe), sin embargo se observa la formación de otra fase, la cual es una fase ortorrómbica de Teluro de Cobre (Cu_2Te_2) ubicada en el valor de 44.36 del ángulo 2Theta, esta fase se encuentra en el plano 0 0 3. Se observa que esta fase está presente claramente en las muestras que contienen 700 disparos y 1000

disparos del blanco dopante de Cu_2Te , pero en la muestra que contiene 1500 disparos, no se encuentra el pico tan intenso, lo cual indica que el material sigue siendo ZnTe sin formar otra fase en la misma muestra. El pico marcado con color azul es el pico referente al Teluro (Te) mencionado anteriormente el cual se encuentra en valor del ángulo 2θ de 32.17, la cual fue encontrada con la carta JCPDS (018-324).

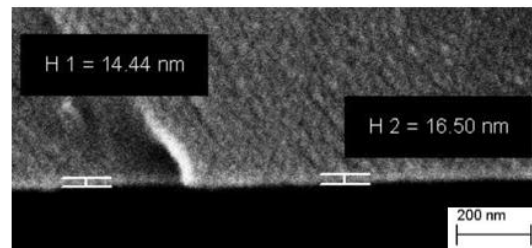
La morfología de la superficie de las películas delgadas de $\text{ZnTe}:\text{Cu}_2\text{Te}$ fueron estudiadas utilizando el microscopio de fuerza atómica o AFM por sus siglas en inglés, escaneando un área de 20×20 micrómetros. En la imagen 11 se muestran las imágenes de AFM de las muestras base (S1 y S2). Las muestras fueron estudiadas para su caracterización general por lo que no se siguió un patrón de número de disparos en el caso de S1 y S2.

Sección Transversal



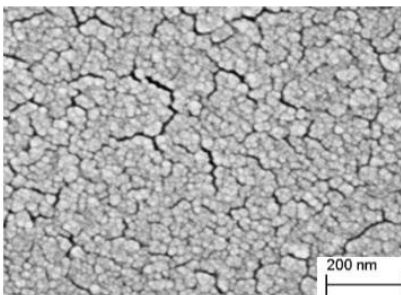
ZnTe

Sección Transversal

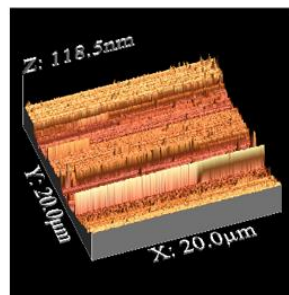


Cu_2Te

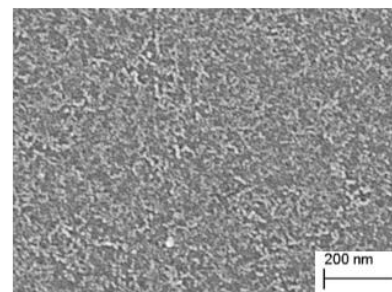
Superficie



AFM



Superficie



AFM

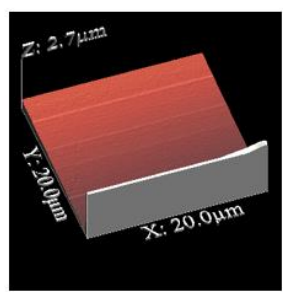


Imagen 11: Micrografías SEM e imágenes obtenidas por AFM de las muestras base ZnTe (Izquierda) y Cu_2Te (Derecha)

La rugosidad es muy distinta; para la muestra de ZnTe la rugosidad es de 12.73 nanómetros y para la muestra de Cu_2Te la rugosidad es de 320 nanómetros, esto se debe a las mediciones de áreas grandes que se hicieron por separado en los microscopios. En el microscopio SEM se cubrió un área de $50\mu m^2$ de superficie, mientras que en el microscopio de fuerza atómica (AFM) se cubrió un área de $400\mu m^2$ de superficie, por lo que la toma de mediciones en áreas rugosas alteró el nivel a un valor más alto que el espesor medido en el área cubierta por SEM.

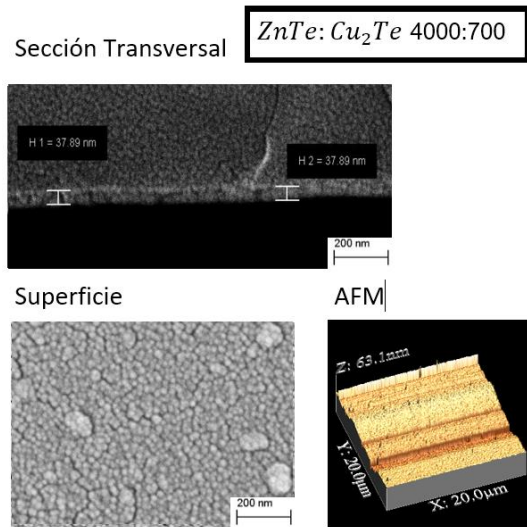


Imagen 12: Micrografías SEM e imágenes obtenidas por AFM de la muestra S3.

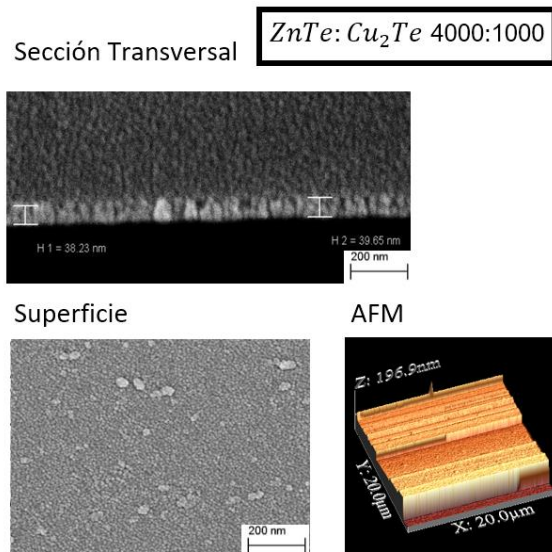


Imagen 13: Micrografías SEM e imágenes obtenidas por AFM de la muestra S4.

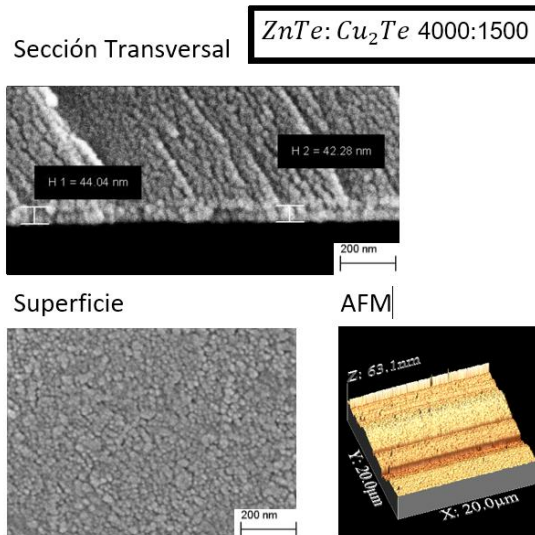


Imagen 14: Micrografías SEM e imágenes obtenidas por AFM de la muestra S5.

En cuanto a las imágenes de las muestras S3, S4 y S5, que se encuentran en la imagen 12, 13 y 14, se observa un crecimiento uniforme en las películas del material. La uniformidad contribuye al funcionamiento del dispositivo. Se buscó conseguir una película de entre 30 y 50 nanómetros del material ya que en referencias donde este material se utilizó con el mismo propósito era alrededor de esos espesores y también se encuentra en la bibliografía que los dispositivos TFT's su espesor ideal se encuentra en esas medidas de igual manera.

La rugosidad de estas películas fueron parecidas en los casos de S3 y S5, en la muestra S4 la rugosidad aumentó en el área de medición para el microscopio de AFM, sin embargo se demuestra por medio de las micrografías SEM la uniformidad de éstas. La rugosidad no afectaría a la fabricación ya que el proceso que se seguirá para crear los dispositivos cubre una gran área de las muestras teniendo para probar en distintas áreas de la misma.

Muestra	Espesor (SEM) Área de medición de superficie: 50µm	Rugosidad (AFM) Área de medición de superficie: 400µm
S1	76.39 nanómetros	118.5 nm
S2	15.47 nanómetros	2.7 µm
S3	37.89 nanómetros	63.1 nm
S4	38.94 nanómetros	196.9 nm
S5	43.16 nanómetros	63.1 nm

Tabla 4: Especificaciones del espesor y rugosidad de cada muestra.

La medición de la sección transversal de las muestras, nos arrojan un valor preciso del espesor de nuestras muestras, el cual no difiere mucho entre ellas, se puede observar en la tabla 3 las propiedades de espesor y rugosidad según cada muestra. Las imágenes de la superficie en SEM muestran que existen agregados sobre la superficie, pero un crecimiento distintivo, lo cual si no estuviera presente sería típico de una película amorfa. Lo mencionado anteriormente comprueba cómo es que las películas de ZnTe dopadas con cobre cuentan con un grado de cristalinidad con crecimiento preferencial en las fases típicas del material. De la misma manera se logra ver el crecimiento uniforme hasta llegar a un par de decenas de nanómetros del material final.

3.3 Composición química

La configuración de los enlaces químicos, los cuales afectan directamente las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales, es de gran importancia. Se realizaron estudios de espectroscopia Raman, en la cual se buscó el contenido del material dopante en las muestras. A continuación en la imagen 18 se muestran los espectros Raman de las muestras S1, S3, S4 y S5. La muestra S2 del material dopante (Cu₂Te) se muestra en la imagen 19. El espesor de la muestra afecta en las mediciones debido al incremento del ruido debido a muchos factores como la presencia de otros materiales en el medio ambiente. También se encuentran en

rangos diferentes de intensidad por lo que no pueden ser comparadas junto a las muestras experimentales.

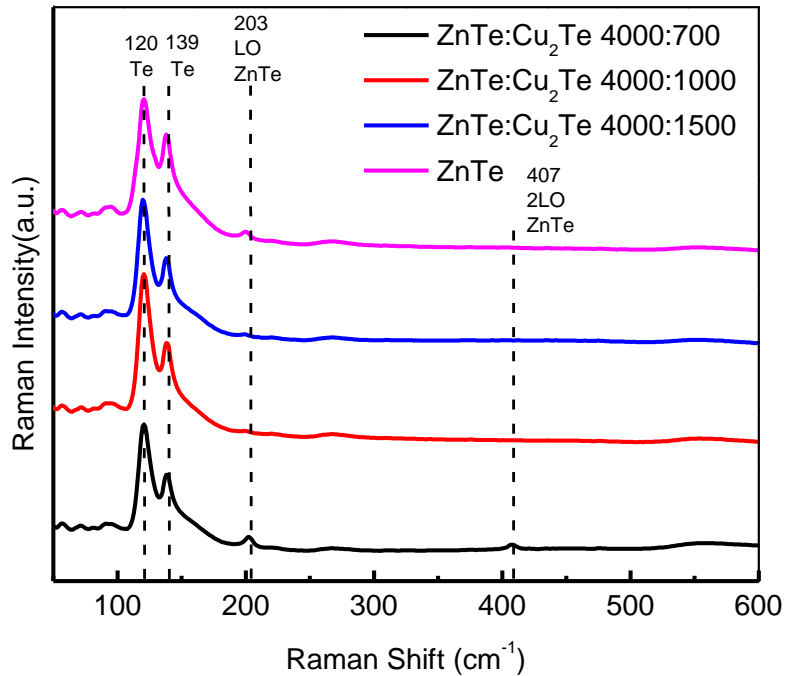


Imagen 15: Espectro Raman característico de las muestras S1, S3, S4 y S5.

En la imagen 15 se observan e identifican los picos característicos de ZnTe. Se observan espectros bastante parecidos; sin embargo el pico encontrado en el rango de frecuencia de 407 cm⁻¹, disminuye o desaparece del espectro conforme se fue contaminando con cobre.

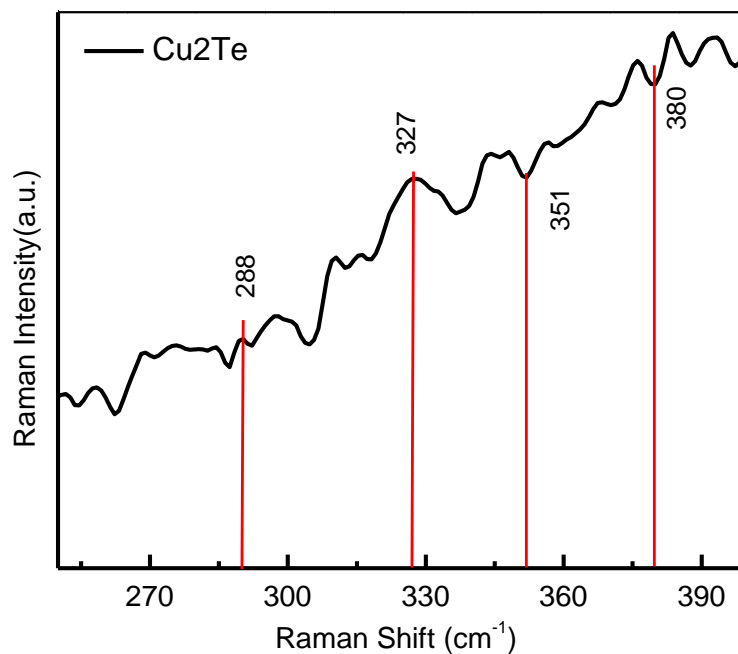


Imagen 16: Espectro Raman característico de las muestras S2.

En la imagen 16 se observa el espectro Raman de la muestra S2 referente al material contaminante (Cu_2Te). Entre los picos encontrados en la literatura[23], se puede observar ruido, como fue explicado antes se refiere a diferentes factores entre medición, ambiente y presencia de otros compuestos por naturaleza. El espesor de esta película a pesar de haber sido de 10,000 disparos al momento de depósito, es de 16 nanómetros.

Un cambio notable en las propiedades del material debido a la inserción de átomos dopantes fue el cambio en las propiedades ópticas. Esto se explica a continuación en la medición del Band Gap óptico, el cual se obtuvo a partir de la medición del espectro de absorción óptica.

3.4 Propiedades ópticas

El estudio óptico se presenta mediante la caracterización por espectroscopia UV-Vis. Para este tipo de caracterización, el material fue depositado sobre vidrio, ya que las muestras fueron medidas por transmitancia óptica. Previo a la medición, las muestras se limpiaron con nitrógeno para remover cualquier contaminante de la superficie. El equipo cuenta con una fuente de luz y un detector, el cual es controlado por medio de un software.

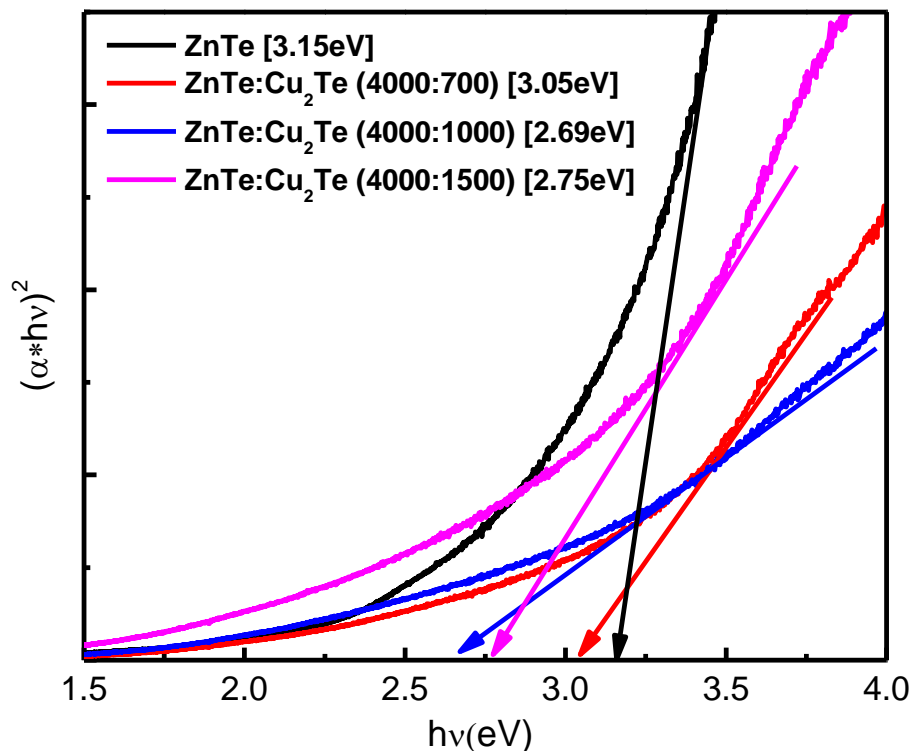


Imagen 17: Aproximaciones lineales correspondientes al cálculo de BandGap de las muestras S1, S3, S4 y S5.

En la imagen 17 se muestran los valores del cálculo del BandGap óptico de las muestras experimentales S1, S3, S4 y S5. Es notable el cambio que hay al tener presencia de átomos dopantes en el material base(S1), el valor del BandGap disminuye en cuanto a la cantidad de material dopante que se encuentre en la muestra. El valor más bajo fue de 2.69 eV el cual se considera dentro del rango de un material semiconductor[24]. En la imagen 18 se observan los valores del cálculo del BandGap óptico de las muestra S2, siendo éste el material dopante, se grafica de manera individual debido a que el rango de la aproximación es menor al resto de las muestras, esto es debido al espesor de la película (16 nm).

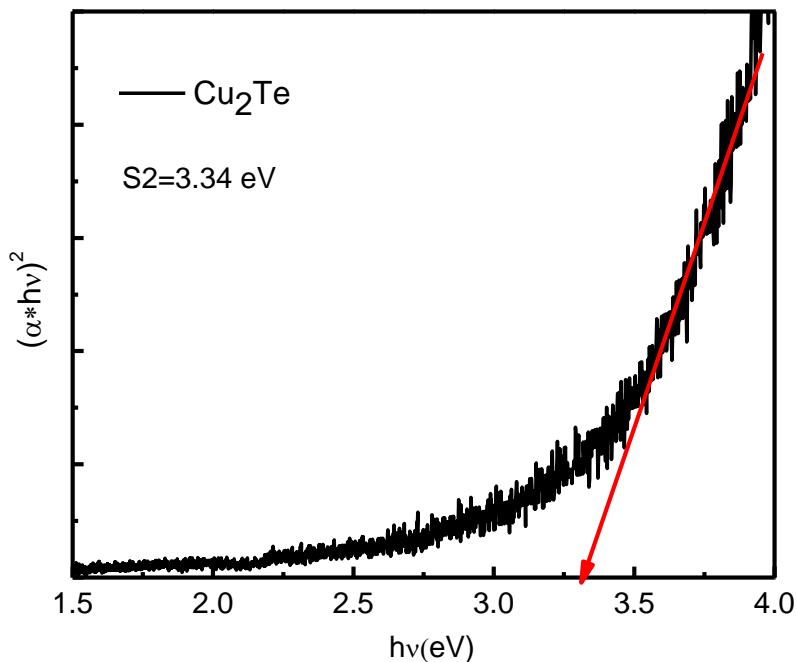


Imagen 18: Aproximaciones lineales correspondientes al cálculo de BandGap de las muestra S2.

Los materiales base S1 y S2 con su nivel de BandGap presentan propiedades conductivas; debido a que el objetivo del experimento es cambiar el material base S1(ZnTe) de tipo “n” a tipo “p”, buscamos hacer una combinación y ajuste a los valores de BandGap para que lleguen a los niveles de un material semiconductor,

por lo que se ha mostrado en las gráficas de la imagen 17, la inserción de átomos de Cu_2Te provocan una disminución en el BandGap del material que se obtuvo en el experimento, sin embargo el valor coincide con los de un material semiconductor que se considera adecuado para la fabricación de dispositivos electrónicos.

Capítulo 4

Proceso de fabricación de TFT's y pruebas eléctricas:

4.1 Estudio de ZnTe tipo p como capa activa en un TFT

Seguido de la caracterización del material, una vez coincidiendo sus propiedades eléctricas se utilizó el material para probarlo como el semiconductor de la capa activa de un arreglo de TFT's. Como se ha demostrado en la literatura, la implementación de TFT's de canal tipo P, se pueden utilizar en circuitos integrados que en conjunto con otros transistores generan un mejor comportamiento. [25]

4.2 TFT's por fotolitografía

El proceso de fabricación de TFT's por fotolitografía que se utilizó en este experimento cuenta con 6 mascarar que se exponen ante una lámpara ultra violeta para agregar cada sección del arreglo de transistores. El tiempo que lleva el proceso depende directamente de la disponibilidad del equipo necesario para la fabricación, ya que parte del proceso se lleva a cabo en un cuarto limpio de clase 10,000 que se encuentra dentro del edificio NSERL dentro del campus de UTD (University of Texas Dallas), y es utilizado por distintos grupos del departamento. A continuación se ilustran por medio de dibujos el paso a paso que se lleva en la fabricación de los dispositivos, posterior a la imagen se incluye una tabla en la que se explica el paso a paso de la fabricación de TFT's.

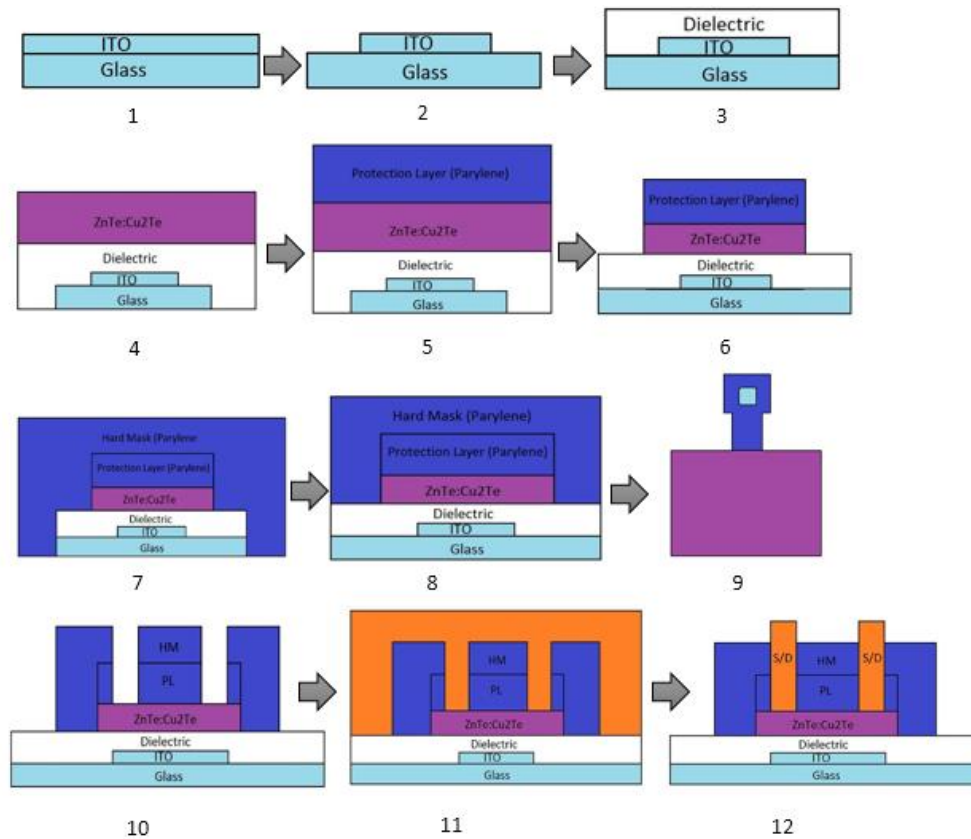


Imagen 19: Paso a paso del proceso de fabricación de TFT's por fotolitografía.

En la imagen 19 se observan los pasos que se siguen durante el proceso de fabricación de transistores de película delgada. Cada paso de fabricación y exposición con máscara conlleva el siguiente mecanismo:

- 1) Limpieza de sustrato.
- 2) Rutina en un *spin coater* para añadir una película de *fotore Resist*.
- 3) Una rutina de exposición al ultravioleta para el diseño y
- 4) Proceso para remover (*etch*) el residuo y sobrantes de los materiales utilizados en la exposición (*fotore Resist*)

A continuación se explica por medio de la tabla 4, el proceso de fabricación de manera detallada y en orden según las capas del dispositivo teniendo del lazo

izquierdo el número de orden del paso y el proceso que se lleva a cabo del lado derecho.

Pasos	Proceso
1	Selección de sustrato para contacto de compuerta; en este experimento se realizó este paso en sustratos de ITO principalmente, además de varios intentos en Silicio y Vidrio en el que se depositaron capas de metales como contactos (Cr:Au).
2	Se hace un patrón del contacto de compuerta por medio de exposición al ultravioleta de una máscara prediseñada.
3	Se deposita el material dieléctrico que llevará la estructura del dispositivo que se fabricará; en este experimento se depositan entre 13 y 15 nanómetros de Al_2O_3 como material dieléctrico, sin embargo, se experimentó también con HfO_2 (15,30nm).
4	Se deposita sobre la muestra entera el material semiconductor que actuará como el canal que variara el flujo de corriente en el dispositivo. El experimento está basado en este paso, ya que el depósito del material se realiza sobre todo una estructura ya empezada. Se tomaron medidas de precaución de contaminación extremas en el transporte de la muestra a vacío del equipo de PLD hasta el cuarto limpio donde se pasa a la siguiente sección.
5	En este paso se añade una capa de 300 nanómetros de <i>Parylene</i> , que funcionará como una capa protectora y evitará cualquier contaminación o deformación futura de nuestra estructura hasta este punto.
6	En este paso, con ayuda de una máscara, se realiza una exposición al ultravioleta para deshacernos del material sobrante tanto de la capa protectora como de la capa del semiconductor, así se evitarán cortocircuitos en la estructura y mayor precisión de diseño.

7	De la misma manera que en el paso 5, se depositan 300 nanómetros de <i>Parylene</i> , que funciona como un <i>Hard Mask</i> el cual protege la estructura completa del transistor tal y como se muestra en el paso 7 de la imagen 19.
8	En este paso, con ayuda de una máscara prediseñada se expone la muestra al ultravioleta para hacer un patrón del dispositivo el cual incluirá la capa protectora y el <i>Hard Mask</i> , tal como se muestra en el paso 8 de imagen 19.
9	En este paso, se abre el contacto de la compuerta, teniendo protegida por una doble máscara de 600 nanómetros en total a la capa del semiconductor para evitar su daño superficial, se expone con una máscara el área solamente que hará contacto con el contacto de la compuerta. Con el proceso de etch removemos los 600 nanómetros de <i>Parylene</i> . Posteriormente se realiza un etch por medio de una solución química para remover el material dieléctrico de la superficie del ITO. (Este paso depende del tipo de material dieléctrico que se encuentre en el dispositivo)
10	En este paso, con ayuda de una máscara especial, se expone al ultravioleta para trazar un patrón de los contactos de Fuente y Drenaje. Posteriormente se remueven con la exposición al material removedor de la capa a quitar de la estructura. En este paso se debe tener mucho cuidado debido a que el material semiconductor queda al descubierto y puede contaminarse o incluso ser removido también.
11	En este paso, de la manera más cuidadosa se depositan en el espesor deseado (En este experimento fueron 10 nanómetros de Cromo y 100 nanómetros de Oro), del material de contacto de Fuente y Drenaje. En este experimento se utilizó un haz de electrones para evaporar Cr y Au.
12	Por último, con ayuda de una máscara prediseñada, se expuso al ultravioleta para formar un patrón de contactos más grandes al

	presentes, que se conectan directamente con el dispositivo; esto se realiza para obtener facilidad y precisión al momento de medir los dispositivos.
--	--

Tabla 5: Paso a paso del proceso de fabricación de TFT's por fotolitografía.

Por último se observa en la imagen 20 las fotografías tomadas por un microscopio óptico del proceso de fabricación de una serie de dispositivos para este experimento. En el proceso se omiten algunos pasos debido a la contaminación que pudiera generarse entre transporte y captura de imagen de los dispositivos durante la manipulación.

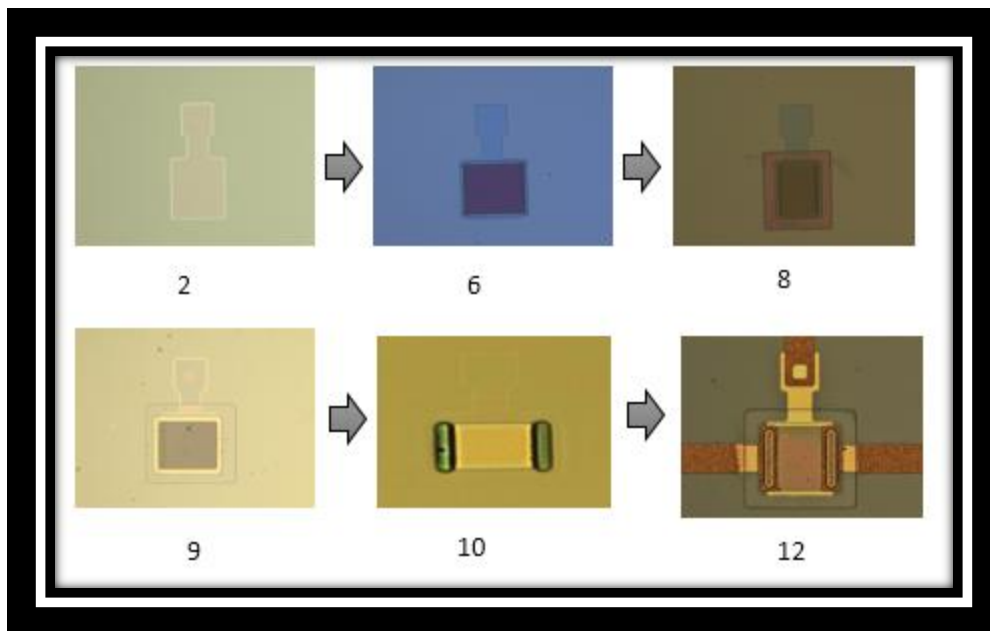


Imagen 20: Paso a paso tomadas por microscopio óptico del proceso de fabricación de TFT's por fotolitografía

4.3.1 Análisis de medición de TFT's fabricados por fotolitografía

En este apartado se analizan los resultados de los dispositivos fabricados por medio del proceso de fotolitografía en el cual se analiza se utiliza el material analizado en el experimento como material para canal tipo P dentro de un arreglo de transistor.

Ya una vez terminados los dispositivos y previo a la medición se limpia la superficie de cualquier partícula añadida a él utilizando Nitrógeno. Se lleva la muestra a una estación de pruebas para su medición.

Para el análisis del dispositivo se obtienen gráficas de corriente del contacto del drenador I_D contra el voltaje del contacto del drenador V_D , en la que se varía el voltaje del contacto de la compuerta V_G . El voltaje que pasaba por el contacto de compuerta se midió en diferentes intervalos; el motivo de las distintas mediciones es debido a que en ningún dispositivo medido se obtuvo el comportamiento característico de un TFT. En la imagen 21 se muestran algunos de los dispositivos finalmente fabricados capturados por medio de un microscopio óptico.

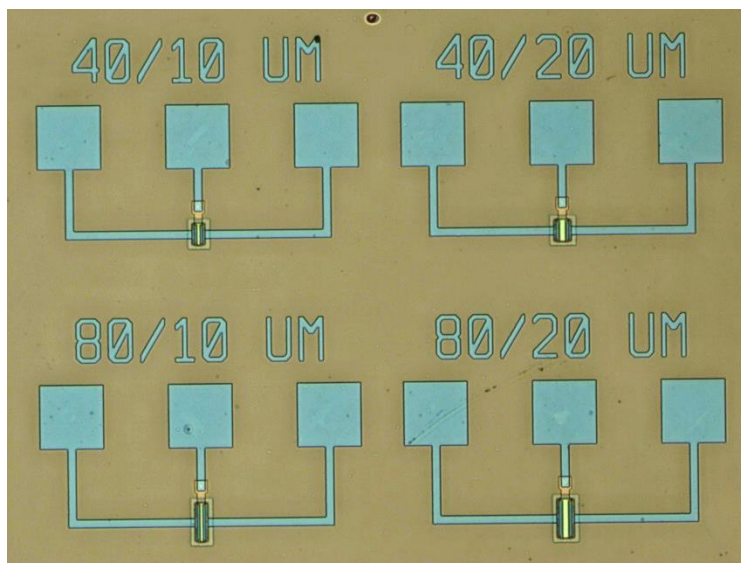


Imagen 21: Dispositivos TFT's finalizados utilizando el material discutido en este experimento.

Los recuadros de la parte superior de cada dispositivo son los contactos metálicos, que en el caso son del material contenido sobre el sustrato *Indium Thin Oxide* (ITO). En la imagen 22 tenemos un acercamiento a uno de los dispositivos finalizados para la medición de este experimento. Se realizaron mediciones de todos los dispositivos obtenidos utilizando el material $ZnTe:Cu_2Te$ mencionado antes como S1, S2 y S3.

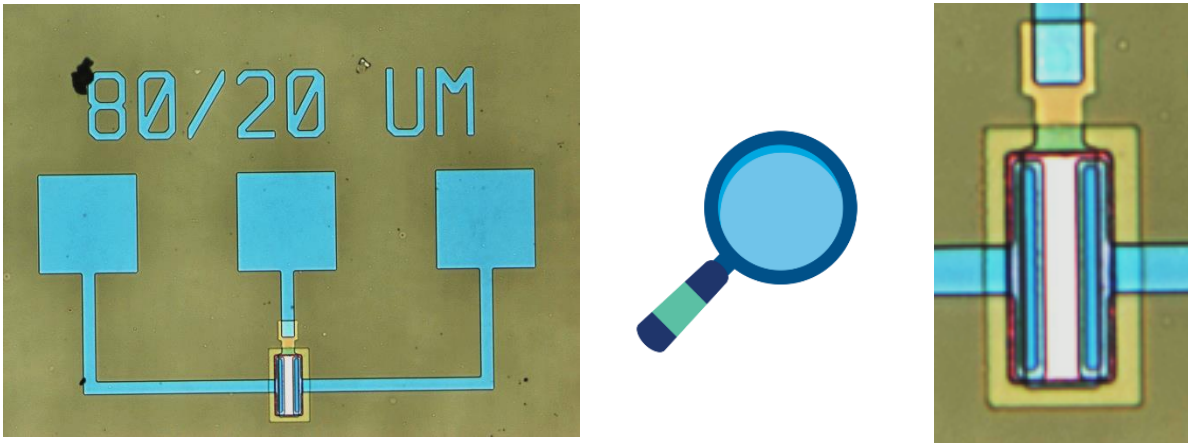


Imagen 22: Acercamiento de un transistor con 80/20 micrómetros como ancho y altura de canal.

Una vez en la estación de pruebas se realiza el arreglo y acomodo de las puntas en los contactos para hacer las respectivas mediciones.

Ninguno de los dispositivos medidos funcionó por lo que las gráficas de cada uno de los dispositivos de todos los arreglos han sido omitidas debido a que el comportamiento de la gráfica fue similar en todas. Lo que verán a continuación es la aplicación del material obtenido y propuesto en este trabajo para su empleo en dispositivos electrónicos; A los dispositivos obtenidos se les realizaron mediciones de corriente de fuente contra voltaje de drenaje, alterando el valor del voltaje de compuerta para poder observar el comportamiento de las curvas de un transistor funcional.

A continuación se muestran los resultados obtenidos a través de las mediciones en el equipo de pruebas eléctricas.

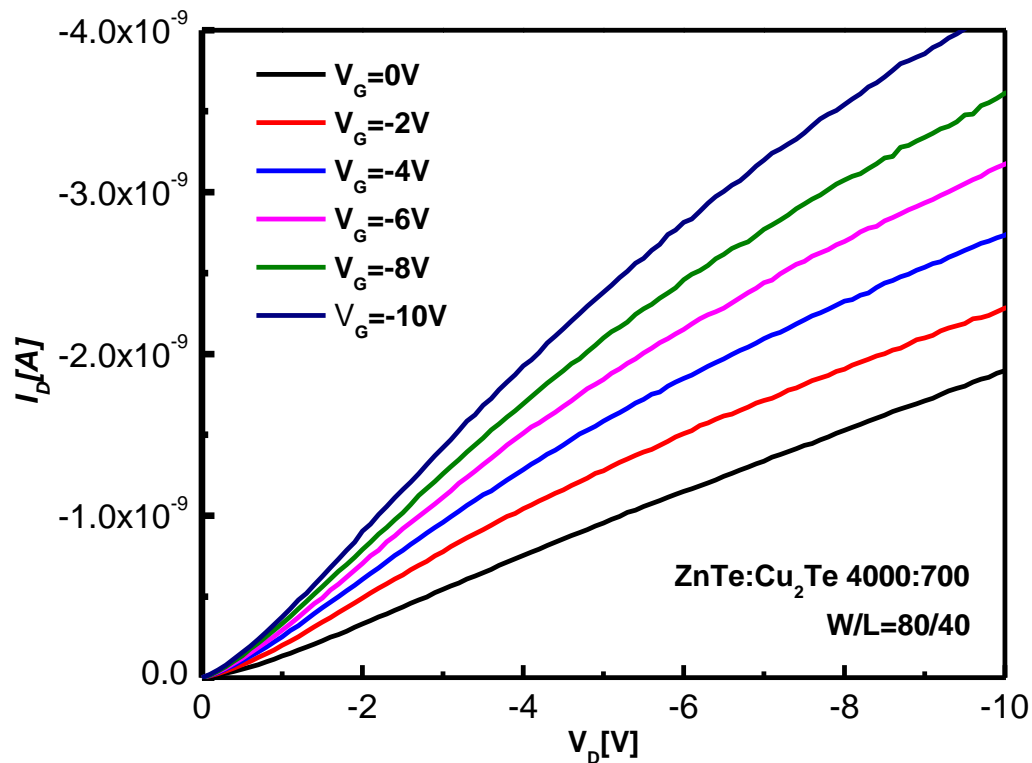


Imagen 23: Gráfica I_D/V_D de las mediciones de TFT's de 80/40 μm de tamaño de canal.

Se observa en la gráfica de la imagen 23 que el aumento en el nivel de corriente en cuanto al aumentar el voltaje de la compuerta, al cambiar el voltaje en el contacto de la compuerta siendo este negativo por el tipo del material que se utiliza no llega a un orden de saturación, fallando en el comportamiento como un dispositivo que regule al corriente. El intervalo de voltaje de compuerta fue desde 0V hasta -10 V, variando de -2V en -2V la estructura de este transistor cuenta con 80 μm de ancho por 40 μm de largo. Esto se atribuye a que el material a pesar de contar con propiedades eléctricas adecuadas para el dispositivo sigue siendo un material conductor y está funcionando como un metal conductor similar a los contactos utilizados en el arreglo por lo que al modificar el voltaje simplemente el valor de corriente varía según la ley de ohm ya sea en aumento o decremento en su valor.

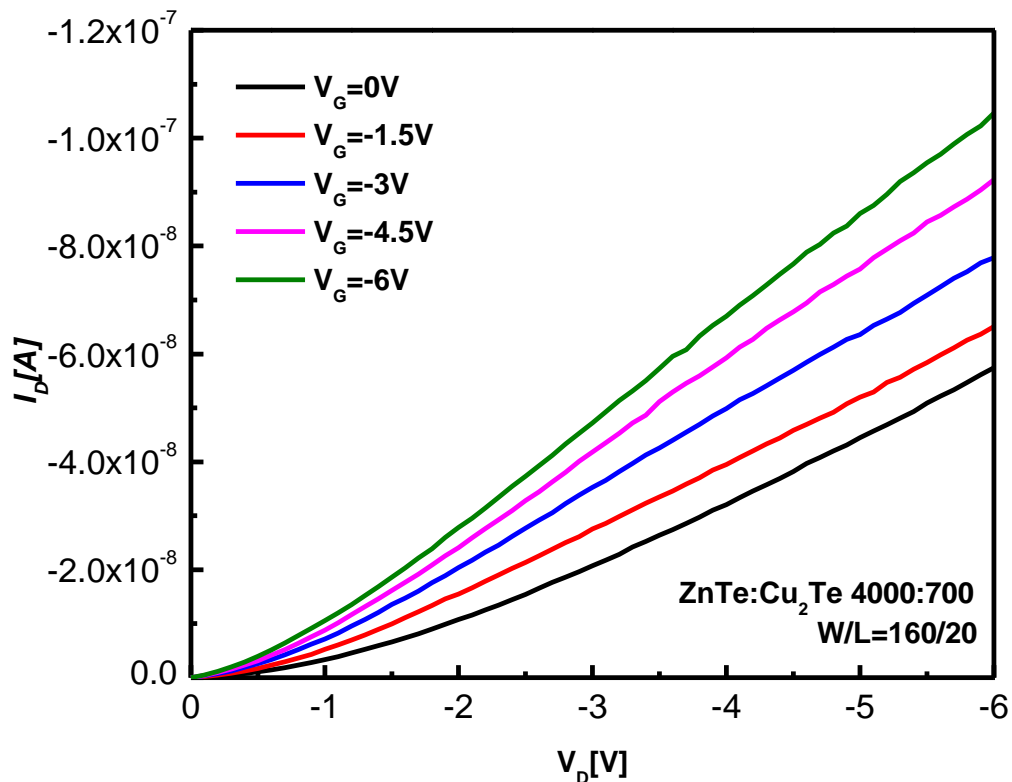


Imagen 24: Gráfica I_D/V_D de las mediciones de TFT's de 160/20 μm de tamaño de canal.

En esta ocasión se observa en la gráfica de la imagen 24 el arreglo con 160 μm de ancho y 20 μm de largo de canal, el cual muestra un comportamiento de la gráfica distinto a la anterior, sin embargo sigue mostrando un comportamiento no representativo del transistor común. En esta medición el voltaje varió desde 0V hasta -6V en pasos de -1.5V. El material está funcionando como un metal conductor similar a los contactos utilizados en el arreglo por lo que al modificar el voltaje simplemente el valor de corriente varía según la ley de ohm ya sea en aumento o decremento en su valor.

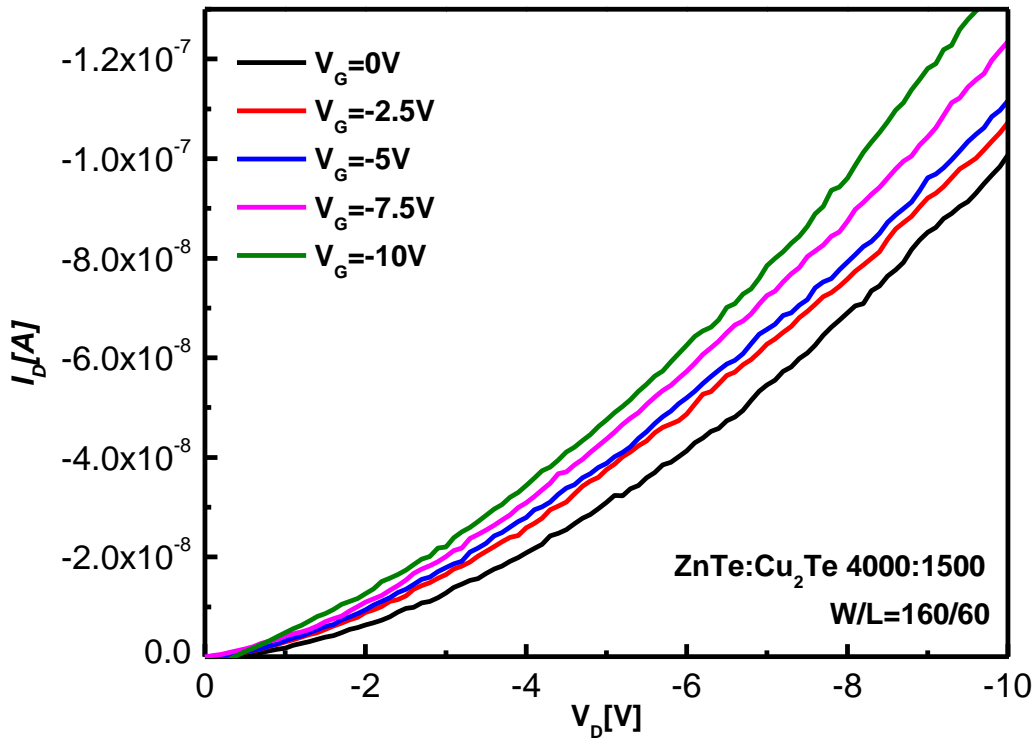


Imagen 25 Gráfica I_D/V_D de las mediciones de TFT's de 160/60 μm de tamaño de canal.

En la imagen 25 se observa la gráfica de otro dispositivo el cual cuenta con un ancho de 160 μm y 60 μm de largo. Los voltajes del contacto de compuerta variaron desde 0V hasta -10V con un paso de -2.5V a la vez. El comportamiento de la gráfica es similar al comportamiento de las otras en el sentido que al aumentar el voltaje la corriente cambia sin llegar a un punto de saturación como se comportaría un transistor funcional, por lo que se considera que el material semiconductor sigue actuando como un metal de manera que es simplemente un contacto en el cual fluye cierto voltaje y cierta corriente, no existe el efecto de campo que se genera en el área activa del transistor como se mencionó en la sección 1.1.4 de este trabajo.

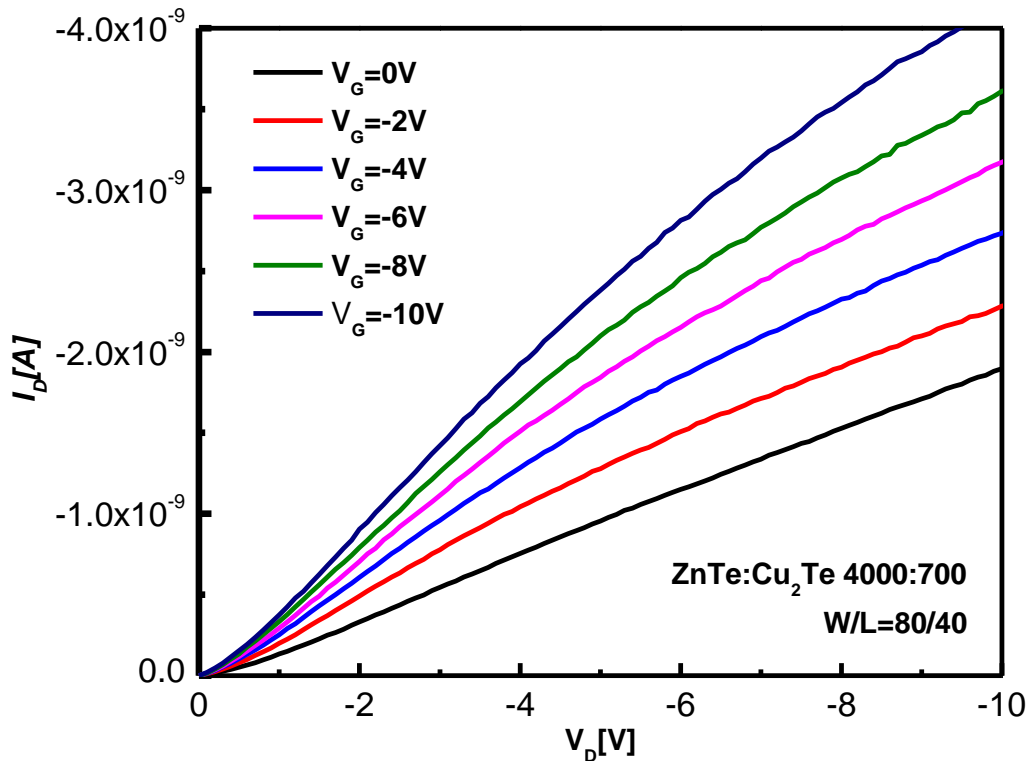


Imagen 26: Gráfica I_D/V_D de las mediciones de TFT's de 80/40 μm de tamaño de canal.

En la gráfica de la imagen 26 se presenta el resultado de la medición de un dispositivo del tamaño de 80 μm de ancho por 40 μm de alto, en el cual el voltaje que se le aplicó al contacto de compuerta varió desde los 0V hasta los -10V, con un paso de -2V a la vez. Se puede observar las curvas con una tendencia de crecimiento hacia un nivel de saturación, sin embargo el dispositivo no llegó a dicho nivel y siguió comportándose como contacto o como un paso más para el flujo de electrones en el que simplemente cambiaba el nivel de corriente según el cambio en el valor del voltaje.

Las mediciones se hicieron en lotes completos de dispositivos terminados, sin embargo los resultados siempre fueron los mismos, ningún dispositivo mostró algo similar o parecido al comportamiento de un TFT funcional.

Conclusiones

El depósito de películas de ZnTe de tipo n se logra utilizando un blanco de ZnTe utilizando la técnica de depósito por láser pulsado, las cuales muestran un band gap de 3.15 eV.

Al utilizar un blanco de Cu_2Te para dopar las películas de ZnTe se logra disminuir el band gap además de alterar todas sus propiedades logrando obtener potenciales candidatos como semiconductores de capas activas dentro de dispositivos electrónicos.

Las propiedades del material varían de manera proporcional a los cambios de los parámetros de depósito desde temperatura, presión y frecuencia de disparos logrando cambiar el material de tipo n a tipo p realizando un co-depósito de dopaje in situ en la técnica de PLD.

Se logran obtener muestras de ZnTe de tipo p depositando un porcentaje relativo al número de disparos del material primario y el material dopante siendo el caso de este trabajo 3 situaciones distintas donde se utilizó un 37.5%, 25% y 17.5% de material dopante en cuanto a material base. A pesar de ello, los análisis estructurales del material muestran que no se creó otra fase en el material y el crecimiento preferencial continua siendo en orientación cúbica del ZnTe.

La presencia química del material dopante se corrobora mediante el análisis de microscopía Raman, en el cual se observan las bandas características del material dentro del análisis de las muestras tomadas, encontrándose en el rango de frecuencias de 288, 327, 351 y 380 cm^{-1} del espectro Raman.

Se fabricaron por medio de la técnica de fotolitografía, arreglos de TFT's en distintos tamaños. Se logró medir las propiedades del dispositivo varían el voltaje del contacto de compuerta en el que se varió en un voltaje negativo debido al tipo de

material que se encontró en este experimento. Se obtuvieron resultados de un comportamiento no funcional en los dispositivos al que se le atribuye al material ya que se comportó como un contacto en la medición de los distintos arreglos obtenidos. La corriente no llegó a saturar y no se comprobó la regulación de ésta por medio del voltaje ni el momento de encendido y apagado característico del dispositivo.

Trabajo a futuro

Realizar estudios del material ZnTe de tipo p en aplicación para otros dispositivos, además de estudiar el material con un mayor número de variantes dentro de sus propiedades eléctricas; a su vez estudiar el material ZnTe de tipo p obtenido por distintas técnicas de depósito.

Utilizando la misma técnica de PLD se propone realizar un dopaje in situ con distintos blancos que otorguen el cambio de tipo n a tipo p al igual que el Teluro de Cobre. Se pretende hacer un experimento relativo a presión y temperatura ya que se ha demostrado que estos cambios alteran todas las propiedades físicas y eléctricas del material final el cual puede presentar cambios positivos para la aplicación dentro de dispositivos como TFT's.

Fabricar diodos por medio de una homo-unión de ZnTe de tipo n y ZnTe del tipo p obtenido en este trabajo utilizando la misma técnica de PLD realizando el procedimiento de fabricación y dopaje in situ.

Bibliografía

- [1] B. J. Baliga, "Semiconductors for high-voltage, vertical channel field-effect transistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 1759–1764, 1982.
- [2] L. Kazmerski, "PHOTOVOLTAICS AND MODULE: A REVIEW OF CELL TECHNOLOGIES," vol. 0321, no. 97, pp. 2–6.
- [3] C. I. Zandalazini, M. I. Oliva, and J. C. Ferrero, "DEPOSICIÓN POR LÁSER PULSADO: DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE CRECIMIENTO DE MULTICAPAS DELGADAS PULSED LASER DEPOSITION: DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF THE TECHNIQUE OF GROWTH OF," vol. 27, pp. 40–46.
- [4] A. G. Aberle, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 8, no. 5, pp. 473–487, 2000.
- [5] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors," *Nature*, vol. 432, no. 7016, pp. 488–492, 2004.
- [6] T. Tanaka, K. Saito, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, "Enhanced light output from ZnTe light emitting diodes by utilizing thin film structure," *Appl. Phys. Express*, vol. 2, no. 12, 2009.
- [7] PAUL K. WEIMER, "The TFT - A New Thin-Film Transistor," *Proc. IRE*, pp. 1462–1469, 1962.
- [8] P. Doty, "Edited by," *Library (Lond)*.
- [9] I. R. E. Tranxactionx and O. N. C. Parts, "Thin-Film Circuit Techniques *," pp. 37–44, 1960.
- [10] *NANOSCALE TRANSISTORS Device Physics, Modeling and Simulation*.
- [11] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, "Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 2945–2986, 2012.
- [12] W. Wong-ng, *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*.
- [13] N. B. Chaure and S. Chaure, "Investigation on the effect of Cu-doping to ZnTe layers by low-cost electrochemical approach," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 16, pp. 11823–11831, 2017.
- [14] J. M. Burst, W. L. Rance, T. M. Barnes, M. O. Reese, J. V Li, D. Kuciauskas, M. A. Steiner, T. A. Gessert, and K. Zhang, "The Effect of CdTe Growth Temperature and ZnTe: Cu Contacting Conditions on CdTe Device Performance," pp. 188–191, 2011.
- [15] M. Lin, P. Chen, and I. Sun, "Electrodeposition of Zinc Telluride from a Zinc Chloride-1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Molten Salt," 2001.
- [16] J. Zhang, P. C. Chen, G. Shen, J. He, A. Kumbhar, C. Zhou, and J. Fang, "P-Type Field-Effect Transistors of Single-Crystal Zinc Telluride Nanobelts," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 49, pp. 9469–9471, 2008.
- [17] T. Covered, "Zinc Telluride (ZnTe)," pp. 1–2, 2013.
- [18] S. Khatta, S. K. Tripathi, and S. Prakash, "The first principle investigations of structural and electronic properties of ZnTe The First Principle Investigations of Structural and Electronic Properties of ZnTe," vol. 120015, 2016.

- [19] F. El Akkad and Y. Abdulraheem, "Morphology , electrical , and optical properties of heavily doped ZnTe : Cu thin films," vol. 183501, no. 2013, 2016.
- [20] B. Ghosh, D. Ghosh, S. Hussain, R. Bhar, and A. K. Pal, "Growth of ZnTe films by pulsed laser deposition technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 541, pp. 104–110, 2012.
- [21] F. Gontad, A. Lorusso, L. Solombrino, I. Koutselas, N. Vainos, and A. Perrone, "Growth of Niobium Thin Films on Si Substrates by Pulsed Nd: YAG Laser Deposition," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 8, pp. 784–789, 2015.
- [22] R. R. Prabhu and M. A. Khadar, "Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 3, pp. 511–515, 2008.
- [23] A. Tubtimtae, S. Phadungdhithada, D. Wongratanaphisan, A. Gardchareon, and S. Choopun, "Tailoring Cu_{2-x}Te quantum-dot-decorated ZnO nanoparticles for potential solar cell applications," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, no. 5, pp. 772–777, 2014.
- [24] B. R. Faulkner, T. R. Ohno, J. M. Burst, J. N. Duenow, C. L. Perkins, B. To, and T. A. Gessert, "The effects of sputtering target preparation and deposition temperature on ZnTe:Cu film properties," *2015 IEEE 42nd Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2015*, pp. 0–5, 2015.
- [25] W. E. Bowen, W. Wang, and J. D. Phillips, "Complementary thin-film electronics based on n-channel ZnO and p-channel ZnTe," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 30, no. 12, pp. 1314–1316, 2009.
- [26] M. Ritala and M. Leskela, "Chapter 2: Atomic Layer Deposition," *Handbook of Thin Film Materials Volume 1: Deposition and Processing of Thin Films*. pp. 103–159, 2002.
- [27] M. Ritala and M. Leskela, "Chapter 2: Atomic Layer Deposition," *Handbook of Thin Film Materials Volume 1: Deposition and Processing of Thin Films*. pp. 103–159, 2002.
- [28] S. M. Girvin, "Introduction to the Fractional Quantum Hall Effect," *Séminaire Poincaré*, vol. 2, no. 2, pp. 53–74, 2004.
- [29] MATERIAL AND DEVICE SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE Third Edition. .
- [30] B. D. Cullity, Elements of X-RAY DIFFRACTION SECOND EDITION.

Capítulo 5

Apéndices

5.1 Apéndice 1

ALD (Atomic Layer Deposition)

El depósito por capas atómicas o ALD (atomic layer deposition) técnica de depósito químico en fase vapor (CVD) adecuado para la manufactura de materiales inorgánicos en forma de películas delgadas con espesores de hasta fracciones de monocapas. Tiene sus experimentos raíces desde los años 1960 y 1970 [26][27]. Esta técnica se define como un proceso cíclico basado reacciones secuenciales entre un gas y un sólido. Los beneficios del ALD incluyen el control del espesor en la película, crecimiento a bajas temperaturas, una gran uniformidad sobre la película y un autocontrol de las reacciones para realizar el depósito.

Gracias a estas características se puede usar esta técnica en una gran cantidad de aplicaciones. En la imagen 27 se observan las características de auto-ensamble para la formación de una capa atómica de óxido metálico se llevan a cabo en un proceso de cuatro pasos:

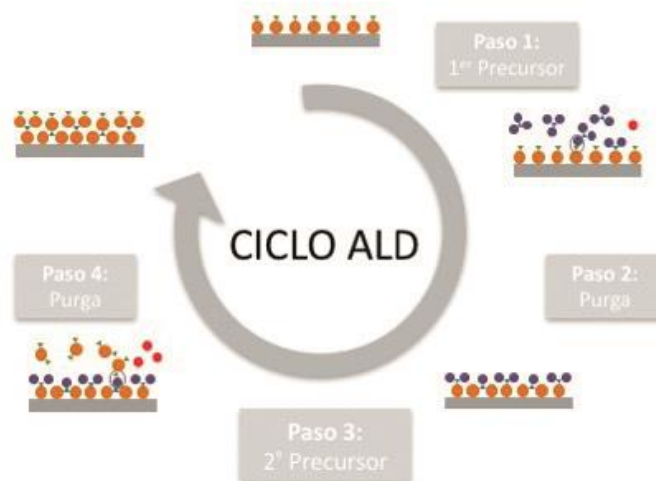


Imagen 27: Ciclo del proceso de depósito por medio de la técnica de ALD.

- 1) Exposición de precursores, los reactantes entran en la cámara de depósito e interactúan con el sustrato.
- 2) Evacuación o purga de los precursores, los subproductos se extraen de la cámara dónde se lleva a cabo el depósito, para evitar reacciones parasitarias.
- 3) Exposición de las especies reactantes, típicamente oxidantes o re-agentes.
- 4) Evacuación o purga de los subproductos de la cámara de reacción para continuar con este ciclo, el número de veces deseadas para obtener el espesor requerido. Este proceso define un ciclo de ALD

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

5.2 Apéndice 2

Metalización por haz de electrones (e-beam).

En este trabajo se realizaron evaporaciones de metal con el objetivo de obtener contactos metálicos para las pruebas que se realizaron de los dispositivos TFT's. Para obtener contactos metálicos en paso 11 mostrado en el esquema de la imagen 22, físicamente se depositaron 10 nanómetros de cromo y 100 nanómetros de oro por medio de la técnica de evaporación por haz de electrones.

Ésta técnica está basada en el calentamiento producido por el bombardeo de un haz de electrones sobre el material a depositar. Utiliza una cámara de ultra-alto vacío, y el material a depositar se encuentra dentro de un crisol donde será fundido. El haz de electrones es generado mediante un cañón de electrones, el cual utiliza la emisión termiónica, producida por un filamento incandescente (cátodo), generalmente de tungsteno. Los electrones emitidos son acelerados hacia un ánodo por medio de un diferencial de potencial elevado (1-20kV), y por medio de un campo magnético se puede dar una curvatura y una trayectoria del haz de electrones generado. El ánodo usualmente es el crisol ya que se debe de encontrar en el material que se va a depositar.

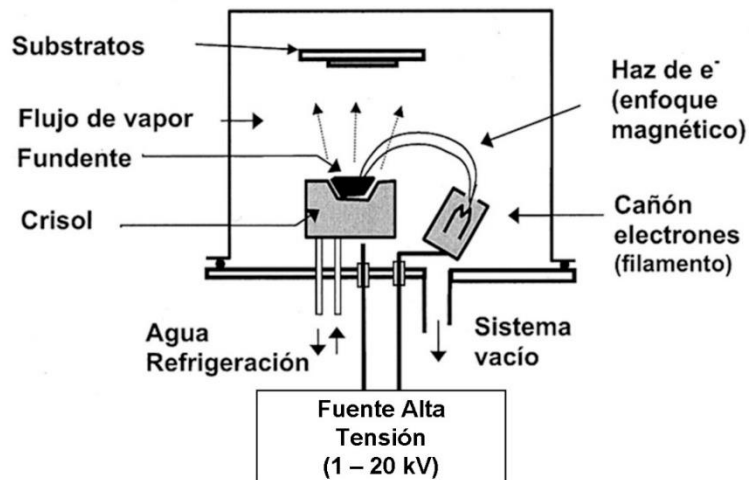


Imagen 28: Esquema del arreglo interior de una cámara para depósito por e-beam.

En la imagen 29 se muestra el arreglo común para el depósito por e-beam en el cual el crisol actúa como ánodo para que se evapore el material contenido sobre él. Los sustratos se encuentran en la parte superior de la cámara para que el material se deposite directamente.

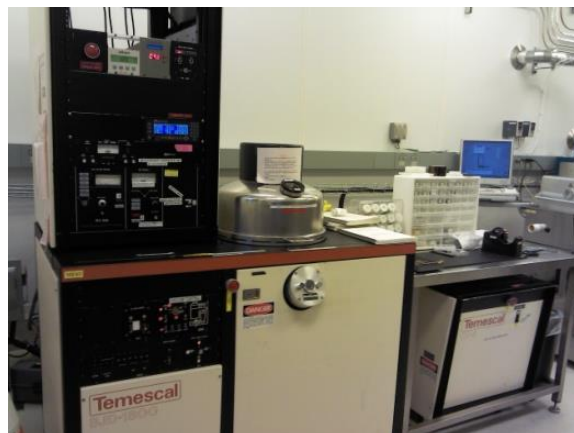


Imagen 29: Equipo utilizado en el experimento para la metalización y depósito de contactos.

El equipo que se utilizó en este experimento es el mostrado en la imagen 28, el equipo es Temescal BJD 1800, que cuenta con un carrusel de cuatro crisoles seleccionables para el depósito sin tener que romper el vacío de la cámara.

5.3 Apéndice 3

Efecto Hall

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

La imagen 29 ilustra la configuración experimental de la medición del efecto Hall. Sobre una corriente eléctrica actúa un imán que produce un campo magnético (B). La fuerza magnética (F_m) desvía los portadores de carga hacia uno de los lados de la muestra, lo que implica que dicho lado queda con carga de ese signo y el lado opuesto queda con carga del signo contrario. En consecuencia, entre ambos se establece un campo eléctrico y su correspondiente diferencia de potencial o voltaje Hall.

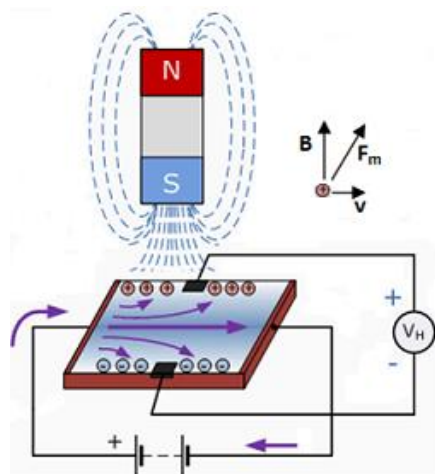


Imagen 29: Configuración y diagrama eléctrico de medición del efecto Hall. B indica la dirección del campo magnético, V indica la dirección convencional de la corriente y el voltaje aplicado (electrones fluyen al lado contrario), F_m es la fuerza magnética, y V_H indica el diferencial de potencial, es decir el Voltaje Hall.

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

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

Los aspectos prácticos que deben de ser considerados cuando se determina el voltaje de Hall son:

1. El comportamiento óhmico del material.
2. La uniformidad de la muestra.
3. El espesor de la muestra debe de ser conocido.
4. Los efectos foto conductivos y fotovoltaicos deben de ser minimizados, haciendo uso de un medio oscuro para el sistema de medición.[28]

5.4 Apéndice 4

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el Microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones es generado por un filamento incandescente (Tungsteno, W). Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas

placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es dirigido hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar.

En la imagen 31 se observa la estructura esquemática de un microscopio electrónico de barrido. En la imagen 31 se observa la estructura esquemática de un microscopio electrónico de barrido.

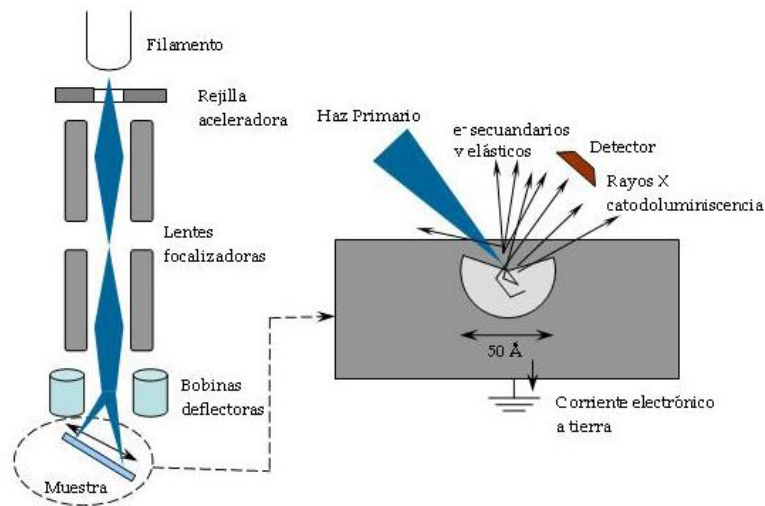


Imagen 31: Esquemización del microscopio electrónico de barrido, junto con una ampliación de la zona de la muestra donde incide el haz de electrones.

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

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

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

5.5 Apéndice 5

Espectrofotometría UV-Vis

La técnica de espectrofotometría UV-Vis consiste en un haz de luz dirigido perpendicularmente a la superficie de una muestra, donde se determina el porcentaje de radiación electromagnética transmitida en función de la longitud de onda (energía) de la misma, y con esta información se calculan propiedades ópticas (coeficiente de absorción, índice de refracción) y eléctricas (Ancho de banda prohibida) de la película delgada de la muestra. En la imagen 32 se observa la estructura esquemática de esta técnica.

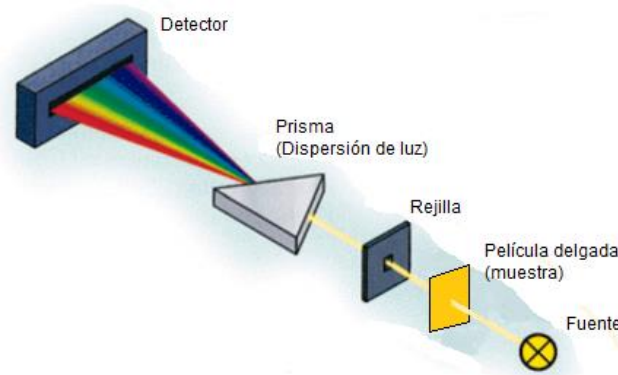


Imagen 32: Esquema de la técnica de transmisión UV-Vis

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

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

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

En donde α^2 es el coeficiente de absorción obtenido, d es el espesor de la película, T es el porcentaje de transmitancia obtenido, A es constante que depende del semiconductor, h es la constante de Plank (4.135×10^{-15} eV*s), y ν es la frecuencia que se relaciona directamente con la velocidad de la luz en el vacío y la longitud de onda que interviene en la medición ($\nu = c / \lambda$). [29]

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

5.6 Apendice 6

Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de rayos X se produce por la interacción entre un haz de rayos-X y los electrones del entorno ordenado de un cristal debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de

la radiación. La cristalografía por difracción de rayos-X consiste en medir las intensidades de los haces difractados por la muestra, mediante un detector adecuado y, a partir de estos reconstruir matemáticamente la distribución electrónica en la celda unitaria, cuyos máximos corresponderán de forma aproximada a las posiciones atómicas. Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos, que típicamente es del orden de Angstroms.

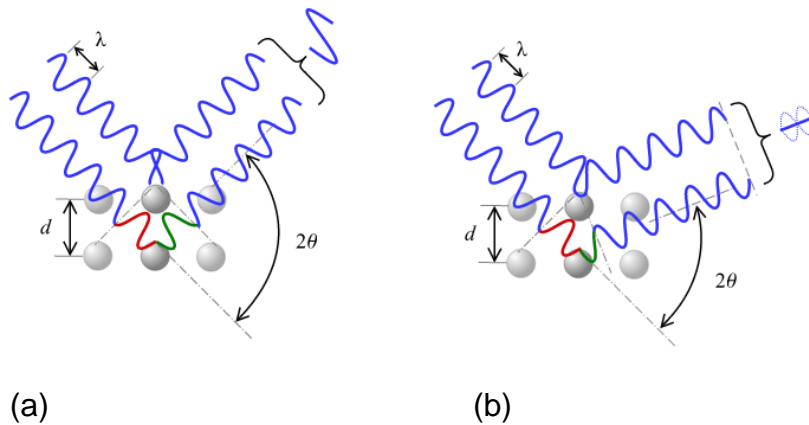


Imagen 33: Esquemático de la ley de Bragg. d : Distancia interplanar, λ : Longitud de onda, 2θ : Ángulo de difracción. Interferencia constructiva (a), e interferencia destructiva (b).

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

Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o incluso menor que la constante de red, pueden aparecer haces difractados en direcciones muy diferentes de la correspondiente al haz incidente. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren

constructivamente, como se indica en la imagen 33. Consideremos los planos paralelos de la red con una distancia de separación d entre ellos. La radiación incidente está contenida en el plano del papel. La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en planos adyacentes es $2d\sin\theta$, midiéndose θ a partir del plano. Se produce la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero n de la longitud de onda λ del rayo-X, de modo que:

$$2d\sin\theta = n \lambda$$

Esta es la famosa Ley de Bragg. La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Aunque la reflexión en cada plano es especular, sólo para ciertos valores de θ las reflexiones procedentes de todos los planos se sumarán en fase para dar un haz reflejado intenso.[30]

La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red. Obsérvese que la ley no se refiere a la composición de la base de átomos asociada con cada punto de la red. No obstante, la composición de la base determina la intensidad relativa de los diversos órdenes de difracción procedentes de un conjunto determinado de planos paralelos, por lo tanto, al comparar los difractogramas obtenidos con las cartas cristalográficas de la base de datos de materiales y observar la coincidencia de los picos de mayor intensidad, es posible deducir la estructura cristalina de la muestra, pero no directamente su composición química.