UNIVERSIDAD DE SONORA DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES Departamento de Investigación En Física

ELABORACION Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdTe SOBRE TRES SUSTRATOS COMPUESTOS, SiO₂/HD Si, Al₂O₃/HD Si, HfO₂/HD Si MEDIANTE LA TÉCNICA DE ABLACIÓN POR LASER PULSADO.

> Para obtener el grado académico de: MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

> > Presenta:

ING. LUIS IGNACIO LOMELI GALAZ

1942

Director de Tesis: DR. SANTOS JESÚS CASTILLO

Co-director: DR. MANUEL A.QUEVEDO LOPEZ

Hermosillo, Sonora

Junio 2013

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON





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

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

Agradezco a mis compañeros del programa de Maestría en Ciencias (Física) de la Universidad de Sonora que juntos logramos salir adelante en nuestras asignaturas.

A los compañeros de la Universidad de Texas en Dallas, que gracias a su apoyo y disposición aprendí a utilizar los equipos de síntesis y caracterización de materiales, además de un sinnúmero de tareas indispensables para la culminación de este trabajo de tesis. Agradezco especialmente al M.C. Jesús Alberto Ávila Avendaño y el Dr. Norberto Hernández.

Al Dr. Manuel Quevedo López por darme la oportunidad de realizar una estancia en la Universidad de Texas en Dallas y trabajar bajo su dirección.

A CONACyT por el otorgamiento de las becas nacional y mixta y por su esfuerzo para brindar apoyo económico a quienes se interesan en expandir su preparación y desarrollar conocimiento científico y tecnológico.

A todos aquellos que directa o indirectamente facilitaron el desarrollo del trabajo de tesis.

Muy especialmente a mi director de tesis el Dr. Santos Jesús Castillo, a su esposa Rosalva Manzo Valencia, al Dr. Mario Flores Acosta y la Dr. Milka del Carmen Acosta Enriquez por el apoyo mostrado en el trayecto del programa y en el transcurso de la tesis

Este trabajo se lo dedico de todo corazón a mis padres Luis Lomeli Rábago y Alda Galaz Dávila, ya que sin ellos no hubiese podido salir adelante.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS
INDICE DE TABLAS
CAPITULO I: INTRODUCCION7
CAPITULO II: DESARROLLO TEÓRICO
2.1 Películas delgadas11
2.1.1 Introducción a Películas delgadas11
2.1.2 Crecimiento de películas delgadas 12
2.2 Técnicas de Síntesis 18
2.2.1 Ablación por Láser pulsado (PLD)18
2.2.2 Máscaras (shadow Masks) 21
2.2.3 Lift-Off 22
2.2.4 Decapado Químico (Etching) 23
2.2.5 Evaporación de materiales por E-Beam 26
2.2.6 Deposición por Capas Atómicas (ALD) 27
2.3 Caracterización de Películas Delgadas 29
2.3.1 Difracción de Rayos X 29
2.3.2 Microscopía de Fuerza atómica AFM 35
2.3.3 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) 38
2.3.4 Caracterización eléctrica 40
CAPITULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL
CAPITULO IV: RESULTADOS
4.1 Estudios y cálculos de espesores de las distintas capas materiales desarrolladas en esta investigación
4.2 Morfologías de los diferentes grupos de muestras elaboradas61
4.3 Caracterización de las muestras por difracción de rayos X (XRD)67
4.4 Caracterización Eléctrica74
4.5 Tratamiento de cloruro de Cadmio83
CAPITULO V: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS
ANEXO A

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Crecimiento de una película delgada sobre un sustrato

Figura 2. Ilustración de los 4 tipos de morfología de películas delgadas

Figura 3. Diagrama de la cámara de deposición por láser pulsado

Figura 4. Imagen de una máscara utilizada en depósito de contactos por Shadow Mask

Figura 5. Secuencia del proceso de Lift-Off

Figura 6. Mecanismos básicos del decapado químico húmedo.

Figura 7. Proceso de un ion reactivo interactuando con una superficie de silicio. (a) Interacción entre el ion reactivo y el átomo de silicio, (b) un enlace entre el ion reactivo y el átomo de silicio para remover químicamente los átomos de silicio en la superficie.

Figura 8. Esquema de la cámara de recubrimiento mediante EB-PVD

Figura 9. Esquema de un sistema ALD cerrado

Figura 10. Esquema del fenómeno de difracción de Rayos X

Figura 11. Imagen de un cantiléver con punta de prueba Triangular

Figura 12. a) Magnitud de la distancia de un cantiléver como función de la distancia entre la punta y la muestra. b) esquema del barrido del cantiléver en modo de contacto y tapping

Figura 13. Micrografía de un material depositado sobre vidrio empleando modo Tapping.

Figura 14. Esquema del sistema de vacío para un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

Figura 15. a) Corte transversal y vista superior de la estructura CTLM, R1 y R2 son los radios de los discos de los contactos interior y exterior, respectivamente y S es la separación entre ellos, lo que es una variable. b) Diseño de la máscara para la realización de CTLM.

Figura 16. Gráfica de la resistencia total contra espaciamiento entre círculos antes y después de aplicar el factor de corrección.

Figura 17. Imágenes de SEM de las muestras depositadas a RT a)M9 SiO₂ b)M11 Al₂O₃ c)M7 HfO₂

Figura 18. Imágenes de SEM de las muestras depositadas a 400°C. a)M10 SiO₂ b)M12 Al₂O₃ c)M8 HfO₂

Figura 19. Imágenes de SEM de las muestras depositadas sobre HfO₂ a) M7 RT b) M18 100℃ c) M19 200℃ d) M20 400℃

Figura 20. Imágenes de SEM de las muestras depositadas sobre HfO₂ tratado térmicamente. a) M7 RT b) M18 100℃ c) M19 200℃ d) M20 400℃

Figura 21. Imágenes de SEM (vista superior) de las muestras depositadas a RT con 75000 disparos a) SiO_2

b) AI_2O_3 c) HfO_2

Figura 22. Imágenes de SEM (vista superior) de las muestras depositadas a 400 $^{\circ}$ C con 75000 disparos. a) SiO₂ b) Al₂O₃ c) HfO₂

Figura 23. Imágenes de SEM (vista superior) de las muestras depositadas a RT con 9000 disparos a) SiO₂ b) AI_2O_3 c) HfO₂

Figura 24. Imágenes de SEM (vista superior) de las muestras depositadas a 100° CON 9000 disparos. a) SiO₂ b) Al₂O₃ c) HfO₂

Figura 25. Imágenes de SEM (vista superior) de las muestras depositadas sobre HfO_2 con 75000 disparos a) M7 RT b) M18 100°C c) M19 200 °C d) M20 400°C

Figura 26. Imágenes de SEM (vista superior) de las muestras depositadas sobre HfO₂ con 75000 disparos tratado térmicamente. a) M7 RT b) M18 100℃ c) M19 200℃ d) M20 400℃

Figura 27. Graficas de XRD de las muestras depositadas a RT con 75000 disparos a) M1 HfO_2 b) M3 SiO₂ c) M5 Al₂O₃

Figura 28. Graficas de XRD de las muestras depositadas a 400°C con 75 000 disparos a) M2 HfO₂ b) M4 SiO₂ c) M6 Al₂O₃

Figura 29. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a RT con 9000 disparos a) M23 H_fO_2 b) M25 S_iO_2 c) M27 Al_2O_3

Figura 30. Graficas de XRD de las muestras depositadas a 100°C a) M24 H_fO_2 b) M26 S_iO_2 c) M28 AI_2O_3

Figura 31. Estructura formada con contactos de Platino (superior) y Au (Inferior)

Figura 32. Graficas R-L de las muestras depositadas a RT a) M25 S_iO₂ b) M27 Al₂O₃

Figura 33. Graficas de resistencia de las muestras depositadas a 100°C a) M24 H $_{\rm f}O_2$ b) M26 S_iO_2 c) M28 Al_2O_3

Figura 34. Imágenes correspondientes a los patrones de Au depositados por fotolitografía sobre el CdTe en las muestras apiladas sobre los 3 diferentes sustratos.

Figura 35. Imágenes correspondientes a los patrones de Au depositados por fotolitografía sobre el CdTe en las muestras apiladas sobre los 3 diferentes sustratos.

Figura 36. Imágenes de SEM (vista superior) de las muestras de CdTe depositadas sobre HfO₂ con 9000 disparos a) CdTe depositado sin tratamiento b) CdTe con tratamiento de

 $CdCl_2$ (2 min) c) CdTe con tratamiento de $CdCl_2$ (4 min) d) CdTe con tratamiento de $CdCl_2$ (5 min)

Figura 37. Imagen de SEM (vista superior) de una muestra de CdTe depositada sobre HfO_2 con 9000 disparos Sumergida en la solución de CdCl₂ por 7 minutos y tratada térmicamente.

Figura 38. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a 100° C a) Sin tratamiento de CdCl₂ b) Con tratamiento de CdCl₂ sumergido en la solución por 7 minutos

Figura 39. Imagen de SEM (vista superior) de una muestra de CdTe depositada sobre HfO_2 a 100°C con 9000 disparos. a) Sin aplicar el trat amiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

Figura 40. Imagen de SEM (vista superior) de una muestra de CdTe depositada sobre HfO_2 a 100°C con 75,000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

Figura 41. Imagen de SEM (vista superior) de una muestra de CdTe depositada sobre HfO_2 a 400°C con 75,000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

Figura 42. Imagen de SEM (vista superior) de una muestra de CdTe depositada sobre HfO_2 a 400°C con 75,000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento usual de CdCl₂ mediante gota.

Figura 43. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a 100 $^{\circ}$ sobre HfO₂ con 9000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

Figura 44. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a 100° sobre HfO₂ con 75000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

Figura 45 Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a 400 $^{\circ}$ sobre HfO₂ con 75000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

Figura 46. Imagen de SEM (vista superior) de una muestra de CdTe depositada sobre HfO_2 a 400°C con 75,000 disparos. a) Aplicando el trat amiento usual de CdCl₂ mediante gota. b) Aplicando el mismo tratamiento lentamente. c) Aplicando el tratamiento anterior lentamente dos veces.

Figura 47. Estructura diseñada para la medición de resistividad

Figura 48. Graficas de muestras de CdTe con contactos de oro depositados por a) Shadow Mask b) Lift-Off

Figura 49. Graficas de muestras de CdTe con tratamiento de CdCl₂ con contactos de oro depositados por a) Shadow Mask b) Lift-Off

INDICE DE TABLAS

Tabla1. Esquema general del diseño de las muestras depositadas con la técnica de laser pulsado

Tabla 2. Tabla de espesor del primero y segundo grupo de muestras

Tabla 3. Concentrado de espesores del Tercer grupo de muestras

Tabla 4. Concentrado de espesor del Cuarto grupo de muestras

Tabla 5. Resultados de los cálculos obtenidos de Tamaño de grano según la ecuación de Debye-Scherrer para las muestras desde M1 a M6 depositadas en los 3 diferentes sustratos variando las temperaturas entre temperatura ambiente y 400°C.

Tabla 6. Condiciones de depósito del CdTe y especificación de contactos para los 3 diferentes dieléctricos.

Tabla 7. Resultados de las mediciones eléctricas ordenados por muestras. Este conjunto incluye al grupo de muestras depositadas sobre los 3 diferentes dieléctricos a RT y 100°C.

 Tabla 8. Capacitancias máximas en contactos de platino para las muestras indicadas depositadas en Shadow Mask

Tabla 9. Capacitancia en contactos de Au para las muestras indicadas (Fotolitografía)

Tabla 10. Micrografías AFM de las películas de CdTe a) sin tratamiento de CdCl₂ b) con tratamiento de CdCl₂.

Tabla 11. Graficas de la vista lateral de la superficie de la película de CdTe depositada sobre HfO2 a 400°C a) Sin tratamiento de CdCl₂ b) Con tratamiento de CdCl₂

Tabla 12. Muestra de CdTe depositada a 400°C sobre HfO $_2$ con contactos añadidos por Shadow Mask

Tabla 13. Muestra de CdTe depositada a 400°C sobre HfO ₂ con contactos añadidos por Lift Off

CAPITULO I: INTRODUCCION

Actualmente, resulta difícil imaginar un mundo sin aparatos electrónicos. Sin embargo, es en los últimos 30 años cuando la industria electrónica ha presentado un crecimiento exponencial gracias a los dispositivos fabricados a partir de materiales semiconductores.

Día con día se ha buscado fabricar dispositivos cada vez más económicos, pequeños y rápidos. Hasta hoy el material semiconductor más usado para dichas aplicaciones ha sido el silicio, sin embargo, se han estado investigando algunos otros materiales que presenten también este comportamiento, siendo estos: GaAs [1], SiGe, ZnO, CdS, In₂S₃, CdTe [2-4], entre otros.

Particularmente el CdTe resulta muy atractivo para la fabricación de dispositivos fotovoltáicos porque posee un band gap casi ideal de 1.44 eV (a 300 K) para foto-conversión solar y un coeficiente de absorción mayor a 10⁵ cm⁻¹. Por este motivo tiene la capacidad absorber gran parte de los fotones energéticos sin comprometer demasiado la movilidad de los portadores dentro de la estructura cristalina [3,6]. Además de lo anterior, se han investigado algunos otros usos de este material en dispositivos tales como; diodos [7-9] o ya sea transistores [10-12].

Estos materiales semiconductores son trabajados generalmente como películas delgadas, las cuales implican capas de espesor relativamente pequeño, del orden de nanómetros o micrómetros; depositados sobre algún material sustrato que posee cierta estructura en específico.

Las películas delgadas tienen la singularidad de poder abarcar áreas relativamente grandes utilizando cantidades muy reducidas de material, por lo que se pueden obtener dispositivos de menores dimensiones [13-15]

Para la deposición de películas delgadas existen diversas técnicas tales como: Baño químico (CBD) [16, 17], Pulverización catódica (Sputtering) [18,19], crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE) [19] Deposición por capas atómicas (ALD) [20], Deposición química en fase de vapor (CVD)[21], sublimación de espacio cercano (CSS) [10,22], Sol-Gel [23], Ablación por láser pulsado (PLD) [24-28] entre otras más.

Actualmente la técnica de ablación está presentando un fuerte desarrollo, el interés en esta técnica se debe a que es posible elaborar películas delgadas en un amplio rango de temperaturas con lo cual se tengan las diversas composiciones que sean requeridas. Estas películas pueden ser crecidas una sobre otra, las combinaciones de materiales interesantes pueden ser usadas apilando diferentes materiales con el fin de mejorar dispositivos futuros.

Para el crecimiento de películas, se busca obtener la mayor uniformidad posible en el material depositado, por el contrario si la capa posee una gran cantidad de defectos, estos mismos implican una menor distancia entre colisiones afectando la movilidad y como consecuencia produzca una baja conductividad eléctrica.

Esta técnica está siendo usada en todo el mundo porque es relativamente simple comparada con otras técnicas [24], MBE (Molecular Beam Epitaxy) o

Sputtering. Con esta técnica nuevas propiedades están siendo descubiertas [29], por lo que es a su vez una técnica simple donde se puede enfocar en el problema del material de diseñar el material de muy diversas maneras.

La ventaja de la ablación por láser pulsado recae en la posibilidad de reproducir la estequiometría exacta de los multi-componentes del blanco que contiene el material a depositar) y también crecer varias capas diferentes cambiando este mismo.

Es por estas razones que en este trabajo de tesis se utilizó la técnica de ablación por láser pulsado para depositar el material CdTe el cual es crecido en 3 diferentes sustratos: SiO₂/HD-Si, Al₂O₃/HD-Si y HfO₂/HD-Si. Posteriormente se caracterizó el material con el fin de conocer sus propiedades morfológicas, estructurales y eléctricas.

En resumen, este trabajo de tesis presenta el resultado del estudio del material semiconductor (CdTe) depositado por la técnica de ablación por láser pulsado (PLD) variando 3 tipos diferentes de sustratos (Dieléctricos/HD Si) para la posterior aplicación del mismo en dispositivos electrónicos.

OBJETIVOS

Objetivo General

Caracterización y crecimiento de películas delgadas de (CdTe) para aplicación en dispositivos electrónicos.

Objetivos Específicos

- Depositar películas delgadas de CdTe utilizando la técnica de ablación por láser pulsado sobre 3 diferentes sustratos compuestos.
- Presentar un estudio de las propiedades morfológicas, estructurales y eléctricas de las películas delgadas de CdTe.
- > Optimizar el proceso de fabricación de películas de CdTe.
- Estudio agregado en la interface CdTe/Contacto consistente de un tratamiento químico-térmico con cloruro de cadmio.

CAPITULO II: DESARROLLO TEÓRICO

2.1 Películas delgadas

2.1.1 Introducción a Películas delgadas

En los últimos años la investigación sobre la estructura y propiedades de los materiales han ido en aumento, en la búsqueda de nuevas propiedades de semiconductores, se comenzó a trabajar con lo que se denomina "películas delgadas", lo que hace referencia a una capa de grosor muy delgado (nanómetros o micrómetros), depositado sobre algún material sustrato que mantiene a la estructura unida.

La fabricación de películas delgadas es ampliamente conocida como una tecnología tradicional, debido a que ya ha estado presente en nuestra vidas desde hace mucho tiempo en el desarrollo de aplicaciones tales como los dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, foto detectores y circuitos CMOS [30]. Sin embargo, pese a los tiempos transcurridos esta tecnología sigue siendo desarrollada diariamente ya que es una llave del proceso tecnológico actual [31].

Las propiedades básicas de las películas, como su composición, fase cristalina, morfología, orientación, espesor y micro estructura, son controladas por las condiciones de depósito y del método empleado. La temperatura de crecimiento, el sustrato, tiempo de depósito, la composición química, frecuencia, presión, etc; provocan propiedades únicas del material. El proceso de crecimiento

influye en las propiedades de tamaño de grano, espesor, orientación cristalina, cambios de resistividad, morfología superficial, efectos de tensión entre otros [29].

En consecuencia, el avance tecnológico de circuitos integrados, puede ser atribuido al avance en las técnicas de procesamiento de las películas delgadas. Estos avances permiten el desarrollo de muchas aplicaciones en dispositivos electrónicos, incluyendo los transistores de película delgada (TFT), resistores de alta precisión, celdas fotovoltaicas, memorias ópticas o magnéticas, etc.

2.1.2 Crecimiento de películas delgadas

Existen diferentes técnicas de crecimiento de películas delgadas de las que han destacado el fenómeno de sputtering, la ablación por láser pulsado, sublimación de espacio cercano, a partir de observación directa de los procesos se ha encontrado la existencia de diferentes etapas perfectamente definidas, dentro de las cuales se involucran distintos fenómenos físicos como los fenómenos de transporte y los fenómenos superficiales, entre los más importantes.

Etapas de crecimiento de películas delgadas:

- 1. Adsorción
- 2. Difusión en la superficie
- 3. Nucleación
- 4. Coalescencia
- 5. Crecimiento de espesor

Adsorción

Un átomo que se aproxima puede ser reflejado o adsorbido sobre la superficie del sustrato, el proceso es dependiente del flujo entrante de átomos, la probabilidad de captura y el coeficiente de adhesión.

Difusión de superficie

La energía de superficie puede minimizarse si los átomos tienen suficiente energía y tiempo para difundirse a un sitio de menor energía.

Nucleación

Es conocida como la etapa inicial de una transformación de fase que básicamente consiste en la formación de pequeños núcleos de materia que resultan de la movilidad de las partículas que adsorben y se desplazan sobre la superficie del sustrato debido a su energía y temperatura del sustrato.

Coalescencia

En esta etapa los pequeños núcleos se unen para formar cúmulos de mayores dimensiones y que se denominan "pequeñas islas", las cuales son estructura cuasi-estables, cada una contiene decenas o cientos de átomos cuya densidad típica es de 10¹⁰ átomos por centímetro cuadrado. La formación de nuevos núcleos y nuevas islas continúa con la incidencia de nuevas partículas.

Posteriormente las pequeñas islas se unen para formar grandes islas que solo están separadas por pequeños canales que se van llenando con partículas que continúan incidiendo. En algunas observaciones se ha notado que dichas islas en la fase de coalescencia se comportan de manera semejante a los líquidos, presentando así una cierta reorientación cristalográfica, que depende principalmente de la temperatura del sustrato. Dicho fenómeno es más probable si la temperatura del sustrato es alta.

Crecimiento de Espesor

En esta última etapa, la superficie del sustrato se cubre por completo y las partículas incidentes aumentan el espesor de la película. Es importante destacar que la calidad de la película producida depende entre otras cosas de las condiciones de temperatura, limpieza y estructura del sustrato.



Figura 1. Crecimiento de una película delgada sobre un sustrato

Micro-estructura y Morfología de la película

La nucleación y subsecuente combinación de los núcleos llevan a una microestructura final de la película, la cual es afectada por los siguientes parámetros.

- Razón de deposito
- Geometría
- Temperatura de sustrato
- Desorción
- Difusión de conglomerados y de superficie

En general se puede decir que existen 4 tipos diferentes de morfologías o zonas estructurales de crecimiento en las películas delgadas

Morfología de película Zona Z1

Estas columnas son de diámetro pequeño y de baja cristalinidad (o estructura amorfa), presentan agrietamientos y alta densidad de dislocación que conlleva a un material duro. Este caso ocurre cuando la temperatura reducida es baja y la difusión superficial es despreciable. Esta estructura está formada fundamentalmente por columnas de unas decenas de nanómetros de diámetro separadas por huecos vacíos. La superficie acaba en colinas cuyo tamaño aumenta con el grosor de las películas y dan lugar a una alta rugosidad en la superficie.

Morfología de película Zona ZT

En este tipo de morfología las columnas poseen granos fibrosos y densas fronteras de grano, sigue presentando alta densidad de dislocación y prácticamente se presenta como una transición entre las morfologías Z1 y Z2, pero carece de las colinas que se observan en Z1 (Vease figura 2) dando así una rugosidad menor.

Morfología de película Zona Z2

Esta estructura posee columnas con frontera de grano delgadas donde los huecos o grietas son llenados por difusión de la superficie, por lo que estas mismas tienden a adquirir menos defectos, su superficie muestra también menor rugosidad.

Morfología de película Zona Z3

En este punto se puede considerar que se está produciendo un recocido del volumen de la película durante el crecimiento. Esta estructura se caracteriza por una mayor isotropía y un mejor texturado de las películas, donde la rugosidad también se ve disminuida presentando un crecimiento preferencial de los granos a expensas de otros, conllevando a un tamaño de grano grande en este caso esta morfología presenta menor dislocación llevando a películas blandas.



Figura 2. Ilustración de los 4 tipos de morfología de películas delgadas

Es importante mencionar que mayores temperaturas de sustrato favorecen menor cantidad de núcleos grandes, mayores razones de depósito, favorecen mayor formación de núcleos pequeños. Para obtener películas de cristal único o policristalinas de granos grandes, se necesita tener altas temperaturas y menor razón de depósito.

2.2 Técnicas de Síntesis

2.2.1 Ablación por Láser pulsado (PLD)

Esta es una técnica de crecimiento de películas delgadas, la cual se está expandiendo alrededor del mundo. La ablación por láser pulsado comparte algunas características con técnicas como crecimiento epitaxial por haces moleculares y pulverización catódica, siendo efectuada a altos vacíos dando como resultado materiales con una estequiometría bien definida e incluso esta puede ser exactamente igual a la del material contenido en el blanco. Esta técnica es relativamente fácil de controlar y básicamente consiste en la entrada de un láser a una cámara de vacío enfocada a un blanco, posteriormente este material es evaporado por la energía incidente [32]. Un plume de plasma está formado por un compuesto de cierto material que se encuentra en el blanco. Como resultado se obtiene el plume denso expandido en el vacío, y si el sustrato se encuentra enfrente del blanco se genera cierta ablación y el material es depositado en este mismo y como resultado nos queda una capa del material que se sitúa en el blanco pero se condensa en el sustrato.

La ventaja de esta técnica recae en la posibilidad de reproducir la estequiometría exacta de los multicomponentes del blanco, así como el crecimiento de varias capas diferentes solo con el hecho de cambiar el blanco en la cámara. Desafortunadamente el espesor de la capa depositada no es siempre homogéneo y además se puede generar una mayor concentración de la capa

formada en cierta zona del sustrato, debido a que el centro del plume se enfoca más en esa región.

De manera general, el proceso de película delgada en PLD se puede dividir en 4 etapas:

1. Interacción de la radiación láser con el objetivo.

2. Dinámicas de los materiales de la ablación.

3. La deposición de los materiales de la ablación con el sustrato.

4. Nucleación y crecimiento de una capa delgada sobre la superficie del sustrato.



Figura 3. Diagrama de la cámara de deposición por láser pulsado

En la primera etapa, el rayo láser se enfoca sobre la superficie del objetivo. En densidades de flujo lo suficientemente altas y corta duración de pulso, todos los elementos del objetivo se calientan rápidamente hasta la temperatura de evaporación. La tasa de ablación instantánea es altamente dependiente de los flujos de energía del láser que brilla en el blanco. Los mecanismos de la ablación implica muchos fenómenos físicos complejos, tales

como la excitación por colisión, térmica y electrónica, la exfoliación y la hidrodinámica.

Durante la segunda etapa, los materiales emitidos tienden a moverse hacia el sustrato de acuerdo con las leyes dinámicas de los gases, y muestra el fenómeno de interés en horas pico. El tamaño del punto laser y la temperatura del plasma tienen efectos significativos en la uniformidad de la película depositada. La distancia del objetivo al sustrato es otro parámetro que determina la dispersión angular de los materiales de la ablación.

La tercera etapa es importante para determinar la calidad de la película delgada. Las maneras en que la alta energía se expulsa, afectan a la superficie del sustrato y puede inducir diversos tipos de daños en el sustrato. El mecanismo de la interacción se ilustra en la figura 3 Estas especies energéticas por pulverización catódica de los átomos de la superficie y una zona de colisión se forman entre el flujo incidente y los átomos bombardeados. Las películas crecen después de que la región termalizada es formada.

2.2.2 Máscaras (shadow Masks)

La creación de patrones mediante máscaras (shadow Masks)es una herramienta muy importante en el proceso de depósito de patrones en las películas delgadas, tales como las resistencias, los arreglos de resistencias, capacitancias, y otros tipos de circuitos eléctricos. Usualmente las máscaras son elaboradas en metal o también en láminas de grafito, ver figura 4. La apertura más pequeña puede encontrarse alrededor de los $50\mu m$ con una tolerancia de $5\mu m$ [33]

Las limitaciones en la resolución y las restricciones actuales en las máscaras son responsables de la inaplicabilidad de los procesos de micro mecanizado, sin embargo los patrones hechos por Shadow Mask pueden ser muy útiles en caso de que otros métodos usuales, como la litografía, se compliquen.



Figura 4. Imagen de una máscara utilizada en depósito de contactos por Shadow Mask

2.2.3 Lift-Off

El proceso de Lift-off es un proceso muy simple que puede ser usado para evitar el decapado químico (Etching), como en el caso de la Fotolitografía, donde en muchos casos puede dañar el sustrato. La figura 5 muestra el típico proceso de secuencia. Para comenzar se asigna el patrón de la fotoresina al sustrato. Posteriormente se deposita anisotrópicamente el material deseado solo en la superficie horizontal, más no en la vertical [34]. Es importante que el espesor de la fotoresina sea mayor al espesor de la película depositada. Finalmente, se coloca el sustrato en un solvente o una solución que remueva la fotoresina y separe el material que se encuentra por encima de la misma. El material depositado permanecerá únicamente en las regiones del sustrato donde no existía fotoresina anteriormente.



Figura 5. Secuencia del proceso de Lift-Off

2.2.4 Decapado Químico (Etching)

Este proceso se encarga de atacar una muestra con el fin de remover parcial o totalmente un determinado material, ya sea para la limpieza o definición de una estructura o patrón en el dispositivo que se desea fabricar.

Básicamente existen dos tipos de decapado químico:

Decapado Químico húmedo:

Esta técnica es usada extensamente en la fabricación de dispositivos basados en semiconductores, antes de la oxidación térmica o el crecimiento de las películas. Las obleas son químicamente limpiadas con el fin de remover todo tipo de contaminación debida al manejo y almacenamiento de estos. Este procedimiento es especialmente adecuado para óxidos, nitruros, metales y compuestos en los grupos del III-V en la tabla periódica de los elementos [35].

Los mecanismos del decapado químico involucran básicamente 3 pasos simples como se muestra en la figura 6. Los reactivos son transportados mediante difusión hacia la superficie de reacción, estas reacciones químicas ocurren en la superficie, y el material depositado es removido por difusión. La agitación y la temperatura de la solución atacante influyen en la velocidad de decapado o cantidad de material removida por unidad de tiempo. La mayoría de los decapados húmedos se llevan a cabo mediante la inmersión de las obleas en la solución química. En el caso del decapado húmedo por inmersión, la oblea se sumerge en la solución atacante, y la agitación mecánica es usualmente requerida para asegurase de la uniformidad y una velocidad de decapado consistente.



Figura 6. Mecanismos básicos del decapado químico húmedo.

El decapado húmedo por aerosol ha remplazado gradualmente al decapado por inmersión, por la gran diferencia de incremento en la velocidad de decapado y la uniformidad, brindándo a la superficie la oblea una solución atacante fresca.

Para las producciones de semiconductores en serie es muy importante tener velocidades de decapado constantes y el decapado debe ser uniforme a través de todo el wafer independientemente del tamaño y de las densidades de los patrones.

La uniformidad en la velocidad de decapado está dada por:

$$Uniformidad (\%) = \frac{(Vel.\max de ataque - Vel.\min de ataque)}{Vel.\max de ataque + Vel.\min de ataque} \times 100\%$$
(1)

Decapado Químico Seco:

En este proceso, también llamado Decapado de fase de Vapor, implica una reacción química entre los gases decapantes y la superficie, es isotrópico y selectivo. Tiene la ventaja de atacar con una resolución más fina que un decapado isotrópico.

La figura 7 muestra la reacción que toma lugar al decapado químico seco. Algunos iones que suelen usarse en esta técnica son: tetrafluorometano (CH₄), hexafloruro de azufre (SF₆), trifloruro de nitrógeno (NF₃), gas de cloro (Cl₂) y fluor (F₂).



Figura 7. Proceso de un ion reactivo interactuando con una superficie de silicio. (a) Interacción entre el ion reactivo y el átomo de silicio, (b) un enlace entre el ion reactivo y el átomo de silicio para remover químicamente los átomos de silicio en la superficie.

2.2.5 Evaporación de materiales por E-Beam

Este proceso Depósito por Vapor Físico por E-Beam (EB-PVD, por sus siglas en inglés) es un importante método de crecimiento de películas que utiliza rayos de electrones como fuentes de calor para evaporar materiales, los cuales son después depositados en un sustrato [36-38]. La generación del rayo de electrones toma lugar en un principio de emisión termiónica de electrones libres en un filamento metálico cuando se calienta. De ese modo la corriente de electrones libres es generada, acelerada y conformada a manera de un rayo en un campo electrostático y guiado hacia la cámara de trabajo. El enfoque del rayo y la reflexión son alcanzados mediante campos eléctricos y magnéticos. Como se muestra en la figura, los lingotes de material son evaporados y alimentados a través de crisoles en el fondo de la cámara, los cuales son almacenables para el material derretido.



Figura 8. Esquema de la cámara de recubrimiento mediante EB-PVD

El haz de electrones de alta potencia está centrado en los lingotes de material, y son evaporados para generar un plume de vapor en la cámara. El material tiene que ser alimentado constantemente para reponer el material evaporado del lingote. El material evaporado se condensa en la superficie de la pieza de trabajo (sustrato), el cual es usualmente movido dentro del plume de vapor para mejorar la calidad del recubrimiento de la película. Sin embargo, esta operación de generación y no restringida propagación del haz de electrones solo es posible de alcanzar a altos vacíos usualmente en el orden de 10^{-2} y 10^{-5} torr.

2.2.6 Deposición por Capas Atómicas (ALD)

Atomic Layer Deposition (ALD) ha surgido como una técnica muy importante de depósito de películas delgadas para una amplia gama de aplicaciones. La fabricación de los semiconductores ha sido una de las grandes motivaciones para el desarrollo de este sistema, el cual es similar la deposición química por vapor pero con una precisión de escala atómica y en el proceso ALD parte la reacción del CVD en dos reacciones manteniendo los materiales precursores separados durante la reacción.

El crecimiento de películas delgadas por ALD es limitado y basado en reacciones de superficie que durante el proceso de separación anteriormente mencionado, estas llegan a obtener un control más fino (atómico/molecular) por monocapa.

Así también este método produce excepcionales capas dieléctricas por lo que el interés en su uso con semiconductores es la obtención de películas (dieléctricos en este caso) con alto valor en su constante dieléctrica "K".

El gas precursor es introducido en la cámara para producir una monocapa de gas en la superficie del wafer (ver Figura 9), después un segundo gas precursor es introducido a la cámara reaccionando con el primer gas precursor para producir una monocapa de película en la superficie del wafer.

Los dos mecanismos fundamentales son:

- Quimisorsión
- Proceso de reacción química secuencial en la superficie.



Figura 9. Esquema de un sistema ALD cerrado

2.3 Caracterización de Películas Delgadas

El objetivo general de este trabajo de tesis considera la caracterización de películas delgadas de Telururo de Cadmio, *c*on el fin de conocer sus propiedades físicas y químicas. A continuación, en este capítulo se describen los diferentes tipos de caracterización utilizadas: Morfológica, estructural y eléctrica.

2.3.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es aplicada para investigar la estructura de la materia a nivel molecular siendo esta una de las formas más comunes para determinar las posiciones de los átomos en los cristales. Otra razón para la cual es empleada esta técnica, es porque permite identificar sustancias desconocidas, al igual que nos ayuda a obtener la identificación de fase, análisis de textura, medición de esfuerzo (stress), porcentaje de cristalinidad y tamaño de grano de la partícula en el análisis de películas delgadas.

La espectroscopia de rayos X se basa en la medida de absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Es decir, es un experimento de difracción en el cual un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino obteniéndose un conjunto de haces difractados generados por las interacciones con los átomos o moléculas de un material. Esto brinda como resultado un patrón de difracción que nos permite hacer un estudio morfológico estructural de muestras de materiales sólidas, monocristalinas, policristalinas o amorfas.

En este trabajo, el estudio estructural se lleva a cabo mediante la comparación de los resultados arrojados por el difractómetro de rayos X y la carta cristalográfica correspondiente al material que se caracterizó. La base de datos permite analizar los picos de intensidades y posiciones del espectro de difracción relacionado con la estructura cristalina de los átomos y su distribución.

Los resultados que arroja el difractómetro de rayos X consisten en un conjunto de planos atómicos separados por una distancia "d" provocados por la onda que incide en el plano a un ángulo θ . Se asume que cada plano atómico refleja una pequeña fracción de la amplitud incidente, lo suficientemente pequeña como para que el efecto de debilitamiento de esta reflexión sea omitido a través del cristal [39]. Para la mayoría de los ángulos de incidencia, las ondas reflejadas desde los planos más cercanos mostrarán una fase diferente, donde todas las ondas reflejadas se juntan a una distancia lejana del cristal. La superposición de esas ondas de las fases crecientes conllevan a la cancelación de las amplitudes y el campo óptico, por lo tanto existe solo la onda transmitida

Ley de Bragg

En 1912, W.L. Bragg estudio la difracción de rayos-X por cristales y realizo la siguiente propuesta; que los átomos en un cristal forman familias de planos paralelos, teniendo cada una separación d. Una condición necesaria para el fenómeno de interferencia es que la longitud de onda del rayo incidente, sea aproximadamente igual a la separación entre los planos cristalinos (λ <2d), estas condiciones son mostradas en la figura 10.



Figura 10. Esquema del fenómeno de difracción de Rayos X

Entonces, la interferencia constructiva solo tendrá lugar cuando la diferencia de camino entre los rayos incidentes y el dispersado difiera exactamente un número entero, n, de longitudes de onda λ . De la figura 10 obtenemos:

$$GE + EH = n \tag{2}$$

Por la geometría vista en la figura anterior, basándose en la ecuación de Snell se obtiene:

$$GE = EH = dsen\theta$$
 (3)

Sustituyendo la ecuación (3) en la ecuación (2), se obtiene la expresión siguiente:

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad (4)$$

La expresión anterior se denomina ecuación de Bragg, la cual nos permite encontrar los valores de las variables involucradas, ya sea el parámetro λ o el ángulo θ .

Si se aplica el principio de la ley de Bragg al al Difractómetro de rayos X, se puede interpretar que: cuando el haz de rayos X incide sobre el material que se desea analizar, el haz es dispersados en diferentes direcciones por los diferentes planos cristalinos. Estos planos son llamados índices de Miller, los cuales son determinados geométricamente y se denotan por (h, k, l), quedando estos orientados en un ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg.

El haz se difracta a un ángulo 2 θ , brindando un patrón característico de Difracción, si además se conoce la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å, línea K_{α} del cobre), es posible determinar las distancias interplanares y la identidad de los planos que causan dicha difracción. Por ejemplo:

La distancia interplanar de un material cubico en función de los índices de Miller y el parámetro de red serán dadas por:

$$d_{(h,k,l)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
(5)

Donde *a* es el parámetro de red y h, k, l son los índices de Miller del plano cristalográfico que está difractado. Combinando la ecuación (4) con la ecuación (5) se obtiene:

$$(sen\theta)^2 = \frac{n^2 \lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$
 (6)

Para el caso de la estructura hexagonal tenemos la distancia entre planos en función de los índices de Miller [40] y el parámetro de red, la cual está dada por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{7}$$

De manera directa podemos escribir la ecuación anterior despejando la distancia interplanar:

$$d_{(h,k,l)} = \frac{ac}{\left[\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)c^2 + l^2a^2\right]^{\frac{1}{2}}}$$
(8)

Al combinarla con la ecuación (4) queda:

$$(sen\theta)^2 = \frac{\lambda^2}{3a^2}(h^2 + k^2 + l^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}l^2$$
(9)

Calculo del Tamaño de grano

A partir de los resultados arrojados por el difractómetro de rayos X es posible determinar el tamaño de grano de la celda unitaria mediante el uso de la ecuación de Debye-Scherrer la cual está definida por la ecuación siguiente:

$$GS(nm) = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$
(10)

Siendo λ la longitud de onda de los rayos X, con valor de $\lambda = 0.1540562$ nm para el cobre;(2 θ) es el ángulo de difracción donde se localiza el pico de intensidad más alto FWHM (Full Width at Half Maximum) es el valor medio del punto máximo obtenido por un ajuste a una gaussiana en los picos de difracción.

Donde también:

$$B = \frac{FWHM(\pi)}{180} \tag{11}$$

Para ello también ocupamos calcular el ángulo θ en radianes para que pueda sustituirse en la ecuación (10) por lo que el ajuste se hace de tal manera que el ángulo de difracción 20 aparezca solo como θ en radianes.

$$\theta_{rad} = \frac{(\theta)\pi}{180} \tag{12}$$

Finalmente, la ecuación para determinar el tamaño de grano teniendo como dato el ángulo en grados es:

$$GS(nm) = \frac{162\lambda}{(FWHM)(\pi)\left(\cos\frac{\pi\theta}{180}\right)}$$
(13)
2.3.2 Microscopía de Fuerza atómica AFM

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) funciona monitoreando la superficie de una muestra con una punta de radio de curvatura de 20-60 nanómetros, que se localiza al final de un cantiléver. Simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver son fuerzas de Van der Waals.





Figura 11. Imagen de un cantiléver con punta de prueba Triangular

El cantiléver puede ser modelado como un resorte. La fuerza entre la punta y la superficie se considera dependiente de la constante del resorte y la distancia entre la punta y la superficie y ser expresada mediante la Ley de Hooke:

$$F = -kx \tag{14}$$

Donde F es la fuerza aplicada por la punta, k es la constante del resorte y finalmente x es la deflexión del cantiléver.

La figura 12a muestra la magnitud de la deflexión de un cantiléver como una función de la distancia entre la punta y la muestra. En la figura 12b, se muestran dos intervalos de operación: De contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el cantiléver se mantiene a decenas de Amstrongs de la superficie de la muestra, siendo atractiva fuerza interatómica entre la punta y la muestra [41,42].



Figura 12. a) Magnitud de la distancia de un cantiléver como función de la distancia entre la punta y la muestra. b) esquema del barrido del cantiléver en modo de contacto y tapping

La aplicación de las microscopías de barrido en la investigación de las propiedades como viscoelasticidad, dureza y microestructura de los materiales, permite obtener imágenes con resolución de orden de los nanómetros. Además, la

técnica de AFM proporciona imágenes tridimensionales que permiten cuantificar la profundidad y morfología de las muestras. La figura muestra las micrografías obtenidas por un microscopio de fuerza atómica en modo tapping usando puntas de nitruro de silicio.



a) Morfología del material
 b) contraste de las fases del material
 Figura 13. Micrografía de un material depositado sobre vidrio empleando modo Tapping.

Estas micrografías corresponden a un material depositado en un sustrato de vidrio y proporcionan información topográfica de la superficie, su microestructura y las mediciones de altura del depósito. También se muestra el contraste de fases para la misma muestra, la cual proporciona información cualitativa del grado de dureza de la superficie.

2.3.3 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. Esta técnica nos permite observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales [43]. Otra característica de esta técnica es que podemos observar muestras en 3 dimensiones en contraste con la Espectroscopia Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) en donde las muestras son observadas en dos dimensiones, lo cual representa una pérdida de información relacionada con el espesor. Además que para esta última técnica, la preparación de la muestra debe de ser lo suficientemente delgada de manera que sea transparente al haz de electrones.

La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido se deriva en gran medida de la variedad de interacciones que sufre el haz de electrones en el espécimen y la preparación. Las interacciones pueden dar información sobre la composición del espécimen, topografía, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local, etc. En este sistema las interacciones pueden ser divididas en dos clases:

 Fenómenos de dispersión elástica: Estos afectan la trayectoria de haz de electrones dentro del espécimen sin alterar la energía cinética de los electrones. La dispersión elástica es la responsable del fenómeno de

38

retrodispersion electrónica que es responsable de algunas técnicas de observación en SEM.

2) Eventos de dispersión inelástica: Estos dan como origen a diferentes tipos de señales como resultado de la pérdida de energía o transferencia de energía a los átomos del espécimen que conducen a la generación de electrones secundarios. Los cuales pueden ser: electrones Auger, rayos X característicos y bremsstrahlung (el contínuo 0 fondo). Además, pares electrón-hueco en semiconductores y aislantes, radiación electromagnética de longitud de onda larga en el visible, radiaciones ultravioleta e infrarroja del espectro, vibraciones de la red (fonones) y oscilaciones colectivas de los electrones en los metales (plasmones).

Este tipo de microscopía debe de trabajar en un sistema de vacío, tal que permita el viaje del haz de electrones a través de la columna. Dependiendo de las necesidades del equipo y técnicas a utilizar será el nivel de vacío requerido. En la siguiente figura se describe el sistema de vacío en general para un microscopio electrónico.



Figura 14. Esquema del sistema de vacío para un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

2.3.4 Caracterización eléctrica

Medición por Método de Línea de Transmisión (TLM)

Patrones Lineales

Este método se basa en estimar el intercepto de la dependencia lineal de la resistencia entre dos contactos y la separación entre los mismos. Las separaciones consideradas para este trabajo son de 20, 40, 60 y 80 μ m y por cada distancia se hacen varias mediciones. A partir de una regresión lineal de los resultados experimentales se determinan las pendientes de las rectas formadas por el voltaje vs corriente, las cuales proporcionan el valor inverso de la resistencia. Es importante mencionar que el valor de la pendiente es un valor promedio para cada uno de los valores de las separaciones consideradas y se consideró que la resistencia total está constituida por la resistencia del canal y la resistencia de contacto como se muestra en la ecuación siguiente:

$$R_T = R_{Canal} + R_{Contacto} \tag{15}$$

En la cual:

$$R_{Canal} = \frac{\rho}{A}L \tag{16}$$

Donde ρ es la resistividad del material, L es la distancia de separación entre contactos y A es el área de la sección transversal.

La resistencia de contacto se puede obtener también como lo indica la siguiente ecuación:

$$R_{Contacto} = R_s + R_d \tag{17}$$

Donde Rs es la resistencia de la fuente y Rd es la resistencia del drenado. Hasta este momento, se ha llevado a cabo el análisis de la resistencia del canal en función de la longitud de medición. Sin embargo, es necesario considerar que la Resistencia total depende directamente de la longitud de separación de los patrones (Barras lineales) siento la resistencia total función de la longitud RT(L) y ser expresada por la ecuación siguiente:

$$R_T(L) = \frac{\rho}{A}L + R_{Contacto}$$
(18)

El cálculo a partir de los 4 valores genera el patrón de la recta, donde gráficamente se obtiene el valor de la pendiente y el cruce de la recta con el eje de las ordenadas determina el valor de la resistencia de contacto. Para que el resultado sea considerado válido el margen de error no debe exceder a 0.08. Para la obtención de este resultado se emplea el software Origin.

Finalmente se obtienen 4 resistencias evaluando los 4 puntos de la nueva función, y para calcular las resistividades correspondientes se emplea la ecuación siguiente:

$$\rho = \frac{R_{canal}(w)(t)}{L} \tag{19}$$

Los 4 valores de resistividad en general son muy similares debido a que la resistividad del canal depende también de "L" lo que hace que el factor $\frac{R_{canal}}{L}$ en la ecuación anterior genera un valor aproximado cuando se calcula la resistividad para las cuatro diferentes distancias de separación, esa pequeña diferencia se debe al margen de error que se había estimado en la última función lineal ajustada. Como es la resistividad del material y es propiedad intrínseca del semiconductor se calcula mediante el valor medio de las 4 resistividades obtenidas.

Patrones circulares (CTLM)

Es una técnica que utiliza dos puntas de prueba pero evita el esparcimiento de la corriente utilizando contactos cilíndricos concéntricos, donde el contacto está distanciado por la diferencia de radios [44], esta distancia posee las medidas de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 µm Ver figura 15.



Figura 15. a) Corte transversal y vista superior de la estructura CTLM, R_1 y R_2 son los radios de los discos de los contactos interior y exterior, respectivamente y S es la separación entre ellos, lo que es una variable. b) Diseño de la máscara para la realización de CTLM.

Es necesario crear una nueva curva "C" ver figura 16, la cual se puede obtener a partir de un factor de corrección el cual se calcula mediante la ecuación 20 donde R es la resistencia obtenida por medición y S es la distancia de separación entre contactos:

$$R_{ajustada} = \frac{R}{\left[\frac{100}{S}\ln\left(1 + \frac{S}{100}\right)\right]}$$
(20)



Figura 16. Gráfica de la resistencia total contra espaciamiento entre círculos antes y después de aplicar el factor de corrección.

Hecho el ajuste lineal por y la curva corregida y a partir del mismo se pueden obtener los siguientes parámetros:

La intersección con el eje y es 2R, lo que es la resistencia de contacto. Multiplicando R por Wc (área del contacto) resulta la resistencia de contacto normalizada Rc [Ω cm]. La intercepción con el eje x es Lx = 2LT [µm], de donde podemos despejar LT, el cual es una medida de la calidad del contacto óhmico obtenido, mientras menor sea su valor mejor contacto óhmico se tiene. De la pendiente del ajuste lineal se obtiene la resistencia de hoja de la película semiconductora estudiada, teniendo, Rsh=Rsh,c , donde Rsh es la resistencia de hoja de la capa semiconductora bajo el contacto metálico [45]. Con esta resistencia de hoja la resistencia específica de contacto puede calcularse:

$$\rho_c = R_{sh,c}(L_T)[\Omega cm^2] \tag{21}$$

La resistencia entre los contactos circulares se define según la siguiente ecuación:

$$Rc = \frac{b}{2} \tag{22}$$

Donde b es la ordenada al origen de la curva "C" formada por el factor de corrección.

CAPITULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe brevemente como se realizaron los procesos utilizados para la fabricación de películas delgadas de CdTe y las condiciones a las cuales se llevaron a cabo ver tabla 1.

GRUPOS DE MUESTRAS Y CONDICIONES DE DEPOSITO									
Muestra	Material	Sustrato	Temp Sust.	Presion (mTorr)	Frecuencia (Herz)	Disparos			
PRIMER GRUPO DE MUESTRAS Y CONDICIONES DE DEPÓSITO									
M1	CdTe	HfO2	RT	100	10	75000			
M2	CdTe	HfO2	400 ℃	100	10	75000			
M3	CdTe	SiO2	RT	100	10	75000			
M4	CdTe	SiO2	400℃	100	10	75000			
M5	CdTe	AI2O3	RT	100	10	75000			
M6	CdTe	AI2O3	400℃	100	10	75000			
	REF	RODUCCIC	ON DEL PRIN	AER GRUPO DE	MUESTRAS				
M7	CdTe	HfO2	RT	100	10	75000			
M8	CdTe	HfO2	400 °C	100	10	75000			
M9	CdTe	SiO2	RT	100	10	75000			
M10	CdTe	SiO2	400℃	100	10	75000			
M11	CdTe	AI2O3	RT	100	10	75000			
M12	CdTe	AI2O3	400℃	100	10	75000			
	SEGUNDO) GRUPO D	E MUESTRA	S Y CONDICIO	NES DE DEPÓSIT	0			
M13	CdTe	HfO2	400℃	100	10	75000			
M14	CdTe	HfO2 (AN)	400℃	100	10	75000			
M15	CdTe	SiO2	400℃	100	10	75000			
M16	CdTe	AI2O3	400℃	100	10	75000			
TERCER GRUPO DE MUESTRAS Y CONDICIONES DE DEPOSITO									
M17	CdTe	HfO2	RT	100	10	75000			
M18	CdTe	HfO2	100℃	100	10	75000			
M19	CdTe	HfO2	200℃	100	10	75000			
M20	CdTe	HfO2 (AN)	RT	100	10	75000			
M21	CdTe	HfO2 (AN)	100℃	100	10	75000			

Tabla1. Esquema general del diseño de las muestras depositadas con la técnica de laser pulsado.

M22	CdTe	HfO2 (AN)	200℃	100	10	75000			
CUARTO GRUPO DE MUESTRAS Y CONDICIONES DE DEPOSITO									
M23	CdTe	HfO2	RT	100	10	9000			
M24	CdTe	HfO2	100℃	100	10	9000			
M25	CdTe	SiO2	RT	100	10	9000			
M26	CdTe	SiO2	100℃	100	10	9000			
M27	CdTe	AI2O3	RT	100	10	9000			
M28	CdTe	AI2O3	100℃	100	10	9000			
	REPRODUCCION DEL CUARTO GRUPO DE MUESTRAS								
M29	CdTe	HfO ₂	RT	100	10	9000			
M30	CdTe	HfO ₂	100℃	100	10	9000			
M31	CdTe	SiO ₂	RT	100	10	9000			
M32	CdTe	SiO ₂	100℃	100	10	9000			
M33	CdTe	AI_2O_3	RT	100	10	9000			
M34	CdTe	AI_2O_3	100℃	100	10	9000			
	QUINTO	GRUPO DE	MUESTRAS	SY CONDICION	ES DE DEPOSITO				
M35	CdTe	HfO ₂	100℃	100	10	9000			
M36	CdTe	SiO ₂	100℃	100	10	9000			
M37	CdTe	AI_2O_3	100℃	100	10	9000			
SEXTO GRUPO DE MUESTRAS PARA TRATAMIENTO QUÍMICO-TÉRMICO									
M38	CdTe	HfO ₂	100℃	100	10	9000			
M39	CdTe	HfO ₂	100℃	100	10	75000			
M40	CdTe	HfO ₂	400℃	100	10	9000			
M41	CdTe	HfO ₂	400℃	100	10	75000			

Para explicar de manera más clara se clasifican las muestras por grupos, por cada grupo se especifica en la tabla anterior las condiciones de depósito del material CdTe. Hay que aclarar que las partes de la tabla donde se menciona la reproducción de un grupo de muestras, fue con el fin repetir el depósito del CdTe para fines diferentes de caracterización, ya que la cantidad de muestras no fueron suficientes para efectuar todas las caracterizaciones requeridas. En el primer y segundo grupo de muestras la única variación fue la temperatura, sin embargo en este segundo grupo se añade un tratamiento térmico previo efectuado en el material dieléctrico.

En el segundo y tercer grupo de muestras, se clasifican principalmente por haber realizado tratamientos térmicos previos al depósito, además de hacer cambios de las temperaturas en las condiciones de crecimiento del CdTe por PLD.

En el cuarto grupo de muestras se hace un cambio en el número de disparos de 75,000 que había anteriormente a solo 9,000. Las diferencias de las muestras entre sí, además de las variaciones en los sustratos es también el cambio de temperatura de depósito.

Procedimiento de Fabricación de muestras

A continuación se describen los puntos que se consideraron para el crecimiento de las películas delgas de CdTe en los diferentes substratos.

1) Limpieza del sustrato

De manera general se tiene que llevar a cabo este proceso, el cual es previo a cualquier depósito, y posee la misma importancia que los demás procesos debido a que la presencia de contaminantes puede alterar los resultados. Por lo tanto, es importante eliminar el mayor porcentaje de impurezas posibles en el sustrato.

Para todos los sustratos con dieléctricos depositados se les aplica la siguiente limpieza:

Baño ultrasónico con acetona (5 minutos)

- Baño ultrasónico con alcohol isopropilico (5minutos)
- Baño ultrasónico con agua desionizada (5 minutos)
- Secado de sustrato con nitrógeno (N2)
- 2) Crecimiento experimental de películas dieléctricas.

El crecimiento se llevó a cabo previo a limpieza de sustrato depósito del material dieléctrico. Para lo cual se utilizó el proceso conocido como ALD (Atomic Layer Deposition) el cual consiste en introducir la oblea de silicio altamente dopado a una pequeña cámara donde al cerrarse se produce un vacío del orden de 10^{-5} y posteriormente se procede a indicar el número de pulsos abriendo la válvula del material a depositar (junto con agua en forma de vapor) para el caso de 90nm que es lo que se quiere obtener se utiliza aproximadamente un numero de 720 pulsos.

3) Crecimiento experimental de películas delgadas CdTe.

Para el crecimiento de las películas delgadas se empleó la técnica PLD, para lo cual se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Que los targets deseados se encuentren colocados adecuadamente según el programa de rutina creada con anterioridad.
- Verificación de limpieza en las paredes de la cámara y holder, tanto como las ventanas por las que el láser incide.

Medición de la energía del láser ocupada para el deposito a desear, para ello se ocupa una alineación correcta de los lentes como los targets y una medición del área de impacto para obtener la densidad de energía.

Para realizar el depósito se procede a producir el alto vacío antes de los disparos, el cual puede tardar desde una hora y media hasta dos horas.

Luego se procede a verificar la rutina de depósito creada, y modificarla según las condiciones a desear siendo los parámetros, de presión, temperatura, frecuencia y numero de pulsos sin olvidar que el vacío haya alcanzado el orden de 1×10^{-6} Torr.

Por ultimo solo hay que verificar que el proceso no se detenga por algún motivo no previsto, este proceso desde la colocación de la muestra al último disparo del láser puede durar de 8 hasta 12 horas.

4) Tratamiento de cloruro de Cadmio

Este tratamiento es llevado a cabo después del depósito de la película delgada y tiene como propósito la mejora de las propiedades estructurales y morfológicas de la película de CdTe.

Las soluciones se hicieron con una solución de 5 ml de H2O con 0.452 grs de CdCl2 y 40 ml de Metanol. Donde el proceso consistía en aplicar la solución mediante gotas inmediatamente calentando en una parrilla enseguida a 85°C, con el fin de evaporar el metanol rápidamente. La variación del número de gotas depende de la superficie y el espesor de la película depositada. Se aplica aproximadamente una gota por cada centímetro cuadrado.

5) Tratamiento térmico

Después de calentarse en la parrilla la muestra ya cubierta con la solución de cloruro de cadmio, se procede a introducirla en una cámara con atmosfera de nitrógeno N2 y se calienta en una plancha a 415°C d urante 15 minutos. El objetivo de este tratamiento térmico es reestructurar la película depositada incorporando los átomos de cloro y de cadmio para aumentar considerablemente el tamaño de grano, obtener una formación de la película con estructuras columnares y generar coalescencia. Después se debe esperar a enfriar de manera lenta para sacar las muestras, enjuagarlas rápidamente con agua desionizada y finalmente secarlas con nitrógeno para eliminar el exceso de CdCl2 en la superficie.

6) Depósito de contactos metálicos

Para ello se han probado con diferentes materiales, entre los más comunes que son oro y cobre por lo general la capa depositada para ello es de aproximadamente 100nm. Existen dos métodos por los cuales se han llevado a cabo los depósitos de estos, que son usando mascaras (Shadow Mask) y Lift off.

Listado de equipos utilizados en la fabricación de los materiales:

- ALD Cambridge Nanotech modelo Savannah (Crecimiento de HfO₂ yAl₂O₃)
- Elipsómetro Sentech SE800 (Medición de espesores)
- PLD, marca Neocera (Depósito de materiales)
- LASER GAM LASER, INC modelo EX200 (Ablación de los blancos en PLD)
- Temescal modelo BJD-1800 (Evaporación de metales)
- Spin coating Cee modelo LS02
- Alineador de máscara Karl Suss MA 6/BA 6 (Lift-off)
- SEM ZEISS modelo Supra 40
- Rigaku Ultima III-XRD
- Alessi Four-Point Probe (Resistividad por cuatro puntas)
- CASCADE modelo Summit AP estación de pruebas (Mediciones I-V)

CAPITULO IV: RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en este trabajo de investigación de tesis, donde estos resultados se presentaran de manera ordenada, ya sea por tipo de caracterización y a su vez cronológicamente. Esto nos permite poder identificar las diferentes condiciones en las cuales se llevaron a cabo los crecimientos de las películas delgadas para que a su vez se lleve a cabo una selección de acuerdo a las condiciones más favorables dictadas por la caracterización.

Los resultados se presentaran con caracterizaciones morfológicosuperficiales, estructurales así como su composición química, en el orden siguiente:

- Determinación de los espesores de las películas de CdTe
- Morfologías de las muestras elaboradas
- Caracterización de las muestras por difracción de rayos X (XRD)
- Determinación de la rugosidad de la película (AFM)

Por otra parte se presentará la caracterización eléctrica del material

- Medición de Resistividad de la película (TLM)
- Medición de capacitancia de la película

Estas mediciones se presentaran basadas en las condiciones de depósito del material y la elección del material dieléctrico en sí, sirviéndonos también para

ayuda de la selección de las condiciones y sustrato adecuados para nuestros objetivos.

4.1 Estudios y cálculos de espesores de las distintas capas materiales desarrolladas en esta investigación.

Con el objetivo de conocer el crecimiento de nuestras películas delgadas de CdTe se llevaron a cabo una serie de depósitos variando el tipo de sustrato, las temperaturas de sustrato así como también el número de disparos que así nos permitan en este primer caso que condiciones nos pueden llevar a obtener un crecimiento columnar en la estructura de la película.

Algunos espesores fueron medidos por la técnica de perfilometría, otros utilizando un Elipsómetro, otros mediante SEM de sección transversal y otros mediante el uso de las curvas de calibración correlacionadas con las condiciones de depósito del equipo en cuestión.

A continuación se presentaran las imágenes de SEM sección transversal con los espesores de las capas de CdTe crecidas por el método de PLD medidos de las muestras según la tabla 1 del capítulo anterior. Estas imágenes de la figura 17 muestran los espesores, tanto del dieléctrico como el semiconductor en cuestión (CdTe).

Las condiciones de depósito son: P=100mT; f=10Hz; T_s =Ambiental; Disparos=75,000.



Figura 17. Imágenes de SEM de las muestras de CdTe depositadas a RT a)M9 SiO₂ b)M11 Al₂O₃ c)M7 HfO₂

En el grupo anterior de muestras de CdTe vemos estructuras columnares Viendo se mayor coalescencia en M7 esta se asemeja a la morfología tipo Z3 con (Hablando de vista en sección transversal).

En la siguiente figura correspondientes a las condiciones de depósito: P=100mT; f=10Hz; T_s=400°C; Disparos=75,000. Podemos observar un cambio, presentándose lateralmente agregados de mayor tamaño, coalesciendo un poco más en el caso de la muestra M8 mientras que la muestra M12 se asemeja al comportamiento de la morfología tipo Z1, a diferencia que se observan huecos en la parte superior, lo cual puede afectar a la rugosidad en la superficie.





Figura 18. Imágenes de SEM de las muestras de CdTe depositadas a 400°C. a)M10 SiO 2 b)M12 Al₂O₃ c)M8 HfO₂

En la tabla 2 se muestra un concentrado de espesores para las imágenes previas a la tabla donde se puede ver los espesores más grandes se presentan en las capas de CdTe sobre los tres diferentes dieléctricos con la temperatura de sustrato a 400°C.

MUESTRA	MATERIAL	SUSTRATO	No. DE DISPAROS	TEMP. DE DEPOSITO	ESPESOR (nm)
M7	CdTe	HfO2	75000	RT	446
M8		HfO2		400°C	751
M9		SiO2		RT	556
M10		SiO2		400°C	654
M11		Al2O3		RT	438
M12		Al2O3		400°C	654

Tabla 2. Tabla de espesor del primero y segundo grupo de muestras

En la figura 19 se muestra de manera comparativa las películas de CdTe depositadas sobre óxido de Hafnio asociada a las condiciones de depósito: P=100mT; f=10Hz; Disparos=75,000. Donde la variante ahora son las diferentes temperaturas de sustrato. Donde podemos probar que la temperatura del sustrato no es proporcional al espesor de la película.

De manera resumida las muestras M18 y M19 presentan claramente una forma muy comparable con la morfología ZT donde tal vez esto afecte, ya que posiblemente pueda tener densas fronteras de grano.



Figura 19. Imágenes de SEM de las muestras de CdTe depositadas sobre HfO₂ a) M7 RT b) M18 100 $^{\circ}$ C c) M19 200 $^{\circ}$ C d) M20 400 $^{\circ}$ C

Similar al caso anterior, las condiciones de depósito son exactamente las mismas, la única diferencia en ello es un tratamiento térmico previo en el sustrato (HfO₂). Los comportamientos en las muestras M21 y M22 son similares a los de las muestras M18 y M19, en la muestra M14 puede verse una morfología tendente a Z1 y en el caso de M20 no se ve muy claramente, pero al menos presenta mayor coalescencia.



Figura 20. Imágenes de SEM de las muestras de CdTe depositadas sobre HfO₂ tratado térmicamente. a) M7 RT b) M18 100℃ c) M19 200℃ d) M20 400℃

De manera resumida aquí se muestra un concentrado de tablas para algunos grupos de muestras a la cuales se les llevó a cabo la medición del espesor de la capa de CdTe en HfO₂ con y sin tratamiento en el sustrato.

Tabla 3. Concentrado	de es	pesores del	l Tercer	grupo d	le muestras
----------------------	-------	-------------	----------	---------	-------------

				TEMP. DE	
MUESTRA	MATERIAL	SUSTRATO	No. DE DISPAROS	DEPOSITO	ESPESOR (nm)
M7		HfO2	75000	RT	446
M18		HfO2		100°C	892
M19	CdTe	HfO2		200°C	814
M20		HfO2(AN)		RT	999
M21		HfO2(AN)		100°C	964
M22		HfO2(AN)		200°C	818

 Tabla 4. Concentrado de espesor del Cuarto grupo de muestras

MUESTRA	MATERIAL	SUSTRATO	No. DE DISPAROS	TEMP. DE DEPOSITO	ESPESOR (nm)
M13	CdTe	HfO2	75000	400°C	742
M14		HfO2(AN)			591
M15		SiO2			662
M15B		SiO2(AN)			711.65
M16		Al2O3			597
M16B		AI2O3(AN)			667.5

También se midieron espesores (en el caso de los dieléctricos) mediante Elipsometría, y en el caso de películas depositadas por láser pulsado con un número mayor a 50000 disparos. Se dio también a la tarea de medirse mediante perfilometria, el cual es un método menos costoso, más rápido y práctico. El detalle que se debe de tomar en cuenta es que teniendo como resultado del depósito una película con un espesor del orden de 200 nm o menor, genera un margen de error bastante amplio.

Una variante generada en el espesor de las películas depositadas por PLD, es la densidad de energía del láser, la cual se obtiene mediante la relación:

$$\rho = \frac{Energia \ del \ laser}{Area \ de \ ablacion} \left(\frac{Joules}{cm^2}\right)$$
(23)

La energía generada por el láser varía en cada depósito por lo que posteriormente se dio a la tarea de llevarse a cabo la medición de la misma. Esta energía fluctuaba aproximadamente entre los valores de 54 a 70 mJ, el área de ablación se medía mediante la toma de un disparo en un pedazo de papel, el cual después se estimaba el área usando un software (Image J) ya que la sección no es uniforme. Si la energía obtenida es la mayor según el intervalo anteriormente mencionado con una densidad correspondiente de $1.1 \frac{J}{cm^2}$, teniendo como una constante el número de disparos, por ende se obtendrían espesores del orden de 800nm, en el caso contrario pueden obtenerse espesores del orden de 500 nm.

Otro factor que influye es la homogeneidad que exista en el blanco (target) ya que en los últimos grupos de muestras anteriormente mencionados, se ocupó de un mayor número de disparos teniendo constante la densidad de energía, ya que las condiciones de este no eran favorables siendo que al momento de rotar no

había homogeneidad de cantidad de material y el plasma no permanecía vertical de manera uniforme con respecto al tiempo.

De manera general, es necesario que el target del material esté en condiciones favorables, así como la densidad de energía del láser medida que se encuentre entre los valores de $1.0 a 1.1 \frac{J}{cm^2}$ para que así el deposito se pueda reproducir fielmente.

4.2 Morfologías de los diferentes grupos de muestras elaboradas.

Se mostrará en forma comparativa la morfología ordenada de los diversos grupos de muestras y se irá justificando los usos potenciales que puede tener cada película material en términos de sus condiciones de depósito, para con esto correlacionar conclusiones que nos lleven a determinar cuál es el mejor dieléctrico a utilizar para los propósitos que se plantearon en nuestros objetivos. En su mayoría el equipo utilizado es el SEM.





Figura 21. Imágenes de SEM en vista superior de las muestras de CdTe depositadas a RT con 75000 disparos a) SiO₂ b) Al₂O₃ c) HfO₂

En la figura 21, se puede observar una morfología fibrosa para los 3 dieléctricos que se están estudiando, SiO₂, HfO₂ y Al₂O₃, asociado a las condiciones de crecimiento P=100mT; f=10Hz; T_s=Ambiental; Disparos=75,000.



Figura 22. Imágenes de SEM en vista superior de las muestras de CdTe depositadas a 400℃ con 75000 disparos. a) SiO₂ b) Al₂O₃ c) HfO₂

Por otro lado, en la figura 22, se puede observar una morfología granular para los 3 dieléctricos que se están estudiando, SiO₂, HfO₂ y Al₂O₃, asociado a las condiciones de crecimiento P=100mT; f=10Hz; T_s=400°C; Disparos=75,000.

A diferencia del anterior grupo de muestras, en esta terna de muestras han desparecido las grietas y el transporte electrónico se daría en gran medida a través del interior de los agregados granulares que se observan en las morfologías similares para los tres materiales.



Figura 23. Imágenes de SEM en vista superior de las muestras de CdTe depositadas a RT con 9000 disparos a) SiO₂ b) Al₂O₃ c) HfO₂

La figura 23, se obtuvo de aligerar sustantivamente una morfología granular para los 3 dieléctricos que se están estudiando, SiO₂, HfO₂ y Al₂O₃, asociado a las condiciones de crecimiento P=100mT; f=10Hz; T_s=Ambiental; Disparos=9,000.



Figura 24. Imágenes de SEM en vista superior de las muestras de CdTe depositadas a 100°CON 9000 disparos. a) SiO₂ b) Al₂O₃ c) HfO₂

El cambio presentado en la figura 24 con respecto a la figura anterior es un pequeño crecimiento en el tamaño de los agregados además de presentar también una morfología granular para los distintos dieléctricos que se están estudiando, SiO₂, HfO₂ y Al₂O₃, asociado a las condiciones de crecimiento: P=100mT; f=10Hz; T_s=Ambiental; Disparos=9,000.



Figura 25. Imágenes de SEM en vista superior de las muestras de CdTe depositadas sobre HfO2 con 75000disparos a) M7 RT b) M18 100°C c) M19 200°C d) M13 400°C

En la figura 25 se tomó un solo dieléctrico para hacer un barrido en las temperaturas del sustrato. En la imagen correspondiente a la muestra M18 se puede apreciar un pequeño aumento en los tamaños de los agregados a comparación con la muestra M17, en ambas partes se presentan agrietamientos.

En la muestra M19 se puede observar una perdida en las grietas y la aparición de agregados granulares mucho más grandes (superagregados) los cuales terminan coalesciendo y suavizándose para dar una morfología como la imagen de la muestra M13.



Figura 26. Imágenes de SEM en vista superior de las muestras de CdTe depositadas sobre HfO₂ con 75000 disparos tratado térmicamente. a) M7 RT b) M18 100°C c) M19 200℃ d) M20 400℃

En la figura 26 se tomó un solo dieléctrico al igual que en la figura anterior con la diferencia de haberse llevado a cabo un tratamiento térmico en el sustrato, previo al depósito del CdTe por 30 minutos a una temperatura de 1000°C en atmosfera de O₂. Las condiciones de depósito del CdTe fueron las mismas que en las muestras M17, M18, M19, M20. Teniendo también un barrido en las temperaturas del sustrato.

En la imagen correspondiente a la muestra M20 y M21 se puede observar agrietamientos por ambas partes, sin embargo el cambio el tamaño de los agregados es más notorio comparado con la figura 25. Ambas muestras presentan una morfología granular. En la muestra M22 se puede notar una pérdida de grietas formando súper-agregados granulares donde finalmente termina coalesciendo en la figura M23.

De manera general se puede observar que en las muestras con el tratamiento térmico previo al depósito del material CdTe presentan tamaño de agregados más grandes que las muestras con CdTe sin tratamiento térmico previo en el sustrato.

4.3 Caracterización de las muestras por difracción de rayos X (XRD)

En esta sección de resultados se presentan graficas de intensidades de rayos X con el fin de monitorear las características estructurales de las diferentes películas involucradas en este trabajo, cambiando los parámetros de sustrato, número de disparos y temperatura de depósito.

Las siguientes figuras representan las intensidades de los rayos X con respecto al parámetro 2θ el cual es el ángulo que hay entre el haz difractado respecto al haz incidente. Los resultados de esta caracterización para el material CdTe mostraron que se trata de una película policristalina que presenta una mezcla de fases cúbica y hexagonal, altamente orientada de manera general en la dirección preferencial de (002) en caso de la fase hexagonal, y para el caso de la fase cúbica lleva una orientación de (111).

Existen algunas variaciones en su estructura y estas se encuentran afectadas por los diferentes sustratos y las condiciones de crecimiento de las películas tales como la temperatura de sustrato y numero de disparos.

En la figura 27 se lleva a cabo una comparación usando las líneas de intensidad obtenidas de las cartas cristalográficas para las estructuras cúbica y hexagonal del CdTe en las muestras depositadas sobre los diferentes sustratos con las condiciones: P=100mT; f=10Hz; T_s=Ambiental; Disparos=75,000.

Como en el caso general se puede notar que el material crecido en los 3 diferentes sustratos se encuentra altamente orientado en la dirección (002) Hexagonal y (111) cúbica, sin embargo presenta también un pico de intensidad orientado a (101) correspondiente a la estructura hexagonal. Por otra parte no se puede observar algún cambio relevante en dichos espectros.



Figura 27. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a RT con 75000 disparos a) M1 HfO₂ b)M3 SiO₂ c) M5 Al_2O_3

En la figura 28 hemos de notar que el pico de intensidad orientado en la dirección (101) deja de ser observado, lo cual se puede interpretar como una mejor definición de la fase cúbica. Aquí las condiciones fueron: P=100mT; f=10Hz; T_s=400°C; Disparos=75,000.



Figura 28. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a 400 $^{\circ}$ C con 75 000 disparos a) M2 HfO ₂ b) M4 SiO₂ c) M6 Al₂O₃

Como era de esperarse, los tamaños de grano de los cristales, aumentan conforme se aumenta la temperatura del sustrato en el depósito, esto se puede
visualizar en la Tabla 5. Y la evaluación de estos valores se realizó utilizando la ecuación de Debye-Scherrer mencionada anteriormente.

Tabla 5. Resultados de los cálculos obtenidos de Tamaño de grano según la ecuación de Debye-Scherrer para las muestras desde M1 a M6 depositadas en los 3 diferentes sustratos variando las temperaturas entre temperatura ambiente y 400°C.

MUESTRA	MATERIAL	SUSTRATO	No. DE DISPAROS	TEMP. DE DEPOSITO	Tamaño de Grano (nm)
M1		HfO2		RT	19.46
M2		HfO2	75000	400°C	24.74
M3	CdTo	SiO2		RT	19.55
M4	Cure	SiO2		400°C	26.09
M5		Al2O3		RT	8.74
M6		Al2O3		400°C	23.8

En la figura 29 hemos de observar que las intensidades de los picos son menores comparadas con las dos figuras anteriormente mostradas. Obteniendo también una mejor definición de la fase cúbica. Puede observarse que el nivel de ruido para estas muestras es mayor. En este caso las condiciones de depósito fueron: P=100mT; f=10Hz; T_s=Ambiente; Disparos=9,000.



Figura 29. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a RT con 9000 disparos a) M23 H_fO_2 b) M25 S_iO_2 c) M27 Al_2O_3

En la figura 30 se puede notar que las orientaciones (111), (220), (311) coinciden también con la figura anterior. Presentan un menor nivel de ruido comparado con la figura 33, así como también se pueden observar intensidades más bajas con respecto a las dos primeras figuras Así como una definición mejor

en la fase cúbica. En este caso las condiciones de depósito fueron: P=100mT; f=10Hz; T_s =100°C; Disparos=9,000. Al igual que en la figura a nterior



Figura 30. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a 100°C a) M24 H _fO₂ b) M26 S_iO₂ c) M28

 AI_2O_3

4.4 Caracterización Eléctrica

Después de haberse realizado el depósito del material CdTe en los 3 diferentes sustratos con 9000 disparos y así haberse hecho caracterizaciones de tipo morfológicas y estructurales se dio a la tarea de completar la estructura como se indica en la figura siguiente, depositándose platino mediante evaporación por E-beam, como contacto superior sobre una máscara (Shadow Mask), posteriormente se dio la tarea de llevar a cabo las mediciones de I-V con el fin de encontrar la resistividad del material por el método de TLM mencionado anteriormente.



Figura 31. Estructura formada con contactos de Platino (superior) y Au (Inferior)

Cabe mencionar que es necesario aclarar nuevamente las condiciones de depósito de las muestras anteriormente mencionadas y así distinguir la correspondencia de los resultados de las mediciones eléctricas con los diferentes dieléctricos usados como sustratos, la temperatura de los mismos y el número de disparos, ver tabla 6.

MUESTRA	MATERIAL	SUSTRATO	CONTACTOS	No. DE DISPAROS	TEMP. DE DEPOSITO
M24	CdTe	HfO2			100°C
M25		SiO2	Au-Pt		RT
M26		SiO2		9000	100°C
M27		Al2O3			RT
M28		Al2O3			100°C

Tabla 6. Condiciones de depósito del CdTe y especificación de contactos para los 3 diferentes dieléctricos.

Ya que se llevó a cabo la medición de I-V se dispuso a hacer el cálculo de resistividades ajustando los diferentes grupos de líneas rectas a una sola que ahora la correlación entre esta es R-L donde R es la resistencia obtenida de las medias de los inversos de las pendientes de las rectas ajustadas anteriormente, siendo L la distancia entre las líneas de contacto de platino. Para el caso del uso de máscaras, estas líneas varían entre: 20,40, 60 y 80 µm.

Teniendo aclarado el punto anterior mostramos en la figura 32 las gráficas R-L de las muestras M25 y M27 las cuales son depositadas sobre los dieléctricos SiO₂ y Al₂O₃ a temperatura ambiente. Se puede observar un alejamiento de los puntos reales a la línea obtenida por el ajuste o regresión lineal, lo cual indica que puede presentar un margen de error. Esto se debe al pequeño ruido presentado en las gráficas iniciales I-V que no poseían una forma completamente lineal, además de tener una disminución irregular en su pendiente.



Figura 32. Graficas R-L de las muestras de CdTe depositadas a RT a) M25 SiO2 b) M27 Al2O3

Mostramos ahora en la siguiente figura los conjuntos de gráficas R-L de las muestras M24, M26 y M28. Las cuales están depositadas a 100°C donde se puede ver que el ajuste de los puntos a las líneas posee un margen de error, sin embargo los puntos se encuentran más alineados, lo que nos lleva a obtener un resultado aún más exacto de la resistividad del material comparado con la figura anterior en donde las muestras eran depositadas a temperatura ambiente.





Figura 33. Graficas de resistencia de las muestras de CdTe depositadas a 100°C a) M24 H _fO₂ b) M26 S_iO₂ c) M28 Al₂O₃

A continuación se presentará una tabla indicando los valores obtenidos de una medición por el modelo de línea de transmisión donde los contactos depositados para ello fueron Au en la parte inferior de la estructura, y Platino en la parte superior, teniendo contacto directo con el material CdTe. Los resultados mostrados se encuentran ordenados según las muestras desde M1 hasta M6. Se observa que las muestras donde el CdTe muestra menor resistividad son M24 y M27 las cuales corresponden al material crecido sobre HfO₂ a 100°C y sobre Al ₂O₃ a RT. Hay que aclarar que en el caso de la muestra M23 no se presentó resultado debido a que la medición no fue clara por el hecho de haberse sobrecalentado el platino, pues este mismo alcanza temperaturas muy altas y es un poco más riguroso de controlar al depositarse por E-beam

Tabla 7. Resultados de las mediciones eléctricas ordenados por muestras. Este conjunto incluye al grupo de muestras depositadas sobre los 3 diferentes dieléctricos a RT y 100°C.

Muestra	Pendiente	Intersección	Espesor (nm)	Resistencia de hoja (Ω/sq)	Resistividad (MΩ-cm)	Resistencia de Contacto
	М	В	t	Rsh	ρ	Rc
M24	1.87E+09	-4.74E+10	109	1.92E+12	20.96	-2.37E+10
M25	2.51E+09	-6.80E+10	109	2.62E+12	28.54	-3.40E+10
M26	5.31E+09	-1.14E+11	109	5.37E+12	58.5	-5.72E+10
M27	1.27E+09	-3.27E+10	109	1.42E+12	15.45	-1.64E+10
M28	3.54E+09	-1.73E+10	109	3.43E+12	37.4	-8.67E+09

Después de haber obtenido la resistividad por el método de línea de transmisión. Se procedió a calcular la capacitancia máxima con los materiales dieléctricos de manera teórica, este valor se encuentra dado por:

$$C_{max} = \frac{\varepsilon_0 K_i A}{t} \tag{24}$$

Dónde:

 ε_0 = constante de permitividad eléctrica en el vacío

K_i= Constante dieléctrica del material

A= Área de la superficie de contacto

t= Espesor de la capa dieléctrica.

Ya teniendo el valor de la capacitancia máxima teórica calculado, se procedió a comparar esos resultados con las mediciones realizadas. En la tabla 8

se muestra un concentrado de condiciones de depósito para las muestras M24 y M25 del conjunto de muestras elaboradas desde M23 hasta M28. Cabe mencionar que las muestras restantes presentaron un grado de ruido muy alto, como fue dicho anteriormente, esto es debido al sobrecalentamiento del platino en la evaporación por E-Beam.

Se puede decir que los valores de capacitancia obtenidos experimentalmente son altamente semejantes a los valores calculados teóricamente. Sobre todo para la muestra de CdTe depositada sobre HfO₂ donde coinciden de manera total en las 3 diferentes medidas de los diámetros pertenecientes a los patrones circulares de platino. Obviamente la capacitancia mayor se obtiene en la estructura basada en óxido de hafnio ya que se sabe de antemano que este material posee la mayor constante dieléctrica (12).

Tabla 8. Capacitancias máximas en contactos de platino para las muestras indicadas depositadas en mascaras (Shadow Mask)

MUESTRA	MATERIAL	SUSTRATO	CONTACTOS	No. DE DISPAROS	TEMP. DE DEPOSITO	DIAMETRO(µm)	Cmax (pF)	Cteorica (pF)
						100	6.2	6.2
M24 M25	CdTe	HfO2	Au-Pt	9000	100°C	300	61.5	61.5
						500	168	168
						100	2.14	3
						300	20.9	27
		SiO2				500	57.8	75.23

En base a los resultados anteriores, se procedió a realizar cambios, en los contactos usando oro en lugar de platino como contacto superior y aluminio como

contacto inferior. El fin de ello en el caso del oro es que además del platino se considera como un material adecuado para hacer contacto con el CdTe, además de presentar la ventaja de no sobrecalentarse al evaporarse mediante E-beam.

La estructura seleccionada para ello se esquematiza en la figura 34 como se muestra a continuación.



Figura 34. Estructura formada con contactos de Oro (superior) y Al (Inferior)

Otra diferencia con respecto a la estructura anterior es el depósito de los patrones mediante fotolitografía. En este caso se hicieron diversas pruebas con diferentes soluciones de ácidos, a diferentes tiempos de decapado químico. Finalmente se concluyó que la solución más adecuada para atacar el CdTe fue con HCl y agua (2:5).

En la siguiente figura se pueden ver los patrones de la fotolitografía depositados posteriormente al ataque con la solución seleccionada. Brevemente se puede comentar que los patrones más homogéneos vistos en las 3 imágenes son los correspondientes a las muestra M37 la cual es el CdTe crecido sobre Al₂O₃. Sin embargo esto no significa que las mediciones eléctricas posteriores

favorezcan del todo a esta última estructura. Hay que recordar que los factores como las constantes dieléctricas de los óxidos son muy importantes para la obtención de la capacitancia máxima para así comparar y poder verificar de alguna manera la consistencia de las mediciones de capacitancia con el cálculo teórico.



Figura 35. Imágenes correspondientes a los patrones de Au depositados por fotolitografía sobre el CdTe en las muestras apiladas sobre los 3 diferentes sustratos.

Cabe aclarar que para el caso de los patrones diseñados para las máscaras usadas en la fotolitografía, no aparecen de manera combinada, es decir se tendrían que hacer grupos de muestras adicionales para solo medir capacitancia o en el caso contrario resistividad.

En la siguiente tabla se pueden apreciar los valores de capacitancias máximas obtenidas de manera teórica y experimental, presentando también fuerte consistencia al compararse los valores entre ellas. Es fácil decir que nuevamente la capacitancia mayor obtenida es la correspondiente a la muestra M35 de CdTe crecida sobre óxido de hafnio.

Tabla 9.	Capacitancia	en contactos d	e Au para la	as muestras	indicadas	(Fotolitografía)
----------	--------------	----------------	--------------	-------------	-----------	------------------

MUESTRA	MATERIAL	SUSTRATO	CONTACTO	No. DE DISPAROS	TEMP. DE DEPOSITO	DIAMETRO(µm)	Cmax (pF)	Cteorica (pF)
			Au	9000		300	98	83.3
M35 M36	CdTe	HfO2				350	114.6	113.42
					100%	400	143.28	148.14
		SiO2			100 C	300	30.15	27.08
						350	38.26	36.86
						400	46.89	48.11

4.5 Tratamiento de cloruro de Cadmio

Esta sección es exclusivamente orientada al análisis de un tratamiento químico-térmico efectuado sobre las muestras de CdTe posteriores a la ablación por láser pulsado, depositadas únicamente en HfO₂ (cabe aclarar que la frecuencia y la presión permanecen constantes P=100mT, f=10hz) el cual se presentará mediante descripciones teóricas y experimentales para finalizar mostrando resultados de caracterizaciones morfológicas, estructurales y eléctricas.

El tratamiento basado en CdCl₂ se ha efectuado en muchos casos con el fin de mejora en el rendimiento de las celdas solares conformadas por la unión de CdTe/CdS [47]. Esto puede deberse a diversas razones, tales como la reducción de la densidad de defectos y para el caso de las uniones de los materiales CdTe/CdS promueve la interdifusión de sus capas y a su vez puede alcanzar un aumento en sus tamaños de grano y coalescencia en los mismos a través de un flujo de sinterización en el CdTe. Obviamente se ha reportado que este tratamiento modifica al semiconductor tanto morfológica como estructuralmente, donde también se ha reportado que este puede mejorar su conductividad eléctrica.

Existen diversos métodos para llevar a cabo este tratamiento tales como: tratamiento cuasi-gaseoso [46], tratamiento químico-térmico por solución liquida [47], entre otros [48,49]. Sin embargo por cuestiones prácticas de trabajo en laboratorio se optó por utilizar un tratamiento mediante solución compuesta por CdCl₂ y CH3-OH [50]. Se hicieron diferentes pruebas con el fin de escoger la solución más adecuada. Primeramente se hizo un prueba con una solución de

- 0.452grs de CdCl₂
- 10 ml de H₂O
- 40ml de CH₃OH

Se observó a simple vista que es muy variable la distribución de la solución en la superficie, esta depende mucho del tiempo y la velocidad a la cual se sumerge y se extrae la muestra de la solución.

Se puede ver que en la muestra que se sumergió por menos tiempo solo se vio la capa en la parte central en una muy pequeña área, presentando una desventaja ya que el objetivo de este tratamiento es el hecho de ser lo más homogéneo posible en toda la superficie.

Cabe aclarar que para estos de soluciones probadas se lleva a cabo un tratamiento térmico en atmosfera de N₂ a 415 $^{\circ}$ por 15 minutos.

En la siguiente figura se muestran las imágenes tomadas por SEM de vista superficial incluyendo las comparaciones de los resultados al sumergirse la muestra de CdTe con HfO₂ como sustrato con 9000 disparos a diferentes tiempos.

En general se pudo notar que hubo un aumento considerable de los pequeños tamaños de grano pero desafortunadamente no cumplió con un patrón correspondiente al aumento en el tiempo y eso es debido a que no fue posible controlar con exactitud la manera de sumergir y extraer las muestras de la solución, ya que fue realizado manualmente.



Figura 36. Imágenes de SEM en vista superior de las muestras de CdTe depositadas sobre HfO₂ con 9000 disparos a) CdTe depositado sin tratamiento b) CdTe con tratamiento de CdCl₂ (2 min) c) CdTe con tratamiento de CdCl₂ (5 min) d) CdTe con tratamiento de CdCl₂ (5 min)

Para corroborar lo anteriormente visto se procedió después a aumentar el tiempo a 7 minutos. Desafortunadamente se observó que solo en la parte central baja de la muestra se ve la acumulación (visto al momento de elaborar el tratamiento), Finalmente se corroboró mediante la imagen 37 que no se distribuye uniformemente. Esto nos da la certeza de que afectan varios factores con este tipo de baño, principalmente la razón de extracción y sumergimiento de la muestra con

CdTe en la solución. Esto nos llevó a la conclusión de aplicar la solución mediante otra forma.



Figura 37. Imagen de SEM en vista superior de una muestra de CdTe depositada sobre HfO_2 con 9000 disparos Sumergida en la solución de CdCl₂ por 7 minutos y tratada térmicamente.

Se caracterizó esta última muestra mediante difracción de rayos X con el fin de observar algún cambio en su estructura después de haber sido aplicado este tratamiento químico-térmico.

A continuación se mostrará un esquema de la caracterización por rayos X resaltando esta última muestra tratada con cloruro de cadmio sumergida en la solución por 7 minutos, comparada a su vez con la misma muestra de CdTe sin CdCl₂ y tratamiento térmico.

Se observa en la figura 38 la intensidad más alta en la orientación (111) para la fase cúbica y (220) en caso de la fase hexagonal, así como también otros picos que presentan intensidades más bajas correspondientes a ambas fases. Podemos decir que en el caso de su estructura no se ha presentado cambio relevante.



Figura 38. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a 100°C a) Sin uso de tratamiento de CdCl₂ b) Con tratamiento de CdCl₂ sumergido en la solución por 7 minutos

Posteriormente se realizó un pequeño cambio en la solución anterior, ya que con ella se disolvía completamente el polvo de CdCl₂ que se quedaba suspendido pero de cualquier manera, se dio a la tarea de disminuir la cantidad de agua, de tal modo que únicamente disuelva el polvo y afecte lo menos posible a la solución de Metanol con CdCl₂ donde esta misma queda de la siguiente manera:

- 0.452grs de CdCl₂
- 5 ml de H₂O (cambio que se hizo con respecto a la solución anteriormente escrita)
- 40ml de CH₃OH

También para obtener una mejora con respecto a la homogeneidad de la adherencia del cloruro de cadmio en la superficie. Se dio aplicó la solución mediante gotas, calentando inmediatamente en una pequeña parrilla a 85°C enseguida con el fin de evaporar el metanol rápidamente y así poder ver más uniformidad en la muestra.

Primeramente el número de gotas varía con respecto al área de aplicación, lo que es una gota por centímetro cuadrado, además también influye el espesor de la película.

En una muestra de espesor aproximado de 80 nm se aplicó una gota y calentó inmediatamente en la parrilla solo una vez. A diferencia de la aplicación en la manera anterior, se observó homogeneidad en la capa de CdTe, mientras que en una muestra de un espesor aproximado de 800 nm se aplicaba la gota más de una vez hasta observar el efecto similar que en la película de CdTe de 80 nm.

A continuación se mostraran las Imágenes tomadas mediante SEM de las muestras donde se aplicó la solución de CdCl₂ mediante gotas con su tratamiento térmico correspondiente.

En la figura 39 tenemos una capa de CdTe depositada por PLD sobre HfO₂ con 9000 disparos a 100°C, siendo esta capa de espe sor pequeño 90nm. Se observa una morfología granular apreciándose que los agregados son de tamaño muy pequeño. Después de haberse aplicado el tratamiento con CdCl₂ se nota el aumento en estos. Sin embargo se siguen viendo huecos en la superficie que pueden afectar altamente el desempeño de los dispositivos a base de CdTe.



Figura 39. Imagen de SEM (TOP VIEW) de una muestra de CdTe depositada sobre $HfO_2 = 100$ °C con 9000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

En la figura 40 podemos observar una muestra de CdTe depositada sobre HfO₂ a 100°C con la diferencia de que el número de disparos es de 75000. Obsérvese que la muestra por si sola previa al tratamiento presenta un aumento en el tamaño de los agregados con respecto a la figura anterior, además se puede notar claramente el aumento en su tamaño de grano, también puede verse que estos mismos están más coalescentes venciendo los agrietamientos vistos en la muestra sin este tratamiento.



Figura 44. Imagen de SEM (TOP VIEW) de una muestra de CdTe depositada sobre HfO_2 a 100°C con 75,000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de $CdCl_2$ b) Aplicando el tratamiento de $CdCl_2$ mediante gota.

La figura 41 corresponde ahora a una muestra depositada sobre HfO₂ con 75000 disparos a 400°C. Claramente observamos un au mento muy considerable en los granos de la capa de CdTe previa al tratamiento con CdCl₂.

Podemos ver que la misma muestra posterior al tratamiento presenta un cambio muy significativo que implica un gran tamaño de grano y una coalescencia bastante notoria, sin embargo todavía se aprecian pequeños huecos, lo que nos lleva después a buscar otra manera de variar este tratamiento, nada más que enfocando esto únicamente a la parte térmica, y si es posible ver una mejora, caracterizar estas muestras mediante difracción de rayos X y medir eléctricamente estas mismas.



Figura 41. Imagen de SEM en vista superior de una muestra de CdTe depositada sobre HfO_2 a 400°C con 75,000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

En la figura 42 vemos la toma de sección transversal correspondientes a las muestras de la figura anterior con y sin tratamiento de cloruro de cadmio, donde se puede observar una gran diferencia entre ellas, presentando la muestra posterior al tratamiento una mayor coalescencia.



Figura 42. Imagen de SEM sección transversal de una muestra de CdTe depositada sobre HfO₂ a 400°C con 75,000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento usual de CdCl₂ mediante gota.

A continuación se mostraran las comparaciones de las muestras de CdTe por difracción de rayos X depositadas sobre HfO₂ a 100 $^{\circ}$ C con 9000 disparos, con y sin tratamiento de CdCl₂. Se puede ver que ambas muestras presentan una orientación en ambas fases, pero la diferencia en la muestra tratada es la intensidad aumentada en el pico correspondiente a (220) en la fase cúbica.



Figura 43. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a 100°C sobre HfO₂ con 9000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

La figura 44 corresponde a las muestras de CdTe depositadas sobre HfO₂ a 100°C con 75000 disparos, una de ellas con tratami ento con CdCl₂ posterior al depósito. Se puede observar una gran diferencia donde el pico en la orientación (220) aparece en la muestra tratada mientras que en la otra no. La intensidad de este es casi comparable con la intensidad del mico más grande donde se encuentra la dirección preferencial.



Figura 44. Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a 100℃ sobre HfO₂ con 75000 disparos.
 a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

Ahora se procede a comparar las muestras de CdTe depositadas sobre HfO₂ a 400°C con 75000 disparos. En la figura siguiente observamos que la muestra previa al tratamiento presenta solo una dirección preferencial en (111) y el cambio posterior a este es muy significativo, por la aparición de 3 picos adicionales en (220), (311) y (400) todos orientados preferencialmente a la fase cúbica [47].



Figura 45 Graficas de XRD de las muestras de CdTe depositadas a 400°C sobre HfO₂ con 75000 disparos. a) Sin aplicar el tratamiento de CdCl₂ b) Aplicando el tratamiento de CdCl₂ mediante gota.

Ahora se presentan imágenes de microscopía de fuerza atómica nos entregan información representativa sobre la morfología de la superficie y la rugosidad de las mismas.

Finalmente en la las figuras de la tabla10 se muestran las superficies de las películas de CdTe depositadas sobre HfO₂ a 400°C. Una de ellas con tratamiento de CdCl₂. Brevemente podemos decir que la diferencia es muy notoria en el aspecto de sus tamaños de grano, aquí son vistos a una escala mucho mayor, también se puede observar en la tabla 10 una mayor rugosidad para la muestra tratada con CdCl₂.



Tabla 10. Micrografías AFM de las películas de CdTe a) sin tratamiento de CdCl₂ b) con tratamiento de CdCl₂.

De las mediciones con AFM encontramos tres valores, la rugosidad media Ra (nm), la desviación cuadrática media de la rugosidad Rq (nm) y el pico máximo Rmax, ver tabla 11.

Tabla 11. Graficas de la vista lateral de la superficie de la película de CdTe depositada sobre HfO2 a 400°C a) Sin tratamiento de CdCl₂ b) Con tratamiento de CdCl₂



Nuevamente se dio a la tarea de depositar telururo de Cadmio en PLD sobre HfO₂ a 400°C con el fin de intentar de nuevo el tratami ento de cloruro de cadmio llevando a cabo un pequeño cambio en condiciones, para así observar una mayor coalescencia y poder ver en las capas superficiales disminuido el número de grietas y/o huecos.

El tratamiento de cloruro de cadmio se presentó en las siguientes condiciones:

- a) Tratamiento de CdCl₂ con las condiciones establecidas anteriormente.
- b) Variación con respecto al tratamiento térmico hecho en atmosfera de N₂, se efectúa posterior a la solución al igual que el caso anterior, con la diferencia de presentar un incremento de temperatura gradual, lo que conlleva a alcanzar la temperatura de 415°C lentamente ocupando mayor cantidad de tiempo para ello (30min).
- c) El tratamiento del inciso anterior a diferencia que ahora se efectúa
 dos veces sobre la misma muestra.

También se mostraran las Imágenes tomadas por SEM de la muestra tratada en las 3 diferentes formas anteriormente mencionadas en vista superior.

En la figura 46 podemos observar cambios en su tamaño de grano, viéndose mayor coalescencia en la muestra correspondiente al tratamiento doble.





Figura 46. Imagen de SEM en vista superior de una muestra de CdTe depositada sobre HfO₂ a 400°C con 75,000 disparos. a) Aplicando el tratamiento usual de CdCl₂ mediante gota. b) Aplicando el mismo tratamiento lentamente. c) Aplicando el tratamiento anterior lentamente dos veces.

Lamentablemente no se pudieron llevar a cabo más caracterizaciones con estos nuevos parámetros debido al límite de tiempo en la estancia en UtDallas. Finalmente se mostrará lo obtenido por las mediciones eléctricas, en esta sección las mediciones correspondientes a las muestras de CdTe depositadas sobre HfO₂ a 400°C con 75000 disparos.

Au Au
CdTe
HfO2
HD-Si

La estructura está dada como se muestra en la figura 51.

Figura 47. Estructura diseñada para la medición de resistividad

Hay que aclarar que específicamente para el caso de los contactos de oro se llevaron a cabo dos formas de depósito de metal, una utilizando un Shadow Mask y otra usando Lift Off. Para ello se verán también las comparaciones de las dos formas de contactos con muestras de CdTe tratadas con CdCl_{2.}

En las tabla 12 y tabla 13 podremos ver los resultados de las mediciones en las muestras de CdTe con las condiciones mencionadas anteriormente, teniendo diferencia en su espesor debido a la diferencia en la densidad de energía y condiciones del target en el PLD. Se observa que en ambos casos (Contactos por Mascara y Lift Off) se obtuvo una resistividad alta del orden de MΩ-cm. Presentando la muestra por lift off una resistividad más baja. Esto puede deberse a dos cosas, una de ellas es la forma de crecimiento de la película el segundo es el ruido mayor visto en la gráfica I-V para la muestra que posee contactos por

máscaras, Lo que nos lleva a pensar que el margen de error en la medición es un poco mayor.

Pendiente	Intersección	Espesor (nm)	Resistencia de hoja (Ω/sq)	Resistividad (MΩ-cm)	Resistencia de Contacto
М	В	t	Rsh	Р	Rc
5.83E+08	6.26E+10	536	6.03E+11	32.32	3.13E+10

Tabla 12. Muestra de CdTe depositada a 400°C sobre HfO $_2$ con contactos añadidos por mascaras (ShadowMask)

Tabla 13. Muestra de CdTe depositada a 400°C sobre HfO 2 con contactos añadidos por Lift Off

Pendiente	Intersección	Espesor (nm)	Resistencia de hoja (Ω/sq)	Resistividad (MΩ-cm)	Resistencia de Contacto
м	В	t	Rsh	ρ	Rc
5.79E+08	9.55E+09	750	3.64E+11	27.27	4.78E+09

En la figura 48, se presentan un par de graficas I-V correspondientes a las mediciones eléctricas para las muestras anteriormente mencionadas. Lo que podemos visualizar aquí es la gran diferencia en la homogeneidad de las líneas rectas formadas. En la muestra donde se usó mascara (Shadow Mask) vemos el ruido bastante notable comparado con la muestra donde se usó Lift-Off apreciando una muy buena definición de la línea recta, además de cumplir con el corte de esta misma sobre el eje de coordenadas.





Para finalizar esta sección procedemos a mostrar los resultados de las mediciones eléctricas para las muestras de CdTe tratadas con la solución de CdCl₂ utilizando también contactos de oro por las 2 diferentes formas: Shadow Mask y Lift-Off.

Al momento de llevar a cabo la medición entre ambas estructuras teniendo el CdTe tratado con CdCl₂ se pudo notar una diferencia muy drástica en sus gráficas I-V con respecto a las estructuras con CdTe sin tratamiento de CdCl₂.

Primeramente no se formaron líneas rectas, si no que en vez de ello se visualizan curvas con crecimiento exponencial. El comportamiento de esta grafica tiene similitud a la gráfica I-V de un diodo, nada más que con escalas de corriente más pequeñas y un voltaje donde cambia la concavidad de la curva para el cual esta tiende a subir de manera más rápida equiparable con el voltaje de umbral.

Este voltaje tiene un valor aproximado de 1.15 volts, siendo mayor a los voltajes de umbral en los diodos schottky (0.2-0.3 Volts) y P-N (0.6 Volts).

En la siguiente figura podemos ver las gráficas I-V correspondientes a las estructuras previamente mencionadas de CdTe con tratamiento de CdCl₂ entre ellas se puede apreciar que la estructura con contactos depositados de oro a través de Liff-Off presenta al igual que en el caso anterior más definición con menor ruido en ella. Por lo que se puede decir que es más fiable utilizar Lift-Off.



Figura 49. Graficas de muestras de CdTe con tratamiento de CdCl₂ con contactos de oro depositados por a) Mascaras (Shadow Mask) b) Lift-Off

Podemos decir que el tratamiento de CdCl₂ en el semiconductor CdTe causa un efecto notorio en su desempeño tendiendo el comportamiento de este a un diodo. Sin embargo esto no es una unión P-N por que la estructura mostrada anteriormente solo cuenta con CdTe el cual es un semiconductor tipo P. Esto nos lleva a pensar que la superficie de la capa tratada químico-térmicamente hace que las zonas superiores de la capa del semiconductor se encuentren con más concentración de Cadmio lo que puede afectar que la zona más superficial ya no tenga un comportamiento tipo P como el CdTe interactuando con la zona más baja del CdTe creando un efecto similar a la unión P-N.

CAPITULO V: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- El espesor de la película delgada de CdTe es independiente de la temperatura del sustrato, aunque se hayan presentado casos en los que si haya sido proporcional, es muy importante considerar la densidad de energía del láser del PLD y el estado del blanco que contenga el material a crecer, si el blanco no se encuentra óptimo para ello, aunado a una baja densidad de energía, entonces será necesario la aplicación de un mayor número de disparos para contrarrestar esta carencia, sin embargo esto no nos garantiza una estructura y/o morfología idéntica en caso de querer reproducir un deposito con el mismo espesor.
- Se ha demostrado que los tamaños de grano del material CdTe depositado por PLD aumentan conforme a la temperatura del sustrato (esto es independiente de tratamientos químico-térmicos posteriores al depósito).
- Se determinó que el dieléctrico más adecuado a utilizarse para nuestros fines es el óxido de Hafnio, siendo el CdTe crecido en este material un poco más coalescente, presentando en las mediciones hechas menor resistividad y/o mayor conductividad eléctrica con una capacitancia mayor comparada con las estructuras de CdTe depositadas sobre los otros óxidos.
- Se determinó que la temperatura de sustrato más favorable para la conducción eléctrica sobre las capas superficiales en películas de bajo espesor según las mediciones efectuadas fue a temperatura ambiente,

esta también nos permite aprovechar más el tiempo de uso del equipo para fines de producción.

- La técnica de ablación por láser pulsado presenta de manera general e independientemente de las condiciones utilizadas, tamaños de grano relativamente pequeños, comparada con otras técnicas de depósito utilizadas para crecimiento del CdTe.
- La técnica de ablación por láser pulsado nos permite en general modificar de maneras diversas las características del material que se desea fabricar.
- El contacto más adecuado para uso en las estructuras a base de CdTe es el oro, teniendo este mismo una función de trabajo relativamente alta además de presentar mayor facilidad de control no alcanzando temperaturas muy altas al momento de evaporarse mediante E-beam.
- La manera más adecuada para depositar contactos usando E-beam en el caso del CdTe fue por Lift-Off, ya que los contactos creados por mascaras (Shadow Mask) presentaron mayor ruido en la medición y en el caso de la fotolitografía también, en este último proceso se requiere de mayor control en el decapado químico.
- El tratamiento químico-térmico de CdCl₂ efectuado sobre la capa de CdTe dio un aumento a la rugosidad de la superficie del CdTe.
- No fue posible determinar el valor de la resistividad del CdTe tratado con CdCl_{2.}

 El material CdTe tratado con CdCl₂ presentó un efecto no esperado a los fines de la aplicación de este en la superficie de nuestro semiconductor sin embargo siendo muy interesante para estudios futuros.

De este trabajo de investigación se puede decir que se lograron los objetivos establecidos desde el inicio, sin embargo los resultados obtenidos nos llevan a buscar otras maneras de efectuar mejoras en los dispositivos. Además de las diversas variables a modificar tales como sustrato, temperatura, y contacto, lamentablemente no fue suficiente trabajar modificando en el PLD otras variables que pueden jugar un papel muy importante en la forma de crecimiento de las películas en general, tales como la presión y la frecuencia, esta última puede marcar diferencia brindando tiempo para que los átomos utilicen la energía térmica y así puedan acomodarse mejor dentro de la red.

El tratamiento térmico efectuado en el material dieléctrico antes de añadir la película de CdTe se llevó acabo en los 3 diferentes óxidos, lamentablemente el tiempo no fue suficiente para poder completar las estructuras y con esta condición llevar a cabo una posterior medición eléctrica y comparación de resultados.

Por otra parte, para la elección del sustrato, la caracterización de la película de CdTe mediante difracción por rayos X no fue determinante, ya que la diferencia entre el CdTe crecido en los 3 sustratos no presentaba variantes en los picos de intensidad entre sí, sin embargo el hecho de caracterizar las películas de esta forma nos permitió observar diferencias al momento de alterar las temperaturas de sustrato y el número de disparos en las condiciones de depósito.

Al haberse intentado utilizar dos tipos diferentes de metales como contactos en las superficies del CdTe se buscaba el poder conseguir un contacto óhmico, debido a que el material CdTe es tipo P y por ende se requiere de un metal con una función de trabajo mayor a la del semiconductor, algo es difícil de lograr, a pesar de ello se hizo investigación al respecto y se tuvieron previstas varias opciones, una de ellas fue el utilizar una pequeña capa de cobre seguida del contacto de oro para luego dar un tratamiento térmico posterior, la otra opción fue depositar una capa de óxido de molibdeno, teniendo el espesor dependiente de la rugosidad del material CdTe, para después depositar molibdeno puro. Al llevarse a cabo la medición eléctrica de las estructuras con los contactos previamente mencionados, no arrojaron valores legibles en las gráficas I-V.

Con esto podemos decir que hace falta hacer un estudio más profundo para mejorar los contactos del CdTe, empezando por controlar el proceso de depósito de óxido de molibdeno determinando su estequiometria adecuada (MoO_x) ya que no se pudo caracterizar estructuralmente para obtener dicha información por falta de tiempo.

En el caso del tratamiento de CdCl₂ sobre la película de CdTe al observarse que el comportamiento en las gráficas I-V no fue lineal y sabiendo que tenía similitud con el comportamiento de un diodo, pudo llegarse a pensar que el hecho de que la capa superior del material se encuentre con una mayor cantidad de portadores por el exceso de cadmio, dé ese efecto de unión P-N. A pesar de no obtener el resultado esperado, esto puede servir para fines de estudios futuros.
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Mishra and Singh, Semiconductor device Physics and Design

[2] O. Vigil-Galán, A. Arias-Carbajal, R Mendoza-Pérez, G. Santana-Rodríguez, J. Sastre-Hernández, J.C. Alonso, E. Moreno-García, G. Contreras-Puente, A. Morales Acevedo. "Improving the efficiency of CdS/CdTe solar cells by varying the thiourea /CdCl₂ ratio in the CdS chemical bath"

[3] J. Britt and C. Ferekides "Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency"

[4] Akhlesh Gupta, Viral Parikh, Alvin D. Compaan "High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells".

[5] Figen Kadirgan, Duli MAO, Wenjie Song, Tim Ohno, Brian McCandless "Properties of Electrodeposited Cadmium Sulfide Films for Photovoltaic Devices with Comparison to CdS Films Prepared by Other Methods"

[6] Habibe Bayhan, Cigdem Ercelebi "Effects of Post Deposition Treatments on Vacuum Evaporated CdTe Thin Films and CdS/CdTe Heterojunction Devices"

[7] V. Kolkovsky, T. Wojciechowski, T. Wojtowicz and G. Karczewski "Ferroelectric Field Effect Transistor Based on Modulation Doped CdTe/CdMgTe Quantum Wells"

[8] N. Abbas Shah, A. Ali, Z. Ali, A. Maqsood, A.K.S. Aqili "Properties of Te-rich cadmium telluride thin films fabricated by closed space sublimation technique"

[9] D. L. Dreifus, R. M. Kolbas, K. A. Harris, R. N. Bicknell, R. L. Harper, and J. F. Schetzina. "CdTe metal-semiconductor field-effect transistors"

[10] L. A. Kosyachenko, V. M. Sklyarchuk, O. F. Sklyarchuk, O. L. Maslyanchuk, V. A. Gnatyuk, and T. Aoki
"Higher Voltage Ni/CdTe Schottky Diodes with Low Leakage Current"

[11] P. Dyba, E. Płaczek-Popko, E. Zielony, Z. Gumienny and J. Szatkowski "Electrical Characterization of Defects in Schottky Au–CdTe:Ga Diodes" [12] M. G. Mahesha, V. B. Kasturi and G. K. Shivakumar "Characterization of Thin Film Al/p-CdTe Schottky Diode"

[13] Aicha Elshabini-Riad and Fred Barlow, Thin film technology handbook, McGraw-Hill, 1998.

[14] Donald Smith, Thin film deposition, MacGraw-Hill, 2005

[15] Krishna Seshan, Handbook of thin-film deposition, processes and techniques, Intel Corporation, 2002

[16] Be Xuan Hop, Ha Van Trinh, Khuc Quang Dat, Phung Quoc Bao "Growth of CdS thin films by chemical bath deposition technique"

[17] H. Khallaf, I. O. Oladeji, G. Y. Chai, L. Chow "Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources"

[18] W. T. Pawlewicz, R. P. Allen, H. G. Barrus and N. Laegreid "Structure and Properties of Sputter-Deposited CdTe"

[19] Thin Film Growth, Physics materials science and applications, Woodhead publishing 2011

[20] Xinye Liu, Sasangan Ramanathan, Ana Longdergan, Anuranjan Srivastava, Eddie Lee, Thomas E. Seidel, Jeffrey T. Barton, Dawen Pang, and Roy G. Gordon.

"ALD of Hafnium Oxide Thin Films from Tetrakis (ethylmethylamino) hafnium and Ozone"

[21]H. R. Moutinho, F. S. Hasoon, F. Abulfotuh, and L. L. Kazmerski "Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering"

[22] N. A. Shah, A. Ali, S. Hussain, A. Maqsood "CdCl₂-treated CdTe thin films deposited by the close spaced sublimation technique"

[23] H. Abdullah*, S. Selmani, M.n. Nnorazia, P.S. Menon, S. Shaari & C.F. Dee "ZnO:Sn Deposition by Sol-gel Method: Effect of Annealing on the Structural, Morphology and Optical Properties"

[24] Robert Eason, PULSED LASER DEPOSITION OF THIN FILMS APPLICATIONS-LED GROWTH OF FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY-INTERSCIENCE 2007

 $\left[25\right]$ M. J. Schöning, Yu. G. Mourzina, J. Schubert, W. Zander, A. Legin, Yu. G.Vlasov , and H.Lüth

"Pulsed Laser Deposition - An Innovative Technique for Preparing Inorganic Thin Films"

[26] Hans-Ulrich Krebs, Martin Weisheit, Jörg Faupel, Erik Süske, Thorsten Scharf, Christian Fuhse, Michael Störmer, Kai Sturm, Michael Seibt, Harald Kijewski, Dorit Nelke, Elena Panchenko, and Michael Buback. "Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique"

[27] D. B. Chrisey and G.K. Hubler (Eds.) "Pulsed Laser Deposition, New York: John Wiley and Sons, 1994"

[28] R. Diamant, L. Ponce, M. Fernández, E. Jiménez. "Plasma dynamics and its relationship with thin film properties of CdTe via pulsed laser deposition (PLD)"

[29] H. M. Christen and G. Eres "Recent advances in pulsed-laser deposition of complex-oxides"

[30] Ming Wu, Member, Xiang-Zheng Bo, Student Member, James C. Sturm and Sigurd Wagner.

"Complementary Metal–Oxide–Semiconductor Thin-Film Transistor Circuits From a High-Temperature Polycrystalline Silicon Process on Steel Foil Substrates"

[31] Kiyotaka Wasa, Mkoto Kitabatake, Hideaki Adaichi, THIN FILM MATERIALS TECHNOLOGY sputtering of compound Materials, springer 2004

[32] Wiley-Interscience, John wiley & Sons, INC., edited by Robert Eason Pulsed laser deposition of thin films: Applications-LED growth of functional materials

[33] G. J. Burger, E. J.T. Smulders, J. W. Berenschot, T.S. J. Lammerink, J.H. J. Fluitman and S. Imai

"High resolution shadow mask patterning in deep holes and its application to an electrical wafer feed-through"

[34] Mark d. Feuer and Daniel e. Prober "Projection Photolithography-Liftoff Techniques for Production of 0.2-pm Metal Patterns"

[35] Avinash P. Nayak, Logeeswaran VJ and M. Saif Islam "Wet and Dry Etching" University of California, Davis.

[36] L.I. Maissel and R. Glang, "Evaporation theory." Handbook of Thin Film Technology" New York: McGraw-Hill 1970

[37] Rickerby, D.S. and Matthews, A. "Advanced surface coatings: A Handbook of Surface Engineering" New York: Chapman & hall, eds. (1991)

[38] D. S. Almeida, C. R. M. Silva, M. C. A. Nono, C. A. A. Cairo

"Electron beam-physical vapour deposition of zirconia Co-doped with yttria and niobia"

[39] Cullity, B. D, Elements Of X Ray Diffraction (1956) Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

[40] Donald R. Askeland. Ciencia e Ingeniería de los Materiales, tercera edición 1998.

[41] D. A. Bonnell, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy" 2nd ed. Ed. Wiley-VCH 2001.

[42] Mary Cruz Reséndiz González y Jesús Castrellón Uribe. "Microscopio de Fuerza Atómica" UAEM, 2005.

[43] A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, C. Gauthier. "A history of scanning electron microscopy developments: Towards wet-STEM imaging"

[44] Dieter K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, John Wiley & Sons, 2006.

[45] J.H. Klootwijk, C.E. Timmering Philips Research Laboratories, Prof. Holstlaan 4, 5656 AA Eindhoven, The Netherlands. "Merits and Limitations of Circular TLM structures for contact resistance determination for novel 111-V HBTs".

[46] Maengjun Kim and Sangho Sohn "A Quasi-gaseous CdCl₂ Treatment of a CdTe/CdS Heterojunction"

[47] Ismail Polat, Salih Yilmaz, Emin Bacaksiz, Mustafa Altunbas, and Murat Tomakin.

"Effect of CdCl2/annealing on the crystalline transformation of CdTe thin films grown by evaporation at a low substrate temperature"

[48] Xavier Mathew*, P.J. Sebastian "Optical properties of electrodeposited CdTe thin films"

[49] A. E. Rakhshani, B. Pradeep and H. A. Ramazaniyan. "The Effect of CdCl2 Annealing on Optoelectronic Properties of CSD- Grown CdS Films"

[50] D.M. Waters, D. Niles, T.A. Gessert, D. Albin, D.H. Rose, and P. Sheldon "Surface Analysis of CdTe after Various Pre-Contact Treatments"

ANEXO A

Imagen correspondiente al PLD durante su deposicion.

