



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**DEPÓSITO DE SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN POR
BAÑO QUÍMICO CBD**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

M. en C. PRISCY ALFREDO LUQUE MORALES

**TUTOR:
DRA. AMELIA OLIVAS SARABIA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA,
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

COMITÉ TUTOR:

Dra. Amelia Olivas Sarabia	Centro de Nanociencias y Nanotecnología
Dr. Sergio Fuentes Moyado	Centro de Nanociencias y Nanotecnología
Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza	Universidad Autónoma de Baja California

JURADO:

Dr. Donald Homero Galván Martínez	(UNAM-CNyN), Presidente
Dra. Amelia Olivas Sarabia	(UNAM-CNyN), Primer vocal
Dr. Domingo Madrigal Peralta	(IT de Tijuana), Segundo Vocal
Dra. Georgina Esther Pina Luis	(IT de Tijuana), Tercer vocal
Dr. Roberto Conte Galván	(CICESE), Secretario

DEDICATORIA

*A mi madre, **Reyna Alicia Morales Haro,***

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien.

*A mis hermanos, **Brisca, Lupita y Mizael,***

Por estar conmigo y apoyarme siempre.

A todos ustedes, que siempre están en mi pensamiento, por más que busco no encuentro las palabras adecuadas que expresen lo especial que han hecho mi vida, solo y simplemente

GRACIAS !!!

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo recibido durante estos cuatro años, para lograr la realización de esta tesis.

Al CNyN y UTDallas por prestar sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado por la beca PAPIIT con número de proyecto IN107211.

Un especial agradecimiento a la Dra. Amelia Olivas Sarabia, por sus consejos, por su paciencia y el apoyo brindado durante este tiempo de trabajo.

Mi agradecimiento al Dr. Manuel Quevedo López, por todas las atenciones y asesorías brindadas en mi estancia en UTDallas.

Agradezco al Dr. Sergio Fuentes Moyado y al Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza, miembros de mi comité tutorial por brindarme su ayuda para la realización de este trabajo.

Un agradecimiento a los miembros del comité evaluador, Dr. Donald Homero Galván Martínez, Dra. Amelia Olivas Sarabia, Dr. Domingo Madrigal Peralta, Dra. Georgina Esther Pina Luis y Dr. Roberto Conte Galván.

A la M. en C. Ana Salas Villaseñor por toda la asesoría en los equipos utilizados en la estancia en UTDallas.

Mi agradecimiento a todos los técnicos y personas que laboran en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología – UNAM y de UTDallas, por su apoyo y asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo.

Luque Morales Priscy Alfredo, tesis doctoral, 2013. PCeIM-UNAM

“DEPÓSITO DE SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN POR BAÑO QUÍMICO CBD”

Director de tesis: Dra. Amelia Olivas Sarabia

Resumen: Este trabajo aborda el estudio de sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de plomo (PbS) y sulfuro de zinc (ZnS) preparados por el método de depósito por baño químico. Estos materiales después de ser depositados, fueron usados como semiconductor en transistores de películas delgadas. Los sulfuros de metales depositados se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), y el análisis espectroscópico UV-Vis. Los resultados de caracterización por SEM mostraron que la superficie de las muestras es compacta y uniforme, con algunos agujeros en la superficie, dependiendo de la fuente de zinc. Estudios de difracción de rayos-X revelaron la formación de películas de ZnS puro con una estructura hexagonal para el depósito con la fuente de acetato de zinc. AFM indica que la película de ZnS tiene una superficie rugosa con un valor de raíz cuadrada (RMS) de 5 nm, cuando se deposita con acetato de zinc. XPS muestra que las energías de enlace de las películas delgadas de ZnS, muestran enlaces de Zn-S y Zn-OH. El espectro de transmisión indica una transmitancia de 80 a 85% en el rango de espectros de 300 a 800 nm, y los valores de banda de energía prohibida son alrededor de 3.71 a 3.74 eV.

Aprobado _____

Dra. Amelia Olivas Sarabia

Director de tesis

ÍNDICE TEMÁTICO

DEDICATORIA -----	I
AGRADECIMIENTOS-----	II
ÍNDICE TEMÁTICO -----	IV
LISTA DE FIGURAS-----	VI
LISTA DE TABLAS-----	VIII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Depósito por baño químico.....	1
1.2 Calcogenuros.....	4
1.3 CdS, PbS y ZnS.....	5
1.4 Películas delgadas y semiconductores	7
1.5 Comportamiento del dispositivo pseudo MOSFET	12
1.6 Caracterización de los dispositivos TFT pseudo MOSFET.....	13
1.7 Hipótesis	14
1.8 Objetivo general.....	14
1.9 Objetivos específicos	14
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
2.1 Películas delgadas de sulfuro de cadmio	16
2.2 Películas delgadas de sulfuro de plomo.....	17
2.3 Películas delgadas de sulfuro de zinc.....	18
2.4 Fabricación de transistores.....	18
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES	23
3.1 Depósito de sulfuro de cadmio	23
3.2 Depósito de sulfuro de plomo.....	29
3.3 Depósito de sulfuro de zinc.....	32
3.4 Estudio del sustrato y fuente de zinc.....	33
3.5 Estudio del sustrato y tiempo de depósito.....	41

3.6 Estudio del pH.....	45
3.7 Efecto de la hidrazina.....	48
3.8 Caracterización de transistores	57
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	61
REFERENCIAS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de fabricación de transistores	19
Figura 2: Diseño de un transistor.....	20
Figura 3: Difractograma de difracción de rayos-X de sulfuro de cadmio	24
Figura 4: Espectros de XPS de sulfuro de cadmio, a) Cd3d5 y b) S2p.....	25
Figura 5: Banda de energía prohibida de sulfuro de cadmio.	26
Figura 6: Morfología de superficie de sulfuro de cadmio	27
Figura 7: Estudio de la rugosidad de la película de sulfuro de cadmio.....	28
Figura 8: Difractograma de difracción de rayos-X de sulfuro de plomo.....	29
Figura 9: Espectros de XPS de sulfuro de plomo, a) Pb4f y b) S2p.....	30
Figura 10: Morfología de superficie de sulfuro de plomo.....	31
Figura 11: Estudio de la rugosidad de la película de sulfuro de plomo.....	32
Figura 12: Morfología de superficie de ZnS crecida sobre Si ₃ N ₄ con diferentes fuentes de Zinc: (a) ZnAc, (b) ZnSO ₄ , (c) ZnNO ₃	35
Figura 13: Micrografías del microscopio de fuerza atómica (AFM) de películas de ZnS crecidas sobre Si ₃ N ₄ con diferentes fuentes de Zn: (a) ZnAc, (b) ZnSO ₄ , (c) ZnNO ₃	36
Figura 14: Patrones de difracción de ZnS crecida sobre Si ₃ N ₄	37
Figura 15: Espectros de XPS para Zn2p and S2p.....	38
Figura 16: Curva de $hv-ahv^2$ de películas delgadas de ZnS.	39
Figura 17: Espectro de transmitancia para las películas delgadas de ZnS	40
Figura 18: Patrón de difracción de ZnS crecida sobre SiO ₂	41
Figura 19: Espectro de XPS de ZnS, a) S2p y b) Zn2p3	42
Figura 20: Morfología de superficie de ZnS crecidas sobre vidrio a 30 min (a), 90 min (b) y crecidas sobre SiO ₂ a 30 min (c) and 90 min (d)	43
Figura 21: Propiedades ópticas de la película de ZnS, a) transmitancia y b) banda prohibida .	44
Figura 22: Morfología de superficie de las películas de ZnS, sobre SiO ₂ a diferente pH.....	46
Figura 23: Morfología de superficie de las películas de ZnS, sobre Si ₃ N ₄ a diferente pH.....	47
Figura 24: Morfología de superficie de las películas de ZnS, con diferentes relaciones atómicas con hidrazina 0.5 mL, a) 1/1, b) 1/2 y c) 1/5	49

Figura 25: Propiedades ópticas de la película de ZnS con hidrazina 0.5 mL, a) transmitancia y b) banda prohibida con diferentes relaciones de Zn/S	50
Figura 26: Morfología de superficie de las películas de ZnS, con diferentes relaciones atómicas con hidrazina 1.25 mL, a) 1/1, b) 1/2 y c) 1/5	51
Figura 27: Propiedades ópticas de la película de ZnS con hidrazina 1.25 mL, a) transmitancia y b) banda prohibida con diferentes relaciones de Zn/S	52
Figura 28: Morfología de superficie de las películas de ZnS, con diferentes relaciones atómicas con hidrazina 2.5 mL, a) 1/1, b) 1/2 y c) 1/5	53
Figura 29: Propiedades ópticas de la película de ZnS con hidrazina 2.5 mL, a) transmitancia y b) banda prohibida con diferentes relaciones de Zn/S	54
Figura 30: Morfología de superficie de las películas de ZnS, con relación atómica 1/1, hidrazina 0.5 mL, a) 25 °C, b) 50 °C y c) 80 °C.....	55
Figura 31: Propiedades ópticas de la película de ZnS con hidrazina 0.5 mL y relación atómica 1/1, a) transmitancia y b) banda prohibida	56
Figura 32: Caracterización eléctrica del CdS, a) curva I_D-V_D y b) Curva I_D-V_G	58
Figura 33: Caracterización eléctrica del PbS, a) curva I_D-V_D y b) Curva I_D-V_G	59
Figura 34: Caracterización eléctrica del ZnS, a) curva I_D-V_D y b) Curva I_D-V_G	60

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Reactivos para el depósito de la película de sulfuro de cadmio	16
Tabla 2: Reactivos para el depósito de la película de sulfuro de plomo.....	17

Capítulo I

Introducción

1.1 Depósito por baño químico

El método de depósito por baño químico (DBQ) ha sido reconocido como una ruta importante para la fabricación de películas delgadas, utilizando baja presión atmosférica y temperaturas cercanas al ambiente (20-80 °C). Es un método sencillo, con el cual se pueden obtener películas de 20 a 1000 nm de espesor sobre sustratos inmersos en una solución de reacción, que contiene los reactivos que proporcionan los iones metálicos y no metálicos para la formación de las películas. Otra ventaja con respecto a los métodos convencionales en fase vapor, los cuales requieren alta energía y por lo regular atmósferas inertes, es el aspecto económico. El depósito por baño químico permite obtener películas de buena calidad, es decir, transparentes, uniformes, reproducibles y con buena adherencia al sustrato, capaces de competir con películas obtenidas por otros métodos más sofisticados. Asimismo, ofrece la posibilidad de monitorear con facilidad los parámetros de depósito, tales como temperatura, tiempo, concentración y tipo de reactivos, pH, naturaleza y tamaño del sustrato. Para lograr que el DBQ alcance la formación de material sólido, el baño debe de estar termodinámicamente inestable respecto a la precipitación en fase sólida que es formada por sobresaturación. Para lograr esto existen 2 caminos para llevar a cabo la formación del material sólido:

1. Una precipitación homogénea, la cual se lleva a cabo dentro del volumen de la solución.
2. Una precipitación heterogénea, la cual se lleva a cabo en una superficie, ya sea en un sustrato o sobre la superficie del vaso de reacción.

En este método de depósito existen varios parámetros relevantes, pero se distinguen 4 que caracterizan el desarrollo de las películas.

1. **Incubación.** Durante este tiempo se establecen los equilibrios químicos de la mezcla que recién se prepara.

2. **Nucleación.** En este periodo, el sustrato, en el cual será depositada la película, es cubierto por una capa de núcleos del precipitado, los cuales por lo general son hidróxidos del metal a depositar, siendo esta capa removida por una de iones. Conforme se sobresatura la mezcla, la velocidad de formación de los núcleos aumenta, lo cual trae como resultado un aumento de la velocidad de crecimiento de la película. Al mismo tiempo, podemos observar la formación de partículas pequeñas.

3. **Crecimiento.** Durante este tiempo, los iones presentes en la mezcla se depositan en la capa primaria del sustrato formada en la Nucleación; de este modo, se logra incrementar finalmente el grosor de la película.

4. **Final.** Durante esta fase, los iones metálicos en la solución son agotados debido a la formación de la película sobre el sustrato y a la del precipitado en forma de polvo fino del material depositado. Ya el grosor de la película no demuestra incremento y puede llegar a presentarse desprendimiento de ésta del sustrato.

El crecimiento de las películas delgadas y sus espesores dependen de varios factores, tales como: el tipo de sustrato, el pH, el tiempo de la reacción, la temperatura de reacción y el agente complejante. Cada uno de estos factores influye desde la velocidad de reacción y crecimiento hasta la adherencia de la película.

El tipo de sustrato. La formación de las películas puede tomar lugar solo bajo condiciones determinadas, por ejemplo, cuando el sustrato tiene propiedades especiales, lo cual nos permite la formación de películas en una dirección cristalina en especial. Desafortunadamente, el sustrato ideal no existe, y dependiendo de la aplicación es necesario un sustrato especial para ella. El sustrato es solo un soporte y no contribuye más que a la adhesión superficial de la película. En la práctica, los sustratos tienen una gran influencia en las propiedades de las películas depositadas sobre ellos.

pH. La velocidad de la reacción y la velocidad de la descomposición dependen de la sobresaturación: entre más baja sea la sobresaturación, más baja será la formación de MX (M: ion metálico, X: ion calcogenuro). Si la concentración de iones OH^- es alta en la solución, la concentración de iones metálicos M será más baja y también la velocidad de la reacción será más lenta. Por lo tanto, al incrementar el pH de la solución podemos hacer que la velocidad de formación de MX sea mucho menor. Por lo cual, a un cierto pH, podemos conseguir un producto de M^+ y X^- adecuado para la formación de películas delgadas.

Temperatura de la reacción. Mediante la temperatura podemos controlar la disociación del complejo y del compuesto generador del anión. A temperaturas altas la disociación es mucho mayor, produciendo una alta concentración de iones M^+ y X^- , dando una velocidad de descomposición más alta. También, mediante la temperatura podemos controlar el espesor de las películas, incrementándolo o decreciéndolo, dependiendo de las condiciones en las cuales se preparan. Así, a bajos valores del pH, la sobresaturación es alta aún a baja temperatura, y se incrementa conforme se aumenta la temperatura. Esto produce una mayor precipitación, con lo cual se logran bajos espesores de las películas.

Agente complejante. Para lograr un decrecimiento en la concentración de iones metálicos libres en la solución, se aumenta la concentración de iones libres del agente complejante utilizado. Con esto, se logra reducir la velocidad de reacción y la precipitación, generando un espesor mucho mayor de la película.

Como proceso, el DBQ se utilizó por primera vez en la formación de "lusterfarben" (colores brillantes) en varios metales de soluciones, de tiosulfato de acetato de plomo, sulfato de cobre y tartrato de antimonio, dando películas de PbS, Cu-S o Sb-S, que poseían colores "espléndidos" [1]. En la actualidad sigue siendo la principal técnica utilizada en la fabricación de detectores de PbS comerciales y PbSe infrarrojos (la evaporación al vacío es la única tecnología que compite con este método). El primer reporte de CdS por DBQ fue en 1961 [2,3]. En la década de 1980, el DBQ se extendió a muchos sulfuros de metal y selenuros, algunos óxidos, y también muchos compuestos ternarios [4]. Las películas por

DBQ se distinguen por el tamaño de grano muy pequeño. Por otra parte, las películas amorfas grandes, o incluso pequeñas se pueden lograr mediante el control de las condiciones de reacción del DBQ.

1.2 Calcogenuros

Los semiconductores a base de calcogenuros son un prospecto fácil de aplicar en áreas de dispositivos que utilizan semiconductores, en estos últimos se busca que presenten alta estabilidad, bajo costo y que proporcionen altas corrientes. Aunque los calcogenuros, incluyendo sulfuros, seleniuros y telururos han sido ampliamente estudiados para aplicaciones fotovoltaicas, también se utilizan para los transistores (Cu_2S , CdS y CdSe) [5]. En 1962, Weimer fabricó los primeros transistores de películas delgadas (TFT) con una película policristalina de CdS [6], sin embargo, la aparición de la tecnología del silicio causó una disminución en las investigaciones de calcogenuros en películas delgadas. El reciente desarrollo de estos materiales para aplicaciones fotovoltaicas, así como la aparición de nanopartículas y nanocables de calcogenuros ha dado lugar a la investigación de estos materiales para aplicaciones de transistores sobre todo para grandes superficies o electrónica flexible. Muchos de los problemas en las aplicaciones de los transistores de películas delgadas (TFT) de calcogenuros, tales como la inestabilidad de la interfaz metal semiconductor aún quedan por resolver. Algunos de estos aspectos se analizan a continuación. Dhingra *et al.* [7] demostraron que un precursor soluble de calcogenuros metálicos puede ser utilizado para hacer recubrimientos en las películas de los correspondiente calcogenuros (por ejemplo, CdSe , CuSe , In_2Se_3 y CuInSe_2). Sin embargo, en este proceso, el amonio o la especie de poliselenio se usan para solubilizar la estructura del calcogenuro. Son voluminosos y gran parte de la película desaparece durante la secuencia de recocido (la pérdida del material es hasta de un 80%). Esto es probablemente debido al exceso de amonio o fosfonio atrapado en las películas. Este alto porcentaje de pérdida de material sugiere que las películas delgadas tienden a ser discontinuas. Además, las temperaturas relativamente altas que se requieren para la descomposición térmica del poliselenio (> 500 °C) hacen este proceso incompatible con los sustratos de plástico térmicamente menos fuertes para estas temperaturas. Recientemente, la hidrazina se ha

usado como un solvente de calcogenuros, para fabricar este grupo de películas metálicas [8]. Esta sencilla modificación emplea exceso de azufre o selenio (S o Se) para mejorar directamente la solubilidad y las propiedades de formación de películas de ciertos calcogenuros pero requieren tratamiento térmico a 300 °C. Lo ideal sería que cualquier tecnología desarrollada para el depósito de películas delgadas presentara buena movilidad y estabilidad que pudieran satisfacer varios criterios.

1.3 CdS, PbS y ZnS

CdS. El sulfuro de cadmio es un semiconductor del grupo II-VI y tiene un gran potencial de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos, algunos ejemplos de estos son, fotosensores, filtros de radiación, celdas solares (como ventana óptica), etc. [9]. Las películas resultantes por la técnica de baño químico son policristalinas y toman colores desde el amarillo hasta el naranja, estas son películas homogéneas y el texturizado de su superficie depende tanto de las condiciones de depósito como del sustrato. Algunas propiedades químicas importantes de este compuesto son su estabilidad química en solución acuosa, así como su capacidad nula de disolverse en agua. Además posee un alto punto de fusión, y esto hace al sulfuro de cadmio un material semiconductor ideal para ser sintetizado por medios químicos. Este semiconductor puede existir en fase cúbica (Zinc blenda) o en fase hexagonal (wurzita) o como una mezcla de ambas. La fase wurzita tiene constantes de red, $a = 4.14 \text{ \AA}$ y $c = 6.71 \text{ \AA}$. La fase zinc blenda, tiene una constante de red $a = 5.82 \text{ \AA}$. La fase hexagonal es más estable que la fase cúbica y en ambas estructuras, tanto el Cd como el S presentan números de coordinación 4. El CdS tiene un ancho de banda de energía prohibida de 2.58 eV a temperatura ambiente. Su constante dieléctrica estática es de 8.9 y su movilidad es de $210 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$. Posee una masa molecular de 144.46 g/mol, y tiene una densidad promedio de 4.826 g/cm^3 . En el caso de la fase Zinc blenda, presenta un punto de fusión de 1477 °C mientras que para la fase wurzita es de 1750 °C [10]. Los compuestos de plomo PbS, PbSe, y PbTe son semiconductores de banda prohibida estrecha que han sido ampliamente investigados para ser utilizados como detectores de infrarrojo, diodos láser, los convertidores de energía termo fotovoltaicos. También se han fabricado dispositivos

fotónicos de estos materiales por crecimiento heteroepitaxial sobre Si o semiconductores III-V [11].

PbS. El sulfuro de plomo en bulto tiene una banda prohibida de 0.41 eV, y se utiliza como un sensor selectivo de iones Pb^{2+} y como detector de infrarrojo. El PbS puede ser utilizado para aplicaciones optoelectrónicas ajustando su banda prohibida mediante la aleación con compuestos II-VI como ZnS o CdS. Es un semiconductor de brecha directa, con una banda prohibida entre 0.37-0.4 eV a temperatura ambiente. También es usado en aplicaciones como fotorresistencias, absorción de energía solar, sensores de humedad y temperatura [12], etc. Es importante destacar que el PbS presenta fuertes efectos de tamaño (cuantización), debido a que posee una alta constante dieléctrica y una pequeña masa efectiva de electrones y huecos. Por lo tanto se considera que su banda prohibida de energía debe ser fácilmente modulada desde altos valores hasta pocos electrón-volts, cambiando únicamente la dimensionalidad del material. La estructura cristalina que presenta es cúbica centrada en las caras, su base es de dos átomos y su constante de red es de 5.936 Å; su banda prohibida fundamental es de 0.37 eV, aproximadamente a 25 °C; su constante dieléctrica es de 170 y su movilidad a temperatura ambiente es de 550 $cm^2/V\cdot s$ para los electrones y de 600 $cm^2/V\cdot s$ para los huecos. Su masa molecular es de 239.26 uma, su densidad de 7.61 g/cm^3 y su punto de fusión es de 1117 °C. Es insoluble en el agua y en ácido diluido y soluble en HCl más concentrado. Es posible crecer películas delgadas de PbS por medio baño químico. En años recientes se ha reportado el uso de películas de PbS como parte activa de algunos dispositivos y se han hecho estudios para mejorar su fotoconductividad por medio de campos ferroeléctricos [13].

ZnS. El sulfuro de zinc es un importante semiconductor y material luminiscente con una gran banda de energía prohibida de 3.67 eV [14]. Las películas delgadas de ZnS se utilizan en capas emisoras para pantallas electroluminiscentes [15]. Es un material componente importante para la detección, la emisión y la modulación de la luz ultravioleta, visible y cercano [16], y para las capas de la ventana en las celdas fotovoltaicas [17]. Las películas delgadas de ZnS tienen excelentes características ópticas, tales como índice de refracción alto y alta transmitancia, y pueden ser aplicadas en celdas solares de películas

delgadas (TFSCS) [18]. Por otra parte, el ZnS ha recibido considerable atención en los últimos años debido a su potencial uso en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos [19]. Las películas delgadas de ZnS se producen usando diversas técnicas, incluyendo la epitaxia de haces moleculares (MBE) [20], la deposición de vapor químico (CVD) [21], el método de la capa de absorción iónica y la reacción sucesiva (SILAR) [22], la electrodeposición [23], la pirólisis por pulverización [24] y la deposición por baño químico (CDB) [25]. El método de CBD ha sido utilizado durante muchos años para preparar películas delgadas de semiconductores calcogenuros [26, 27]. Este método también se conoce como crecimiento solución, precipitación controlada y la solución de deposición. El método de CBD es simple, rentable y conveniente, y se puede aplicar fácilmente a escala industrial. La CBD es una técnica en la que las películas delgadas de semiconductores compuestos se depositan normalmente sobre sustratos colocados en contacto con una solución diluida que contiene iones de metal y una fuente de iones sulfuro. Este método permite controlar el espesor de la película delgada y la tasa de deposición, y se puede depositar un gran número de sustratos durante un ciclo único si se sumergen en una solución que contiene la fuente de calcogenuro, el ion metálico, con el ácido o la base, que se añade para modificar el pH de la solución.

1.4 Películas delgadas y semiconductores

Las películas delgadas son capas delgadas de materiales con espesores que van desde algunos cuantos nanómetros hasta algunos cientos de micras. La obtención de películas delgadas es ampliamente conocida como una tecnología tradicional ya establecida, debido a que ha estado presente desde hace mucho tiempo en el desarrollo de aplicaciones tales como recubrimientos ópticos, dispositivos electrónicos, circuitos CMOS y celdas solares. Existen películas delgadas que se forman de elementos naturales, sin embargo en los últimos años se ha trabajado en el desarrollo de películas delgadas de materiales compuestos de uno, dos o más elementos. Los compuestos de películas delgadas son depositados en sustratos por diferentes técnicas de fabricación, como baño químico (CBD), depósito por vapores químicos (CVD), evaporación térmica, y evaporación por haz de electrones. Las propiedades básicas de las películas, tales como su composición, su fase cristalina, morfología,

orientación, espesor y micro estructura, son controladas por las condiciones de depósito y el método empleado, por ejemplo: la temperatura de crecimiento, la tasa de crecimiento, el sustrato, el tiempo de depósito, la composición química, etc. Todo esto da como resultado, que se obtienen propiedades únicas de un material producto de un determinado proceso de crecimiento. Algunos ejemplos de las propiedades esperadas son: el tamaño de grano, los efectos cuánticos, el espesor, la orientación cristalina, los cambios en la resistividad, los efectos de tensión y morfología superficial, etc.

El avance tecnológico en circuitos integrados puede ser atribuido al avance en las técnicas de procesamiento de 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 solares, memorias ópticas o magnéticas, LCD, sensores, etc.

Los objetos que nos rodean están fabricados con una gran variedad de materiales que podemos clasificar de diferentes formas, los materiales sólidos están formados por átomos, según como estos átomos están ordenados en cada material podemos clasificar estos en materiales amorfos, cristalino y poli cristalinos. Materiales en los que los átomos están colocados en una estructura de alto orden se llama cristalino. Los materiales policristalinos presentan estructuras ordenadas diversas en rangos pequeños, pequeñas regiones de orientación cristalina llamados granos. En cada una de ellas, la energía que posee el electrón es distinta. En las capas muy próximas al núcleo, los electrones y éste estarán fuertemente ligados, la fuerza de atracción entre el núcleo y los electrones es fuerte. En las capas alejadas ocurre lo contrario, los electrones se encuentran débilmente ligados, es más fácil realizar intercambios electrónicos (transiciones electrónicas) en las últimas capas. El hecho de que los electrones en un átomo tengan diferentes niveles de energía (específicos), nos permite clasificarlos por el nivel energético en el que se encuentra cada uno de ellos. Las bandas que nos interesan generalmente para entender mejor el comportamiento del átomo son: La banda de valencia y la banda de conducción. En la primera los electrones situados en ella, pueden transferirse de un átomo a otro, formando iones que se atraerán debido a su diferente carga, o serán compartidos por varios átomos, formando moléculas. Las bandas de energía consisten

en un gran número de niveles de energía muy próximas entre sí que son formadas por los átomos que existen en los materiales cristalinos, estos átomos constituyen una red tridimensional infinita o cristal. Las bandas se pueden considerar como el conjunto de los niveles de energía individual de los electrones que rodean a cada átomo del sólido. La estructura de bandas electrónicas de los sólidos nos permite clasificarlos y explicar su diferencia. Según su estructura de bandas podemos clasificar los materiales en *metales*, *semiconductores* y *aislantes*. Las bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos.

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos” banda de energía vacía; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap. Cabe destacar que una banda de energía vacía, que no contiene electrones, no contribuye a la conductividad eléctrica del material; sin embargo, existen bandas completamente llenas que contienen electrones, y estos no contribuyen a la conductividad eléctrica, ya que los portadores no son capaces de obtener energía (cuando un campo eléctrico se aplica), debido a que todos los niveles de energía están ocupados. En comparación, las bandas parcialmente llenas contienen electrones y niveles de energía desocupados, entonces cuando un campo eléctrico se aplica esto permitirá a los portadores ganar energía por la presencia de este campo aplicado y por lo tanto, los portadores en una banda parcialmente llena pueden contribuir a la conductividad eléctrica del material. En el caso de los metales, la estructura electrónica de bandas implica un nivel incompletamente lleno de energía de banda ocupado más alto o también puede ser el resultado de una superposición de energías entre las bandas llenas y vacías. La magnitud de la banda de energía prohibida separa al nivel de energía de banda ocupado más alto (o valencia) y al nivel desocupado más bajo de banda (conducción) que distingue a un semiconductor de un aislante. En el caso de un semiconductor intrínseco, el nivel de energía de banda ocupado más alto (valencia) se separa del nivel desocupado más bajo (conducción), por una banda de energía prohibida relativamente estrecha. Sin embargo, en los semiconductores, la diferencia de energía es lo suficientemente pequeña, por lo que a temperatura ambiente los electrones desde la parte superior de la banda de valencia se excitan térmicamente a la banda de conducción, donde pueden contribuir al transporte de portadores del material. En los

aislantes, la diferencia de la brecha de energía es mucho mayor (en comparación con los semiconductores), que a temperatura ambiente, la probabilidad de que la excitación térmica de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es muy baja. En un estado fundamental a 0 K, los electrones ocupan estados electrónicos hasta un determinado valor de energía, E_F , quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados. La energía de Fermi, coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones, a temperaturas mayores a 0 K, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - k_B T$. La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. Así, en los metales se encuentra dentro de una banda parcialmente llena permitido, mientras que en los semiconductores y aislantes se coloca dentro de la banda prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena, en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. Es importante definir algunos parámetros que son útiles para la descripción de un semiconductor. La afinidad electrónica, diferencia de energía entre el nivel de vacío (energía de un electrón libre) y el borde de la banda de conducción. Otro importante parámetro es la función de trabajo, que es la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi. Cabe señalar que la afinidad electrónica es constante para un semiconductor dado, mientras que la función de trabajo depende del dopaje ya que este afecta a la posición del nivel de Fermi. Entre los semiconductores comunes se encuentran el silicio, el germanio, el selenio, el arseniuro de galio, el seleniuro de zinc y el telururo de plomo. Como fue mencionado antes a bajas temperaturas los semiconductores intrínsecos se comportan como aislantes, pero a medida que se eleva la temperatura o bien por se agregan de determinadas impurezas podemos aumentar su conductividad, en otras palabras electrones conductores que transportan la corriente eléctrica. Esta propiedad es de suma importancia en la fabricación de

dispositivos electrónicos. En un semiconductor intrínseco la corriente total resultante es cero, esto no significa que no haya flujo de electrones y huecos. Los electrones de valencia (o electrones exteriores) de un átomo están emparejados, se producen los electrones libres y huecos por pares. Los electrones son compartidos por otros átomos para formar un enlace covalente que mantiene al cristal unido, estos electrones de valencia no están libres para transportar corriente eléctrica, por lo tanto hay tantos electrones libres como huecos con lo que la corriente total es cero. Si hacemos incidir luz o aumentamos la temperatura para producir electrones de conducción, provocamos una excitación de los electrones de valencia y se provoca la liberación de enlaces, esto provoca deficiencias o huecos que contribuyen al flujo de electricidad. Otro método para obtener electrones para el transporte de electricidad consiste en añadir impurezas al semiconductor intrínseco (dopar). La diferencia del número de electrones de valencia entre el semiconductor a impurificar y el material que impurificará a este, hace que crezca el número de electrones de conducción o portadores mayoritarios. Según el tipo de impureza que se añada al semiconductor intrínseco podemos clasificarlos en semiconductores tipo n y tipo p . Los elementos químicos conductores tienen de 1 a 3 electrones de valencia (electrones en órbita exterior), los semiconductores intrínsecos 4 y los aislantes de 5 a 8. Al combinarse átomos para formar un sólido semiconductor, se podría esperar una red cristalina de átomos, mediante los enlaces de estos se alcanza un equilibrio de fuerzas que mantiene unidos a los átomos del semiconductor. Si tomamos un cristal de silicio intrínseco (semiconductor con 4 electrones de valencia) y lo impurificamos con átomos de valencia 5, podemos formar un semiconductor tipo n donde los portadores mayoritarios son los electrones. Los átomos como el Arsénico, Antimonio y el Fósforo tienen un electrón de más en comparación con el Silicio, con una temperatura no muy elevada este electrón quedarían libres. Cuando ciertas capas de semiconductores tipo p y tipo n son adyacentes, forman un diodo de semiconductor, y la región de contacto se llama unión pn . Un diodo es un dispositivo de dos terminales que tiene una gran resistencia al paso de la corriente eléctrica en una dirección y una baja resistencia en la otra bajo cierta polarización. Las propiedades de conductividad de la unión pn dependen de la dirección del voltaje, que puede a su vez utilizarse para controlar la naturaleza eléctrica del dispositivo. Algunas series de estas uniones se usan para hacer transistores y otros dispositivos semiconductores como

células solares, láseres de unión pn y rectificadores. También en compuestos binarios, ternarios y demás elementos puede haber un exceso de portadores mayoritarios n o p .

1.5 Comportamiento del dispositivo pseudo MOSFET

Considerando un condensador plano paralelo, donde sus platos serán un metal y un semiconductor tipo p o tipo n . Cuando ningún potencial es aplicado a los platos, los portadores libres son homogéneamente distribuidos dentro del sustrato entero del semiconductor. A causa de su baja densidad, la conductancia de la capa es muy pequeña y la corriente entre los electrodos fuente y drenaje es muy baja. Para un canal- n de tipo incremental, un voltaje positivo compuerta fuente ($V_G > V_S$) disminuye la resistencia del canal drenaje-fuente, un exceso de electrones es atraído a la superficie del semiconductor tipo n y estos serán concentrados en la capa delgada del semiconductor (acumulación). La densidad de portadores de carga en la capa delgada será incrementada, permitiendo un aumento de conductividad en el canal de conducción. Opuestamente al aplicar una polarización negativa en la compuerta, ocurre una reducción (agotamiento) significativa de los portadores de carga en el semiconductor, al volverse más negativo este voltaje en la compuerta ocasiona que la zona de agotamiento se extienda sobre el espesor entero de la capa del semiconductor [28]. En el caso de un semiconductor tipo p incremental, cuando se polariza la compuerta negativamente, una acumulación de huecos es atraída a la superficie del semiconductor tipo p y serán concentrados dentro de un estrato delgado (canal). La densidad de portadores de carga en el canal será incrementada (acumulación), permitiendo una mayor conductividad en el canal de conducción. Por otra parte, al aplicar una polarización positiva en la compuerta, ocurre una reducción (agotamiento) drástica de los portadores de carga en el semiconductor, esto bajo un voltaje positivo de compuerta lo suficientemente alto, puede provocar que esta zona de agotamiento sea extendida sobre el espesor entero de la capa del semiconductor. Para un canal de tipo- n , un voltaje compuerta-fuente negativo ($V_G < V_S$) incrementa la resistividad del canal drenaje- fuente, el resultado es que el campo eléctrico provoca el crecimiento de la zona de agotamiento resultando en el ahorcamiento del flujo de electrones a través del canal. En un canal de tipo- p , un voltaje positivo compuerta fuente ($V_G > V_S$) incrementa la resistencia del canal. Este ahorca el flujo de huecos a través del canal. Así, el voltaje externo

aplicado a la compuerta permite la acumulación de portadores de carga en la interface semiconductor-aislante o el agotamiento (reducción) de esta interfaz, ocasionando una modulación de la densidad de portadores de carga en el canal de conducción. Esta modulación de la densidad de portadores en el canal de conducción es leída por otros dos electrodos, la fuente y el drenaje. Un transistor de efecto de campo FET es un dispositivo de tres electrodos unipolar, que permite monitorear, a través de una polarización de compuerta la conducción de un canal en la interfaz del semiconductor-aislante.

1.6 Caracterización de los dispositivos TFT pseudo MOSFET

En lo que respecta a la caracterización del material en este tipo de dispositivos, se emplea un modelo simple de comportamiento de la corriente del canal del MOSFET, denominado aproximación gradual del canal. Existe un campo eléctrico presente en la interfaz semiconductor/SiO₂, que afecta al canal, debido al voltaje aplicado en la terminal de la compuerta, y el cual es obtenido al resolver la ecuación de Poisson en dos dimensiones. Para obtener la solución analítica de la corriente de I_D con respecto a su razón de cambio, se asume que la componente vertical del campo eléctrico, producto de una polarización de compuerta, es mucho más grande que la razón de cambio de la componente horizontal debido al voltaje V_{DS} . Esta aproximación nos reduce el problema de obtener I_D a una dimensión y contar con dos ecuaciones una que nos relaciona la carga presente en el canal debida a un V_G y otra que describa el movimiento de esta carga por un voltaje V_{DS} [29]. Los MOSFET cuentan con tres zonas de operación: una región de corte, en el cual se encuentra apagado, una región lineal y una región de saturación.

Región lineal de operación Para la región donde la corriente de I_D incrementa linealmente con respecto a la variación del V_{DS} , es denominada región lineal u óhmica ($V_D \ll V_G$). La carga móvil presente en el canal Q_I es producto de un potencial en la compuerta V_G , cuando este es más grande que el voltaje umbral (V_{TH}).

Región de saturación En la región de saturación, la corriente I_D (corriente de drenaje) se mantiene constante a incrementos del V_D (Voltaje de drenaje) y la densidad de portadores

inducida por el campo de la compuerta desaparece en proporción al incremento del potencial. Cuando, en este caso el canal de electrones se cierra, se hace más angosto, y la corriente I_D se satura.

1.7 Hipótesis

Se sintetizarán materiales en forma de películas delgadas tipo semiconductor de CdS, PbS y ZnS mediante el depósito por baño químico de tal forma que se obtengan películas homogéneas que pueden funcionar en aplicaciones en transistores de metal-óxido-calcogenuro.

1.8 Objetivo general

Estudiar los mecanismos de crecimiento, estructura de la película, química de materiales y los precursores acuosos para la síntesis de materiales a base de calcogenuros tipo n y p , para su uso en la construcción de un transistor de película delgada a base de calcogenuros.

1.9 Objetivos Específicos

- Preparación de nuevos materiales para la síntesis de semiconductores de calcogenuro tipo n y p .
- Depósito de los semiconductores en sustratos de vidrio para estudio del crecimiento del material.
- Caracterización de los materiales sintetizados por medio de XPS, SEM, UV-VIS.
- Caracterización eléctrica de las películas delgadas.
- Fabricar transistores de los semiconductores sintetizados.

Capítulo II

Desarrollo experimental

En esta sección se muestra como se realizó el proceso mediante el cual se hizo el depósito de las películas delgadas en los sustratos y como se desarrollaron los transistores. En la primera parte de este capítulo se presenta la metodología para el depósito de las muestras y en la segunda parte se presenta el proceso de fabricación de los dispositivos. Los reactivos que se utilizaron para sintetizar las películas delgadas de sulfuro de cadmio, sulfuro de plomo y sulfuro de zinc por el método de baño químico se muestran en las tablas 1 y 2. Todas las películas se obtuvieron por DBQ. El arreglo experimental consistió básicamente en un baño de agua con controlador de temperatura, un vaso precipitado de 100 mL que contiene la solución de reacción y los sustratos sumergidos verticalmente en la solución de reacción.

El procedimiento general fue el siguiente:

- Los sustratos se lavan con acetona, isopropanol, agua y se secan con N_2 .
- En un vaso de precipitado se agregan secuencialmente, la fuente de iones metálicos, el agente complejante, una solución reguladora de pH, la fuente de iones calcogenuros y agua destilada.
- Los sustratos limpios y secos se sumergen verticalmente en la solución.
- Inmediatamente el vaso con la solución de reacción y los sustratos se sumergen en un baño de agua a la temperatura de reacción la cual se mantiene constante.
- Una vez transcurrido el tiempo deseado de reacción, se retiran los sustratos con las películas depositadas y se lavan con metanol durante 5 minutos en ultrasonido después con agua y secan con N_2 .
- Las películas depositadas se mantienen en vacío, para evitar que se contaminen.

2.1 Películas delgadas de sulfuro de cadmio

El depósito de las películas delgadas de sulfuro de cadmio, se llevó a cabo en un vaso de precipitación de 100 mL. Primero, los sustratos se lavan con acetona, isopropanol, agua y se secan con N₂. Los reactivos que se utilizaron para el depósito de las películas de CdS, se muestran en la tabla 1, la concentración de cloruro de cadmio fue de 0.05 M. La preparación de la solución para el depósito de las películas delgadas es la siguiente: se mezclan 31 ml de agua desionizada, 2 mL de cloruro de cadmio, 2 mL de citrato de sodio, 2 mL de hidróxido de potasio, 4 mL de Tiourea. Después, el sistema se agita por un periodo de 20 segundos. El vaso de precipitación se coloca en el baño María a la temperatura de 70 °C por 25 minutos. La solución de reacción no se agitó durante el proceso de depósito. Después del depósito, las películas de CdS se lavaron primero con metanol, después con agua desionizada en ultrasonido y posteriormente se secaron con nitrógeno. Durante la preparación de las películas, los sustratos fueron apoyados verticalmente en la pared del vaso de precipitación.

Tabla 1: Reactivos para el depósito de la película de sulfuro de cadmio

Reactivos	Concentración (mol/L)
Cloruro de cadmio (CdCl ₂)	0.05
Citrato de Sodio (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	0.5
Hidróxido de potasio (KOH)	0.5
Tiourea (CS(NH ₂) ₂)	0.5

2.2 Películas delgadas de sulfuro de plomo

El depósito de las películas delgadas de sulfuro de plomo, se llevó a cabo en un vaso de precipitación de 100 mL. Primero, los sustratos se lavan con acetona, isopropanol, agua y se secan con N₂. La preparación de la solución para el depósito de las películas delgadas es la siguiente: se mezclan 61 mL de agua desionizada, 2.5 mL de acetato de plomo, 2.5 mL de hidróxido de sodio, 1 mL de trietanolamina, 3 mL de Tiourea. Después, el sistema se agita por un periodo de 20 segundos. El vaso de precipitación se coloca en el baño maría a la temperatura de 40 °C por 12 minutos. La solución de reacción no se agitó durante el proceso de reacción. Después del depósito, las películas de PbS se lavaron primero con metanol y después con agua des ionizada en ultrasonido, posteriormente se secó con nitrógeno. Durante la preparación de películas, los sustratos fueron apoyados verticalmente en la pared del vaso de precipitación.

Tabla 2: Reactivos para el depósito de la película de sulfuro de plomo

Reactivos	Concentración (mol/L)
Acetato de plomo Pb (CH ₃ COO) ₂	0.5
Hidróxido de Sodio NaOH	2
Trietanolamina (HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	1
Tiourea CS(NH ₂) ₂	0.5

2.3 Películas delgadas de sulfuro de zinc

El depósito de las películas delgadas de sulfuro de zinc, se llevó a cabo en un vaso de precipitación de 100 mL. Primero, los sustratos se lavan con acetona, isopropanol, agua y se secan con N_2 . Los sustratos se limpiaron en ultrasonido con acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada (DI), y finalmente se secó en nitrógeno. Para el estudio de la fuente de zinc de las películas delgadas de ZnS se prepararon mezclando 2 mL de hidróxido de amonio, 4 mL de citrato trisódico 0.5 y 4 mL de 1 M tiourea y la sal precursora 0.5 M de Zn: 2.5 mL de acetato de zinc (ZnAc), 2.5 mL de nitrato de zinc ($ZnNO_3$), y 2.5 mL de sulfato de zinc ($ZnSO_4$). Para el estudio del pH de las películas delgadas de ZnS se utilizaron los mismos materiales que se mencionaron arriba, solo se tuvo variación de las cantidades de hidróxido de amonio que fueron de 1, 1.5, 2 y 2.5 mL para pH de 10, 10.25, 10.5 y 10.75, respectivamente. Para el estudio del efecto de la hidrazina en las películas delgadas de ZnS, el trabajo se realizó mezclando 2.5 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH), 4 ml de sulfato de zinc ($ZnSO_4$), 4 mL de tiourea ($SC(NH_2)_2$) y 0.5, 1.25 y 2.5 mL de hidrazina (N_2H_4). Por último en todas las reacciones, se añadió la cantidad necesaria de agua desionizada para formar una solución de 25 mL en el baño de reacción. Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de Sigma-Aldrich de grado analítico. La solución de reacción no se agitó durante el proceso de depósito. Después de la reacción, las películas de ZnS se lavaron primero con metanol y después con agua desionizada en ultrasonido, las películas se secaron con nitrógeno. Durante la preparación de películas, los sustratos fueron apoyados verticalmente en la pared del vaso de precipitados.

2.4 Fabricación de transistores

Por el método de depósito por baño químico lo que se obtuvo fue la parte del semiconductor del transistor, las películas delgadas se depositaron sobre p-Si/SiO₂/semiconductor. El material usado como dieléctrico fue SiO₂ con un espesor de 100 nm. Después del depósito del dieléctrico, se sumergió en una solución para el depósito del semiconductor. Después de ser depositado se realizó un proceso de limpieza descrito anteriormente. Finalmente, se realizó el depósito de los contactos de Al con un espesor de

100 nm para los materiales de CdS y ZnS, para el PbS se depositaron 100 nm de Au por ser un semiconductor tipo *p*. Los contactos se depositaron con el equipo Temescal 1800 por haz de electrones

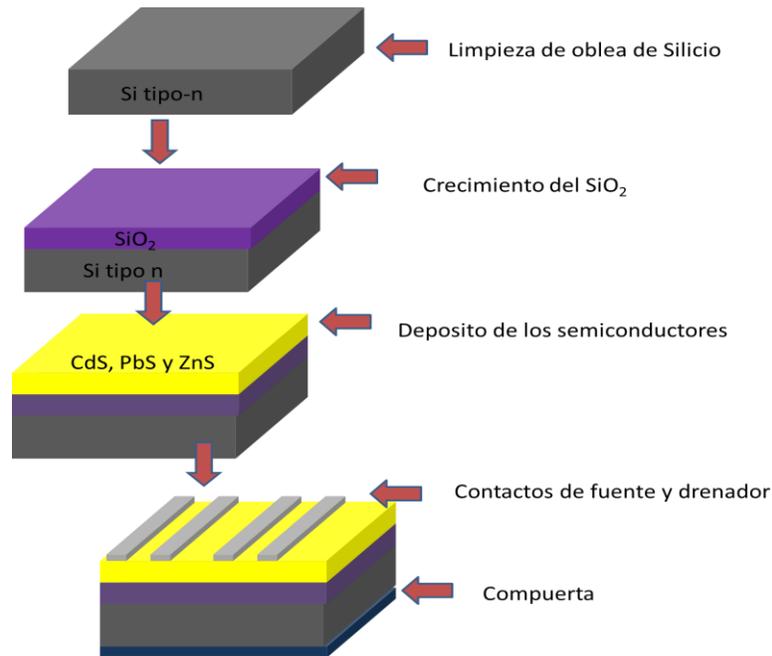


Figura 1: Esquema de fabricación de transistores

En la figura 1 se presenta la secuencia de fabricación de transistores de este trabajo. Como primer paso se realiza una limpieza de la oblea de silicio, como segundo paso se crece una capa de SiO₂ de 100 nm por oxidación térmica a una temperatura de 1100 °C. En la tercera etapa, el semiconductor se deposita mediante el depósito por baño químico, dependiendo del semiconductor serán las condiciones de depósito. En la cuarta etapa de fabricación se realiza la metalización de contactos. El drenaje y la fuente son elaborados mediante un proceso llamado máscara de sombras, donde se crean patrones colocando patrones al semiconductor. Por último se deposita la compuerta, que son 100 nm de Al, mediante un proceso de evaporación de haz de electrones.

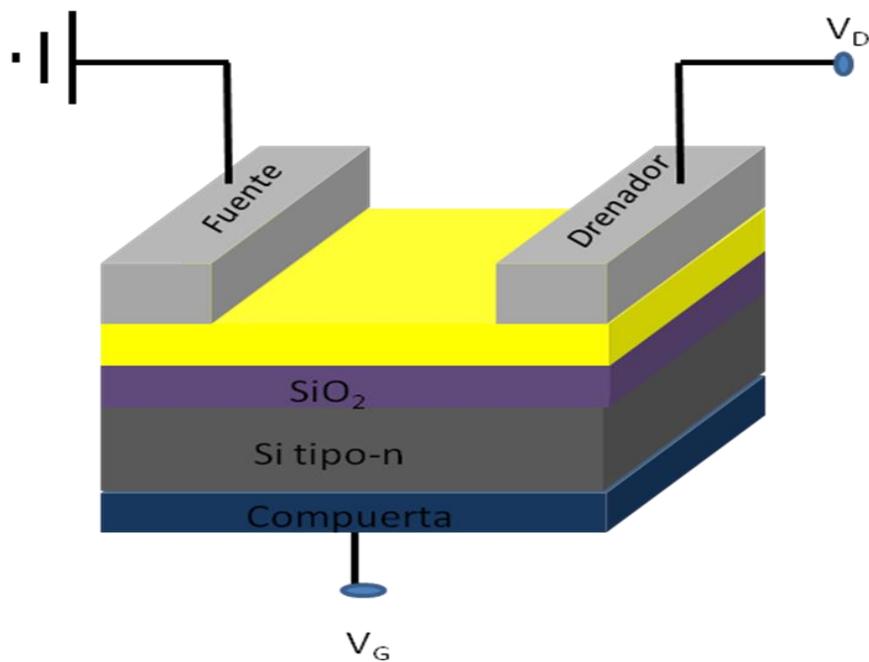


Figura 2: Diseño de un transistor

El diseño de un transistor se muestra en la figura 2, donde se observa la forma final del transistor. La capa activa es la que corresponde al semiconductor, el transistor está compuesto de una fuente, drenador y una compuerta.

Propiedades ópticas

Se utilizó un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis, para determinar los porcentajes de reflexión y transmisión en el intervalo de 270 a 800 nm. Se hace incidir un haz de luz de manera normal en la muestra, y el sistema de medición determina las intensidades de los haces transmitido y reflejado relativas a la intensidad de la luz incidente. Inicialmente se calibra con el material del sustrato, de modo que las medidas sean las del material depositado sobre el sustrato. Con esto el espectrofotómetro capta la transmisión y la

reflexión de la película cuando ésta se somete a la radiación de luz de diferentes longitudes de onda. El equipo nos ofrece una gráfica de transmitancia (T) y reflectancia (R) contra la longitud de onda, con la que podemos analizar a qué longitudes de onda transmite o refleja nuestra película, así como podemos calcular la absorbancia (A) y calcular la banda prohibida del material. Procesando esta información también es posible calcular los espesores de las películas depositadas así como hacer estimaciones del índice de refracción.

Estructura cristalina

La estructura cristalina de las películas se determinó por difracción de rayos-X, utilizando un Ultima III difractómetro de rayos X Rigaku con CuK α (λ) = 1,54 Å, operado a 40 kV y 44 mA.

Morfología

Las películas de ZnS se caracterizaron utilizando diferentes técnicas, la morfología se analizó en un Zeiss SUPRA 40 SEM con una tensión de 15 kV. La variación de la rugosidad de las películas de ZnS se determinó en un microscopio de sonda Veeco, Modelo 3100 Dimensión V Atómica, y la frecuencia de las puntas utilizadas fue de 320 a 359 kHz.

XPS

Se utilizó un modelo de rayos X de fotoelectrones espectroscopia (XPS) equipo (XPS VG MultiLab 2000, Thermo VG Scientific, Reino Unido) para saber el estado químico y las energías de enlace de los elementos constitutivos de las películas a temperatura ambiente. Las muestras fueron introducidas en una cámara de ultra alto vacío, que cuenta con una fuente dual de Al-Mg de longitud de onda entre 0.88-0.98 nm, con una potencia de ajuste de 300 Watts, a una presión de 1×10^{-10} torr.

Propiedades eléctricas

La caracterización de las medidas de curvas corriente voltaje fue obtenida con un analizador de parámetros semiconductores, Keithley 4200, con una estación de prueba de 4 puntas. Las mediciones se realizaron en ausencia de luz.

Capítulo III

Resultados y Discusiones

Se presenta en este trabajo de investigación la caracterización estructural, morfológica-superficial, y óptica de los materiales calcogenuros a base de Cd, Pb y Zn. Además se presenta la caracterización eléctrica de los materiales obtenidos, integrado como un material activo en un dispositivo transistor de películas delgadas (TFT). El estudio se centra en el ZnS por que este material no tiene reporte como uso de semiconductor en transistores de películas delgadas, los materiales de CdS y PbS presentan muy buenas cualidades para TFT pero la desventaja de estos es que son muy contaminantes para el medio ambiente y la salud humana, en cambio el ZnS presenta un banda de energía prohibida ancha, mostrando buenas cualidades como uso de semiconductor para los TFT, este material no presenta un peligro potencial para la salud humana. En los resultados obtenidos se realizó un estudio profundo del ZnS, como es, el estudio del pH, el tiempo de depósito, el tipo de sustrato y el efecto de la fuente de zinc.

3.1 Depósito de sulfuro de cadmio

Se obtuvieron películas homogéneas, transparentes, de color amarillo brillante y con buena adherencia al sustrato. El depósito de la película se realizó por baño químico a temperatura de 70 °C, por un tiempo de 24 minutos, el sistema se mantuvo sin agitación. En la figura 3 se observa el patrón de difracción del sulfuro de cadmio, este material presentó la fase cubica, teniendo el pico más intenso a 26.74°. Se calculó el tamaño de grano del material obteniéndose un valor de alrededor de 10 nm. Este dato se corrobora con los resultados de SEM. Los resultados de XPS (figura 4), mostraron que se obtuvo la fase de CdS con una energía de enlace de 405.4 eV. En el material también se tuvo el enlace Cd-O a 531.1 eV.

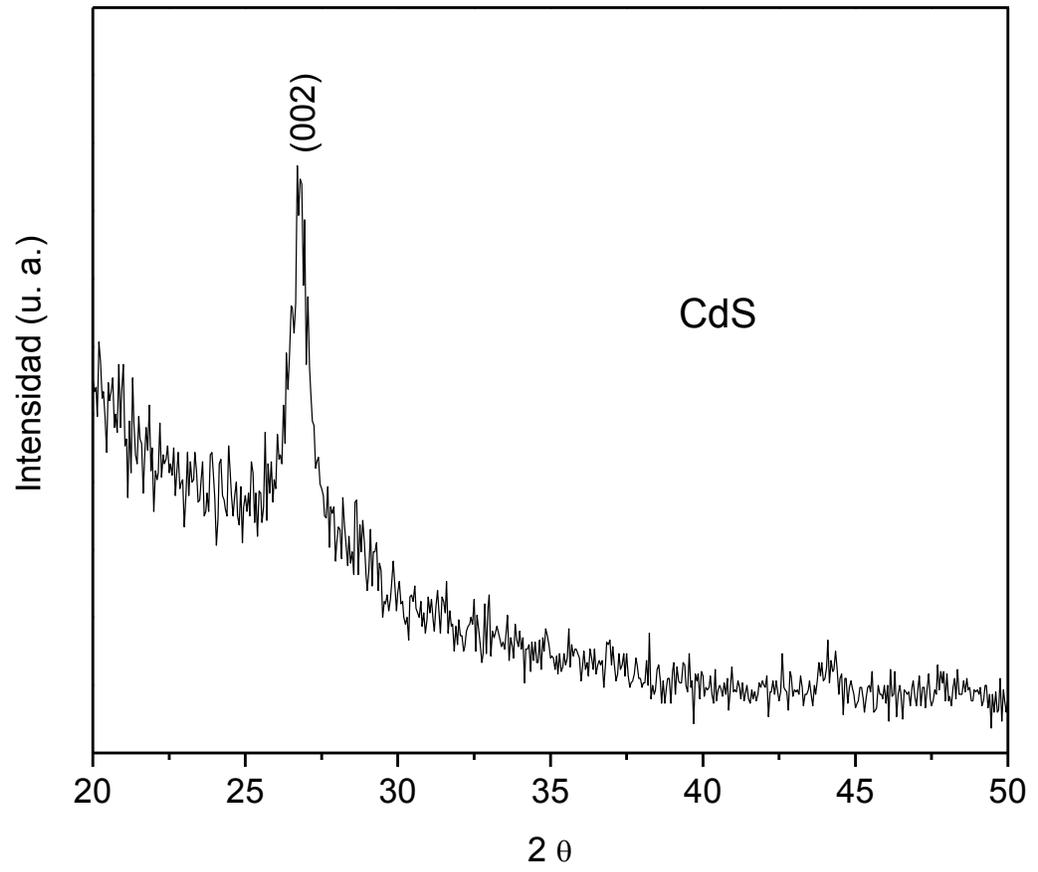


Figura 3: Difractograma de difracción de rayos-X de sulfuro de cadmio

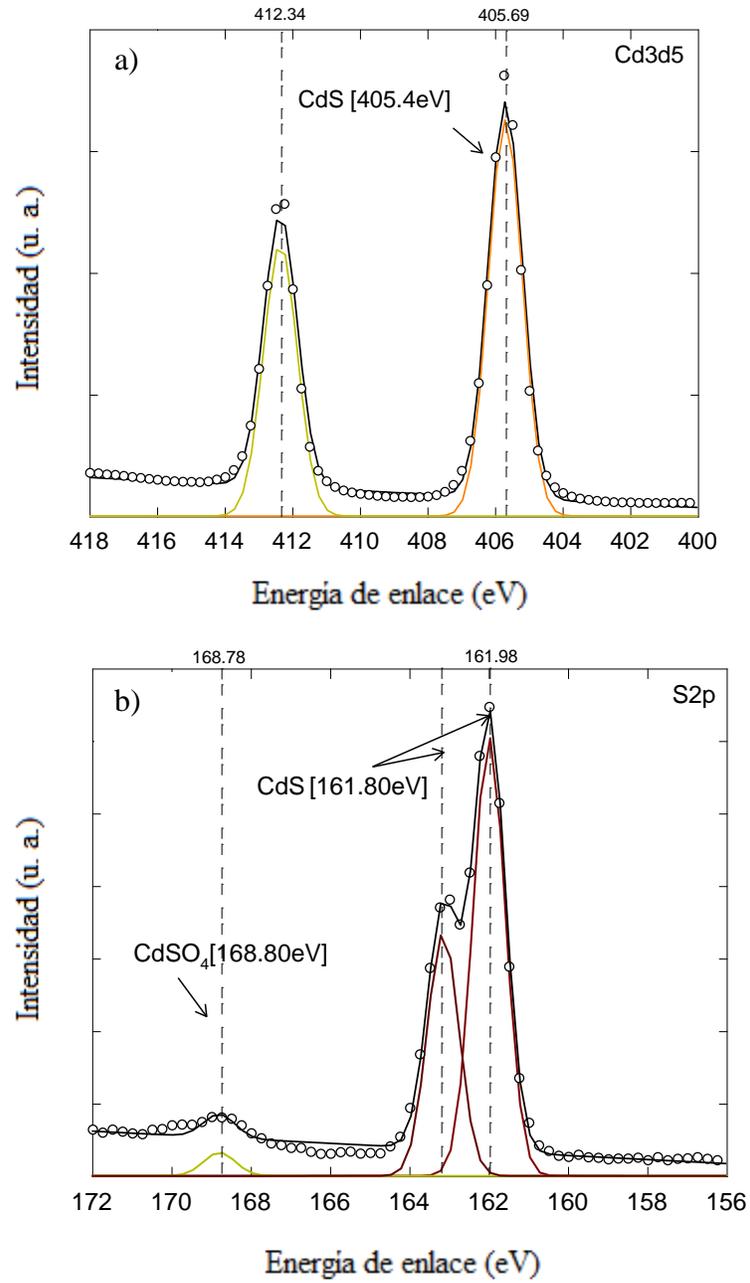


Figura 4: Espectros de XPS de sulfuro de cadmio, a)Cd3d5 y b)S2p

Mediciones ópticas

En la figura 5 se muestran la gráfica con los resultado de banda prohibida para la película de sulfuro de cadmio, para este material se obtuvo un valor de 2.43 eV, el cual corresponde para el CdS, con este valor podemos estar seguros de que el material con el cual se trabajó es el que se pretendía depositar sobre el sustrato.

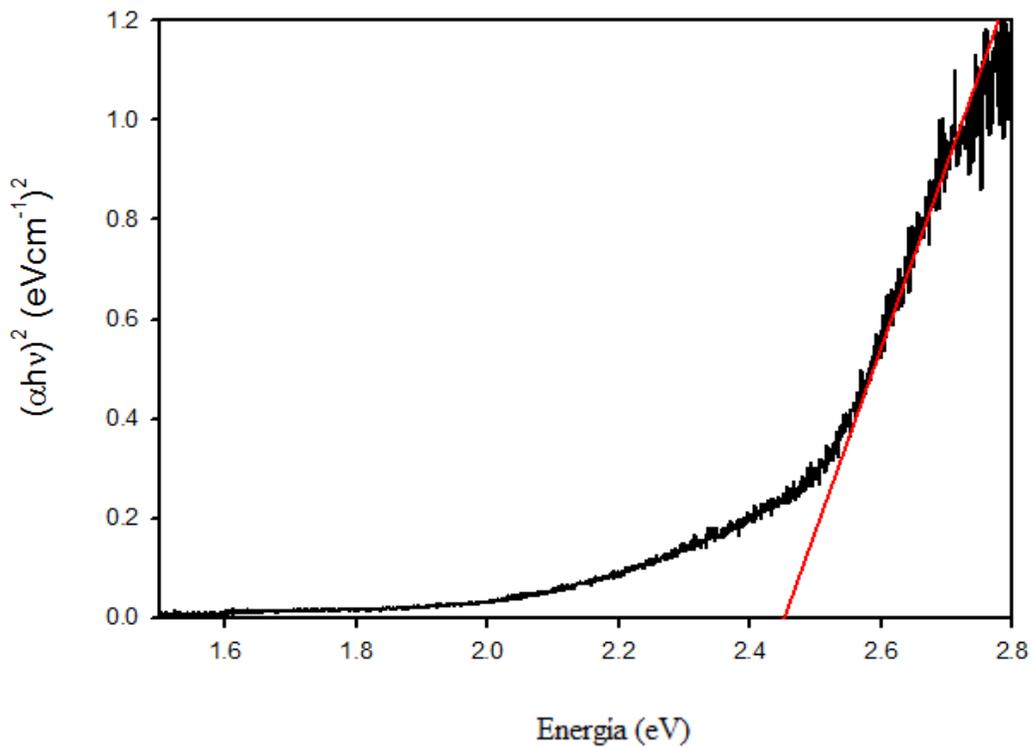


Figura 5: Banda de energía prohibida de sulfuro de cadmio

Morfología de las películas

El sulfuro de cadmio presentó una superficie homogénea, con un tamaño de grano muy regular de alrededor de 10 nm. La película muestra que es un proceso muy limpio (figura 6), donde en la superficie no se tienen muchos residuos o clúster de gran tamaño por lo cual el depósito por baño químico para este material es muy limpio, mostrando muchas ventajas para el siguiente paso, cuando se depositen los contactos para el armado del transistor, brindando una mejor interacción entre el semiconductor, la fuente y el drenador.

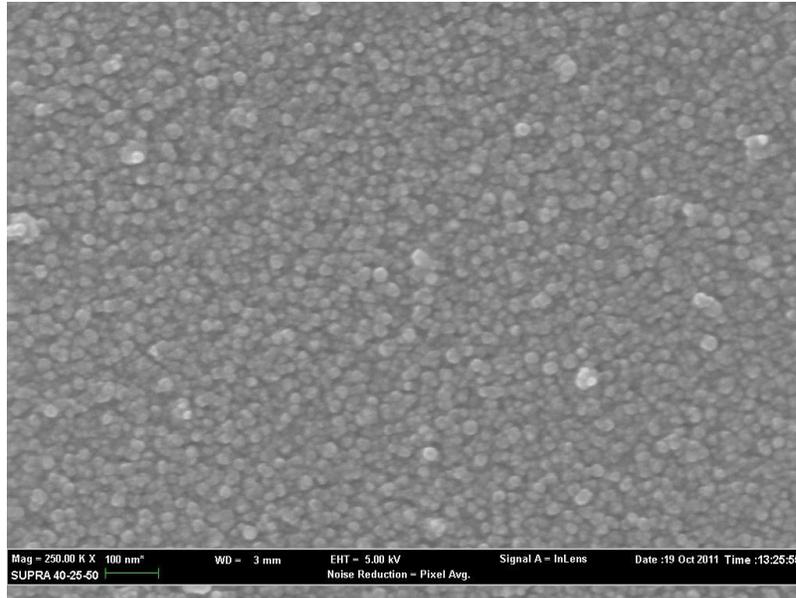


Figura 6: Morfología de superficie de sulfuro de cadmio

Mediciones de Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

Los estudios de rugosidad de la película de sulfuro de cadmio que se muestran en la figura 7, muestran que se obtuvo una película de rugosidad de alrededor de 1 nm, por lo cual se corroboran los resultados obtenidos por SEM y rayos-x, que nos muestran una superficie muy homogénea libre de hoyos. Estos resultados ya se han reportado donde muestran que el de la superficie puede depender de varios parámetros como son el tiempo de depósito, el pH y la temperatura.

RMS ~0.57nm

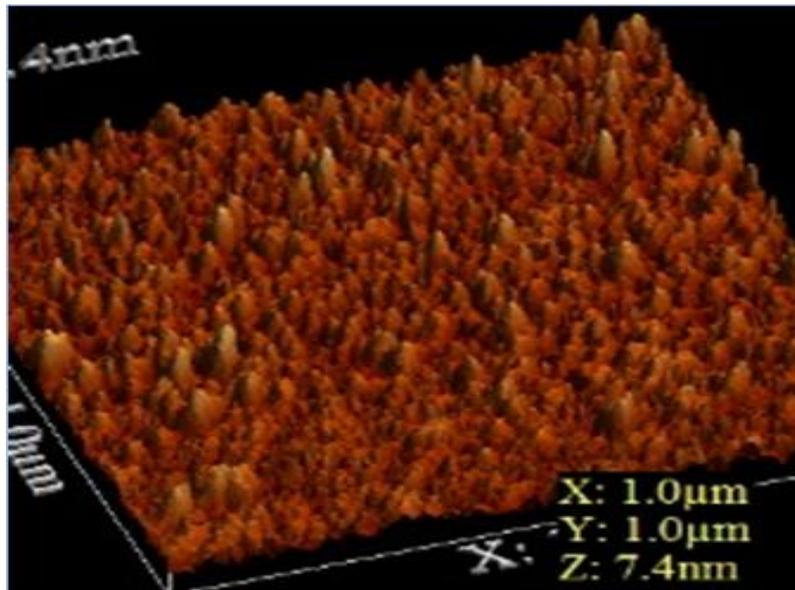


Figura 7: Estudio de la rugosidad de la película de sulfuro de cadmio

3.2 Depósito de sulfuro de plomo

La fase obtenida en el sulfuro de plomo fue la cubica, como se muestra en la figura 8, teniendo picos alrededor de 26, 30 y 43.31°, los cuales son los más característicos para esta fase. Este material mostró que por este método de síntesis no se puede obtener una película homogénea y libre de hoyos en la superficie, esto puede relacionarse con la velocidad con la cual se lleva la reacción, ya que es una reacción más rápida comparada con la CdS y ZnS.

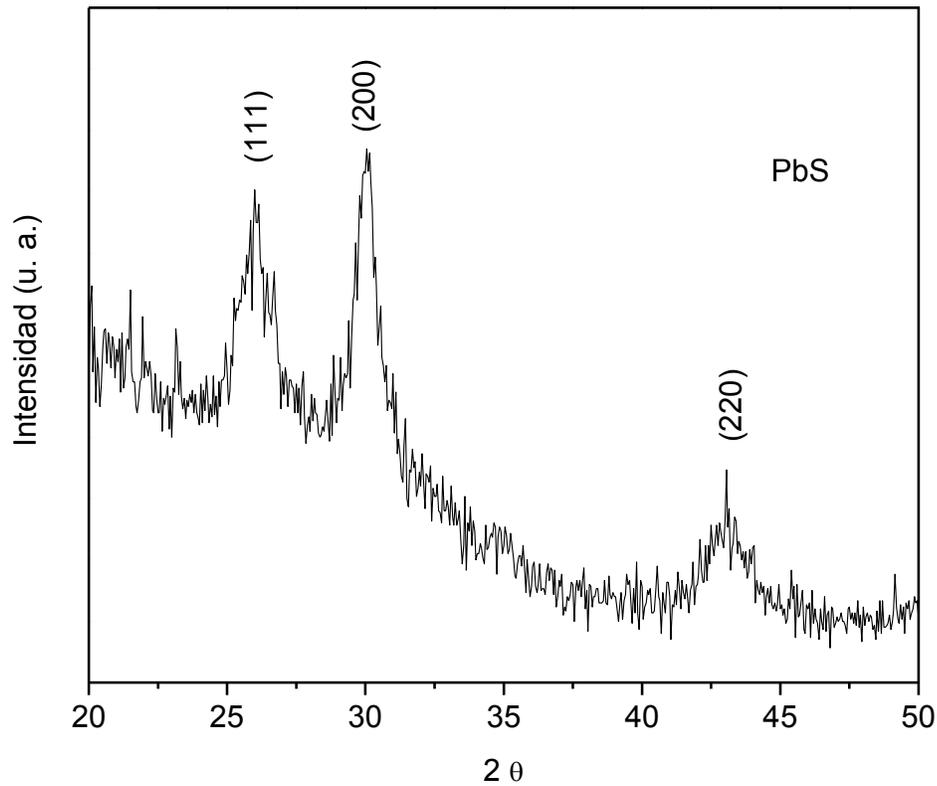


Figura 8: Difractograma de difracción de rayos-X de sulfuro de plomo

Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos (XPS)

Los resultados de XPS (figura 9), mostraron que se obtuvo la fase de PbS en la energía de enlace a 142.3 eV., también muestra la presencia de PbO y PbOH en la superficie del material y otros compuestos como CH₃COO, y la presencia de sulfatos en el material.

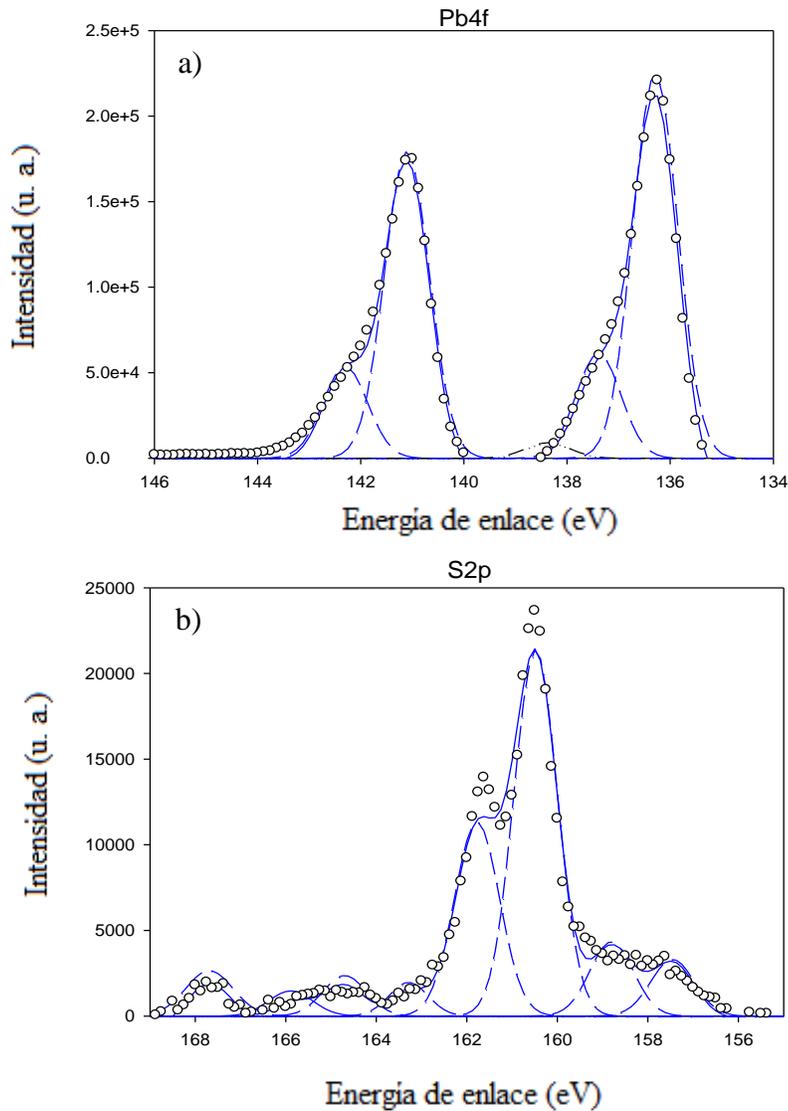


Figura 9: Espectros de XPS de sulfuro de plomo, a) Pb4f y b) S2p

Morfología de las películas

Los estudios de rugosidad de la película de sulfuro de plomo que se muestran en la figura 11, muestran que se obtuvo una película de rugosidad de alrededor de 40 nm, por lo cual corrobora los resultados obtenidos por SEM (figura 10), donde nos muestran una superficie muy heterogénea con muchos hoyos en la superficie, el depósito de la película de sulfuro de plomo se realizó en un tiempo de 11 minutos, es un tiempo demasiado corto comparado con el de las demás películas depositadas en este trabajo de investigación.

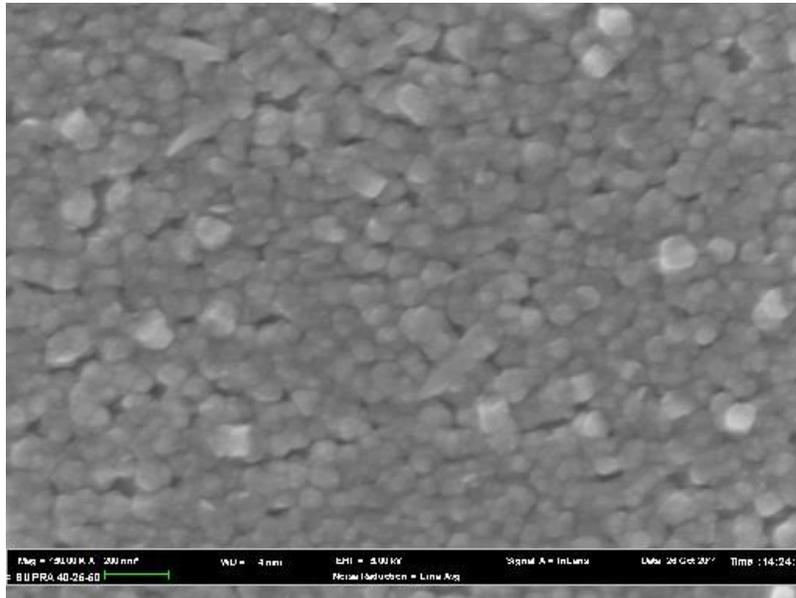


Figura 10: Morfología de superficie de sulfuro de plomo

Mediciones de Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

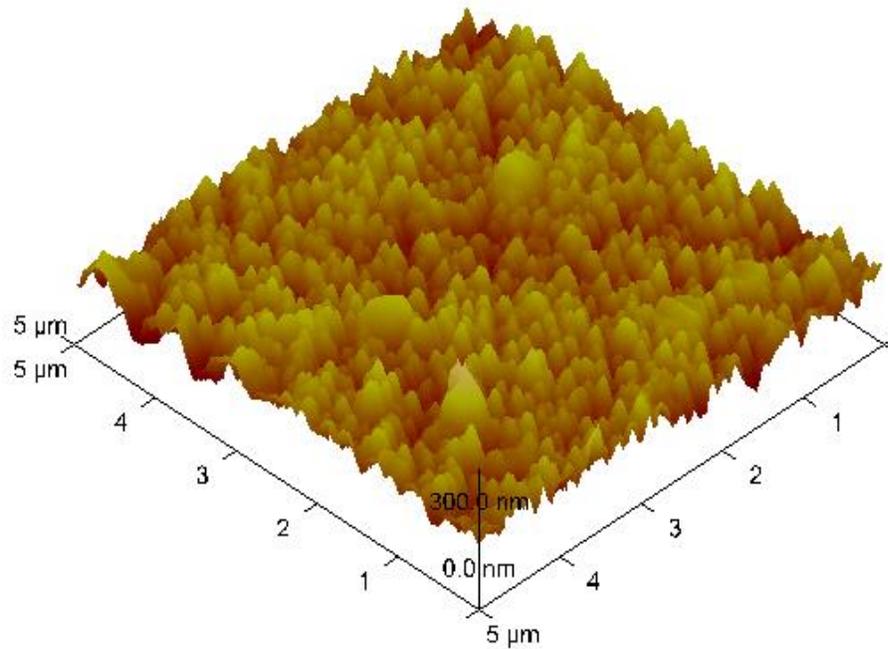


Figura 11: Estudio de la rugosidad de la película de sulfuro de plomo

3.3 Depósito de sulfuro de zinc

El estudio de las películas de sulfuro de zinc se llevó a cabo con el propósito de entender un poco más sus características como semiconductor y uso en TFT, para ello se realizó un estudio profundo del material, estudiando el crecimiento de la película en diversos medios, la variación de las concentraciones de las fuentes de zinc, el sustrato, el pH, la temperatura, y la concentración de hidrazina.

3.4 Estudio del sustrato y fuente de zinc

Las películas de sulfuro de zinc se depositaron en diferentes sustratos para estudiar el crecimiento y propiedades ópticas del material, los sustratos utilizados son: vidrio, SiO_2 y Si_3N_4 . El depósito en vidrio se utilizó para obtener las propiedades ópticas del material como son la banda prohibida y la transmitancia. El uso de sustratos de SiO_2 y Si_3N_4 es porque estos materiales se usan en el diseño de transistores por ser dieléctricos y poseer una alta constante dieléctrica.

En la figura 12, se muestran imágenes de SEM obtenidas de películas delgadas de ZnS depositadas sobre Si_3N_4 , con el fin de estudiar la morfología de la superficie utilizando diferentes fuentes de Zn. Se puede apreciar que la película delgada de ZnS depositada a partir de ZnAc (figura 12 (a)), no es homogénea y tienen agregaciones, con pequeñas cantidades de agregados de ZnS. Esta película presentó el espesor más pequeño de 50 nm. Las películas depositadas con ZnSO_4 (figura 12 (b)) tienen unos agujeros en la superficie, pero no contienen agregados en la superficie de la muestra. Por el contrario, la muestra depositada con ZnNO_3 (figura 12 (c)) presenta una superficie homogénea, libre de poros y clúster. Esto se puede relacionar con el valor de la constante de estabilidad (<1) de la fuente de zinc, que permite una liberación rápida del metal, lo cual resulta en un depósito homogéneo de ZnS.

Hay dos procesos competitivos en el depósito de ZnS: el crecimiento de películas de ZnS sobre el sustrato (proceso heterogéneo), y la precipitación de ZnS (proceso homogéneo). El proceso homogéneo es más fácil que el proceso heterogéneo porque no tiene pasos previos [30]. El crecimiento de las películas delgadas de ZnS está dominado por el proceso de nucleación homogénea [31], que conduce a la formación de una película delgada y uniforme.

La figura 13 muestra imágenes de los estudios obtenidos por AFM, para las películas delgadas de ZnS depositadas en el sustrato de Si_3N_4 . Las micrografías de AFM indican que la película de ZnS tiene una superficie rugosa con un valor RMS de 5 nm cuando se depositan con ZnAc, mientras que cuando son depositadas con ZnSO_4 y ZnNO_3 presentan una rugosidad de 3 nm. Resultados similares también han sido reportados por otros [32].

El aumento en el valor RMS es debido a la descarga alta de iones de Zn, presentada por la fuente ZnAc. Las películas delgadas depositadas con ZnSO₄ y ZnNO₃ son más suaves, con menor aspereza en la superficie que la película depositada con ZnAc.

Películas delgadas de ZnS tienen un tamaño de grano muy pequeño, de bajo valor RMS y la naturaleza amorfa se atribuye a la fuerte naturaleza de complejos de aniones citrato obtenidas de Na₃-citrato en una solución alcalina. Las investigaciones que se tienen muestran que la película de ZnS forma una estructura hexagonal o cúbica. La forma cúbica es estable a temperatura ambiente, mientras que la hexagonal es estable a altas temperaturas y presión atmosférica [33,34].

La figura 14 muestra los patrones de difracción de rayos-X de las películas delgadas de ZnS con diferentes fuentes de Zn crecidas en Si₃N₄. Los resultados muestran que no se observaron fuertes picos correspondientes a la estructura hexagonal o cúbica, para las películas delgadas depositadas con ZnNO₃ y ZnSO₄. Esto confirmó la naturaleza amorfa de las películas delgadas depositadas. Por otro lado, los patrones de XRD de las películas delgadas de ZnS depositadas con ZnAc mostraron un fuerte pico a 28.55 ° correspondientes al plano (0016) [JCPDS N° 89-2423 (ZnS / Hex.)] [35]. Resultados de la fase hexagonal similares han sido reportados con el uso de la fuente de ZnAc y el agente acomplejante de sodio [36].

El análisis XPS se lleva a cabo para determinar el estado de los elementos constitutivos y las energías de unión en las películas delgadas de ZnS. La figura 15 muestra los espectros XPS de las películas delgadas ZnS depositadas con ZnAc, ZnSO₄ y ZnNO₃ en sustratos de Si₃N₄.

SEM Si₃N₄

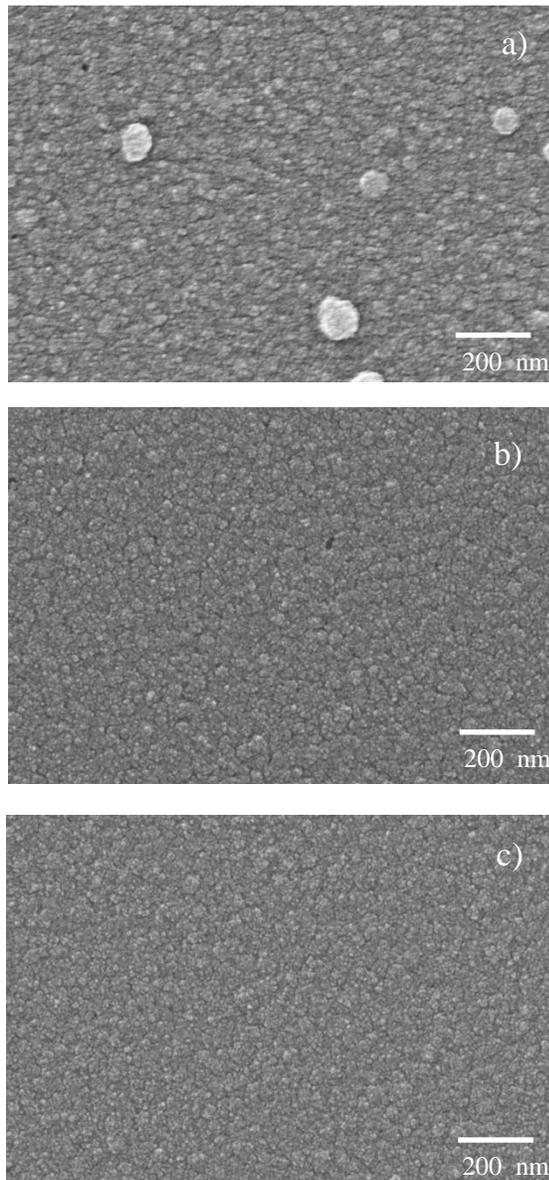
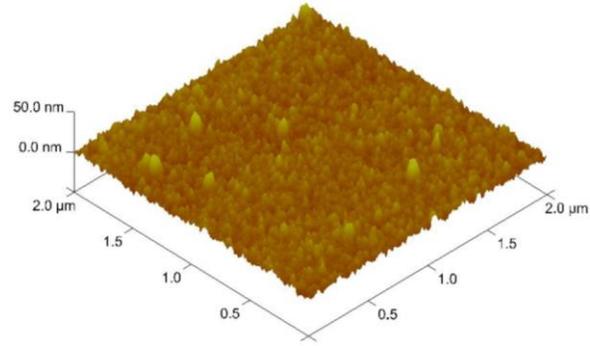
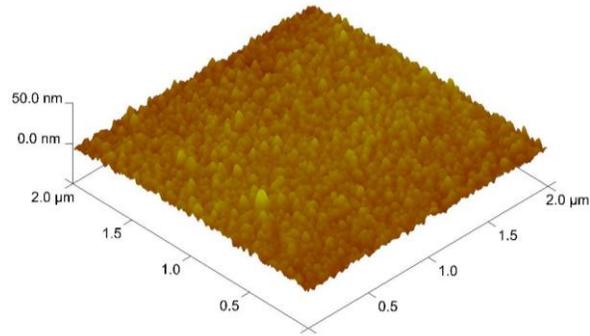


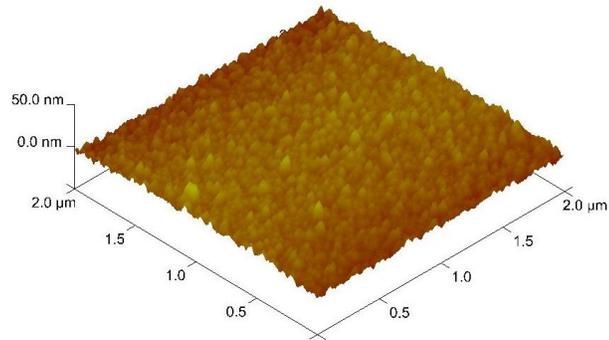
Figura 12: Morfología de superficie de ZnS crecida sobre Si₃N₄ con diferentes fuentes de Zinc: (a) ZnAc, (b) ZnSO₄, (c) ZnNO₃



a) ZnAc



b) ZnSO₄



c) ZnNO₃

Figura 13: Micrografías del microscopio de fuerza atómica (AFM) de películas de ZnS crecidas sobre Si₃N₄ con diferentes fuentes de Zn: (a) ZnAc, (b) ZnSO₄, (c) ZnNO₃

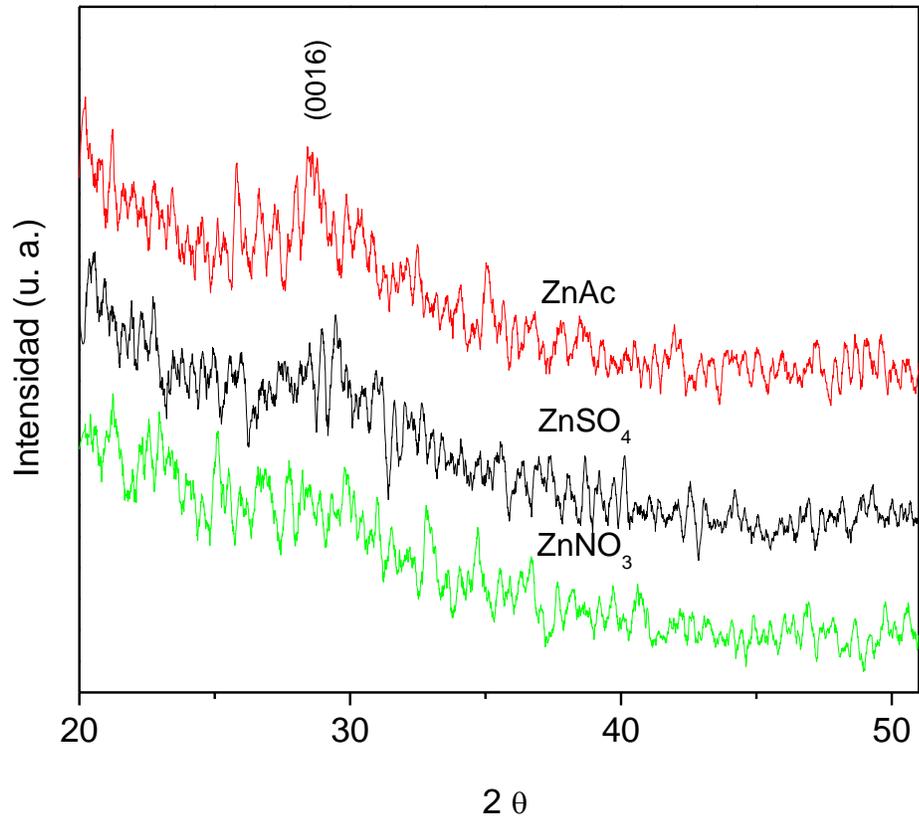


Figura 14: Patrones de difracción de ZnS crecida sobre Si₃N₄

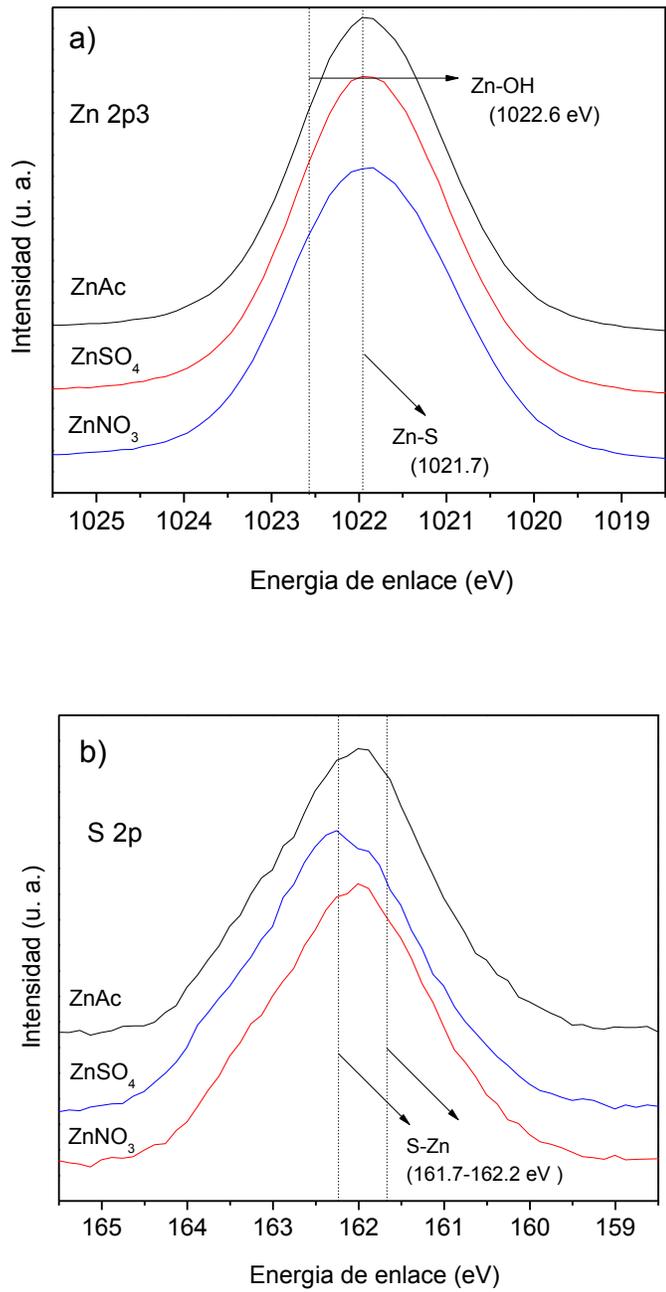


Figura 15: Espectros de XPS para Zn2p and S2p

La energía de enlace de Zn 2p₃ (figura 15 (a)) se sitúa entre 1022.6 y 1021.7 eV, esta energía está relacionada con enlaces de Zn-S-OH y Zn, respectivamente. Se observó una señal débil que corresponde al enlace Zn-OH o Zn-S, cuando es depositada con ZnNO₃, esto

es debido a la naturaleza altamente amorfa de la película delgada de ZnS (Los resultados de DRX). Las energías de enlace resultantes de la señal S2p (figura 15 (b)) en películas depositadas con diferentes fuentes de Zn se observan a 161.7 y 162.2 eV para enlaces de Zn-S, el pico más intenso para el enlace de Zn-S es para la fuente de ZnAc. Estos resultados son muy similares para la señal Zn2p3 y S2p.

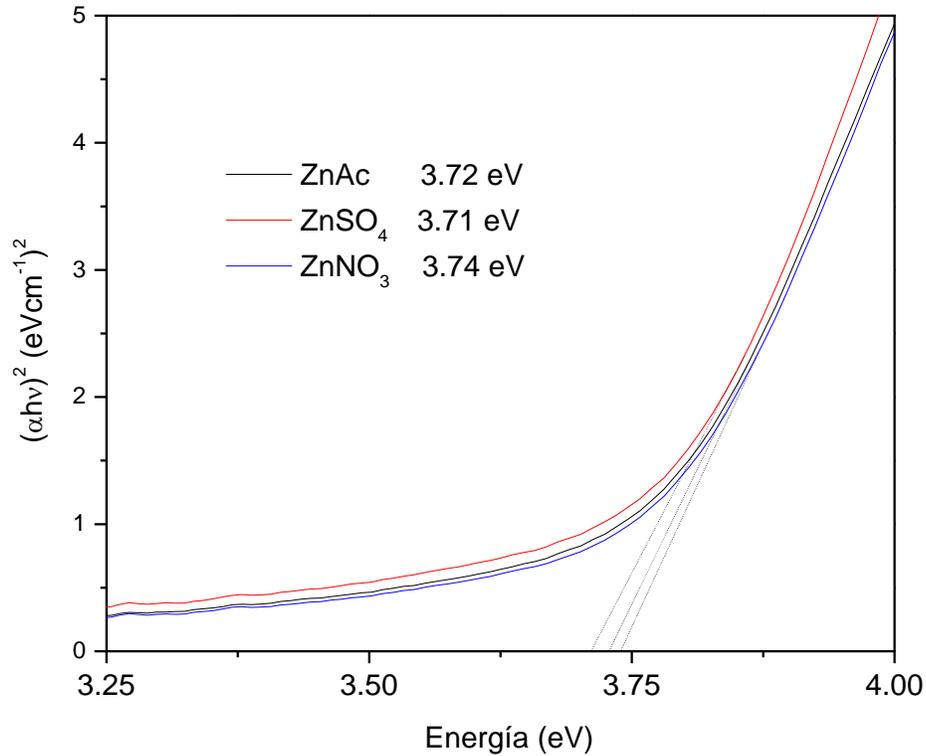


Figura 16: Curva de $hv-ahv^2$ de películas delgadas de ZnS

Estos resultados son muy similares a los reportado [37], para las señales Zn2p3 y S2p, del enlace Zn-S. Estos espectros de XPS fueron muy similares a las películas delgadas de ZnS depositadas con el agente complejante de Na₃-citrato, y resultados similares para películas delgadas de ZnS depositadas en un medio básico fueron reportados por varios autores [38].

La información de la banda prohibida y la transmitancia se determinó a partir de la caracterización óptica de las películas delgadas de ZnS sobre el vidrio. Los valores de la banda prohibida de energía, se calcularon a partir de los espectros UV-Vis graficando los valores $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, Donde α , h , y ν son, coeficiente de absorción, la constante de Planck, y frecuencia, respectivamente [39]. La película depositada con ZnAc presentó un valor de 3.72 eV, mientras que para las películas de ZnS depositadas utilizando ZnNO₃ y ZnSO₄, la energía de banda prohibida disminuye 3.74 a 3.71 eV, como se muestra en la figura 16. Estos valores son cercanos a los reportados en la literatura [40].

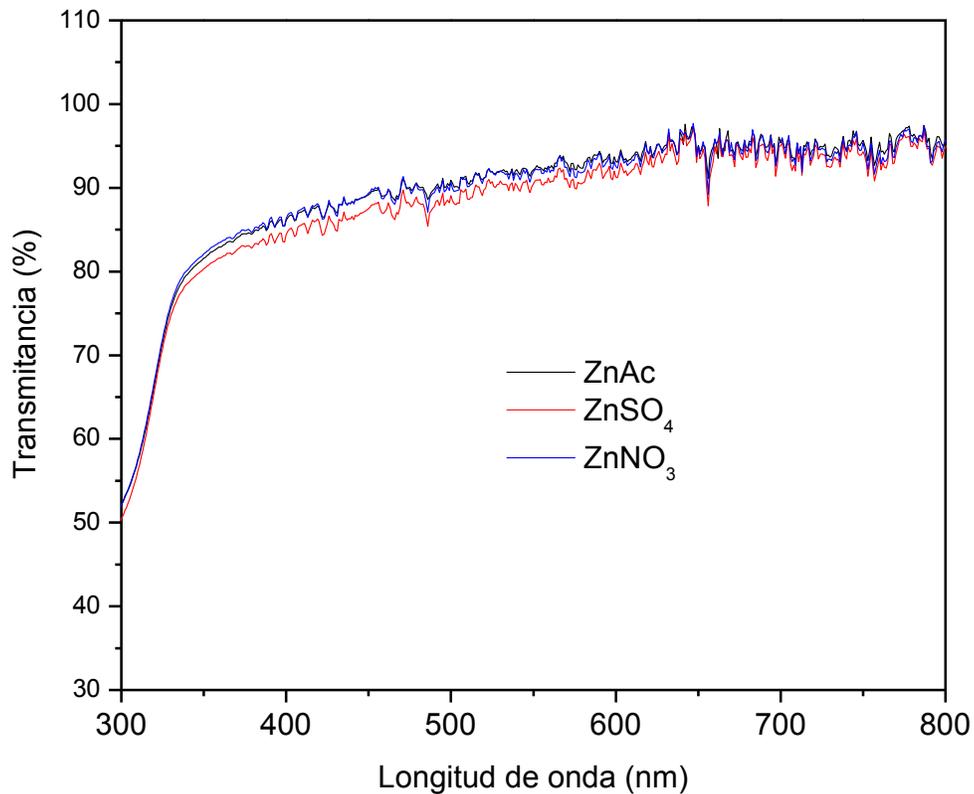


Figura 17: Espectro de transmitancia para las películas delgadas de ZnS

Los valores del banda prohibida de las películas delgadas depositadas de ZnS son más grandes que el valor típico de las películas de ZnS en bulto (3.6 eV), lo que podría atribuirse a un efecto de confinamiento cuántico debido a los pequeños tamaños de grano de las películas. Esto concuerda con los resultados obtenidos de XRD, que confirman la fase

hexagonal de ZnS para las películas depositadas con acetato de Zn, que tienen una banda prohibida de 3.71 eV., respectivamente [41]. Todas las películas delgadas de ZnS muestran una buena transparencia en la región visible y bordes afilados de absorción. Esta característica de absorción se atribuye a la buena homogeneidad en el tamaño de grano [42]. La transmitancia de las películas delgadas de ZnS depositadas con ZnNO_3 y ZnSO_4 son aproximadamente del 85%, mientras que el valor de aquellas depositadas usando ZnAc es de aproximadamente 80%, como se muestra en la figura 17. Se ha reportado que la transmitancia de las películas delgadas está fuertemente relacionada con el grosor y la morfología [43].

3.5 Estudio del sustrato y tiempo de depósito

La figura 18 muestra el patrón de difracción de rayos-X de las películas delgadas de ZnS sobre el sustrato de SiO_2 , revelando el pico correspondiente a la estructura cúbica. Esta identificación se basa principalmente en el pico centrado en $2\theta = 29,2$. Este valor corresponde al plano (111) de la fase ZnS esfalerita (tarjeta JCPDS 77-2100).

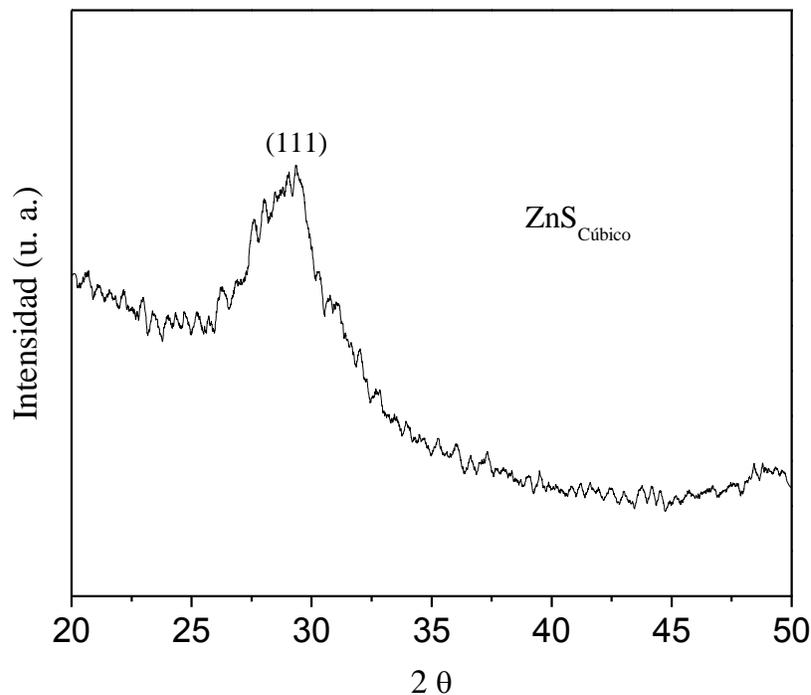


Figura 18: Patrón de difracción de ZnS crecida sobre SiO_2

Las señales de energía de enlace de S2p en las películas delgadas de ZnS, figura 19 (a), se observan en 161.5 eV y 162.8 eV, que se atribuyen a los enlaces de Zn-S y Zn-SO₄. Las señales de energía de enlace de Zn2p_{3/2}, figura 19 (b), corresponden únicamente a los enlaces de Zn-S posicionados entre 1021.6 y 1022.1 eV.

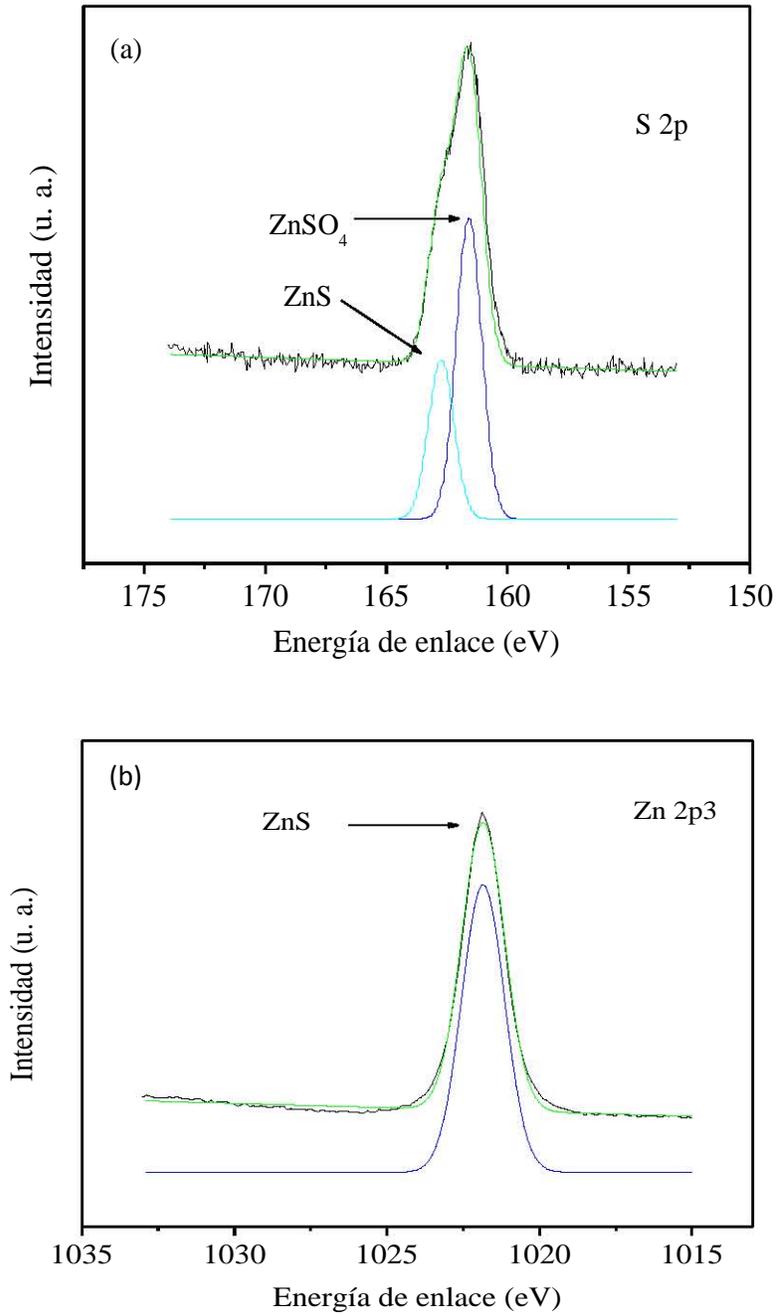


Figura 19: Espectro de XPS de ZnS, a) S 2p y b) Zn 2p₃

La figura 20 (a) muestra las imágenes de la superficie de ZnS sobre el vidrio a los 30 minutos, que tiene una forma irregular con muchos agujeros entre los grupos. El espesor de la película es de 60 nm para la reacción a 90 minutos, y se puede ver una superficie homogénea y compacta, como se muestra en la figura 20 (b). La Figura 20 (c) muestra un crecimiento más lento de los granos sobre SiO₂ que en el sustrato de vidrio; es posible que las condiciones de reacción en SiO₂ hagan la superficie más hidrófoba que las de vidrio. La figura 20 (d) muestra cómo la superficie de ZnS sobre SiO₂ no es ni compacta ni homogénea, como lo fue en el vidrio, debido a una cantidad insuficiente de Zn²⁺ y S⁻² iones [44].

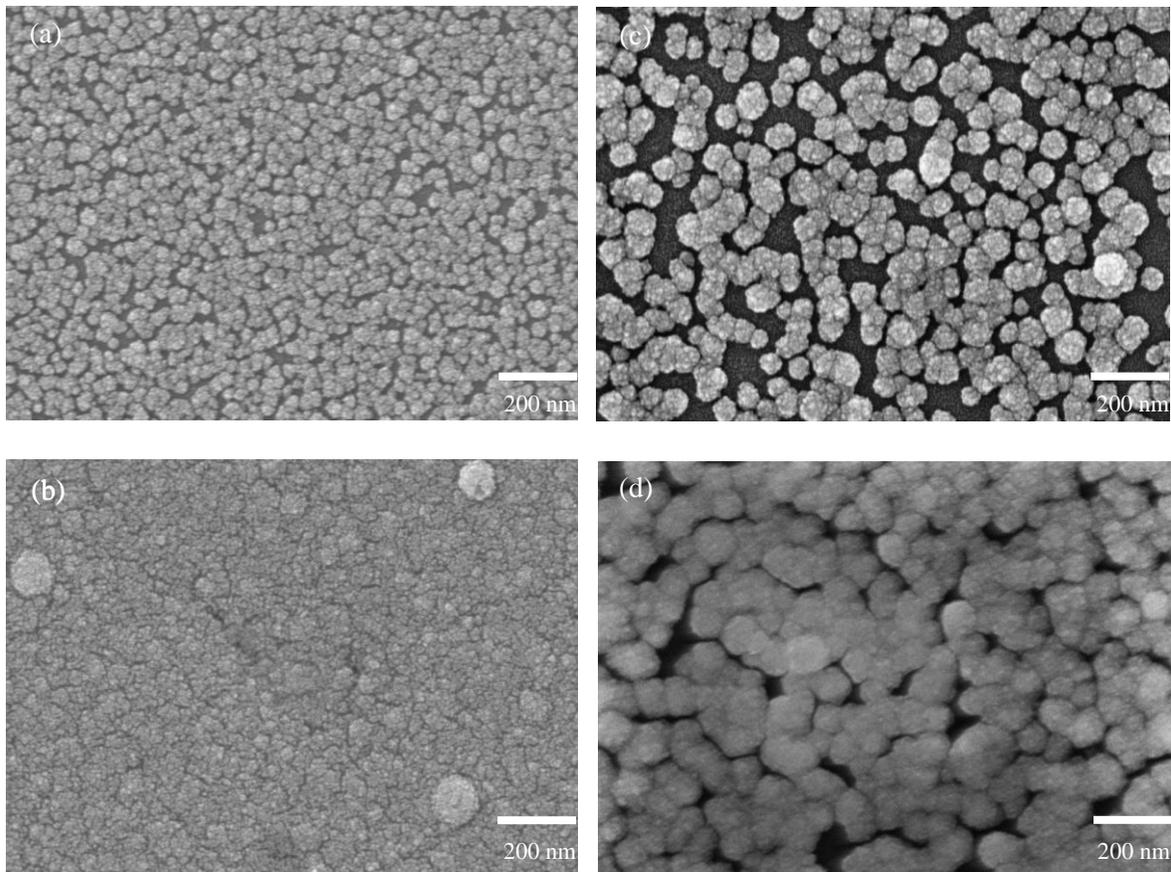


Figura 20: Morfología de superficie de ZnS crecidas sobre vidrio a 30 min (a), 90 min (b) y crecidas sobre SiO₂ a 30 min (c) and 90 min (d)

La figura 21 muestra el espectro de transmitancia de la película delgada de ZnS sobre sustrato de vidrio depositado a 90 min y 80 °C, donde la transmisión de la película es de 80% en el rango visible. El alto grado de transparencia en la región visible es una consecuencia del ancho de la banda prohibida de la película [45].

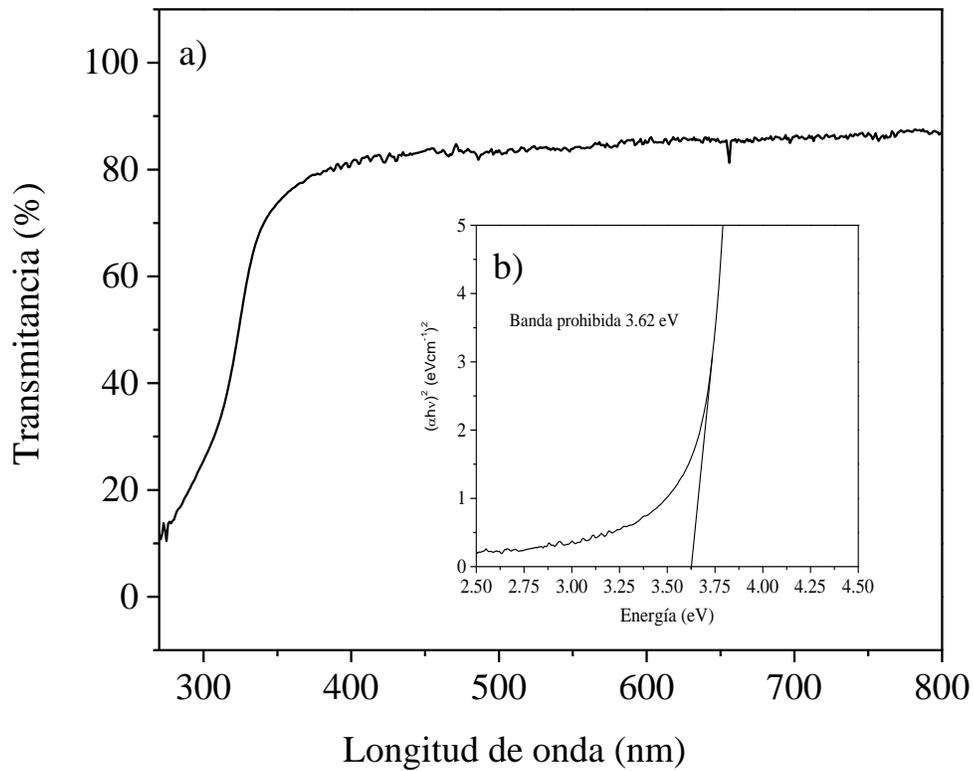


Figura 21: Propiedades ópticas de la película de ZnS, a) transmitancia y b) banda prohibida

3.6 Estudio del pH

Se realizó el depósito de las películas de ZnS a diferentes valores de pH para estudiar el efecto que este factor tiene sobre las películas de sulfuro de zinc, el rango de estudio fue de 10-10.75. Los sustratos que se utilizaron para el estudio fueron el SiO₂ y el Si₃N₄. En la figura 22, se muestran los resultados del efecto del pH sobre el sustrato de SiO₂, se puede ver que a medida que aumenta el pH, la superficie de los materiales sufre variaciones en su morfología. En general se observa una superficie muy semejante entre estas películas donde se presentan muchos hoyos entre las agregaciones de ZnS. La película preparada con un pH de 10.5, es más homogénea con relación a las otras películas, se puede observar que esta presenta menor cantidad de hoyos, con relación a las demás películas. Para el depósito de ZnS sobre el Si₃N₄, que se muestra en la figura 23, se puede observar un mejor depósito con relación al del SiO₂. Sin embargo, conforme aumenta el pH, se tiene una superficie más irregular con más hoyos en la superficie. El mejor depósito se logra a un pH de 10, creando una superficie más compacta y más homogénea que las demás; en cambio el depósito realizado a 10.75, muestra muchas imperfecciones y una superficie no compacta.

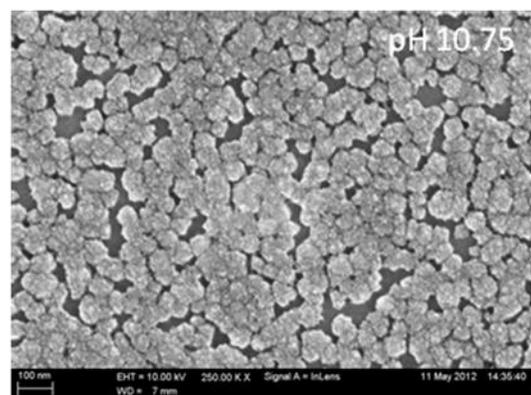
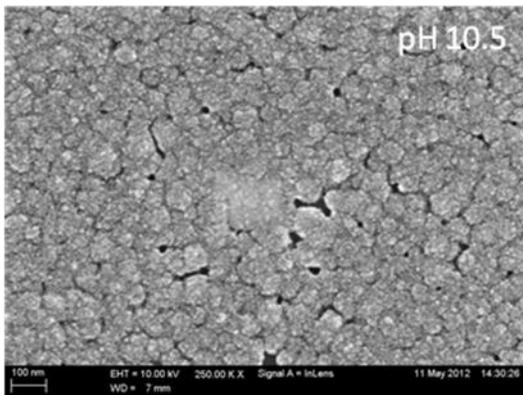
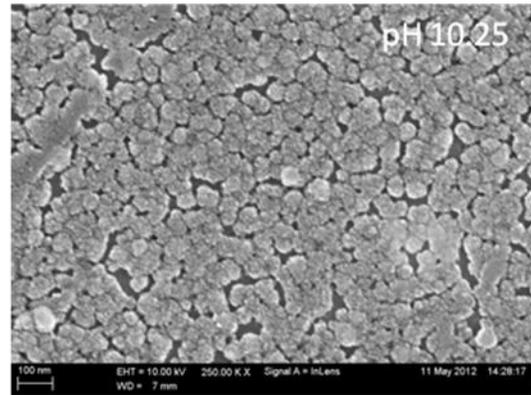
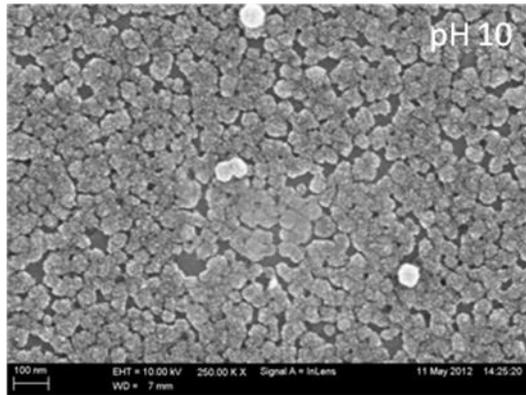


Figura 22: Morfología de superficie de las películas de ZnS, sobre SiO₂ a diferente pH

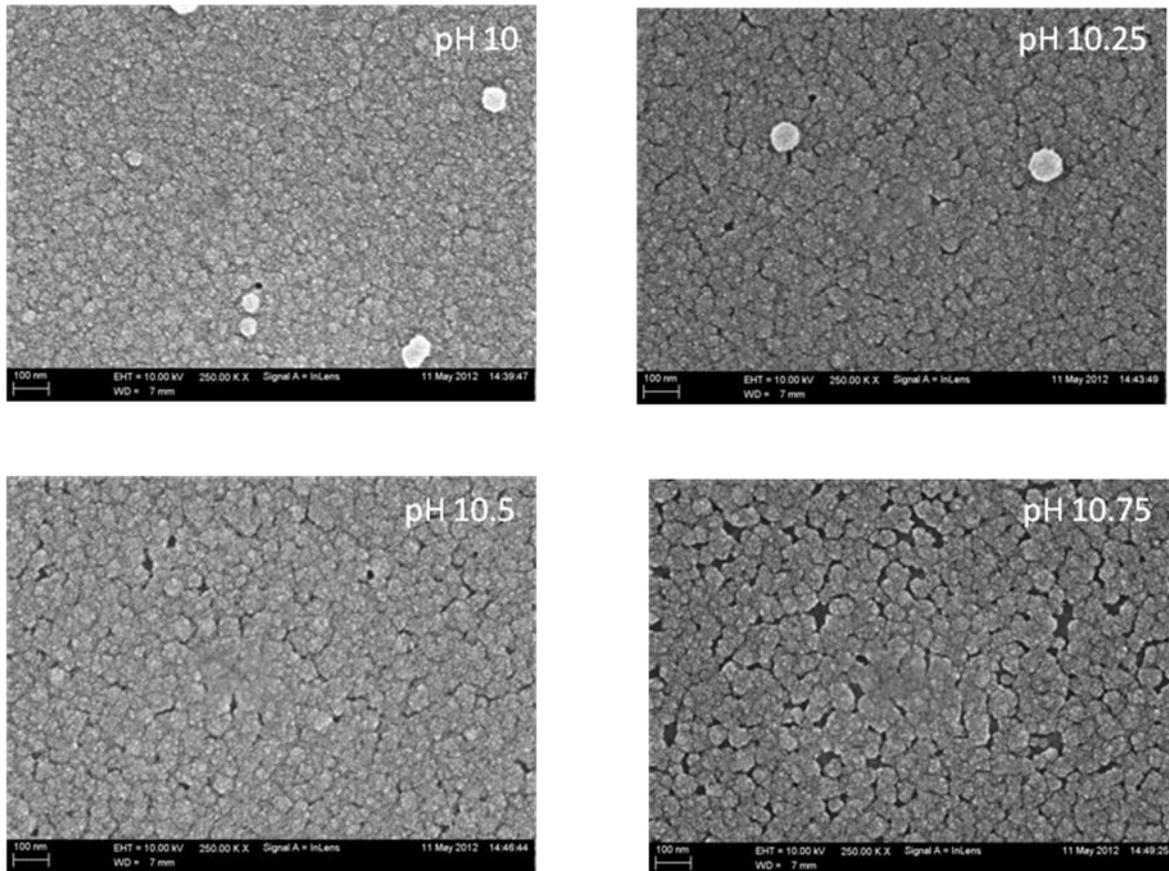


Figura 23: Morfología de superficie de las películas de ZnS, sobre Si₃N₄ a diferente pH

3.7 Efecto de la hidrazina

Se realizó un estudio profundo del efecto del agente complejante, en los depósitos anteriores se realizó con citrato de sodio. El trabajo se llevó a cabo con la variación de las cantidades de hidrazina, y las fuentes de zinc y de azufre. Se realizó un estudio a temperatura ambiente, 50 y 80 °C.

En la Figura 24 se observa la morfología de la superficie de las películas de ZnS, a diferentes relaciones para una cantidad de hidrazina de 0.5 mL. La relación atómica 1/1, es la que presenta un mejor depósito, con relación a las otras dos relaciones. La película con relación atómica 1/2 muestra mucha contaminación en la superficie con hoyos entre los agregados, y en la relación 1/5 no se observó un buen depósito de la película.

Los resultados del cálculo de banda prohibida para las diferentes relaciones atómicas muestran que la película con relación 1/1 tiene un valor de 3.84 eV, mientras que para la relación 1/2, es 3.93 eV y para la relación 1/5, es 4.21 eV. Estos valores nos indican que la película con la relación 1/1, es la que tiene un valor más cercano al del bulto de 3.7 eV como se muestra en la figura 25. Los resultados para las muestras con cantidad de hidrazina de 1.25 mL, figura 26, no muestran resultados muy diferentes con respecto a la cantidad de 0.5 mL de hidrazina, donde las relaciones 1/2 y 1/5 son muy semejantes en el depósito. La relación 1/2 muestra más agregaciones en la superficie de la película. La relación 1/1 es la que presenta menos cúmulos y un tamaño de grano más grande, con relación a los datos de banda prohibida, se observó que con el aumento de la cantidad de hidrazina los valores disminuyeron para las tres diferentes muestras, como se muestra en la figura 27. Con el aumento de la cantidad de hidrazina a 2.5 mL, no se obtuvieron grandes cambios en la superficie de las películas, tampoco en los valores de banda prohibida, lo que nos dice que a valores altos no tendremos una película más homogénea y libre de hoyos en la superficie, como se observa en las figuras 28 y 29.

Los resultados obtenidos de las películas delgadas de ZnS con relación a la temperatura se muestran en la figura 30, estas reacciones se realizaron a una relación atómica de 1/1, con una cantidad de hidrazina de 0.5 mL, debido a que en los resultados anteriores, se observó que a estas condiciones, se obtienen mejores películas. Los resultados muestran que el efecto de la temperatura es muy grande, para las reacciones a temperatura ambiente se

tienen películas heterogéneas con muchos hoyos en la superficie, con el aumento a 50 °C, se presentan películas más homogéneas y libres de hoyos, mostrando un tamaño de grano más pequeño que el de las películas a temperatura ambiente. Para las películas depositadas a 80 °C, se logran apreciar películas muy homogéneas, compactas y que tienen una banda de energía prohibida de 3.62 eV, como se muestra en la figura 31, indicando que esta condición es la mejor para realizar los depósitos de sulfuro de zinc.

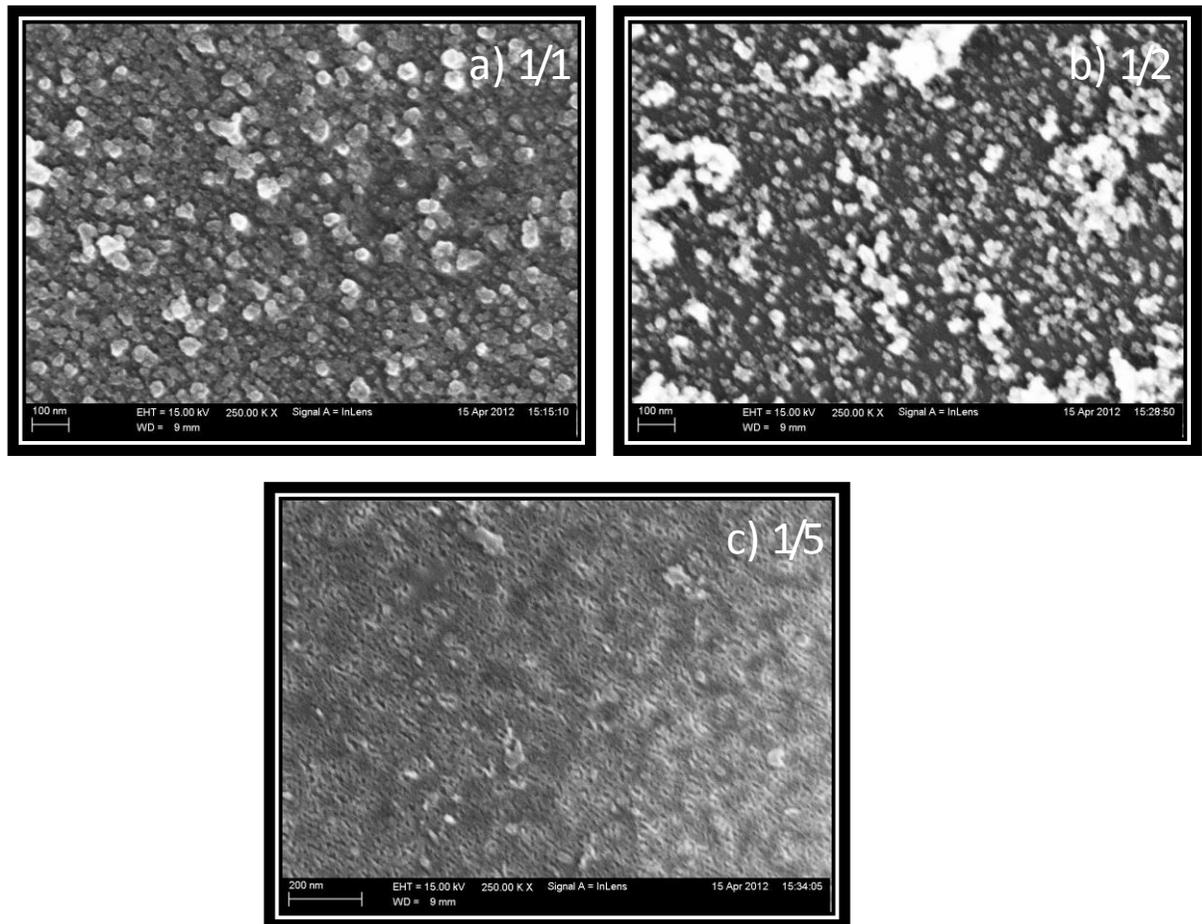


Figura 24: Morfología de superficie de las películas de ZnS, con diferentes relaciones atómicas con hidrazina 0.5 mL, a) 1/1, b) 1/2 y c)1/5

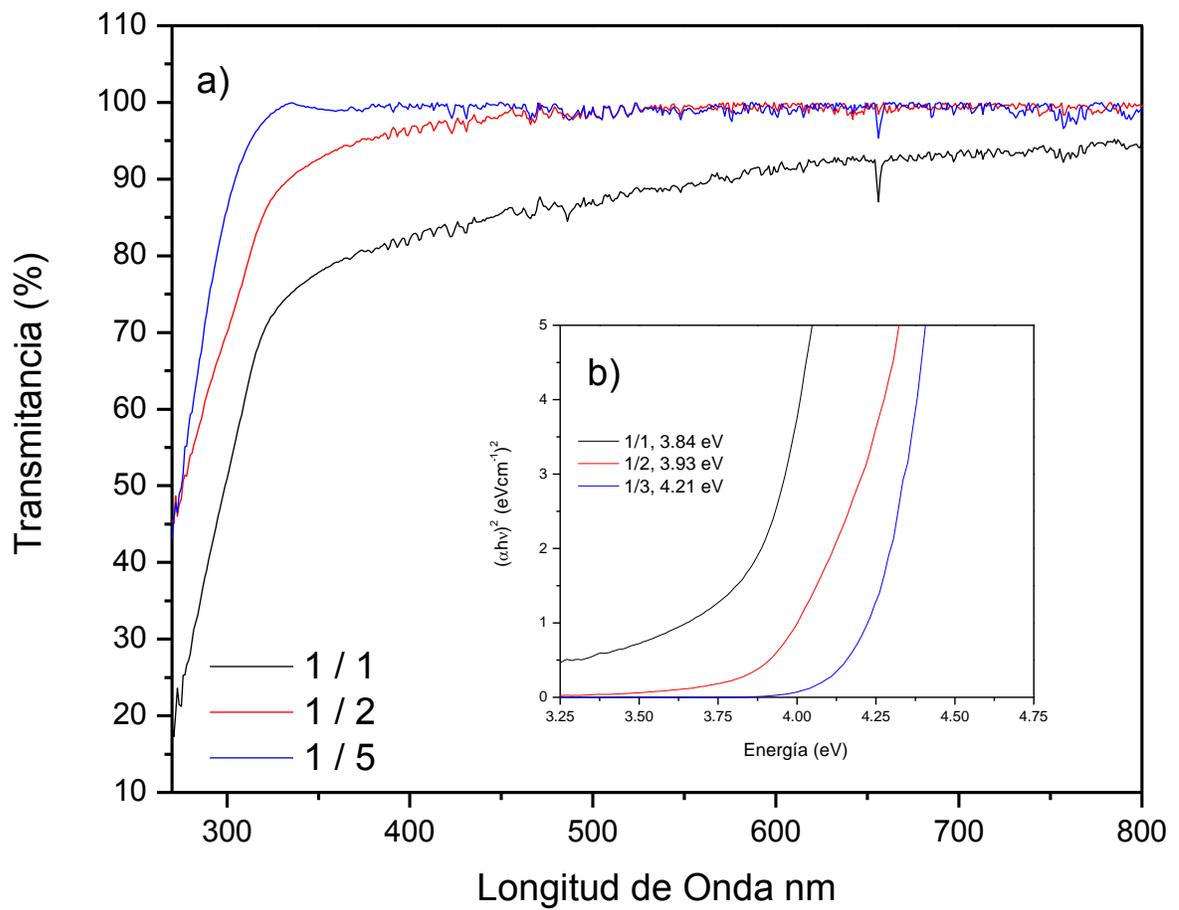


Figura 25: Propiedades ópticas de la película de ZnS con hidrazina 0.5 mL, a) transmitancia y b) banda prohibida con diferentes relaciones de Zn/S

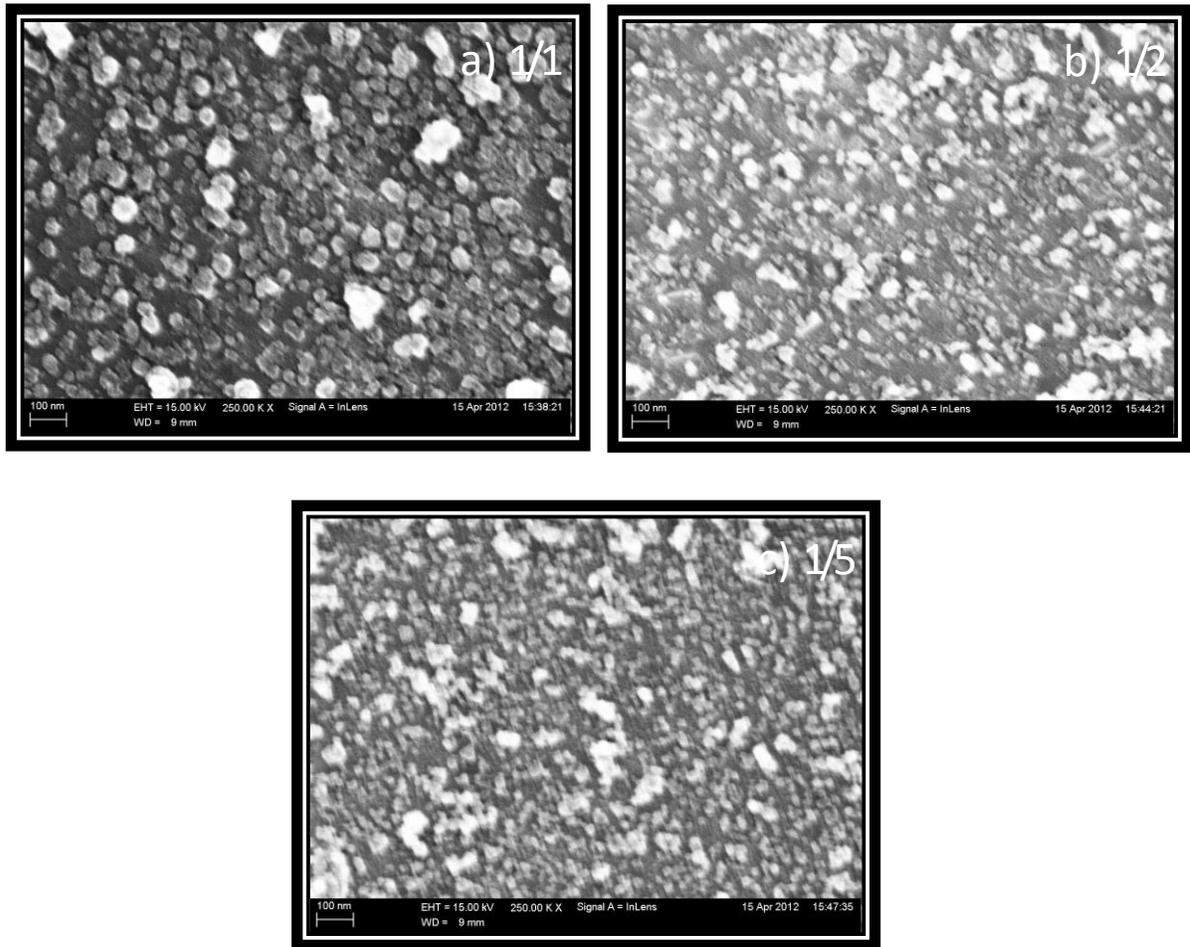


Figura 26: Morfología de superficie de las películas de ZnS, con diferentes relaciones atómicas con hidrazina 1.25 mL, a) 1/1, b) 1/2 y c) 1/5

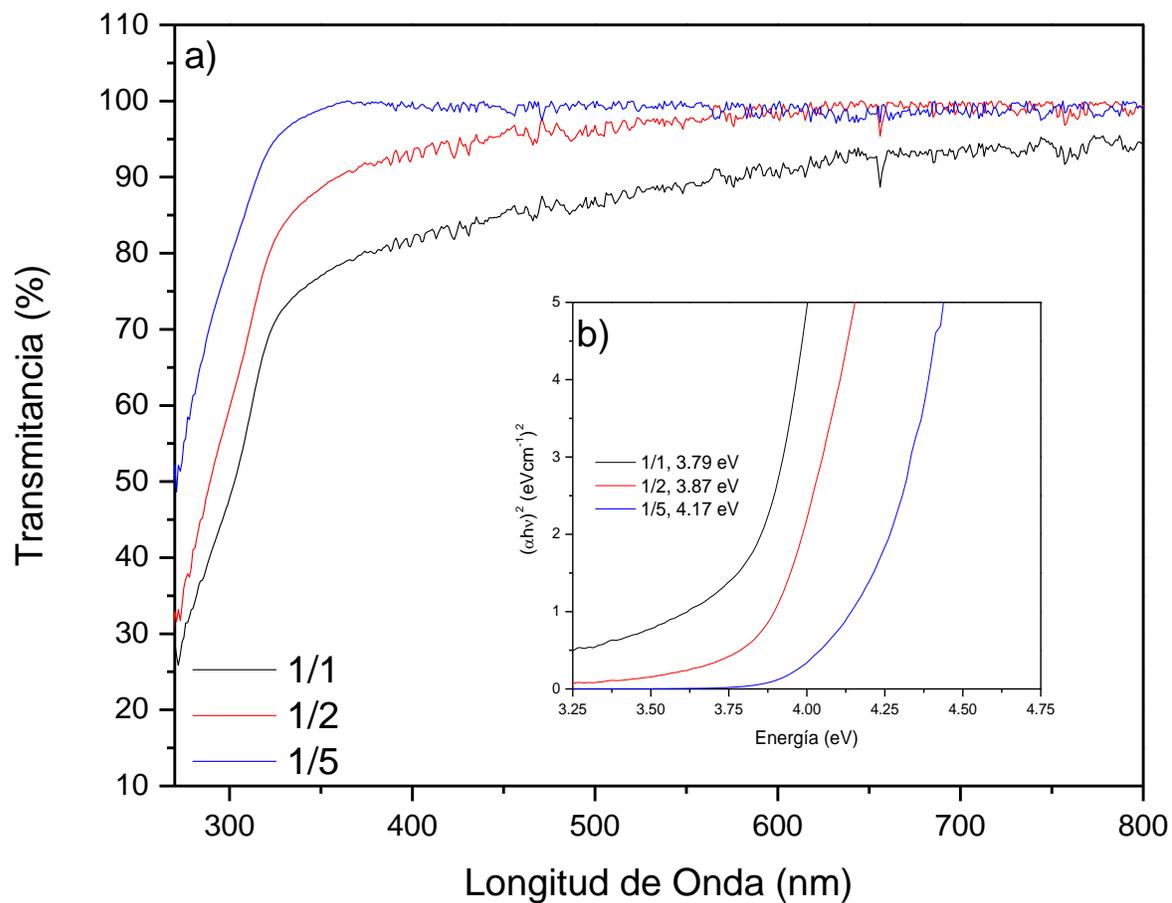


Figura 27: Propiedades ópticas de la película de ZnS con hidrazina 1.25 mL, a) transmitancia y b) banda prohibida con diferentes relaciones de Zn/S

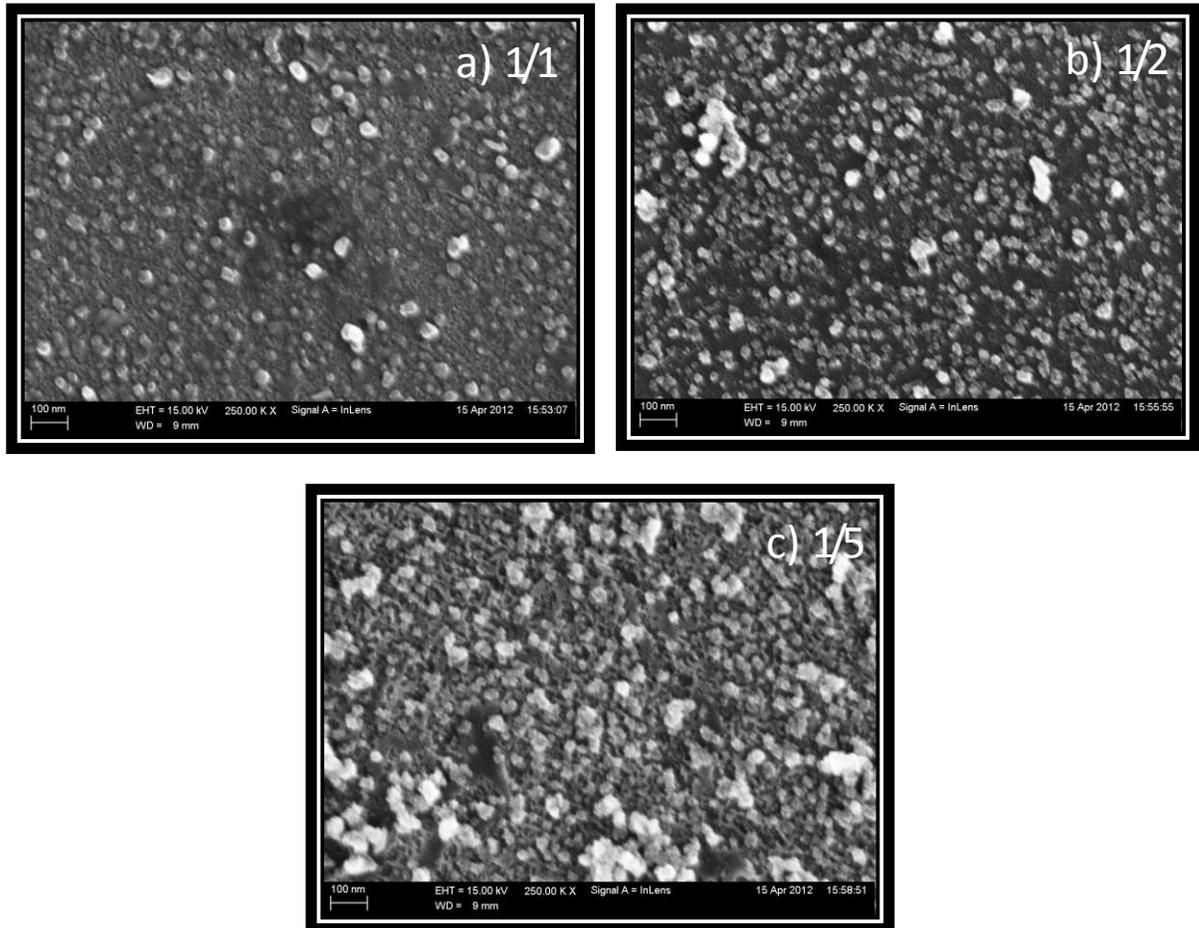


Figura 28: Morfología de superficie de las películas de ZnS, con diferentes relaciones atómicas con hidrazina 2.5 mL, a) 1/1, b) 1/2 y c)1/5

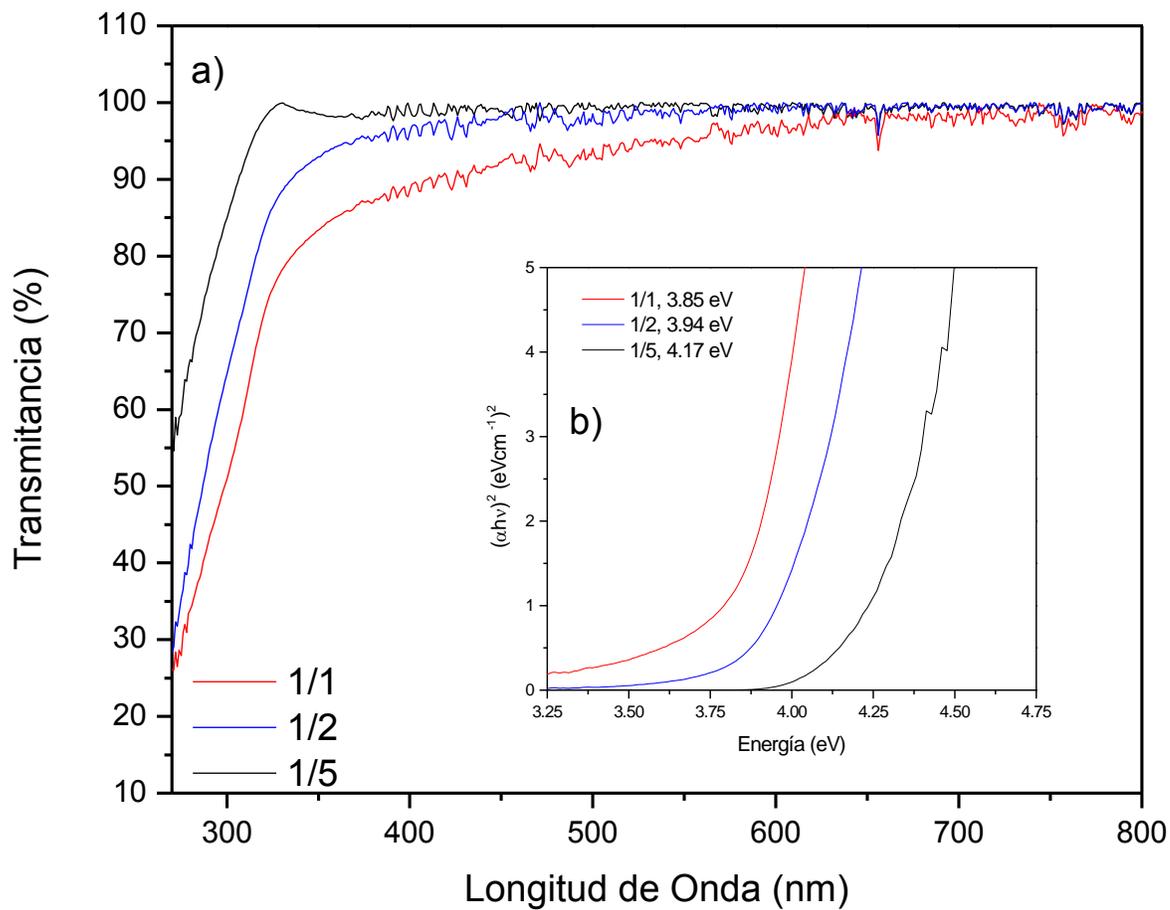


Figura 29: Propiedades ópticas de la película de ZnS con hidrazina 2.5 mL, a) transmitancia y b) banda prohibida con diferentes relaciones de Zn/S

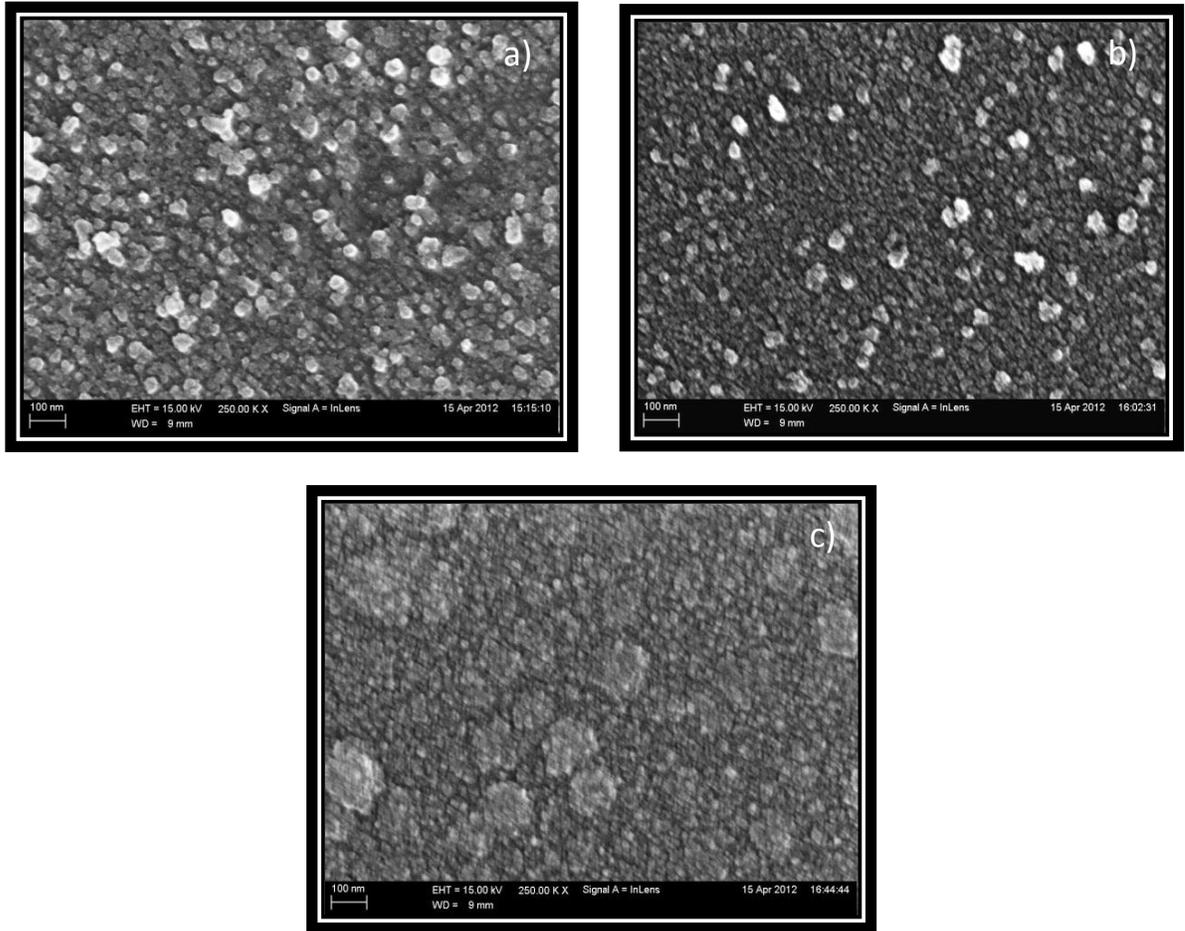


Figura 30: Morfología de superficie de las películas de ZnS, con relación atómica 1/1, hidrazina 0.5 mL, a) 25 °C, b) 50 °C y c) 80 °C

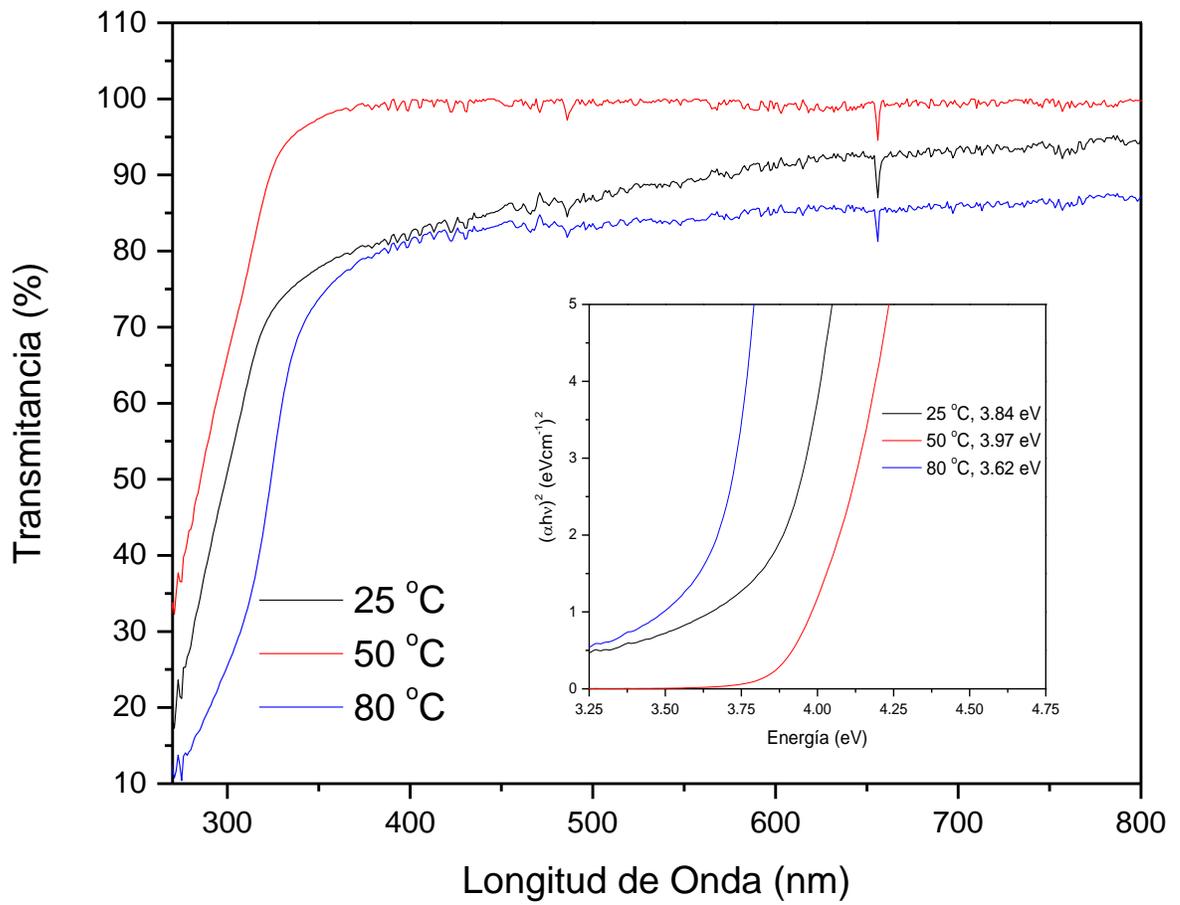


Figura 31: Propiedades ópticas de la película de ZnS con hidrazina 0.5 mL y relación atómica 1/1, a) transmitancia y b) banda prohibida

3.8 Caracterización de transistores

En este trabajo uno de los objetivos fue lograr el desarrollo de un dispositivo a base de calcogenuros, específicamente un transistor de película delgada, debido a sus grandes aplicaciones en la industria. Las gráficas 32, 33 y 34 muestran los resultados experimentales de los transistores a base de CdS, PbS y ZnS. Las curvas características de estos dispositivos son V_D vs I_D , para voltajes de compuerta entre 0-40V, los resultados de V_D vs V_G son para V_{DS} constante. Los parámetros de fabricación de los TFT son: una compuerta aislante de SiO_2 que cuenta con un espesor de 100 nm, un ancho de canal de $W=500$ micrómetros y longitudes de canal $L_1=80$ micrómetros.

Los resultados obtenidos para los dispositivos a base de CdS se muestran en la figura 32, en donde se observa que el material de sulfuro de cadmio presenta diferentes modulaciones para los voltajes que le fueron aplicados, esto nos indica que el material presenta buenas cualidades como transistor. En la figura 32 (b), se tienen las curvas de V_D vs V_G , con un salto de 4 órdenes de magnitud, y un encendido del dispositivo a 7 Volts lo que pone en evidencia que este semiconductor es el que presenta mejores cualidades como transistor.

Los resultados obtenidos para los dispositivos a base de PbS se muestran en la figura 33, en donde se observar que el material de sulfuro de plomo presenta diferentes modulaciones para los voltajes que le fueron aplicados, esto nos indica que el material presenta buenas cualidades como transistor. En la figura 33 (b), se tienen las curvas de V_D vs V_G , donde se observa un salto de 3 órdenes de magnitud, pero el material de sulfuro de plomo fue mucho más conductivo que el material de sulfuro de cadmio.

Los resultados obtenidos para los dispositivos a base de ZnS se muestran en la figura 34, donde se observar que el material de sulfuro de zinc no presenta diferentes modulaciones para los voltajes que fueron aplicados, esto nos indica que el material no tiene buenas cualidades como transistor. En la figura 34 (b), se tienen las curvas de V_D vs V_G , en donde se observa que no se tiene un encendido del transistor, esto es debido a que el material es muy resistivo, por lo cual no se tiene flujo de electrones a través de los canales del material.

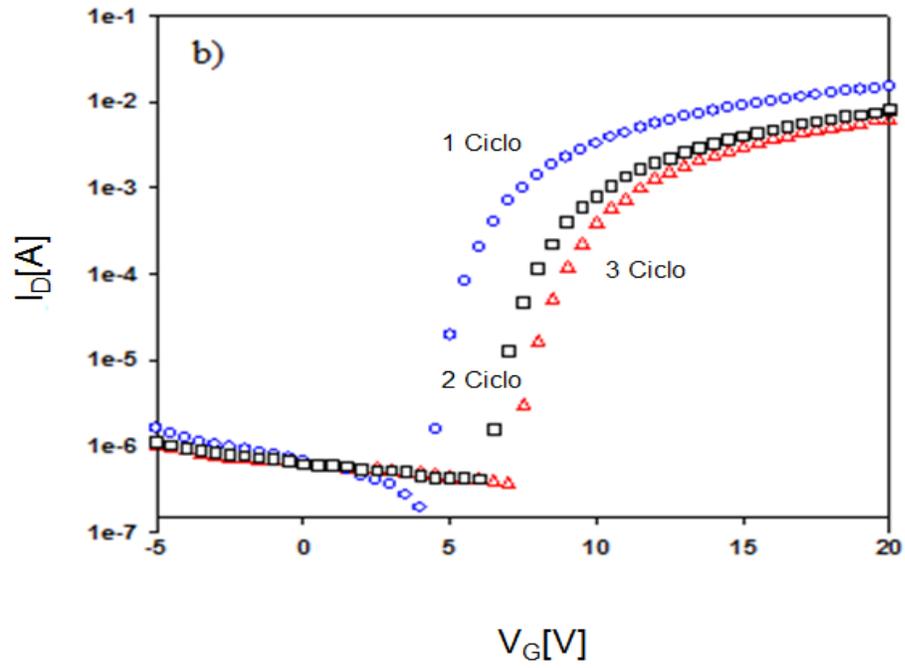
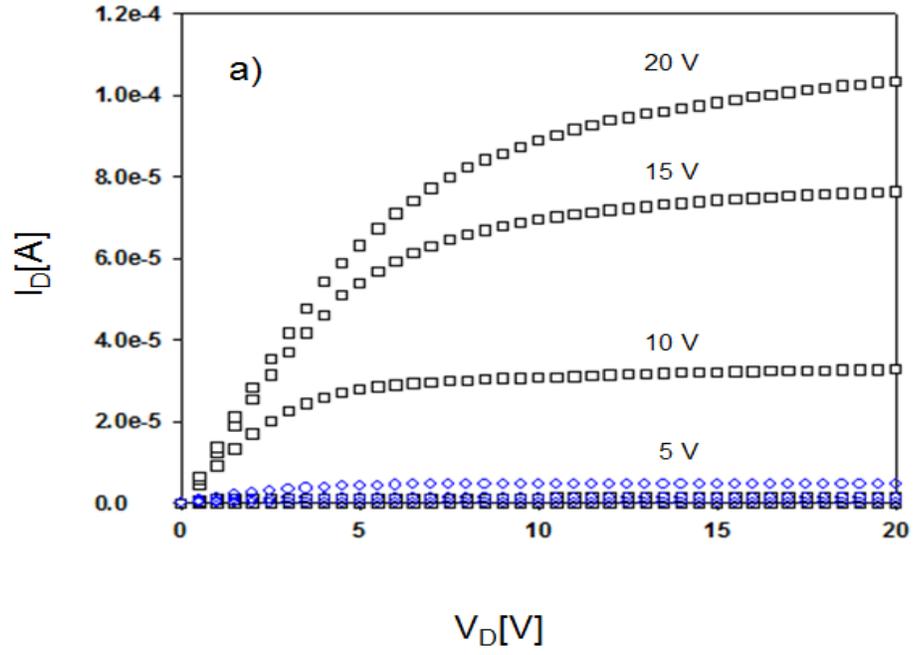


Figura 32: Caracterización eléctrica del CdS, a) curva I_D - V_D y b) Curva I_D - V_G

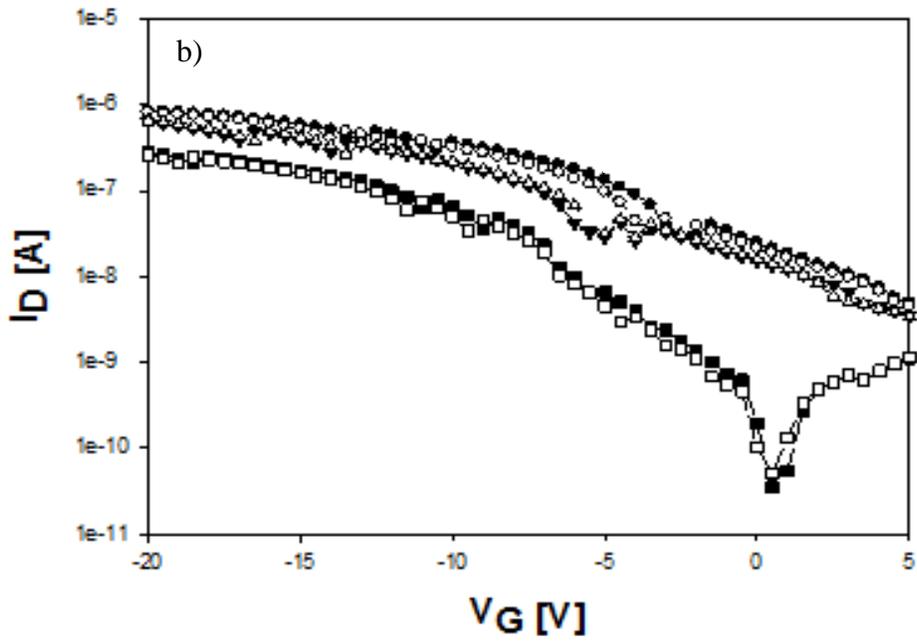
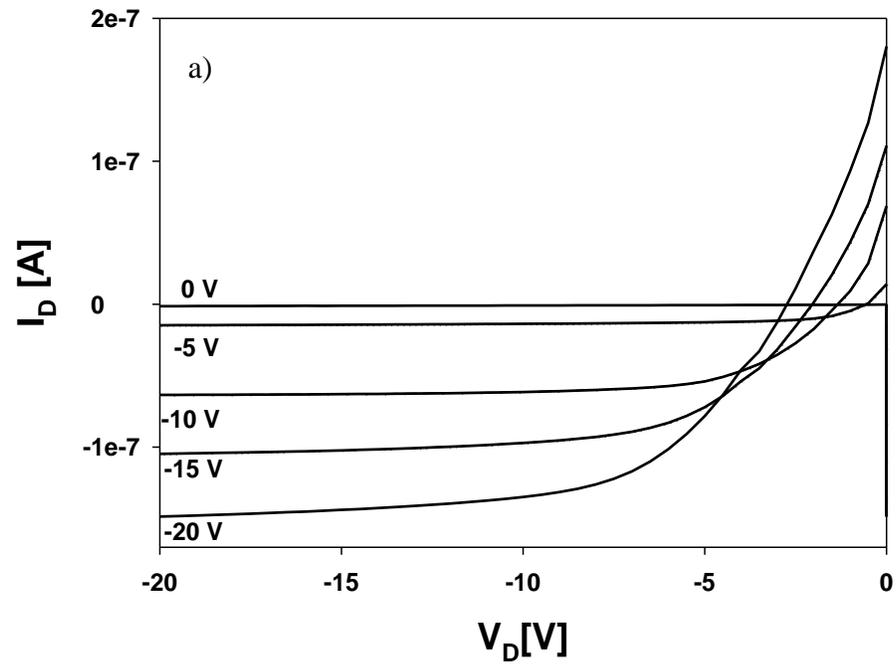


Figura 33: Caracterización eléctrica del PbS, a) curva I_D - V_D y b) Curva I_D - V_G

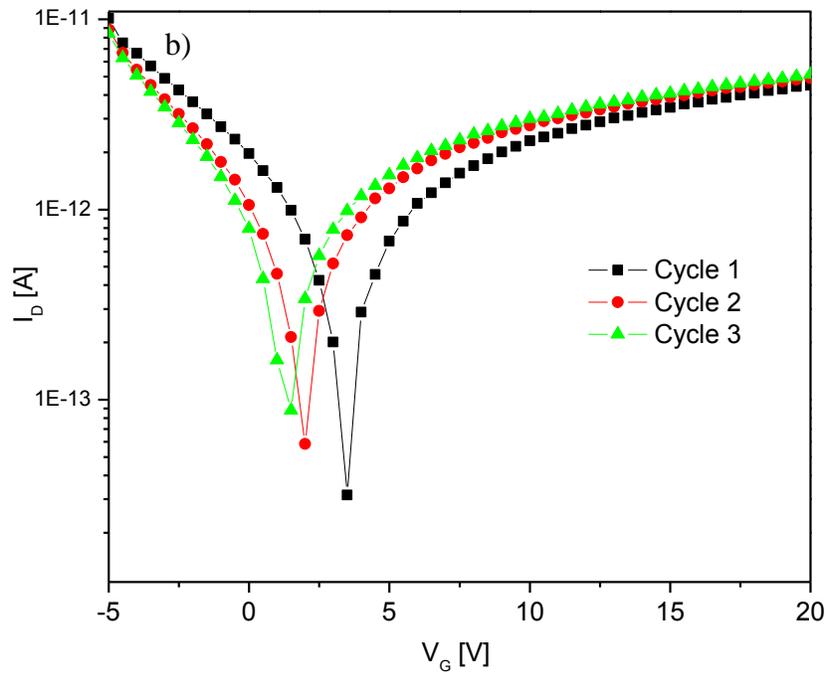
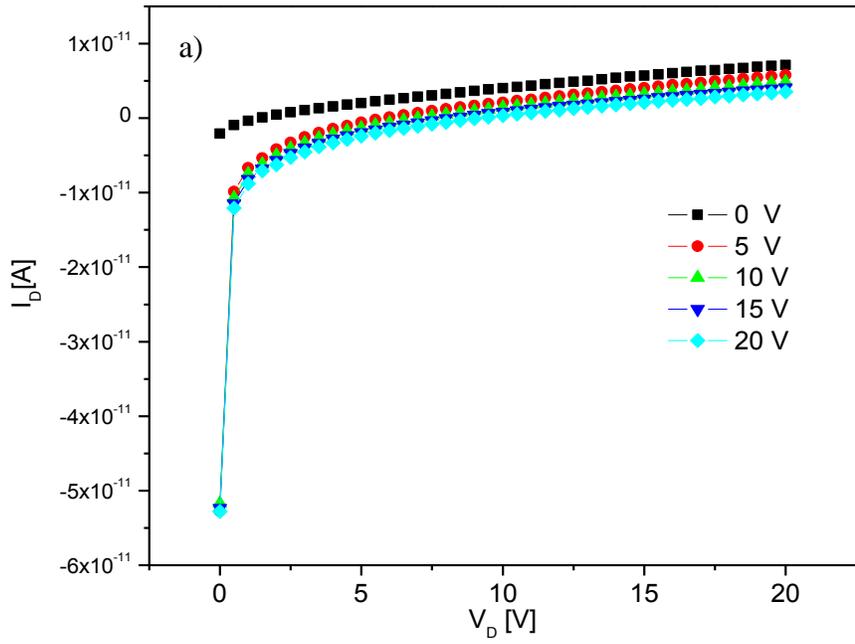


Figura 34: Caracterización eléctrica del ZnS, a) curva I_D - V_D y b) Curva I_D - V_G

Capítulo VI

Conclusiones

Se prepararon películas delgadas de ZnS con éxito, a través del depósito por baño químico a diferentes temperaturas, mostrando que la mejor temperatura es 80 °C. A temperaturas menores se tienen películas muy heterogéneas con muchos cúmulos en la superficie. El efecto del tiempo, mostró un resultado muy importante en las películas de ZnS, un tiempo de reacción sobre vidrio superior a los 90 minutos fue completamente innecesario, por el contrario, la película de ZnS sobre SiO₂ requiere un tiempo de reacción más largo, con el fin de tener una película más homogénea. Las películas superiores en homogeneidad se obtuvieron a tiempos mayores de 90 minutos usando diferentes sustratos. Las películas de ZnS obtenidas fueron homogéneas y tenían muy buena adherencia sobre el sustrato de vidrio. Sin embargo, las películas de ZnS sobre SiO₂ presentan muchos agujeros (pinholes) que tienen una morfología no homogénea.

Los resultados muestran que se logró con éxito el depósito de películas delgadas de ZnS sobre sustratos de Si₃N₄ por el método de baño químico, utilizando diferentes fuentes de zinc y como agente complejante citrato de sodio, no tóxico. Los resultados de SEM mostraron que el espesor y la morfología de las películas delgadas de ZnS estaban directamente relacionados con la fuente de zinc. Se obtuvieron películas más gruesas cuando se utilizó ZnNO₃ como la fuente de iones de metal, estas películas fueron homogéneas y libres de cúmulos. Por otra parte, el crecimiento de películas usando ZnAc mostró la formación de aglomeraciones atribuidas a la liberación lenta de los iones de zinc. Todas las muestras presentaron el enlace Zn-S que se presenta en la energía de 1021.7 eV, como se muestra en los resultados de XPS. La banda de energía prohibida de las películas delgadas de ZnS varió desde 3.71 hasta 3.74 eV.

El efecto de la hidrazina en las películas fue muy grande, a cantidades de 2.5 mL se obtuvieron materiales muy heterogéneos, con el aumento en la cantidad de hidrazina no se obtuvieron grandes cambios en la superficie de las películas. En cambio para la cantidad de hidrazina de 1.25 mL, los resultados mostraron que las relaciones atómicas 1/2 y 1/5 son muy semejantes en el depósito y para la relación 1/1 se formaron menos cúmulos y un tamaño de grano más grande. Para valores de hidrazina de 0.5 mL, la relación atómica 1/1 es la que presenta un mejor depósito en comparación a las otras dos relaciones atómicas. La mejor proporción de depósito fue la 1/1, con la cantidad de hidrazina de 0.5 mL y con una temperatura de 80 °C.

Las Películas delgadas de CdS fueron depositadas con éxito por el método de baño químico, logrando películas muy homogéneas libres de agregaciones en la superficie a 70 °C por 24 minutos, esto fue debido a lenta liberación de las fuentes de Cd y S.

La fase cristalina que se obtuvo del CdS fue la cúbica, con presencia de óxidos en las películas. Estas presentaron una superficie homogénea con valor de RMS de alrededor de 1nm. Este material utilizado como transistor moduló a los diferentes voltajes aplicados.

El PbS presentó muchos sulfatos, oxígenos que se observaron en los resultados de XPS. Los resultados de AFM de este material muestran que es muy rugoso con un valor de RMS de 40 nm, estos valores se corroboraron por SEM. Este material funcionó como transistor ya que moduló a los diferentes voltajes a los que fue sometido.

Los resultados de las pruebas eléctricas para el ZnS muestran que es un material muy resistivo, mostrando malas cualidades para ser uso como transistor.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Singh, Y. Wu, and J. Singh, *Solid-State Electronics* 47 (2003) 2155-2159.
- [2] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, (Wiley, New York), (1961).
- [3] D. E. Bode, in *Thin-Film Transistor* (Academic Press, New York and London), 275 (1966).
- [4] D. Lincot, M. Froment, and H. Cachet, in *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, (Wiley-VCH, New York) 165 (1998).
- [5] W. E. Howard, in *Thin-Film Transistors*, (Marcel Dekker, New York), 24 (2003).
- [6] Paul K. Weimer, *Proceedings of the IRE*. 50 (1962) 1462-1469.
- [7] S. Dhingra and M. G. Kanatzidis, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, (1990) 825-830.
- [8] B. David Mitzi, L. Laura Kosbar, Conal E. Murray, Matthew Copel, and Ali Afzali, *Nature* 428 (2004) 299-303.
- [9] J. Han, C. Spanheimer, G. Haindl, G. Fu, V. Krishnakumar, J. Schaffner, C. Fan, K. Zhao, A. Klein, W. Jaegermann, *Sol Energy Mater Sol Cells* 95 (2011) 816.
- [10] R. Mendoza-Pérez, J. Sastre-Hernández, G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, *Sol. Energy Mater Sol Cells* 93 (2009) 79.
- [11] Kwok k. Ng, *Complete Guide to Semiconductor Devices*, McGraw Hill.
- [12] H. Kanazawa, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5997.
- [13] C. Nascu, V. Vomir, I. Pop, V. Ionescu, R. Grecu, *Mater. Sci. Eng. B* 41 (1996) 235.
- [14] X. D. Gao, X. M. Li, W. D. Yu, *Thin Solid Films* 468 (2004) 43.
- [15] J. S. Lewis, M. R. Davidson, P. H. Holloway, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6646.
- [16] E. Marquerdt, B. Optiz, M. Scholl, M. Henker, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 8022.
- [17] L. X. Shao, K. H. Chang, H. L. Hwang, *Appl. Surf. Sci.* 212-213 (2003) 305.
- [18] Alireza Goudarzi, Ghaffar Motedayen Aval, Reza Sahraei, Hiva Ahmadpoor., *Thin Solid Films* 516 (2008) 4953-4957.
- [19] N. Lovergine, P. Prete, G. Leo, F. Romanato, A. V. Drigo, *Cryst. Res. Technol.* 33 (1998) 183-195.
- [20] Y. J. Lin, Y. K. Su, M. Yokoyama., *Appl. Surf. Sci.* 65-66 (1993) 461-464.

- [21] Fang Zhenyi, Chai Yichao, Hao Yongliang, Yang Yaoyuan, Dong Yanping, Yan Zewu, Tian Hongchang, Xiao Hongtao, Wang Heming., *J. Cryst. Growth.* 237-239 (2002) 1707-1710.
- [22] Lihong Dong, Ying Chu, Yanping Zhang., *Mater. Lett.* 61 (2007) 4651-4654.
- [23] Yuan Chen, Gui-Fang Huang, Wei-Qing Huang, Ling-Ling Wang, Yong Tian, Zhi-Li Ma, Zheng-Mei Yang., *Mater. Lett.* 75 (2012) 221-224.
- [24] P. Nemeč, I. Nemeč, P. Nahalková, Y. Nemcova, F. Trojank, P. Maly., *Thin Solid Films* 403-404 (2002) 9-12.
- [25] C. D. Lokhande, E. H. Lee, K. D. Jung, Q. S. Joo., *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 200-204.
- [26] Wang Cai-feng, HuBo, YiHou-hui, LiWei-bing., *Opt. Laser. Technol.* 43 (2011) 1453-1457.
- [27] J. Vidal, O. Melo, O. Vigil, N. López, G. Contreras-Puente, O. Zelaya-Angel., *Thin Solid Films* 419 (2002) 118-123.
- [28] Cherie R. Kagan Paul Andry, *Thin-Film Transistors*, (Marcel Dekker), (2003).
- [29] Dieter K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, (Wiley-Interscience), (2006).
- [30] J. M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 205.
- [31] Koichi Yamaguchi, Tsukasa Yoshida, Daniel Lincot, Hideki Minoura, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 387-397.
- [32] G. L. Agawane, Seung Wook Shin, Min Sung Kim, M. P. Suryawanshi, K. V. Gurav, V. Moholkar, Jeong Yong Lee, Jae Ho Yun, P. S. Patil, Jin Hyeok Kim, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 850-856.
- [33] S. D. Sartale, B. R. Sankapal, M. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 168.
- [34] D. A. Johnston, M. H. Carletto, K. T. R. Reddy, I. Forbes, R. W. Miles, *Thin Solid Films* 403 (2002) 102.
- [35] Joint Committee for Powder Diffraction Standards, JCPDS Card No. 89 (2002) 2324.
- [36] G. L. Agawane, S. W. Shin, A. V. Moholkar, K. V. Gurav, J. H. Yun, J. Y. Lee, J. H. Kim, *J. Alloys Compd.* 535 (2012) 53.

- [37] S. M. Pawar, B. S. Pawar, J. H. Kim, O. S. Joo, C. D. Lokhande, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 117-161.
- [38] Z. Q. Li, J. H. Shi, Q. Q. Liu, Z. A. Wang, Z. Sun, S. M. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 122.
- [39] W. Horig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann, G. Kuhn, *Thin Solid Films* 48 (1978) 67.
- [40] A. Antony, K. V. Murali, R. Manoj, M. K. Jayaraj, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 106-110.
- [41] S. W. Shin, S. R. Kang, K. V. Gurav, J. H. Yun, J. H. Moon, J. Y. Lee, J. H. Kim, *Sol. Energy* 85 (2011) 2903-2911.
- [42] S. R. Kang, S. W. Shin, D. S. Choi, A. V. Moholkar, J. H. Moon, J. H. Kim, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) S473-S477.
- [43] A. Goudarzi, G. M. Aval, R. Sahraei, H. Ahmadpoor, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4953-4957.
- [44] P. A. Luque, M. A. Quevedo Lopez, A. Olivas, *Mater. Lett.* 106 (2013) 49-51.
- [45] S. Tec-Yam, J. Rojas, V. Rejón, A. I. Oliva., *Mater. Chem. Phys.* 136 (2012) 386-393.