UNIVERSIDAD DE SONORA DEPARTAMENTO DE FÍSICA POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

Estudio del Comportamiento Eléctrico de TFTs basados en Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio fabricadas por CBD y Contaminadas con Plata.

> Como requisito para obtener el título de: MAESTRÍA EN NANOTECNOLOGÍA

TO DO . LO . ILUMINAN

Presenta: SERGIO ROGELIO FERRÁ GONZÁLEZ

Directores de Tesis:

DR. DAINET BERMAN MENDOZA

DR. MANUEL QUEVEDO LÓPEZ

Hermosillo, Sonora

Octubre de 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON





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

Dedicatoria

Este trabajo se lo dedico a mi familia, a mis padres por siempre darme el apoyo en todo momento y en cualquiera de mis decisiones y a mi hermana por siempre estar buscando mi bien estar.

Agradecimientos

Les agradezco a mis padres por no dejar de estar a mi lado en toda situación, así como también a mi hermana por su constante preocupación por mí.

Les agradezco a mis amigos que siempre me apoyan y me alientan a seguir adelante, gracias por su presencia en buenos y malos momentos.

Doy las gracias al Dr. Dainet Berman Mendoza por la oportunidad de una vez más ser su alumno de tesis y ser parte de sus proyectos y recibir siempre consejo y guía de su experiencia.

Mi más sincero reconocimiento al Dr. Manuel Ángel Quevedo López ya que de nueva cuenta me permitió trabajar en los laboratorios de la Universidad de Texas en Dallas (UTD) y participar en su grupo de investigación.

Índice

INTRODUCCIÓN

CAPITULO 1: SEMICONDUCTORES	10
1.1 Clasificación de la materia	10
1.2 Características de los Semiconductores	11
1.3 Estructuras de los Semiconductores	12
1.4 Bandas de Energía en Semiconductores	16
1.5 Dopaje de Semiconductores	18
1.6 Contactos Metálicos	21
1.7 Sulfuro de Cadmio	23
CAPITULO 2: TRANSISTORES MOSFET	26
2.1 Historia del Transistor	26
2.2 Funcionamiento del Transistor	27
2.3 Transistor de Efecto de Campo de Metal Óxido Semiconductor	29
2.4 Funcionamiento del Transistor MOSFET	30
CAPITULO 3: PROCESO EXPERIMENTAL	33
3.1 Procesos de Limpieza	33
3.2 Depósito por Baño Químico (CDB) y Contaminación por Intercambio	35
lónico	
3.3 Fabricación de Dispositivos TFT	40
3.4 Espectroscopia Raman	45

3.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	48
3.6 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)	53
3.7 Caracterización Eléctrica de TFTs	53
CAPITULO 4: RESULTADOS	64
4.1 Caracterización del CdS con Plata	64
4.2 Espectroscopia Raman	71
4.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	73
4.4 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)	76
4.5 Caracterización de Parámetros Eléctricos de Estructuras Propuestas	84
para TFTs	
4.6 Caracterización de Parámetros Eléctricos de TFTs de CdS:Ag	92
CAPITULO 5: CONCLUSIONES	104
REFERENCIAS	
ANEXOS	

Introducción

Actualmente la mayoría de los dispositivos electrónicos se fabrican con base en el silicio y de algunos compuestos III-V. Sin embargo actualmente existen aplicaciones tecnológicas que requieren materiales con un tipo específico de características ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales para aplicaciones novedosas, como el desarrollo de pantallas delgadas, semitransparentes y ultra flexibles. En este campo tecnológico emergente los materiales compuestos II-VI como los sulfuros, los selenuros, los teluros y algunos óxidos, han encontrado aplicaciones muy importantes que aún se encuentran en proceso de investigación.

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

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor binario (II-VI) con una energía de gap directo de 2.42eV y que debido a sus características ópticas, eléctricas y estructurales es un excelente candidato para la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos como transistores FETs [1-5], diodos, celdas solares [6,7], entre otros. Sin embargo la obtención de las características ideales del CdS para cada aplicación depende de la optimización de su proceso de fabricación. Para lograr esto se han hecho diversos estudios en los que este material se ha sometido a diferentes tratamientos térmicos [8], variaciones en las

condiciones de fabricación [8,9] y contaminación con diferentes materiales [10-16], entre otros.

En este trabajo de investigación se estudió la aplicación del CdS para la fabricación de transistores de película delgada (TFT) y los efectos de la contaminación con plata (Ag) sobre el funcionamiento de los dispositivos. Las películas de Sulfuro de Cadmio (CdS) utilizadas como canal en los dispositivos se depositaron mediante Depósito por Baño Químico (CBD) usando Glicina como acomplejante. Se eligió esta técnica de fabricación debido a que no requiere equipo muy costoso y la realización de los procesos involucrados son muy sencillos, necesitando solamente la infraestructura de un laboratorio de química básica. Mediante esta técnica es posible obtener películas delgadas de Sulfuro de Cadmio de buena calidad con temperaturas de depósito bajas, en un corto tiempo, con la posibilidad de realizar el proceso a diferentes escalas de fabricación y con una calidad que permita mantener las características buscadas. Para el proceso de contaminación se utilizó el método de intercambio iónico con una solución electrolítica a base de Nitrato de Plata (AgNO₃), que al igual que el CBD, es una técnica muy sencilla que no requiere de ningún equipo especializado.

Se fabricaron transistores de efecto de campo utilizando una estructura pseudoMOSFET utilizando el CdS como canal. El ancho de canal utilizado fue de 40µm utilizando Óxido de Hafnio (HfO₂) y Dióxido de Silicio (SiO₂) como dieléctricos de compuerta. Los dispositivos presentaron corrientes de drenaje de valores en el rango de 10⁻⁷ y 10⁻⁶ A, presentaron movilidades de hasta 1.279 cm²/V s, tasas de encendido y apagado de hasta 10⁴ y los voltajes de umbral presentaron valores de aproximadamente 5V. Debido a los voltajes de umbral obtenidos estos dispositivos se pueden aplicar a circuitos lógicos debido a que el valor de dichos voltajes es muy cercano o igual a valores comerciales en dispositivos CMOS. Además las propiedades ópticas de una de las series de

transistores fabricados presentan cambios en su comportamiento en presencia de luz por lo que pueden ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos.

Objetivo General

Estudiar las propiedades eléctricas de Transistores de Película Delgada basados en Sulfuro de Cadmio contaminado con plata utilizando diferentes estructuras.

Objetivos Particulares

- Estudiar el efecto de la plata como contaminante sobre las propiedades del CdS.
- Depositar dispositivos con diferentes estructuras a base de CdS sin contaminantes.
- Comparar el funcionamiento de los dispositivos en dichas estructuras y determinar cuál de estas presenta las mejores características para el CdS.
- Utilizar la mejor estructura y fabricar una serie de dispositivos con CdS con y sin plata.
- Conocer los efectos de la plata sobre la movilidad, la tasa de encendido y apagado, el voltaje umbral y la corriente del canal de los transistores.
- Probar la capacidad de funcionamiento de dispositivos semitransparentes y determinar si es posible utilizarlos como dispositivos fotosensibles.

Desarrollo del Trabajo

En el capítulo uno de este documento se presenta la teoría detrás de todos los semiconductores que ayudará al lector a comprender que es un semiconductor, su estructura, comportamiento, sus diferencias con respecto a otros materiales (Aislantes y Conductores), entre otras cosas ayudando así al lector a comprender también el motivo por el cual se realizan tantos trabajos de investigación sobre estos materiales. Además se presenta una ventana al Sulfuro de Cadmio, el material usado en este trabajo, esto le permitirá conocer al material (características principales, ventajas y desventajas con respecto a otros materiales) y se muestran algunos métodos de depósito incluido el usado en este trabajo.

Para este trabajo se fabricaron Transistores de Película Delgada (TFT por sus siglas en inglés) que es una forma de transistores de efecto de campo de metal óxido semiconductor (MOSFET). El capítulo dos describe la teoría detrás de su funcionamiento de estos dispositivos y habla un poco de las estructuras básicas de los mismos.

En el capítulo tres se explican los procesos de fabricación y caracterización usados en este trabajo. En el caso del material se habla del método de depósito y su contaminación; en el caso de los dispositivos se describen las estructuras propuestas en este trabajo y la fabricación llevada a cabo para cada una y por último se indican los métodos de caracterización empleados.

El capítulo cuatro contiene la descripción y posterior discusión de los resultados obtenidos de la caracterización del material en sí y los resultados conseguidos para los dispositivos fabricados.

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

<u>CAPÍTULO 1</u>

SEMICONDUCTORES

INTRODUCCIÓN

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

1.1. Clasificación de la materia

Desde el punto de vista eléctrico, toda la materia puede ser clasificada en 3 grupos que son conductores, aislantes y semiconductores. Los materiales conductores son aquellos que, como su nombre lo indica, son capaces de conducir muy bien una corriente eléctrica en cualquier dirección. Por lo general en esta categoría se encuentran los metales pero existen otros materiales no metálicos como el grafito, el ITO, los plasmas y algunos polímeros caen en esta categoría. Por el contrario los materiales aislantes son aquellos que se oponen al paso de una corriente eléctrica y esta categoría está formada por la mayoría de los plásticos, el SiO₂ y algunos polímeros, pero el vidrio, el papel y el teflón son de los mejores aislantes.

Debido a que en este trabajo los semiconductores son el centro de atención. En la mayoría de los libros de estado sólido un semiconductor se define

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

1.2. Características de los Semiconductores

El material semiconductor mejor conocido es el silicio. Sin embargo hay muchos semiconductores de diferentes variedades además del silicio. De hecho muchos minerales encontrados en la naturaleza son semiconductores tales como el Sulfuro de Zinc (ZnS), la Cuprita (Cu₂O) y la Galena (PbS), por nombrar algunos y sin mencionar los que están sintetizados en los laboratorios. Los materiales semiconductores son los materiales más versátiles conocidos por el hombre.

Los semiconductores se pueden formar en diferentes composiciones químicas y con una gran variedad de distintos cristales. Algunos de ellos son elementales como el silicio (Si). Otros pueden ser binarios o ternarios como el arseniuro de galio (AsGa). Muchos compuestos orgánicos, como el poliacetileno (CH)_n, son semiconductores. Algunos presentan comportamientos magnéticos o ferroeléctricos como el SbSI. Algunos otros se convierten en superconductores cuando son dopados con suficientes portadores (GeTe y SrTiO₃). Incluso algunos óxidos como el Cu₂O que se encuentra de manera natural y el ZnO, son semiconductores a pesar de que la mayoría de los óxidos son aislantes. [17]

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

1.3. Estructuras de los semiconductores

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

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

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

$$r(n1, n2, n3) = r(0, 0, 0) + \mathbf{R}$$
(1.1)

Dónde:

$$\mathbf{R} = n1b1 + n2b2 + n3b \tag{1.2}$$

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



Figura 1.1: Paralelepípedo unitario de una red de Bravais.

Dependiendo del largo de los 3 vectores no coplanarios, los ángulos entre ellos y el número de puntos en la red de una celda unitaria, la red espacial o red cristalina puede ser dividida en siete sistemas de red y catorce redes de Bravais.

Cada una de las redes de Bravais es única y no puede ser generada a partir de otra, pero si son generadas mediante cualquier combinación de una red simple, una centrada en la base, una centrada en la cara y una centrada en el cuerpo [18].

Sistemas de Red	Ángulos y Vectores	Redes de Bravais
Triclínica	$b1 \neq b2 \neq b3$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Simple
Monoclínica	$b1 \neq b2 \neq b3$; $\alpha = \beta = 90^{\circ} \neq \gamma$	Simple, centrada en la base
Ortorrómbica	$b1 \neq b2 \neq b3$; $\alpha = \beta =$	Simple, centrada en la base, centrada en el
	γ=90°	cuerpo, centrada en la cara
Tetragonal	$b1 = b2 \neq b3$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$	Simple, centrada en el cuerpo
Trigonal	$b1 = b2 = b3$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$	Simple
Hexagonal	$b1 = b2 \neq b3$; $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 120^{\circ}$	Simple
Cúbica	$b1 = b2 = b3$; $\alpha = \beta =$	Simple, centrada en el cuerpo, centrada en la
	$\gamma = 90^{\circ}$	cara

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



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

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

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

1.4. Bandas de energía en semiconductores

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

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

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



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

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

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

1.5. Dopaje de Semiconductores

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

Para lograr un cambio en un material semiconductor también es viable introducir otros materiales. A los materiales introducidos se les conoce como defectos puntuales o impurezas y existen diferentes tipos de defectos: substitucionales, intersticiales y de Frenkel. [20]

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

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

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

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

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

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



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

1.6. Contactos metálicos

Cuando existen contactos de metal con un semiconductor para algunos dispositivos como diodos o transistores, no se puede utilizar simplemente cualquier metal. Para definir que metal se usará se debe conocer la función de trabajo. Para definirla es necesario definir otras cosas. Primero se toma un nivel de referencia conveniente para la energía, esto es, la energía de un electrón libre o en el vacío, E_0 . Esta representa la energía que tendría un electrón, si estuviera precisamente libre de la influencia del material dado. La diferencia entre E₀ y la energía de fermi (E_f) se llama función de trabajo, a la que comúnmente se le da el símbolo de $e\phi m$ en unidades de energía, a menudo se da en ϕ , en volts, para materiales particulares. En el caso del semiconductor, la diferencia entre E₀ y E_f es una función de la concentración del contaminante en el semiconductor, dado que E_f cambia de posición dentro de la brecha que separa a E_v y E_c (Ancho de banda prohibida) conforme se hace variar la contaminación. Sin embargo la diferencia entre el nivel en el vacío y el borde de la banda de conducción es una constante del material. Esta cantidad se llama afinidad electrónica y, convencionalmente, se denota como eXs, en unidades de energía [22].

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

$$e\phi b = e\phi m - eXs \tag{1.3}$$

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

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

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

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

La función de trabajo ayuda que metales utilizar en un material dependiendo si se necesita un contacto óhmico o rectificador. Sin embargo no es la única característica de los semiconductores lo que nos ayuda a definir si serán adecuados para un dispositivo o no. En la tabla 1.2 se pueden observar algunas características básicas de algunos semiconductores.

Material	Estructura	Resistividad Ohm*m	Ancho de Banda Prohibida
Silicio	Diamante, Cúbica	1.00E+04	1.12eV
Germanio	Diamante, Cúbica	1	.67eV
Arsenuro de Galio	Cúbica	1.00E+08	1.424eV
Óxido de Zinc	Cúbica, Hexagonal	3.00E+03	3.37eV
Sulfuro de Plomo	Cúbica, Hexagonal		.37eV
Sulfuro de Cadmio	Cúbica, Hexagonal	2.00E+03	2.42eV

Tabla 1.2:	Características	de algunos	semiconductores
Tabla 1.2.	Caracteristicas	ue algunos	Semiconductores

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

1.7. Sulfuro de Cadmio

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

El CdS es un semiconductor tipo-n de ancho de banda prohibida de 2.42Ev y esto lo hace un excelente complemento para aplicaciones en celdas solares [9,10]. También se ha encontrado que es posible cambiar sus características eléctricas de diferentes maneras. Se ha reportado que lo anterior es posible mediante el uso de diferentes relaciones entre azufre (S) y cadmio (Cd) aunque esto también tiene un efecto en otras características del material [12]. Otra manera de cambiar las características eléctricas (y también estructurales) del material es mediante el control de los parámetros de depósito del material como la temperatura, el tiempo de depósito, el ambiente del depósito y la cantidad de thiourea utilizado en la reacción [13].

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

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

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

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

<u>CAPÍTULO 2</u>

TRANSISTORES MOSFET

INTRODUCCIÓN

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

2.1. Historia del Transistor

En 1930 los científicos de los laboratorios Bell estaban intentando usar ondas de ultra alta frecuencia para comunicaciones telefónicas y necesitaban un método de detección más confiable que el tubo de vacío que probó ser ineficaz en el proceso de recibir vibraciones rápidas además de ser muy voluminosos y consumir una gran cantidad de energía. Recurrieron a un detector basado en un cristal, esto los llevó al silicio, en el que descubrieron que tenía una zona favoreciendo la corriente negativa ("N") y otra que favorecía la corriente positiva ("P"). John Bardeen, Walter Brattain y William Schockley especularon que agregando un tercer contacto al detector podrían controlar la cantidad de corriente que atravesaba al silicio. El dispositivo teóricamente sería capaz de amplificar tan bien como el tubo de vacío pero sin consumir tanta corriente y en una fracción del espacio. Sin embargo las amplificaciones que lograban no eran tan buenas y cambiaron el cristal de silicio por uno de germanio. Sin embargo aún no lograban obtener lo que necesitaban y de manera accidental se descubrió que si los contactos penetraban ligeramente al germanio se lograban buenas amplificaciones a cualquier frecuencia. Entonces Brattain colocó un hilo de oro en un triángulo de plástico y lo cortó en una de las esquinas, cuando la punta del triángulo era colocada sobre el germanio la señal entraba por un contacto, y salía incrementada por el otro y en diciembre de 1947 se creó el primer transistor de punto de contacto [27].

2.2. Funcionamiento del Transistor

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

Un Transistor Bipolar de Unión (BJT) está construido ya sea por dos materiales tipo n y uno tipo p o dos materiales tipo p y uno tipo n, de manera que

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



Figura 2.1: Esquema del funcionamiento de un transistor

Sin embargo el transistor BJT no es el único tipo de transistor, también existen los Transistores de Efecto de Campo (FET) que a diferencia de los BJT son dispositivos también de 3 terminales pero que está controlado por voltaje. Según su estructura pueden ser Transistores de Efecto de Campo de Unión (JFET) o Transistores de Efecto de Campo de Metal Óxido Semiconductor (MOSFET). La estructura propuesta para un transistor en este trabajo es la de un

pseudo-MOSFET que trabaja bajo los mismos principios y por lo tanto solo se verán los MOSFET.

2.3. Transistor de Efecto de Campo de Metal Óxido Semiconductor

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

Los dispositivos MOSFET, al igual que los transistores BJT, se presentan en 2 variantes. En un BJT se tienen transistores npn y pnp pero debido a que el FET es un dispositivo unipolar, sus variantes son transistores MOSFET de canal "n" o canal "p". La construcción básica de un MOSFET se puede ver en la figura 2.2. Se observa que la mayor parte de la estructura la ocupa el material del que esté hecho el substrato (ya sea "n" o "p"). En los extremos se encuentran dos terminales fabricadas con material del tipo contrario al substrato que son las terminales de fuente (Source S) y la terminal de drenaje (Drain D), el material de estas terminales define el tipo de canal. Entre estas 2 terminales se encuentra, sobre una capa de óxido, la terminal de la compuerta (Gate G) la cual controla el ancho del canal del transistor.



Figura 2.2: Transistor MOSFET de canal N

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

2.4. Funcionamiento del Transistor MOSFET

El principio básico de funcionamiento aplica para ambos transistores (n o p) y es el siguiente. Supongamos que en el transistor de la figura 2.2 se conecta una fuente V_{DD} a la terminal S y la terminal de tierra de V_{DD} se conecta tanto a D como a G. El voltaje entre D y S (V_{DS}) provocará que electrones libres en el canal entre las terminales D y S formen una corriente eléctrica. De esta manera a la corriente resultante de un voltaje V_{GS} =0 (está a tierra) será llamada I_{DSS} . Ahora imaginemos que en el contacto G se introduce un voltaje V_{GS} =-1. Este voltaje negativo provocará que los electrones del canal n sean repelidos hacia el substrato de tipo p donde se recombinarán, esto provocará que existan menos electrones libres para establecer una corriente, entonces se puede decir que el canal se ha

estrechado. Si seguimos haciendo el voltaje más negativo la corriente seguirá disminuyendo hasta que sea muy cercana a cero como para utilizarse satisfactoriamente. Para un transistor tipo p se cumple lo anterior con la diferencia de que habría que aplicar un voltaje positivo en V_{GS} para lograr el mismo efecto como se ve en la siguiente figura. [28]



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

El principio explicado anteriormente solo aplica para MOSFETS de tipo decremental. En el caso de los MOSFETS de tipo incremental no existe un canal físico entre las terminales de fuente y drenaje. Si el voltaje de V_{GS} se fija a cero como en los tipo decremental sucede todo lo contrario, ya que al no haber un canal físico se obtienen 0 amperes de corriente como resultado. De nuevo usando el ejemplo de un MOSFET de canal n, si se aplica un voltaje positivo en la compuerta (es decir V_{GS}=+1, +2, +3,....) el voltaje repelerá a los huecos del substrato y atrayendo a los electrones del mismo cerca de la superficie del aislante (capa de óxido). El aislante evitará que los electrones sean absorbidos por la compuerta y de esta manera, mientras el voltaje de compuerta siga siendo más

alto se inducirá una región tipo n, creando un canal que pueda soportar una corriente entre las terminales de drenaje y fuente. [28]



Figura 2.4: MOSFET de canal N de tipo incremental.

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

<u>CAPÍTULO 3</u>

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen los procesos bajo los cuales se llevó a cabo el experimento de este trabajo. Se describen los procesos de limpieza previa a cualquier depósito, los procesos y características de depósito, la fabricación de los dispositivos y los procesos de caracterización realizados en la investigación.

3.1 Procesos de Limpieza.

Para este trabajo se utilizaron 3 substratos diferentes: Silicio altamente dopado (Tipo P), portaobjetos Corning y obleas de vidrio con ITO. Cada substrato se sometió a un proceso de limpieza previo al depósito de la película de CdS, sin embargo en el caso de las obleas de silicio y de los vidrios Corning se usaron dos métodos de limpieza iniciales distintos.

Para las obleas de silicio cuando se sacan de su empaque por naturaleza tienen una delgada capa de óxido nativo, ese óxido es un aislante y por lo tanto debe ser retirado antes de cualquier proceso realizado con la misma. El proceso para retirar la capa de óxido se llevó a cabo como sigue:

- En la cámara de ácidos en un plato de laboratorio hecho de plástico se vierte solución 1:7 de BOE (Solución de una parte de NH₄F y HF y 7 de agua).
- La oblea se sumerge en el BOE entre 1 y 2 minutos.
- Inmediatamente después de sacarla del BOE se enjuaga con agua desionizada. La oblea es hidrofóbica al salir de la solución de ácido.
- Después se pasa la oblea a la cámara de solventes y se sumerge en un plato de laboratorio de vidrio con acetona y se somete a un baño ultrasónico durante 5 minutos.
- Seguido se sumerge en alcohol isopropílico y se pone en baño ultrasónico durante 5 minutos.
- Después se sumerge en agua desionizada y se pone en baño ultrasónico durante 5 minutos.
- Por último se seca la muestra con nitrógeno comprimido.

Dependiendo de la etapa del experimento las obleas de silicio se sometieron a un depósito de HfO₂ o de SiO₂ inmediatamente después del proceso de limpieza antes descrito.

Los substratos de vidrio Corning se someten a un proceso más sencillo. Para el proceso se utiliza detergente especial de nombre Alconox que no raya las muestras y provee una limpieza muy profunda que remueve residuos que provienen del proceso de pulido durante la fabricación de los substratos. El proceso consiste en lo siguiente:

- Los substratos se someten a un baño ultrasónico de Alconox durante 10 minutos.
- Pasados los 10 minutos se enjuagan con agua desionizada.
- Después se someten a un baño ultrasónico de acetona en un plato de laboratorio durante 5 minutos.
- Seguido se someten a un baño ultrasónico con alcohol isopropílico durante 5 minutos.
- El último baño ultrasónico se realiza en agua desionizada durante otros 5 minutos y finalizados las muestras se secan con nitrógeno comprimido.

Las obleas de vidrio con ITO se sometieron a un proceso de limpieza simple mediante baños ultrasónicos e inmediatamente terminado dicho proceso se les depositó tanto HfO₂ como SiO₂. El proceso se llevó a cabo como sigue:

- Para iniciar se sumerge la oblea en un plato de laboratorio de vidrio con acetona y se somete a un baño ultrasónico durante 5 minutos.
- Seguido se sumerge en alcohol isopropílico y se pone en baño ultrasónico durante 5 minutos.
- Después se sumerge en agua desionizada y se pone en baño ultrasónico durante 5 minutos.
- Por último se seca la muestra con nitrógeno comprimido.

3.2 Depósito por Baño Químico (CBD) y Contaminación por Intercambio Iónico.

En este trabajo se utilizó la técnica de depósito por baño químico para llevar a cabo todos los depósitos de la capa de Sulfuro de Cadmio tanto en la muestras para dopar y caracterizar el material como en las muestras utilizadas para fabricar los dispositivos presentados. La técnica de CBD es una técnica de depósito muy sencilla, barata y escalable al tamaño que se requiera. El proceso del baño químico consiste en una o más sales de un metal M^{n+} , una fuente para el calcogenuro X(X=S, Se, Te), un agente acomplejante y en algunas ocasiones un buffer que proporcione un balance del pH de la solución, todo en una solución acuosa. El depósito ocurre en 4 pasos generales que son:

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

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

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

Para llevar a cabo el proceso del baño químico se utiliza por lo general un depósito con agua, donde el agua esté en constante circulación y a una temperatura constante y regulable. En este recipiente con agua se coloca un vaso

de precipitado que contiene la solución acuosa que dará lugar a la reacción del material deseado y por supuesto los substratos sobre los que se pretende fabricar la película. El arreglo de este equipo puede ser comercial o hecho a medida siempre y cuando cumpla con los requisitos de seguridad del laboratorio en el que se trabaje y también que tenga un método preciso de controlar la temperatura del agua.

El proceso de CBD en este trabajo se llevó a cabo en un equipo hecho a medida en The University of Texas at Dallas (UTD) en los laboratorios del edificio Natural Science and Engineering Research Laboratories (NSERL).



Figura 3.1: Equipo de CBD utilizado para este trabajo.

En la figura 3.1 se observa el equipo antes descrito. Para el depósito de las películas que se fabricaron en este trabajo el equipo se configuró para depósitos a 70°C durante 25 minutos. Estas configuraciones se obtuvieron en trabajos previos.

La formulación utilizada en este trabajo utiliza glicina como acomplejante y un buffer basado en amonio. Las concentraciones y cantidades de solución para la reacción se describen a continuación:

- 1. 31ml de agua desionizada.
- 2. 4ml de CdNO₃*4(H₂O) a 0.1M.
- 3. 5ml de Glicina a 0.1M.
- 4. 2ml de Buffer (NH₄Cl a 1M + NH₄OH sin diluir) de pH11.
- 5. 5ml de Thiourea a 1M.
- 13ml de agua desionizada.
 Solución total 60ml.

Seguido de este proceso de depósito (tanto para las muestras del material como los dispositivos) se llevó a cabo el proceso de contaminación de las muestras. El proceso utilizado para contaminarlas fue el de Intercambio de iones o iónico; este proceso consiste en que dos materiales sólidos e insolubles (Siendo uno de estos las películas de CdS depositadas) tienen iones que pueden ser intercambiados.

Estos iones pueden ser cambiados por una cantidad estequiometricamente equivalente de iones del mismo signo cuando el material intercambiador está en contacto con una solución electrolítica (solución de AgNO₃). [30]

Para este trabajo de investigación este proceso se llevó a cabo usando un vaso de precipitados de 100ml, en el que diferentes soluciones de Nitrato de Plata (AgNO₃) se usaron para sumergir las películas de CdS y llevar a cabo el proceso de intercambio de iones. Se eligieron diferentes concentraciones para sumergir las películas por la misma cantidad de tiempo y poder así determinar qué porcentajes

de plata se agregaban durante el tiempo establecido y a la concentración usada. En la siguiente tabla se ilustran las concentraciones usadas.

Muestra	Concentración AgNO ₃		
S1	.01M		
S2	.005M		
S3	.001M		
S4	.0005M		
S 5	.0001M		

Tabla 3.1: Soluciones de AgNO₃ utilizadas en la contaminación.

En la tabla 3.1 se observan las concentraciones usadas y las etiquetas elegidas para cada muestra y como se les referirá a partir de este punto del documento. Todas las inmersiones fueron hechas a un minuto, tan pronto fueron sacadas de la solución se secaron con nitrógeno comprimido ya que al salir seguían húmedas con la solución y eso puede afectar la cantidad de plata agregada en la película. Otra parte importante del proceso que se debe destacar es que todas las películas tan pronto eran secadas después del proceso de intercambio de iones, eran sometidas a un tratamiento térmico de 200°C durante 20 minutos con el fin de difundir la plata agregada en las películas y estimular la cristalización de la estructura del CdS.



Figura 3.2: Equipo de tratamientos térmicos Minibrute.

Los tratamientos térmicos antes mencionados se llevaron a cabo en un equipo de hornos de nombre Minibrute ubicado en el cuarto limpio del edificio NSERL en UTD (Figura 3.2). El horno se utilizó con un flujo de 4L/min. de nitrógeno.

3.3 Fabricación de Dispositivos TFTs.

Para este trabajo se decidieron hacer 4 estructuras diferentes de transistores en las que el CdS, tal como se deposita con la fórmula antes mencionada en la sección 3.2, se probaría sin ningún tipo de contaminante para observar el comportamiento del material y tener una referencia para comparar con los dispositivos que se fabricarían con Ag. Estas 4 estructuras se probaron con el propósito de conocer con que estructura se vería el mejor comportamiento del transistor y así obtener mediciones que sean confiables y que permitieran obtener los parámetros del transistor con facilidad.



Figura 3.3: Estructuras propuestas para este trabajo de investigación.

Después de caracterizar las cuatro estructuras se determinó la mejor de estas y se procedió a repetir la fabricación de dicha estructura pero con Ag introducido en el CdS para continuar con la segunda parte del experimento. Además se repitió el proceso de fabricación también para una segunda estructura ya que al ser semitransparente abre las posibilidades a aplicaciones optoelectrónicas y se decidió estudiar a detalle el desempeño del dispositivo para tener una referencia para una línea de investigación a futuro.

El proceso de fabricación en general para todas las estructuras construidas fue el mismo, sin embargo el uso de diferentes substratos requiere de diferentes pasos específicos de cada estructura. El proceso se describirá primero en los pasos generales para todas las estructuras y después se describirán los detalles específicos de cada estructura.

Para todas las estructuras una vez preparadas con el óxido de compuerta (ya fuera HfO₂ o SiO₂) se procedió a hacer el depósito de CdS en los 4 substratos diferentes pero en un solo vaso de precipitados para evitar diferencias en el CdS por errores o variaciones de condiciones en proceso de depósito.

Seguido del depósito de CdS se realizó un tratamiento térmico para la película de CdS e inmediatamente se procedió a depositar los contactos de aluminio. Para las estructuras hechas sobre silicio el contacto de compuerta se depositó primero ya que este va por debajo de la oblea de silicio. Después se hizo el depósito de los contactos de fuente y drenaje sobre la película de CdS.

El depósito de aluminio se hizo mediante evaporación por rayo de electrones (E-Beam) en una cámara de vacío con una combinación de una bomba mecánica y una bomba criogénica (Figura 3.4).



Figura 3.4: Equipo de evaporación de metales del cuarto limpio de los laboratorios del edificio NSERL en UTD.

El patrón de los contactos de fuente y drenaje se hizo con una mascarilla de acero inoxidable con las ranuras grabadas para los contactos. Las ranuras tienen paredes inclinadas de manera que dirigen los vapores metálicos hacia la superficie de la película logrando el patrón que se necesita del metal en cuestión. El grosor aproximado de los depósitos fue de 200nm de aluminio (Figura 3.5).



Figura 3.5: Esquema del depósito de los contactos de fuente y drenaje, obsérvese la inclinación de las paredes de los orificios que sirven como guía para los vapores metálicos.

Los detalles particulares de cada estructura se describirán a continuación comenzando con las estructuras hechas con silicio altamente dopado tipo p. Las obleas después de someterse al proceso de limpieza, son sometidas a un proceso de depósito por capa atómica (ALD) y a un proceso de crecimiento de óxido térmico. En el caso del depósito de ALD se deposita una capa de 30nm de HfO₂ como aislante de compuerta. La oblea sometida al crecimiento térmico se le hace crecer 200nm de SiO2 mediante oxidación térmica. La diferencia entre los grosores para cada oxido de compuerta es debida a la diferencia entre las constantes dieléctricas de cada material y dichos grosores han sido los que se han encontrado como mejores para cada caso en trabajos previos realizados por el grupo de investigación de UTD.

En el caso de las estructuras hechas con ITO estas en principio no necesitan un contacto de aluminio para la compuerta ya que el ITO está

cumpliendo con ese propósito en dichas estructuras. El depósito del aislante de compuerta de HfO₂ se realiza por ALD en las mismas condiciones que las del depósito en silicio, sin embargo para depositar el SiO₂ es imposible hacer un crecimiento de SiO₂ térmico ya que uno de los precursores para hacer el crecimiento es la oblea misma de silicio. El SiO₂ para las estructuras con ITO se realizó mediante la técnica de depósito de vapor químico mejorado con plasma (PECVD) y al igual que con las estructuras de Si, se depositaron 200nm de SiO₂ y 30nm de HfO₂.

Por último para las estructuras elegidas de la segunda etapa del trabajo simplemente se repitieron los pasos ya descritos con la única diferencia de que se agregan los pasos del contaminado de la película de CdS.

3.4 Espectroscopia Raman.

Con el advenimiento del láser en 1960 se multiplicaron los trabajos de investigación relacionados con los procesos multifotónicos. La espectroscopia Raman es un excelente ejemplo de técnica espectroscópica que emplea fuentes de radiación láser. Sin embargo, hasta la incorporación del láser a la instrumentación Raman, no fue posible emplear la potencialidad que esta técnica posee en las aplicaciones analíticas y en las modernas tecnologías de producción y en control del medio ambiente.

Cuando se analiza con detalle, bajo un ángulo de observación de 90°, la radiación dispersada por un líquido puro o un vapor sobre los que se hace incidir una radiación monocromática, y se representa la intensidad frente a la diferencia de frecuencias entre la radiación incidente y la dispersada ($\omega_i - \omega_d$), se obtiene el espectro Raman de la sustancia bajo estudio. Uno de los rasgos más característicos de este espectro es que, independientemente de cuál sea la

frecuencia incidente, o excitatriz (ω_i), el espectro resultante es prácticamente el mismo. Los fotones emergentes de frecuencia ω_d se producen casi instantáneamente ($\approx 10^{-15}$) y parece claro, también, que su creación tiene lugar tras la desaparición de los fotones incidentes de frecuencia ω_i . Esto implica que este proceso no puede interpretarse como una secuencia en la que tiene lugar primero un proceso de absorción, que consumiría entre 10^{-9} a 10^{-12} s, al que sigue la emisión del segundo fotón, porque de esta forma no es posible explicar el tiempo de generación del fotón emergente, que como hemos dicho, es del orden de femtosegundos.

Cuando se emplea una frecuencia incidente ω_i incapaz de producir un tránsito electrónico, y por tanto inferior a la necesaria para inducir el tránsito $S_0 \rightarrow S_1$, el análisis de espectro Raman nos lleva a identificarlo como un espectro vibracional, rotacional o vibrorrotacional. Esto en principio, no es más que un enunciado del principio de la conservación de la energía, puesto que el fotón incidente cuya energía es $\hbar\omega_i$ interacciona con la molécula y provoca una transición del estado |n) al estado |m), lo que supone una cesión de energía en la cantidad $E_m - E_n = \hbar(\omega_i - \omega_d)$, y el fotón emergente tiene una energía $\hbar\omega_d$, que supone un desplazamiento de la energía que transporta, justamente igual a la ganada o pérdida por la molécula.

Al igual que ocurre con las espectroscopías de absorción, existe una amplia variedad de espectroscopías basadas en el efecto Raman. La dispersión Raman en sentido estricto, comprende la dispersión Raman espontánea, pero en un sentido amplio abarca todos los procesos multifotónicos que tienen lugar en una sola etapa y que satisfacen la condición de resonancia Raman, consistentes en los n_f fotones implicados en el proceso, dos de ellos satisfacen la condición siguiente:

$$\omega_n - \omega_m = \omega_{Raman} (>0) \tag{3.1}$$

$$\omega_{\rm m} - \omega_{\rm n} = \omega_{\rm Raman} \,(>0) \tag{3.2}$$

donde ω_{Raman} es la frecuencia que da cuenta de la transición activa en Raman.En la dispersión Raman espontánea o simplemente dispersión Raman están implicados dos fotones, uno que se absorbe y otro que se emite. Se trata de un proceso bifotónico en una etapa, y no de dos procesos sucesivos de un fotón, y tiene 2 posibilidades que son denominadas Raman Stokes (Ecuación 3.1) y Raman anti-Stokes (Ecuación 3.2).

En un proceso fotónico de absorción normalmente observaríamos un fotón ser absorbido, provocar una transición energética de un electrón de un estado basal a uno excitado, una relajación de ese estado excitado y la liberación de un fotón con menor energía como resultado de dicha relajación, sin embargo el fenómeno de la dispersión Raman es considerado un espectro vibracional, rotacional o vibrorrotacional debido a que la absorción del fotón si provoca un cambio energético o transición pero esta se manifiesta como una vibración o estado energético de cuantos vibracionales y no una transición energética como en la fluorescencia. Durante una dispersión Raman se observa que la mayoría de los fotones dispersados tienen la misma frecuencia que cuando incidieron en la muestra y son aquellos que tienen variaciones en su frecuencia (Dispersión Stokes o anti-Stokes dependiendo el caso) los que aportan información sobre la composición molecular de la muestra y estas variaciones en frecuencia no dependen de la frecuencia incidente o excitatriz. [31]

3.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

El espectro infrarrojo es usado para contestar preguntas de muestras sobre las que estamos investigando algo, como la composición de la misma. Las posiciones de los picos que se observan en un espectro están relacionadas a las estructuras moleculares y por su puesto a las concentraciones a las que estas se encuentran. Es por eso que pueden usarse para identificar de que está hecha nuestra muestra, que concentraciones químicas posee y también para comparar diferentes muestras.

Este tipo de análisis posee solo algunas desventajas, entre estas están que hay moléculas que no puede detectar, al igual que algunas mezclas que entre más complejas el espectro se vuelve más complicado de analizar y por último el agua representa un problema debido a que su pico es muy ancho y puede esconder información sobre la presencia de otros materiales dentro de la muestra.

Una gráfica de intensidad de luz infrarroja contra alguna propiedad de la luz es llamada un espectro infrarrojo. Un ejemplo de esto se presenta en la figura 3.6. Por convención el eje x en un espectro infrarrojo es graficado con el número de onda mayor a la izquierda y el menor a la derecha como se puede observar en la figura 3.6. En dicha figura se puede observar también que los picos son ascendentes y presentan (para este tipo de espectro que usa absorbancia) los puntos o los números de onda a los cuales el espécimen absorbe luz infrarroja.



Figura 3.6: Espectro Infrarrojo de poliestireno. Nótese el orden del eje del número de onda.

El espectro de absorción se calcula de la siguiente ecuación:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{3.3}$$

Dónde:

- A= Absorbancia
- I₀= Intensidad del espectro del substrato
- I= Intensidad del espectro de la muestra

El eje "y" del espectro infrarrojo también puede ser graficado en unidades de porcentaje de transmisión (%T), que mide el porcentaje de luz transmitida por una muestra. El espectro de transmisión es calculado como sigue:

$$\%T = 100 X \left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{3.4}$$

Dónde:

- %T= Porcentaje de transmisión
- I₀= Intensidad del espectro del substrato
- I= Intensidad del espectro de la muestra

En una gráfica de transmisión los picos representativos apuntan hacia abajo, mientras que el eje x no cambia con respecto a un espectro de absorción. Esto es debido a que la absorción y la transmisión están matemáticamente relacionadas y en una conversión únicamente el eje y es el que cambia. Ambas formas de representar el espectro infrarrojo son correctas y en literatura y trabajos de investigación es común encontrar ambas formas de representación. Sin embargo son usados en diferentes tipos de análisis. El espectro de absorbancia es linealmente proporcional a la concentración de la muestra mediante la Ley de Beer y por tanto es usado para hacer análisis cuantitativos en los que se requiere conocer concentraciones químicas de la muestra. Por el contrario el tamaño de los picos en un espectro de transmisión no es proporcional a la concentración y por tanto no se puede usar para dicho tipo de análisis, pero puede ser usado perfectamente en análisis cualitativos en los que la concentración química no sea el objetivo de estudio del espectro infrarrojo.

En un equipo de FTIR se utiliza un esquema óptico conocido como interferómetro que es el corazón del funcionamiento del FTIR, existen varios esquemas para construir un interferómetro pero el más común es el interferómetro de Michelson el cual consiste de una fuente infrarroja (Láser), un espejo colimador, un divisor de luz, un espejo de posición fija, un espejo de posición variable y el sujetador de la muestra con el detector.



Figura 3.7: Esquema de un interferómetro de Michelson.

El concepto detrás del funcionamiento de este esquema de forma sencilla funciona a base de interferencia constructiva y destructiva. La fuente de infrarrojo golpea en el espejo colimador haciendo toda la luz viajar de forma paralela, esta golpea en el divisor donde una parte se refleja al espejo móvil y la otra se transmite al espejo fijo. Los reflejos de ambos espejo se juntan en el divisor y es allí donde sufren interferencia constructiva y destructiva (según la posición del espejo móvil) convirtiéndose en un solo haz de fotones de nuevo y dirigiéndose a la muestra y posteriormente al detector.

Los cambios en el espejo móvil provocan que la luz de dicho espejo viaje distancias diferentes que la luz del espejo móvil, esto crea diferencias en las fases con las que las ondas de luz llegan al punto del espejo divisor. Esto es lo que crea las diferentes interferencias constructivas y destructivas, y la forma en la que interactúan con la muestra generan un interferograma que es una gráfica de la luz contra la diferencia del camino óptico.



Diferencia de camino Óptico (δ)



Sin embargo el interferograma obtenido no es un espectro de FTIR, para convertirlo a un espectro infrarrojo se somete a un proceso de Transformada de Fourier. Una transformada de Fourier nos da información de cómo ondas de senos y cosenos se traslapan unas sobre las otras en forma de una función matemática y la interferencia destructiva y constructiva, en palabras simples, es el efecto del traslape de las ondas de luz (ondas de senos y cosenos). Por lo tanto la transformada de Fourier de un interferograma nos otorga una función matemática de la interacción de la muestra con las interferencias de la luz infrarroja y la gráfica de dicha función en número de onda contra intensidad es el espectro infrarrojo como el de la figura 3.6. [32]

3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) se ha convertido en una de las herramientas principales para la caracterización microestructural de los materiales. En la práctica, los patrones de difracción medidos mediante métodos de rayos X son más cuantitativos que aquellos de difracción de electrones, pero los electrones tienen una ventaja sobre los rayos X. Un rayo de electrones puede ser enfocado en una región microscópica deseada y es posible incluso seleccionar cristales individuales para su análisis. Los sistemas ópticos de los microscopios electrónicos pueden ser usados para construir imágenes a partir de la intensidad de los electrones emergiendo de la muestra. Como por ejemplo las variaciones en la difracción de la intensidad de los electrones en un espécimen delgado es llamado contraste de difracción y es útil para hacer imágenes de defectos como dislocaciones, interfaces o partículas de fases distintas. Pero también existen otros métodos para construir dichas imágenes como las que construyen el HR-TEM que más adelante discutiremos como funciona pero utiliza las ondas difractadas por la muestra. Un microscopio TEM puede realizar muchas funciones diferentes además de la creación de imágenes pero existen 7 que son las más utilizadas en la ciencia y son las siguientes:

- Imagen convencional (campo brillante y campo oscuro)
- Difracción de electrones (difracción de área selecta SAD)
- Difracción de electrones de rayos convergentes (CBED)
- Imagen por Contraste de Fase (Alta resolución HR-TEM)
- Imagen de campo oscuro anular por ángulo alto (HAADF)
- Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS)
- Espectroscopia por Pérdida de Energía de Electrones (EELS)

Estas técnicas son las más usadas en un microscopio electrónico de transmisión pero el equipo es capaz de realizar otros experimentos dependiendo del juego de sensores y demás dispositivos con los que cuente para experimentar.



Figura 3.9: Corte transversal de un TEM y sus componentes principales.

El funcionamiento básico de un TEM consiste principalmente en el cañón de electrones y como se manejan estos al ser disparados. Al ser disparados

inmediatamente entran a un tubo de aceleración esta aceleración se logra con una diferencia de voltaje que puede ser de unos cuantos keV a cientos de keV. Después de haber sido acelerados los electrones pasan por una serie de lentes condensadoras, estas lentes no son ópticas, funcionan a base de campos magnéticos y es precisamente la capacidad de variar esos campos magnéticos los que les permiten controlar y enfocar a los electrones tal cual lo hacen las lentes ópticas con los fotones. Seguido los electrones golpean la muestra, la atraviesan, y los electrones difractados y transmitidos vuelven a pasar por otro juego de lentes que le permiten al usuario observar la información que llevan los electrones de la muestra en las pantallas fluorescentes de la parte inferior del microscopio.



Figura 3.10: Ondas dispersas entrando en interferencia destructiva y constructiva al interactuar con una columna de átomos

mismo Bajo este principio es como el HR-TEM funciona pero el concepto del HR-TEM se basa en un efecto sucede cuando los que chocan electrones con la muestra. Cuando los electrones golpean la muestra los átomos individuales de la dispersan cada uno misma ondas individuales de los electrones que los golpean. Estas ondas individuales interactúan entre sí con las ondas de átomos vecinos y pasan por procesos de

interferencia destructiva y constructiva según el desfase que tengan unas con otras. Las imágenes creadas con este fenómeno son conocidas como imágenes por contraste de fase y son la base del HR-TEM. En la figura 3.10 se puede observar como una columna de átomos genera las ondas dispersas que, al interactuar entre ellas, sufren interferencias constructivas o destructivas, la información de esto es convertida en imágenes de alta resolución mediante procesos matemáticos realizados por la computadora del microscopio. [33]

3.7 Caracterización Eléctrica de TFTs.

La caracterización de transistores de película delgada puede significar muchas cosas. Puede ser un simple análisis gráfico (cualitativo) para comprobar si hay o no efecto de campo en un material nuevo, hasta aspectos complicados como estudios de los efectos de diferentes densidades de portadores en un material. Para este trabajo el objetivo es conocer qué efectos tiene la plata sobre el material CdS, esto significa por su puesto no solo poner a funcionar una serie de dispositivos con plata, si no llevar a cabo un proceso de medición con el que se puedan hacer comparaciones cuantitativas de los dispositivos y comparaciones con dispositivos que no estén contaminados con plata.

En este trabajo se obtuvieron las siguientes caracterizaciones:

- Gráficas de familias de curvas características de TFTs.
- Gráficas de curvas de transferencia de TFTs.
- Extracción de Voltaje de encendido (V_{th} Threshold Voltage).
- Extracción de tasa de encendido y apagado (I_{ON}/I_{OFF}).
- Extracción de Movilidad del semiconductor.

Este juego de caracterizaciones permitió conocer las características eléctricas de los dispositivos fabricados y compararlos entre sí y con la referencia sin contaminación para poder obtener una conclusión de los efectos de la plata en el CdS. A continuación se describirá en que consistió cada caracterización.

Las gráficas de familias de curvas características, son gráficas de corriente contra voltaje que describen el funcionamiento estándar de un transistor, es decir el comportamiento que la corriente en el dispositivo tiene con respecto a los voltajes aplicados en sus terminales.



Figura 3.11: Gráfica de familia de curvas de un TFT de CdSe.

En la figura 3.11 se observa una gráfica de un transistor de CdSe, se observa que cada curva corresponde al comportamiento de la corriente del drenaje con respecto al voltaje del drenaje y a su vez con respecto al voltaje aplicado en la compuerta. Este tipo de gráfica puede ser usado para análisis de los aspectos lineales y/o de saturación del transistor pero también como un método de observación simple del funcionamiento de los transistores. En este trabajo cumplió esta última función ya que no se hizo ningún cálculo sobre las gráficas y solo se utilizó como una medida cualitativa de los dispositivos.

Las curvas de transferencia por otro lado fueron utilizadas en este trabajo para realizar las extracciones de los 3 parámetros antes enlistados.



Figura 3.12: Gráfica de curvas de transferencia de un TFT a base de calcogenuros; note la aproximación lineal hecha en la curva de la raíz cuadrada de I_D .

El más sencillo de estos es la tasa de encendido y apagado (I_{ON}/I_{OFF}); esta se define como el cociente entre el nivel de corriente más alto en la zona de saturación y el nivel de corriente cuando el transistor se encuentra apagado, esto es en el punto donde la corriente comienza a aumentar. Este parámetro nos permite saber cuántos órdenes de magnitud de diferencia hay entre ambos niveles de corriente; este parámetro es muy importante para el desarrollo de circuitos más complejos (compuertas lógicas por ejemplo) ya que si la diferencia es muy poca y ambos niveles de corriente son muy altos, por poner un ejemplo, puede decirse que el transistor nunca está apagado y por lo tanto no es un dispositivo útil.

El siguiente parámetro de caracterización es el voltaje de activación V_{th} que básicamente nos dice el voltaje en el que el transistor se considera encendido. La forma más común de tener un valor aproximado de este voltaje es haciendo una aproximación lineal en la raíz cuadrada de la curva de la corriente del drenaje I_{DS} contra el voltaje de compuerta V_G (esto es en las curvas de transferencia). El voltaje de activación es el punto en el que dicho ajuste lineal cruza el eje del voltaje de compuerta; en la figura 3.12 se puede observar claramente el ajuste lineal hecho y el lugar en el que cruza con el eje del voltaje. Cabe aclarar que este ajuste da un valor aproximado y es un método muy estandarizado en la literatura para obtener valores experimentales.

La movilidad del semiconductor es el tercer y último parámetro obtenido de las curvas de transferencia pero para explicar su extracción a continuación se describen los modelos matemáticos de los cuales se llega a la ecuación utilizada para el cálculo de este parámetro y que también representan la base de la extracción del voltaje de activación.

Para poder describir las características básicas de un MOSFET se necesitan analizar el dispositivo bajo 6 condiciones ideales: (1) la estructura de la compuerta corresponde a un diodo MOS ideal; esto es, sin trampas en la interface, una carga del óxido, etc.; (2) solo corriente de deriva es considerada; (3) la movilidad de los portadores en la capa de inversión es constante; (4) el dopaje en el canal o en su defecto el material en si es uniforme; (5) la corriente de fuga en reversa es lo suficientemente pequeña para ignorarse; 6) el campo transversal (ξ_x en la dirección x) en el canal es mucho más grande que la del campo longitudinal (ξ_y en la dirección y). Esta última condición corresponde a la aproximación de canal gradual. Por último el largo de canal se nombrará L y el ancho se nombrará Z en las ecuaciones que siguen a continuación. Bajo estas condiciones dadas, la carga total inducida en el semiconductor por unidad de área Q_s a una distancia y de la fuente es dada por

$$Q_{s}(y) = [-V_{G} + \psi_{s}(y)]C_{i}$$
(3.5)

Donde $C_i \approx \varepsilon_i / d$ es la capacitancia por unidad de área. La carga en la capa de inversión es dada por

$$Q_n(y) = Q_s(y) - Q_B(y) = -[V_G - \psi_s(y)]C_i - Q_B(y)$$
(3.6)

El potencial de la superficie $\psi_s(y)$ en inversión puede ser aproximado por $2\psi_B+V(y)$, donde V(y) es una polarización inversa entre el punto "y" y el electrodo de la fuente (que se asume está aterrizada). La carga dentro de la región de la superficie de agotamiento $Q_B(y)$ es equivalente a

$$Q_B(y) =' q N_A W_N = -\sqrt{2\varepsilon_S q N_A [V(y) + 2\psi_B]}$$
(3.7)

Substituyendo la ecuación (3.7) en la ecuación (3.6) se obtiene

$$Q_n(y) = -[V_G - V(y) - 2\psi_B]C_i + \sqrt{2\varepsilon_S q N_A [V(y) + 2\psi_B]}$$
(3.8)

La conductividad del canal se puede aproximar mediante

$$\sigma(x) = qn(x)\mu_n(x) \tag{3.9}$$

La conductancia del canal se da por

$$g = \frac{Z}{L} \int_{0}^{Xi} \sigma(x) \, dx \tag{3.10}$$

Página 60

Para una movilidad constante, la conductancia se convierte en

$$g = \frac{qZ\mu_n}{L} \int_{0}^{Xi} n(x) \, dx = \frac{qZ\mu_n |Q_n|}{L}$$
(3.11)

La resistencia de una sección elemental dy del canal, es dada por

$$dR = \frac{dy}{gL} = \frac{dy}{Z\mu_n |Q_n(y)|}$$
(3.12)

y la caída de voltaje a través de esta sección dy está dada por

$$dV = I_D dR = \frac{I_D dy}{Z\mu_n |Q_n(y)|}$$
(3.13)

Donde I_D es la corriente del drenaje y es una constante independiente de "y". Substituyendo la ecuación (3.8) en la ecuación (13) e integrando desde la fuente (y=0, V=0) hacia el drenaje (y=L, V= V_D) se obtiene

$$I_D = \frac{Z\mu_n C_i}{L} \left\{ \left(V_G - 2\psi_B - \frac{V_D}{2} \right) V_D - \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2\varepsilon_s q N_A}}{C_i} \left[(V_D + 2\psi_B)^{\frac{3}{2}} - (2\psi_B)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}$$
(3.14)

esto es para el caso idealizado.

La ecuación (3.14) predice que para un voltaje dado V_G la corriente del drenaje primero incrementa linealmente con el voltaje (región lineal), después se nivela gradualmente aproximándose a un valor saturado (región de saturación). Considere ahora las dos regiones mencionadas. Para el caso de un V_D pequeño la ecuación (3.14) se reduce a

$$I_D = \frac{Z\mu_n C_i}{L} \left\{ (V_G - V_T) V_D - \left(\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{\frac{2\varepsilon_s q N_A}{\psi_B}}}{4C_i}\right) V_D^2 \right\}$$
(3.15)

Ó

$$I_{D} = \frac{Z\mu_{n}C_{i}}{L}(V_{G} - V_{T})V_{D} \quad para \quad V_{D} \ll (V_{G} - V_{T})$$
(3.15*a*)

Donde V_T (Voltaje de activación) está dado por

$$V_T = 2\psi_B + \frac{\sqrt{2\varepsilon_S q N_A(2\psi_B)}}{C_i}$$
(3.16)

Como ya se explicó el valor de V_T puede ser obtenido extrapolando linealmente la curva de I_D contra V_G y obteniendo el valor del cruce de la línea con el eje de V_G. En la región lineal, ecuación (3.15a), la conductancia del canal g_D y la transconductancia g_m están dadas por

$$\mathbf{g}_{D} \equiv \frac{\partial I_{D}}{\partial V_{D}}|_{V_{G} cte.} = \frac{Z}{L} \mu_{n} C_{i} (V_{G} - V_{T})$$
(3.17)

$$g_m \equiv \frac{\partial I_D}{\partial V_G}|_{V_D \, cte.} = \frac{Z}{L} \mu_n C_i V_D \tag{3.18}$$

Cuando el voltaje del drenaje es incrementado a un punto tal que la carga en la capa de inversión Q(y) en y=L se vuelve cero, el número de electrones móviles en el drenaje sufren una caída drástica. Este punto es conocido como el punto de estrangulamiento (Pinch-off en inglés). El voltaje y corriente del drenaje en este punto son nombrados V_{Dsat} e I_{Dsat} respectivamente. Después del punto de estrangulamiento esta la región de saturación. El valor de V_{Dsat} se obtiene de la ecuación (3.8) bajo la condición de que $Q_n(L) = 0$:

$$V_{Dsat} = V_G - 2\psi_B + K^2 \left(1 - \sqrt{1 + \frac{2V_G}{K^2}}\right)$$
(3.19)

Donde $K \equiv \sqrt{\frac{\varepsilon_S q N_A}{c_i}}$. La corriente de saturación I_{Dsat} se obtiene substituyendo la ecuación (3.18) en la ecuación (3.14) para obtener

$$I_{Dsat} = \frac{mZ}{L} \mu_n C_i (V_G - V_T)^2$$
(3.20)

Donde m es la pendiente del ajuste lineal hecho para obtener el voltaje de activación V_T, μ_n es la movilidad del material semiconductor y C_i es la capacitancia del óxido obtenida con la siguiente ecuación

$$C_i = \frac{\varepsilon k}{T} \tag{3.21}$$

Donde ε es la permitividad del vacío, k es la constante dieléctrica del óxido (12 para el HfO₂ y 3.9 para el SiO₂). Con las ecuaciones (3.20) y (3.21) podemos obtener la movilidad del semiconductor despejando su valor de la ecuación (3.20) y utilizando los valores obtenidos de la pendiente del ajuste lineal de V_T y de la capacitancia del óxido C_i, obteniendo así el último de los parámetros de caracterización que se realizaron en este trabajo. [34]

<u>CAPÍTULO 4</u>

RESULTADOS

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados en este trabajo. Además se presenta la discusión y el análisis de los principales resultados de la caracterización del material y de los dispositivos fabricados. Entre los resultados más sobresalientes se observan parámetros eléctricos comparables a dispositivos comerciales y también un claro cambio en su desempeño en función del contenido de la plata y además de la presencia o ausencia de luz.

4.1 Caracterización del CdS con Plata.

Esta línea de investigación comenzó con la fabricación y caracterización del CdS contaminado con plata. Los estudios realizados fueron Transmisión óptica, cálculo de ancho de banda prohibida, XRD, XPS, y AFM. En la figura 4.1 se muestran las curvas obtenidas de transmisión óptica de las muestras y se observan 2 grupos de comportamiento distintos. La transmisión más alta obtenida fue de 69.8% para la muestra S4 y la más baja fue de 35% para la muestra S1, ambas mediciones obtenidas en el rango de luz visible.



Figura 4.1: Curvas de transmisión óptica de CdS-Ag a diferentes concentraciones.

De las curvas de transmisión se realizó un procedimiento matemático para obtener las gráficas de absorción de las muestras y sobre estas se realizó un ajuste lineal en el borde de absorción para obtener un valor aproximado del valor del ancho de banda prohibido de las películas. En la figura 4.2 se pueden observar las curvas de absorción, los ajustes lineales y los valores de ancho de banda prohibida obtenidos.



Figura 4.2: Curvas de absorción con aproximaciones del ancho de banda prohibida de cada muestra.

Para los patrones de difracción de rayos X se realizó el análisis con el software X'Pert High Score Plus. Los resultados muestran un crecimiento preferencial del CdS en una fase cúbica (111) para todas las muestras. El patrón obtenido para esta fase corresponde a la carta cristalográfica con código: 01-075-0581 que tiene el pico más alto en 26.552 grados 20. Dos fases de Sulfuro de Plata (Ag₂S) fueron encontradas en las 2 muestras más dopadas, la primera de ellas siendo una fase monoclínica (-121) con su pico más alto en 34.425 grados 20 y corresponde a la carta con código: 01-089-3840. La segunda fase es cúbica con dirección (200) con el pico más alto en 36.806 grados 20 y corresponde a la carta: 01-076-0134.



Figura 4.3: Patrones de Difracción de películas de CdS:Ag.

La figura 4.3 se observan los patrones de difracción y los picos más importantes señalados y etiquetados con los planos correspondientes. Se puede observar que la intensidad del pico de CdS va disminuyendo en función del aumento de concentración de plata, esto se atribuye a una disminución de la cantidad de cristales de CdS debido a la aparición de los cristales de Ag₂S, sin embargo la fase cúbica de CdS sigue siendo la fase de crecimiento preferencial y es probable que está siendo un centro de nucleación para la fase cúbica de Ag₂S.





Para la espectroscopia por foto electrones de rayos X la figura 4.4 muestra los resultados obtenidos y es fácil observar como los picos van cambiando de intensidad en función del nivel de contaminación de la muestra correspondiente, este comportamiento de los picos corresponde a las concentraciones en porcentaje atómico obtenidas de plata en las películas. En la tabla 4.1 se observan los porcentajes atómicos de las muestras, se puede ver que para las muestras S1 y S2 la concentración de plata es muy alta sin embargo los estudios de XRD demuestran un crecimiento preferencial de CdS cúbico, esto puede indicar la presencia de un material ternario mas no se encontró ninguna fase que correspondiera a tal caso en el XRD; en ambas muestras se observa una concentración de 32.3% de plata, esto se atribuye a que la fase de Ag₂S está

cambiando de una fase cúbica a una monoclínica durante el proceso de contaminación.

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

Tabla 4.1: Porcentajes atómicos obtenidos mediante XPS de muestras de CdS:Ag

Para la caracterización de microscopia por fuerza atómica se hicieron mediciones para dos áreas diferentes, la primera en un cuadro de 1µm por lado y el segundo de 5µm por lado. Las imágenes se analizaron en WSxM versión 5.0.6.1 [35]. En la tabla 4.2 se muestran las rugosidades RMS obtenidas para las mediciones de cada muestra y se aprecia que estas rugosidades presentan un comportamiento parecido al que sigue el ancho de banda prohibida. Conforme el porcentaje de contaminación aumenta, la rugosidad aumenta a la par y después esta comienza a disminuir al llegar a los niveles de contaminación más altos. Esto se presenta debido a que la plata forma estructuras adicionales en la superficie de las muestras incrementando así la rugosidad, sin embargo al llegar a cierta concentración (S3=0.001M) estas estructuras comienzan a difundirse en las películas de CdS reduciendo la rugosidad. En la figura 4.5 se observan las imágenes 3D generadas con el software WSxM.

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

Tabla 4.2: Rugosidades obtenidas para las películas de CdS:Ag



Figura 4.5: Imágenes 3D generadas para las películas de CdS:Ag.
4.2 Espectroscopia Raman.

Este trabajo comenzó con la caracterización básica del semiconductor CdS contaminado con plata, en dicha investigación se realizaron estudios como Uv-Vis, AFM, SEM, XRD, entre otros. Uno de los objetivos de este trabajo es completar el juego de caracterizaciones del material, las muestras utilizadas para este trabajo fueron fabricadas con los mismos métodos y condiciones que los usados anteriormente.

El primer estudio realizado para este trabajo fue la espectroscopia Raman con muestras depositadas sobre vidrio. A continuación se presenta un conjunto de curvas de espectros obtenidos para cada muestra.



Figura 4.6: Espectros Raman para las muestras analizadas de CdS:Ag.

En la figura 4.6 se pueden observar los espectros obtenidos de la espectroscopia Raman. En esta gráfica existen 3 rangos de longitudes de onda que nos proporcionan información del material, en el primero de ellos que va desde 150 a 450cm⁻¹ se observa el pico más intenso, este pico centrado aproximadamente en 300cm⁻¹ corresponde a un pico de dispersión característico del CdS de un solo fonón (LO). El segundo pico se encuentra en un rango de 490 a 720cm⁻¹ y este representa un sobretono de dos fonones del primero (2LO) y está centrado en 600cm⁻¹ aproximadamente. El último rango de interés es el levantamiento ancho que va desde 730 hasta 2500cm⁻¹ aproximadamente, este levantamiento es un fenómeno de fluorescencia que es común que ocurra para algunos materiales durante la espectroscopia Raman, de la literatura estudiada el CdS no presenta este fenómeno de fluorescencia, sin embargo la presencia de óxido de cadmio (CdO) en la superficie de la muestra puede llevar a la aparición de este fenómeno durante la espectroscopia Raman [36,37].

Los dos picos encontrados del CdS corresponden tanto a estructuras cubicas y hexagonales del mismo y no es posible discernir una de la otra, sin embargo en los resultados presentados en la sección anterior de XRD sobre muestras hechas bajo las mismas condiciones se puede observar un crecimiento preferencial de las películas con una estructura cúbica con orientación (111).



Figura 4.7: XRD practicado a películas de CdS con plata.

En la figura anterior se puede observar el crecimiento preferencial en la orientación (111) y además se pueden observar 2 picos con orientaciones (-121) y (200) que pertenecen a estructuras de Ag₂S, sin embargo en los espectros Raman no fue posible identificar ningún pico que indicara la presencia del compuesto de plata ya que el rango en el que la señal puede aparecer está ocupado por completo por el pico principal (LO) del CdS.

4.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Seguido de la espectroscopia Raman se practicó FTIR sobre el mismo juego de muestras y se confirma la presencia de óxido de cadmio en las muestras.



Figura 4.8: FTIR de películas de CdS:Ag en el rango de 4000 a 2300cm⁻¹.

En la figura 4.8 se aprecia la presencia de enlaces O-H esto indica que existe agua en una de las muestras pero esto puede significar que el resto de las muestras también pueden haber estado expuestas a humedad lo que puede llevar a oxidación de la muestra. Esto se puede ver en el rango de 2850 a 2930cm⁻¹ donde se presentan vibraciones del enlace Cd-O lo cual indica la presencia de CdO en las películas y algunas de las muestras tienen un pico presente en ese rango por lo cual se confirma la presencia de óxidos superficiales en la película que pueden estar provocando la fluorescencia vista anteriormente en los estudios de espectroscopia Raman. En algunas fases vítreas por debajo de los 480cm⁻¹ existen otros picos representativos de enlaces de Cd-O, sin embargo el rango del equipo utilizado no permite observar si dichos picos están presentes en estas muestras [38].



Figura 4.9: FTIR de películas de CdS:Ag en el rango de 2300 a 500cm⁻¹.

En la figura anterior se muestra espectro de FTIR en el rango de 2300 a 500cm⁻¹ y aproximadamente en 720cm⁻¹ se encuentra una banda de absorción correspondiente a doblamientos de enlaces Cd-S, en la zona de 1618-1620cm⁻¹ también se presenta normalmente un pico correspondiente a doblamientos de Cd-S sin embargo los picos que se observan en ese rango del espectro son muy pequeños y pueden confundirse con ruido que el equipo presenta a partir de 1500 hasta 2800cm⁻¹. En el rango de los 620 a los 660cm⁻¹ está una banda de estiramientos de Cd-S con la banda centrada en 630cm⁻¹ aproximadamente. Ninguna banda correspondiente a compuestos con plata pudo ser identificada en los espectros [39,40]. Las bandas centradas en 1065 y 875cm⁻¹ corresponden a enlaces Si-O-Si y O-Si-O respectivamente y estos provienen del substrato de vidrio sobre el que se depositaron las muestras, la aparición de estas bandas es debido al delgado grosor de las películas depositadas (96nm en promedio) [41].

4.4 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).

Para realizar este estudio se tomó la muestra S5 y se retiró la película del substrato, esto con el fin de poder llevar a cabo la preparación apropiada para el microscopio, es decir colocar la sección de película sobre una rejilla de cobre y cubrirla con una capa muy delgada de carbón.



Figura 4.10: Imagen con 300000x ampliaciones de la muestra S5.

En la figura 4.10 se presenta una imagen a 300000x ampliaciones de la muestra de CdS:Ag usada, se pueden observar algunas líneas de átomos, la zona encerrada en el cuadro rojo es la zona que presentó una mejor difracción para el estudio estructural hecho con la imagen como se observará a continuación.



Figura 4.11: Patrón de difracción del área seleccionada en el cuadro rojo.

En la figura anterior se observa el patrón de difracción obtenido del material mediante la Transformada Rápida de Fourier del área seleccionada. Este patrón de difracción se utilizó para realizar el análisis estructural por medio del HR-TEM, los dos puntos marcados en verde corresponden al primer enmascarado hecho en el software de análisis. Este enmascarado permite observar la separación entre los planos de la estructura, es decir nos provee de la distancia interplanar de la siguiente manera.



Figura 4.12: Enmascarado aplicado con Transformada inversa y línea de perfilado trazada.

En la figura anterior se observa la máscara tomada de la figura 4.11 y del lado derecho la imagen resultante de la transformada inversa de Fourier aplicada a la máscara. La línea azul nos permite ver un perfil de la imagen para poder medir la distancia interplanar (d).



Figura 4.13: Perfilado de la figura 4.12.

En la figura 4.12 se muestra el perfilado practicado sobre la figura 4.12 y se tomó un promedio sobre 10 para obtener la distancia interplanar que fue de d=3.22Å.

El proceso se repite de nueva cuenta aplicando la máscara anteriormente mostrada para el resto de los puntos observados en el patrón de difracción.



Figura 4.14: Segundo enmascarado tomado del patrón de difracción obtenido.

En la figura 4.14 se aprecia el segundo enmascarado obtenido del patrón de difracción sado para el proceso de perfilado.



Figura 4.15: Enmascarado y perfilado de la figura 4.14.



Figura 4.16: Perfilado obtenido de la figura 4.15.

En las figuras 4.15 y 4.16 se observan los pasos del proceso realizado para el segundo enmascarado. De la figura 4.16 la distancia interplanar fue d=3.08Å.



Figura 4.17: Tercer enmascarado tomado del patrón de difracción.



Figura 4.18: Enmascarado y perfilado de la figura 4.15.



Figura 4.19: Perfilado de la figura 4.18.

En las figuras 4.17, 4.18 y 4.19 se muestra el proceso para el tercer y ultimo enmascarado para la obtención de la distancia interplanar, en este caso el cálculo dio como resultado: d=3.36Å.

Los resultados obtenidos de los 3 enmascarados realizados se compararon con las cartas cristalográficas encontradas en el estudio de XRD. La carta correspondiente al CdS fue la carta número: 01-075-0581 que tiene su máximo pico en 2θ =26.552° y es una fase cúbica (111).

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	F-43m
Space group number:	216
a (Å):	5.8100
b (Å):	5.8100
c (Å):	5.8100
Alpha (*):	90.0000
Beta (*):	90.0000
Gamma (*):	90.0000
Calculated density (g/cm^3):	4.89
Volume of cell (10^6 pm^3):	196.12
Z:	4.00
RIR:	14.06

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Allov, metal or intermetalic	-440		
	Corrosion	-422	-24	-2
	ICSD Pattern	-404	-220	04-4
Quality:	Calculated (C)	-202	02-	2
<u>Comments</u>		-2-24	000	22-4
		0-22	20-	2
Additional pattern: ICSD collection code:	See PDF 10-454. 029278	0-44	2-20	40-4
Test from ICSD:	NoRvalue given. At least one TF missing.	2-42	4-2	-2
		[111]fcc	4-40	

References

Primary reference:	Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Structure:	Mueller, W.J., Loeffler, G., <i>Angew. Chem</i> , 46 , 538, (1933)

<u>Peak list</u>

No.	h	k	1	d [A]	2Theta[deg]	I[%]
1	1	1	1	3.35440	26.552	100.0
2	2	0	0	2.90500	30.753	21.5

Figura 4.20: Carta cristalográfica obtenida mediante XRD y correspondiente a CdS cubico (111).

En la figura 4.20 se observa una captura de imagen de la carta cristalográfica correspondiente a las muestras de CdS de este trabajo. En la imagen se encuentra la distancia interplanar correspondiente para el pico más importante, que es de 3.35Å, los valores obtenidos de los cálculos antes presentados son suficientemente cercanos para concluir que la difracción obtenida de la imagen de HR-TEM mediante FFT corresponde a esta misma estructura. También se agregó a la captura de la carta cristalográfica una imagen de cómo debe verse la difracción de una estructura cúbica centrada en las caras con una orientación (111), se ve una forma hexagonal de los puntos de difracción con un punto central, en las figuras 4.11, 4.14 y 4.17 esta misma forma se puede observar claramente dando una indicación (previa al análisis completo) de que se trata de una estructura cúbica centrada en las caras de orientación (111).

4.5 Caracterización de Parámetros Eléctricos de Estructuras Propuestas para TFTs.

Para la caracterización de los TFT se eligió la estructura con geometría 250-40, es decir transistores con un canal de 40µm de ancho con contactos de 250µm de largo. Los transistores como ya mencionado se midieron en dos etapas cada uno, la obtención de las curvas de transferencia y después la etapa de la familia de curvas características.

Primeramente se analizaron los transistores hechos sin ningún contaminante basados en las 4 estructuras propuestas. La primera etapa de medición fue hecha mediante un barrido de voltaje de compuerta de -1.5V a 6V en intervalos de 0.1V, con un voltaje de drenaje fijo en 6V las corrientes medidas son las de drenaje (ID) y la raíz cuadrada de la corriente de drenaje (ID^{1/2}). Este proceso fue igual para las 4 estructuras propuestas.

A continuación se presentan los resultados para las 4 estructuras iniciando por aquellas fabricadas con óxido de silicio (SiO₂) como aislante de compuerta.



Figura 4.21: Curvas de transferencia para el TFT SiO₂/Si.

En la figura 4.21 se observan las curvas de transferencia para la estructura SiO₂/Si, del ajuste lineal se obtuvo un voltaje de umbral de 0.71V y el comportamiento de las curvas va de acuerdo a un transistor de canal N, sin embargo los puntos de encendido y saturación no están lo suficientemente definidos.



Figura 4.22: Curvas de transferencia para la estructura SiO₂/ITO.

En la figura 4.22 se muestran las curvas de transferencia para la estructura SiO_2/ITO , se observa un punto de encendido mejor definido que en la estructura SiO_2/Si y el ajuste lineal dio un voltaje de umbral de 2.96V que es un cambio considerable con respecto a la estructura anterior.

Seguido se analizaron las estructuras basadas en oxido de hafnio (HfO₂) bajo los mismos parámetros en la siguiente figura se observa la estructura de HfO₂/ITO. De la figura 4.23 los puntos de encendido y saturación se observan mejor definidos que en las estructuras anteriores y la forma general de las curvas es más representativa de transistores de efecto de campo. En cuanto al voltaje de umbral se obtuvieron 2.11V del ajuste lineal.



Figura 4.23: Curvas de transferencia para la estructura HfO₂/ITO.



Figura 4.24: Curvas de transferencia de la estructura HfO₂/Si.

En la figura 4.24 se observa de las curvas de transferencia un punto de encendido definido pero desplazado hacia voltajes de compuerta mayores, esto se ve reflejado en un voltaje de umbral más grande siendo de 2.72V obtenido del ajuste lineal. Haciendo una comparación estrictamente cualitativa de todas las figuras se puede determinar que las estructuras basadas en HfO₂ tienden a ser mejores, ya que tanto las formas de las curvas como los puntos de encendido y saturación están mejor definidos. Los voltajes de umbral son parecidos entre sí con excepción de la estructura SiO₂/Si.

Continuando con una comparación cualitativa en las figuras 4.25 y 4.26 se muestran las familias de curvas de cada estructura, en las que son a base de SiO₂ se revelan algunos comportamientos extraños de la corriente en la estructura sobre Si y la estructura sobre ITO no muestra una saturación clara sobre todo en los voltajes de compuerta superiores. Por otro lado en la estructura HfO₂/Si se ve ruido en las curvas sin embargo el comportamiento de la corriente va de acuerdo al de un transistor y la saturación ocurre para todos los voltajes de compuerta y lo mismo se puede decir de la estructura HfO₂/ITO.

Sin embargo para poder llegar a una conclusión sobre que estructura es mejor para la continuación del trabajo de investigación es necesario comparar los parámetros eléctricos que se resumen en la tabla 4.3.



Figura 4.25: Familias de curvas de las estructuras propuestas con Si.



Figura 4.26: Familias de curvas de las estructuras propuestas Con ITO.

	Movilidad		
Muestra	(cm^2/Vs)	Vth (V)	On/Off
HfO/ITO	0.42	2.11	2.53E+05
HfO/Si	0.033	2.72	4.13E+04
SiO2/ITO	3.76	2.96	8.43E+03
SiO2/Si	8.52	0.71	1.37E+02

Tabla 4.3: Resumen de parámetros eléctricos para TFT sin contaminante.

En la tabla anterior, si observamos las movilidades, las dos estructuras hechas con SiO₂ presentan la mayor movilidad (se busca una mayor movilidad en general), sin embargo no son necesariamente mejores estructuras, si observamos el comportamiento de las tasas de encendido y apagado es claro que las estructuras hechas a base de HfO₂ tienen tasas más altas, esto indica que el transistor está cumpliendo mejor con su trabajo ya que existen más órdenes de magnitud en las corrientes de encendido y apagado. Las tasas On/Off se buscan altas ya que si un transistor no presenta mucha diferencia entre la corriente en estado encendido y en estado apagado entonces el dispositivo no está conmutando como se espera que lo haga, es decir nunca está apagado o realmente su nivel de corriente en encendido no es lo suficientemente alto para ser útil.

Tomando en cuenta todos los aspectos antes mencionados y observados también de la tabla, incluyendo los voltajes de umbral, se decidió que las mejores estructuras para continuar el experimento son aquellas hechas con HfO₂ como óxido de compuerta. Esta decisión se tomó en base a lo siguiente; Las

movilidades mayores para los dispositivos con SiO₂ pueden ser justificadas por la diferencia de grosor en los óxidos de compuerta (200nm SiO₂ vs. 30nm HfO₂) ya que gracias a esto la capacitancia en los dispositivos es mayor para aquellos con SiO₂ a pesar de que el HfO₂ posee una constante dieléctrica más alta (12 para el HfO₂ y 3.9 para el SiO₂). Otro de los puntos es que la tasa de encendido y apagado se busca que sea lo más alta posible, si un dispositivo TFT no baja suficiente su corriente cuando el voltaje de compuerta disminuye entonces para un circuito externo el transistor puede parecer no estar apagado y viceversa la corriente puede no ser suficientemente alta para utilizarse. Por lo tanto las estructuras con HfO₂ como óxido de compuerta son mejores en este sentido al tener una tasa On/Off mayor.

Para la continuación de este trabajo se decidió utilizar ambos substratos por dos razones. El ITO nos permite obtener dispositivos semitransparentes que al ser fabricados a base de CdS teóricamente deberán cambiar sus características de funcionamiento en la presencia de luz. Por otro lado el uso del Silicio como substrato se justifica al ser semiconductor más utilizado en la industria y cuyos métodos de fabricación y su uso están estandarizados en todo el mundo.

4.6 Caracterización de Parámetros Eléctricos de TFTs de CdS:Ag.

Para los transistores fabricados con plata en su contenido el procedimiento de caracterización básico fue el mismo, con la única excepción de los rangos de los barridos de voltaje que fueron extendidos previendo cambios en el comportamiento de los dispositivos. También se fabricaron de nueva cuenta dispositivos sin contaminantes agregados para tener una referencia en el comportamiento de los mismos. Las figuras que se muestran a continuación incluyen curvas de transferencia y curvas características en la misma figura para cada dispositivo.





Figura 4.27: A) Curvas características, B) Curvas de transferencia para dispositivo de referencia.





B)

Figura 4.28: A) Curvas características, B) Curvas de transferencia para el dispositivo S5.





B)

Figura 4.29: A) Curvas características, B) Curvas de transferencia para el dispositivo S4.





B)

Figura 4.30: A) Curvas características, B) Curvas de transferencia para el dispositivo S3.





Figura 4.31: A) Curvas características, B) Curvas de transferencia para el dispositivo S2.





Figura 4.32: A) Curvas características, B) Curvas de transferencia para dispositivo S1.

De las figuras anteriores se puede observar que para los voltajes de umbral hay un salto significativo en el voltaje que se refleja desde el nivel de contaminación más alto y que se mantiene relativamente constante en todos los niveles de contaminación. Cualitativamente hablando los niveles de contaminación más bajos (Dispositivos S5, S4 y S3) son los que parecen presentar un beneficio al dispositivo ya que las curvas tanto características como de transferencia presentan buena definición en los puntos de encendido y los de saturación, sin embargo se observa una tendencia a resultados menos beneficiosos conforme aumenta el nivel de contaminación.

En la tabla 4.4 se pueden observar los parámetros eléctricos calculados de los dispositivos para determinar el comportamiento de los dispositivos.

contaminados con Ag.				
Concentración Ag	Movilidad (Cm2/Vs)	Vth (V)	On/Off	
No Ag	0.027	1.71	8.91E+03	
0.0001M (S5)	0.051	4.31	1.30E+04	
0.0005M (S4)	0.073	5.45	1.29E+04	

5.76

5.36

5.38

0.703

1.279

0.175

Tabla 4.4: Resumen de parámetros eléctricos de TFTs con estructura HfO₂/Si y contaminados con Ag.

0.001M (S3)

0.005M (S2)

0.01M (S1)

2.38E+04

2.79E+02

7.90E+02

En la tabla 4.4 se ve el comportamiento antes mencionado de los voltajes de umbral y es fácil apreciar que de la muestra S4 a la S1 el voltaje se mantiene en el mismo nivel relativamente. También se muestra un cambio muy claro en las tasas de encendido y apagado, para la muestra S5 aumentó en un nivel de magnitud y se mantuvo así hasta la muestra S3, como se observó simplemente de las gráficas las muestras S2 y S1 muestran resultados menos beneficiosos siendo estos los que menor tasa On/Off presentan. En cuanto a las movilidades la muestra S2 posee la mayor de todas seguida por la muestra S3 que tuvo la tasa de encendido y apagado más alta. Tomando en cuenta todos los resultados el dispositivo S3 con un nivel de contaminación de 0.001M de plata es la mejor opción para continuar esta línea de investigación hacia un trabajo de optimización.

Los resultados antes descritos demuestran un claro efecto de la plata sobre los dispositivos, el aumento de la movilidad puede ser explicado por la aparición de fases de sulfuro de plata en las películas (Ag₂S), este es un semiconductor tipo n al igual que el CdS y su contribución al efecto de campo puede estarse reflejando en el claro aumento de la movilidad ya que estas fases de plata están afectando directamente a la conductividad de la película. Las tasas de encendido y apagado y el aumento en el voltaje de umbral también son influenciadas por el Ag₂S, estos cambios también pueden ser atribuidos al tratamiento térmico de los dispositivos ya que este tratamiento promueve la cristalización de las películas y pasiva estados de trampa en las interfaces, también impurezas o defectos en las fronteras de grano son eliminados teniendo juntos un impacto en la conductividad del material.

Los resultados de los dispositivos basados en un substrato de ITO se resumen en la tabla 4.5 y las figuras correspondientes del análisis se incluyen en la sección de anexos.

Concentración Ag	Movilidad (Cm2/Vs)	Vth (V)	On/Off
No Ag	0.136	2.69	5.15E+04
0.0001M (S5)	0.031	<mark>2.46</mark>	4.31E+04
0.0005M (S4)	0.045	6.02	1.72E+03
0.001M (S3)	0.277	4.81	4.3E+04
0.005M (S2)	0.216	5.09	3.94E+03
0.01M (S1)	0.077	5.62	3.44E+02
0.0001M (S5) con Luz	0.058	- <mark>0.89</mark>	5.39E+02

Tabla 4.5: Resumen de parámetros eléctricos de TFTs con estructura HfO₂/ITO y contaminados con Ag.

En la tabla 4.5 se enlistan los resultados obtenidos para los dispositivos semitransparentes, se puede ver un comportamiento muy similar al observado en la tabla 4.4, se aprecia un aumento de la movilidad en las muestras S3, S2 y S1 así como un aumento en el voltaje de umbral en general. Sin embargo el comportamiento de las tasas On/Off fue distinto, se puede determinar que entre la muestra sin plata y hasta la muestra S2 se mantiene en 10³ y 10⁴ y solo disminuye en la muestra con el contenido más alto de plata. El objetivo más importante de elegir esta estructura era determinar si existía un cambio en el comportamiento del dispositivo S1 tanto en ausencia como en presencia de luz; en la tabla se puede observar que en presencia de luz ocurrió un aumento ligero de la movilidad y una disminución de la tasa de encendido y apagado, sin embargo el cambio más notorio es el voltaje de umbral, ya que el cálculo de este arrojó un valor negativo (-0.89V), estos resultados comprueban la posibilidad de usar los

dispositivos en aplicaciones fotosensibles. En las siguientes figuras se presentan las curvas características y de transferencia para el dispositivo con y sin luz.



Figura 4.33: Curvas características sin luz y con luz del TFT S5, los rangos de medición se extendieron ligeramente en presencia de luz para observar bien el comportamiento del dispositivo.



Figura 4.34: Curvas de transferencia sin y con luz del TFT S5

<u>CAPÍTULO 5</u> CONCLUSIONES

La electrónica es una industria en la que se pueden observar contrastes muy grandes, objetivos muy sencillos como encender una luz pueden ser logrados mediante métodos sumamente complicados y soluciones muy sencillas dan lugar a objetivos complicados (como el crecimiento de óxido de silicio por calentamiento). La fabricación de dispositivos es un proceso establecido y estandarizado en la industria, sin embargo si bien la fabricación de un dispositivo se ve sencilla al estar todo automatizado, métodos como la implantación de iones y los cientos de máscaras diferentes usadas en la fabricación no son soluciones que llegaron de forma sencilla o que aún ahorita no presentan un reto tecnológico para lograr. En este trabajo de investigación se utilizaron dos técnicas muy sencillas para la fabricación de un dispositivo TFT, estas fueron el baño químico y la contaminación por intercambio de iones. Ambas técnicas son muy sencillas ya que requieren muy poco o nada de equipo especial para llevarse a cabo, mas sin embargo otorgan películas de buena calidad que, como se demostró en este trabajo, pueden ser fácilmente utilizadas en la fabricación de dispositivos.

De los resultados de Raman, HR-TEM y XRD se puede concluir que con este método de fabricación y contaminación se está obteniendo una película delgada de CdS con un crecimiento preferencial en la dirección (111), la contaminación practicada sobre las películas está provocando la aparición de dos fases de plata que están afectando directamente a las características eléctricas del material. También se aprecian cambios morfológicos reflejados en la rugosidad de la película observados en AFM. De las estructuras propuestas se comprobó que la estructura basada en silicio altamente dopado con un óxido de compuerta de Hafnio, fue la estructura más adecuada para la investigación, además las dos estructuras basadas en ITO permitieron realizar experimentos en presencia y ausencia de luz. Esta estructura transparente reveló la capacidad de los dispositivos de ser utilizados en aplicaciones fotosensibles.

De la caracterización de los dispositivos TFT se concluye que la plata tiene efectos notables en el funcionamiento de los mismos, el aumento de la movilidades (un máximo de 1.279 cm²/V.s) es un buen indicador de que el uso de plata en este experimento puede llevar al desarrollo de dispositivos de alta movilidad, este efecto se atribuye a la aparición de la fase de sulfuro de plata ya que esto afecta directamente a la conductividad del material. También se concluye que el tratamiento térmico tiene un papel importante en los cambios observados en el funcionamiento del dispositivo ya que promueve la cristalización y elimina efectos provocados por defectos en el material, efectos de frontera de grano, etc..

Los dispositivos presentados se fabricaron sobre estructuras utilizadas únicamente como un sujeto de prueba, su optimización es necesaria si se busca una aplicación comercial, como por ejemplo, el uso de contactos de compuerta individuales para cada dispositivo así como la limitación de las dimensiones (ancho y largo) del semiconductor y el aislante de compuerta tendrían un profundo efecto positivo en el funcionamiento del dispositivo. Esto lleva al trabajo a futuro planeado para esta línea de investigación; se planea realizar una optimización de las estructuras utilizadas así como la búsqueda de un contaminante que permita la fabricación de dispositivos TFT de canal p basados en CdS para integrar ambos tipos de dispositivos en aplicaciones de compuertas lógicas.

Referencias

[1] M. G. Sandoval Paz, "Obtención y estudio de películas delgadas de ITO y CdS sobre substratos de polietilen-naftalato" Tesis de doctorado (2008) CINVESTAV Unidad Querétaro.

[2] T Mendivil-Reynoso, D Berman-Mendoza, L A González, S J Castillo, A Apolinar-Iribe, B Gnade5, M A Quevedo-López and R Ram´ırez-Bon, "Fabrication and electrical characteristics of TFTs based on chemically deposited CdS films, using glycine as a complexing agent". Semiconductor Science and Technology 26 (2011) 115010

[3] Ji-Hye Kwon, Joo-Seob Ahn, Heesun Yang, "Chemical bath deposition of CdS channel layer for fabrication of low temperature-processed thin-film-transistors". Current Applied Physics 13 (2013) 84.

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

[5] Michael R. Perez , Israel Mejia, Ana L. Salas-Villasenor, Harvey Stiegler, Isaac Trachtenberg, Bruce E. Gnade, Manuel A. Quevedo-Lopez, "Hybrid CMOS thinfilm devices based on solution-processed CdS n-TFTs and TIPS-Pentacene p-TFTs". Organic Electronics 13 (2012) 3045.

[6] J. Hernández-Borja, Y.V.Vorobiev n, R. Ramírez-Bon, "Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process", Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1882.

[7] Min Zhong, Dong Yang, Jian Zhang , Jingying Shi , Xiuli Wang, Can Li, "Improving the performance of CdS/P3HT hybrid inverted solar cells by interfacial modification", Solar Energy Materials & Solar Cells 96 (2012) 160.

[8] J. Hiie, K. Muska, V. Valdna, V.Mikli, A. Taklaja, A. Gavrilov. "Thermal annealing effect on structural and electrical properties of chemical bath deposited CdS films". Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1882.
[9] O. Vigil-Galán, A. Morales-Acevedo, F. Cruz-Gandarilla, M.G. Jiménez-Escamilla, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, J. Sastré-Hernández, E. Sánchez-Meza, M.L. Ramón-Garcia, "Characterization of CBD–CdS layers with different S/Cd ratios in the chemical bath and their relation with the efficiency of CdS/CdTe solar cells", Thin Solid Films 515 (2007) 6085.

[10] S. Chandramohan, T. Strache, S.N. Sarangi, R. Sathyamoorthy, T. Som, "Influence of implantation induced Ni-doping on structural, optical, and morphological properties of nanocrystalline CdS thin films". Materials Science and Engineering B 171 (2010) 16.

[11] S. Aksu, E. Bacaksiz, M. Parlak, S. Yılmaz, I. Polat, M. Altunbas, M. Turksoy, R. Topkaya, K. Özdoğan, "Structural, optical and magnetic properties of Mn diffusion-doped CdS thin films prepared by vacuum evaporation". Materials Chemistry and Physics 130 (2011) 340.

[12] Hani Khallaf, Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S. Park, Alfons Schulte, "Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition". Applied Surface Science 255 (2009) 4129.

[13] Kiran KumarChalla, EdoardoMagnone, Eui-TaeKim, "Highly photosensitive properties of CdS thin films doped with boron in high doping levels". Materials Letters 85 (2012) 135.

[14] Hanke Xie, Caijuan Tian, Wei Li , Lianghuan Feng, Jingquan Zhang, Lili Wu, Yaping Cai, Zhi Lei, Yujin Yang, "Preparation of p-type CdS thin films and in situ dark conductivity in vacuum deposited CdS:Cu films", Applied Surface Science 257 (2010) 1623.

[15] M. Ristova, M. Ristov, "Silver-doped CdS Þlms for PV application". Solar Energy Materials and Solar Cells 53 (1998) 95.

[16] Sergio R. Ferrá-González, Dainet Berman-Mendoza, Rafael García-Gutiérrez, Santos J. Castillo, Rafael Ramírez-Bon, Bruce E. Gnade, Manuel A. Quevedo-López, "Optical and structural properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition doped with Ag by ion exchange", Optik, 125 (2014) 1533-1536.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[27] Alan Chodos, Jennifer Ouellette, "invention of the First Transistor", American Physical Society Sites, recuperado el 15 de febrero de 2013, url: http://www.aps.org/publications/apsnews/200011/history.cfm [28] Robert Boylestad, Louis Nashelsky, "Electrónica Teoría de Circuitos", Prentice-Hall (1994), pág. 10, 115, 224.

[29] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande, "Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films". Current Applied Physics, 11 (2011) 117-161

[30] Friedrich G. Helfferich, "Ion Exchange", General Publishing Company, Canada (1995) pág. 5.

[31] Alberto Requena Rodríguez, José Zúñiga Román, "Espectroscopía", Pearson Education (2004), pág. 545.

[32] Brian C. Smith, "Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy" CRC Press (2011), pág. 1.

[33] Brent Fultz, James Howe, "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", 4th Ed. Springer (2013), pág. 59.

[34] S.M. Sze, Kwok K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons (1981) pág. 431.

[35] I. Horcas, et al., WSxM software, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 013705.

[36] A.V. Kozytskiy, O.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, A.V. Mazanik, S.K. Poznyak, E.A. Streltsov, A.I. Kulak, O.V. Korolik, V.M. Dzhagan, "Photoelectrochemical and Raman characterization of nanocrystalline CdS grown on ZnO bu successive ionc layer absorption and reaction method", Thin Solid Films, 562 (2014) 56-62.

[37] M.A. Mahdi, J.J. Hassan, S.J. Kasim, S.S. Ng, Z. Hassan, "Optical properties of CdS micro/nanocrystalline structures prepared via a thermal evaporation method", Materials Science in Semiconductor Processing, 26 (2014) 87-92.

[38] D. Ilieva, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, "Infrared Spectral Study on Tellurite Vandate Vitreous Systems Containing ZnO and CdO", Physics and Chemistry of Glasses, 38, 2 (1997) 79-82.

[39] E. Esakkiraj, S.P. Sheik Abdul Kadhar, J. Henry, K. Mohanraj, S. Kannan, S. Barathan, G. Sivakumar, "Optostructural and vibrational characteristics of Cu:CdS nanoparticles by precipitation method", Optik, 124 (2013) 5229-5231.

[40] Mohammad Hossein Habibi, Mohammad Hossein Rahmati, "Fabrication and Characterization of ZnO@CdS core-shell nanostructure using acetate precursors: XRD, FESEM,DRS, FTIR studies and effects cadmium ion concentration on band gap", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 133 (2014) 13-18.

[41] M. Iwao, M. Okuno, "Structure Change of Soda-Silicate Glass by Mechanical Milling", Journal of Physics: Conference Series, 215 (2010) 012084.

Anexos



Figura 4.35: Gráficas del análisis para el transistor S5 en ITO.



Figura 4.36: Análisis para el transistor S4 en ITO.



Figura 4.37: Análisis del transistor S3 en ITO.



Figura 4.38: Gráficas del análisis para el transistor S2 sobre ITO.



Figura 4.39: Análisis hecho al transistor S1 en ITO.

El proceso utilizado para la fabricación de los dispositivos presentados en este trabajo produce dispositivos de diferentes medidas de ancho y largo de canal, estas variaciones se logran variando el ancho de los contactos de fuente y drenaje y también cambiando la separación entre los mismos (largo del canal). La mascarilla metálica utilizada para la fabricación tiene anchos de canal de 250µm, 500µm y 1000µm, y además los largos de canal son 20µm, 40µm, 60µm y 80µm. Para el cumplimiento de los objetivos de este trabajo se utilizó la geometría 250-40, es decir 250µm de ancho por 40µm de largo. El resto de los dispositivos fue medido mas no fue analizado por cuestiones de tiempo y alcance de este trabajo de investigación. Sumado a las diferentes series de dispositivos se realizaron también mediciones en dispositivos repetidos con el fin de observar repetitividad para un análisis más profundo de optimización de esta misma línea de investigación que se reservó para trabajo futuro. En la siguiente tabla se muestra una relación de los dispositivos fabricados.

		Largo			
Concentración	Ancho	20µm	40µm	60µm	80µm
Sin Plata	250µm	•	•	•	•
	500µm	•	•	•	•
	1000µm	•	•	•	•
0.01M	250µm	•	•	•	•
	500µm	•	•	•	•
	1000µm	•	•	•	•
0.005M	250µm	•	•	•	•
	500µm	•	•	•	•
	1000µm	•	•	•	•
0.001M	250µm	•	•	•	•
	500µm	•	•	•	•
	1000µm	•	•	•	•
0.0005M	250µm	•	•	•	•
	500µm	•	•	•	•
	1000µm	•	•	•	•
0.0001M	250µm	•	•	•	•
	500µm	•	•	•	•
	1000µm	•	•	•	•

 Tabla 4.6:
 Series de dispositivos fabricados