

UNIVERSIDAD DE SONORA



DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

“Estudio de películas delgadas de CdS dopado con Sb_2S_3 por la técnica de PLD, para su potencial aplicación en dispositivos electrónicos.”

Que como requisito para obtener el grado de maestría en ciencias con especialidad en Nanotecnología Presenta:

ING. MICHELLE JUDITH SALGADO MEZA.

Directores:

DR. MANUEL ANGEL QUEVEDO LÓPEZ

DR. DAINET BERMAN MENDOZA

HERMOSILLO SONORA

OCTUBRE 2014

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

“La conciencia del mundo es tan culpable que siempre supone que las personas que investigan las herejías deben ser herejes, como si un médico que estudia la lepra deba ser un leproso. De hecho, es solo recientemente que la ciencia ha permitido estudiar nada sin reproche.”

Aleister Crowley.

Aprendí la grandeza de lo pequeño.

DEDICATORIA

*Al Profesor Misael Salgado Miranda y la Profesora Eduwiges Meza Corral, mis padres,
por todo su apoyo siempre, por su amor, su guía y por ser los maestros de mi vida.*

*A la chef Jazmin Marisol Salgado Meza, mi hermanita, por ser mi compañera de vida, mi
consejera y cómplice.*

ÍNDICE

DEDICATORIA.	3
ÍNDICE DE FIGURAS.	7
ÍNDICE DE TABLAS.	10
AGRADECIMIENTOS.	11
RESUMEN.	13
ABSTRACT.	14
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.	15
1.1 ANTECEDENTES.	15
1.1.1 Nanotencología.	17
1.1.2 Nanociencia.	18
1.1.3 Transistores de películas delgadas.	19
1.2 HIPÓTESIS.	20
1.3 OBJETIVO.	20
1.3.1 Objetivos Específicos.	20
1.4 JUSTIFICACIÓN.	21
1.5 ESTRUCTURA DE LA TESIS.	22
CAPÍTULO II: SEMICONDUCTORES.	24
2.1 FUNDAMENTOS DE SEMICONDUCTORES.	24
2.1.1 Principales tipos de semiconductores.	27
2.2 TIPO N Y TIPO P.	28
2.3 CALCÓGENUROS.	29
2.3.1 Tipos de calcógenuros.	29
2.4 CdS: Propiedades, ventajas, desventajas y aplicaciones.	30
CAPÍTULO III: PROCESOS DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS.	32
3.1 Deposición química en fase vapor.	33

3.2	Espray pirólisis.	33
3.3	Depósito por baño químico.	34
3.4	Impresión por inyección de tinta.	35
3.5	Recubrimiento por centrifugación.	36
3.6	Sol-gel.	37
3.7	Depósito por capas atómicas.	38
3.8	Deposición física en vapor.	39
3.9	Pulverización catódica.	40
3.10	Crecimiento epitaxial.	41
3.11	Ablación láser.	43
3.11.1	Depósito por láser pulsado.	44
	CAPÍTULO IV: PROCESO EXPERIMENTAL.	46
4.1	Limpieza de los sustratos.	46
4.2	Dieléctrico, por la Técnica "Depósito de capas atómicas".	47
4.3	Semiconductor, por la técnica "Depósito por laser pulsado".	49
4.3.1	Descripción del equipo.	50
4.3.2	Rutina y condiciones de depósito.	51
4.4	Dopaje, por la técnica de co-depósito por láser pulsado.	53
4.5	Metalización, por la técnica de pulverización catódica.	55
4.6	Transistores, por la técnica de máscara oscura.	55
	CAPÍTULO V: RESULTADOS Y ANÁLISIS.	57
5.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	58
5.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).	62
5.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS)	68
5.4	ESPECTROSCOPIA UV-Vis.	72
5.4.1	Absorbancia.	74

5.4.2 Transmitancia.	79
5.5 Microscopía de fuerza atómica.	82
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES.	91
REFERENCIAS.	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Primer transistor.	16
Figura 2: Circuitos a escala nanométrica.	17
Figura 3: Disciplinas relacionadas con la nanotecnología.	18
Figura 4: Resumen de los distintos tipos de transistores.	19
Figura 5: Foceldas de CdS.	22
Figura 6: Estructura de las bandas de energía.	26
Figura 7: Recombinación electrónica en un semiconductor cristalino intrínseco	27
Figura 8: Tipos de semiconductores.	28
Figura 9: Estructura del CdS como calcogenuro distinguiendo por colores el metal y el anión.	29
Figura 10: Tipos de calcogenuros.	30
Figura 11: Proceso de espray pirólisis.	34
Figura 12: Equipo de depósito por baño químico.	35
Figura 13: Impresora de inyección de tinta utilizada para nanodispositivos. .	36
Figura 14: Proceso de depósito por capas atómicas.	38
Figura 15: Equipo para depósito por pulverización catódica.	40
Figura 16: Proceso de pulverización catódica.	41
Figura 17: Equipo y procedimiento para crecimiento epitaxial por haces moleculares.	43
Figura 18: Equipo para depósito por capas atómicas.	48
Figura 19: Software de control para depósito por capas atómicas.	48
Figura 20: Proceso de depósito del semiconductor por láser pulsado.	49
Figura 21: Cámara principal para depósito por láser pulsado.	51
Figura 22: Depósito en bicapa.	54
Figura 23: Depósito en multicapas.	54
Figura 24: Estructura de los transistores.	56

Figura 25: Vista superior y de perfil de las micrografías de barrido para la película de CdS.	59
Figura 26: Vista superior y de perfil de las micrografías de barrido para la película de Sb ₂ S ₃	60
Figura 27: Vista superior y de perfil de las micrografías de barrido para la película de CdS:Sb ₂ S ₃ a 1% y 3% depositadas a 100°C.	61
Figura 28: Vista superior y de perfil de las micrografías de barrido para la película de CdS:Sb ₂ S ₃ a 1% y 3% depositadas a 350°C.	61
Figura 29: Primeros depósitos a 100°C.	63
Figura 30: Muestras depositadas a 100°C.	64
Figura 31: Muestras depositadas a 100°C más tratamiento térmico a 150°C	65
Figura 32: Muestras depositadas a 350°C.	66
Figura 33: Muestras depositadas a 350°C más tratamiento térmico a 400°C	66
Figura 34: Espectros de fotoelectrones emitidos por rayos X para las muestras a 350°C.	69
Figura 35: Acercamiento de picos principales del espectro de XPS para la muestra de CdS a 350°C.	70
Figura 36: Acercamiento de picos principales del espectro de XPS para la muestra de CdS:Sb ₂ S ₃ 3% a 350°C.	71
Figura 37: Acercamiento de picos principales del espectro de XPS para la muestra de CdS:Sb ₂ S ₃ 10% a 350°C.	71
Figura 38: Referencia de las energías de emisión de las señales de los elementos	72
Figura 39: Primeras muestras a 100°C.	74
Figura 40: Muestras a 100°C.	75
Figura 41: Muestras a 100°C más tratamiento térmico a 150°C por 1hr. . . .	76
Figura 42: Muestras a 350°C.	77
Figura 43: Muestras a 350°C más tratamiento térmico a 400°C por 1hr. . . .	78
Figura 44: Muestras a 100°C.	79
Figura 45: Muestras a 100°C más tratamiento térmico durante 1hr a 150°C.	80
Figura 46: Muestras a 350°C.	80

Figura 47: Muestras a 350°C más tratamiento térmico durante 1hr a 400°C.	81
Figura 48: Imagen de AFM en 2D para las muestras de CdS a 1.8μ de resolución.	84
Figura 49: Imagen de AFM en 3D para las muestras de CdS a 1.8μ de resolución.	84
Figura 50: Imagen de AFM en 2D para las muestras de CdS:Sb ₂ S ₃ 1% a 2.9μ de resolución.	85
Figura 51: Imagen de AFM en 3D para las muestras de CdS:Sb ₂ S ₃ 1% a 2.9μ de resolución.	85
Figura 52: Imagen de AFM en 2D para las muestras de CdS:Sb ₂ S ₃ 3% a 1.5μ de resolución.	86
Figura 53: Imagen de AFM en 3D para las muestras de CdS:Sb ₂ S ₃ 3% a 1.5μ de resolución.	86
Figura 54: Imagen de AFM en 2D para las muestras de CdS:Sb ₂ S ₃ 5% a 1.5μ de resolución.	87
Figura 55: Imagen de AFM en 3D para las muestras de CdS:Sb ₂ S ₃ 5% a 1.5μ de resolución.	87
Figura 56: Imagen de AFM en 2D para las muestras de CdS:Sb ₂ S ₃ 7% a 2μ de resolución.	88
Figura 57: Imagen de AFM en 3D para las muestras de CdS:Sb ₂ S ₃ 7% a 2μ de resolución.	88
Figura 58: Imagen de AFM en 2D para las muestras de CdS:Sb ₂ S ₃ 10% a 1.5μ de resolución.	89
Figura 59: Imagen de AFM en 3D para las muestras de CdS:Sb ₂ S ₃ 10% a 1.5μ de resolución.	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Condiciones de depósito.	51
Tabla 2: Total de muestras.	57
Tabla 3: Aproximación para el dopaje por co-depósito.	58
Tabla 4: Cálculo de ancho de banda prohibida de acuerdo a los dopados para las muestras a 100°C antes y después del tratamiento térmico.	82
Tabla 5: Cálculo de ancho de banda prohibida de acuerdo a los dopados para las muestras a 350°C antes y después del tratamiento térmico.	82
Tabla 6: Rugosidades de las muestras.	90

AGRADECIMIENTOS

A Dios por guiarme e iluminarme siempre.

A mis padres por ser mi soporte, mi apoyo y mi ejemplo, por ser mis amigos por estar siempre al pie del cañón y por todo su amor.

A mi hermana por ser mi mejor amiga, cómplice y apoyo en los momentos de mayores dificultades.

A mi novio por cederme tiempo y espacio mientras estudiaba, por apoyarme y animarme todo el tiempo durante mi estancia, por encontrar la manera de aligerar los momentos difíciles haciéndome sonreír siempre, por equilibrarme y por todo su amor.

Al Dr. Manuel Ángel Quevedo López por su apoyo y facilidades en la realización de mi estancia y por todo el esfuerzo que sé que ello implicó.

Al Dr. Dainet Berman Mendoza por estar siempre al pendiente del avance de mi formación profesional y de esta investigación en especial, por su tiempo, esfuerzo y apoyo.

Al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos por apostar todo por el posgrado.

Al Ing. Oscar Dávila Rubio por su consejo, guía y apoyo.

A los doctores Norberto Hernández Como e Israel Mejía por su aportación al proyecto y por todo su apoyo durante mi estancia en UTD.

A todos mis maestros de la maestría.

Al M. C. Carlos Pereyda Pierre porque su apoyo siempre estuvo ahí y por su amistad.

Al maestro Rayner Ruiz por su amistad y especial colaboración en las traducciones de mis trabajos.

A todos mis compañeros y amigos del posgrado que sin duda alguna aportaron mucho en mi formación profesional y personal: Tere, Eulices, Roberto, Nancy, Jaime, David, Mónica, Francisco Berrellez, Germán, Marien, Frank, Hiram, Carlos, Javi, Gema, Omar, Ferrá y en especial a Lucía y Aldo por todo lo aprendido y compartido durante la estancia.

A mis amigos del Cinvestav Querétaro, por su amistad y especial apoyo en la última parte de mis experimentales junto con todo lo que ello conllevó: Paya, Aura, David, Viann, Aime, Lucy, Karla, los quiero mucho y muchas gracias.

A mis compañeros y amigos de UTD por su tiempo, paciencia, consejos, por todo lo compartido y por toda su ayuda durante y después de mi estancia: Beto, Carlos Ávila, Uriel, Martha Rivas, Marcela, David, Clemente, Aldo, Caro, Luis, Martha Serna, Adrián, Ana, Maribel, Erika, Karla, Roberto, Santosh, Mahomad, Rujuta, Ashley, espero que en algún lugar del mundo volvamos a coincidir.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el soporte económico de mis estudios y estancia.

A toda mi familia, amigos y todos los que directa e indirectamente tuvieron que ver con mis estudios y este proyecto gracias totales.

RESUMEN

En este trabajo se realizó la fabricación de películas delgadas de sulfuro de cadmio por el método de depósito por láser pulsado y posteriormente se doparon con Sb_2S_3 por la técnica de co-depósito en el mismo equipo sobre sustratos de vidrio y silicio mecánico. Los depósitos fueron realizados a una temperatura de $100^\circ C$ y $350^\circ C$ mismos que después fueron sometidos a un tratamiento térmico a $150^\circ C$ y $400^\circ C$ respectivamente en un ambiente de Hidrógeno-Nitrógeno conocido como gas formante por 1 hora. Los dopajes se realizaron con valores de 0, 1, 3, 5, 7 y 10%. El análisis de las propiedades físicas, químicas, eléctricas y ópticas de las películas se realizó utilizando los métodos de: difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, absorción ultravioleta visible, microscopía electrónica de barrido, mediciones de corriente-voltaje por el método de 4 puntas. Los resultados obtenidos mostraron que se obtuvieron películas delgadas uniformes con espesores de aproximadamente 100 nanómetros y con ambas estructuras cristalinas típicas del CdS, cúbica y hexagonal, la resistencia del material semiconductor disminuyó conforme se aumentó la concentración de dopaje mientras que la banda prohibida aumentó. Se fabricaron transistores de película delgada canal N usando la técnica de máscara de sombra con una estructura compuerta inferior, contacto superior, utilizando óxido de hafnio como dieléctrico de compuerta, depositado por la técnica de depósito en capas atómicas.

ABSTRACT

In this research it was realized the fabrication of thin cadmium sulphide films by pulsed laser deposition method and then they were doped with antimony sulphide by co-deposition technique in the same equipment on top of glass and mechanic silicon. The deposition was made at 100°C and 350°C and then was submitted at thermal process in forming gas ambit at 150°C and 400°C respectively for 60 minutes. The dope was realized since 0% until 10%, between 1, 3, 5 and 7%. The physical, chemical, electrical, and optical properties were analyzed using this methods: X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, UV-Vis absorption, scanning electron microscopy, current-voltage measurements by four point proof, the results obtained shown uniform thin films with 100 nanometers of thickness approximately, crystal structures with both CdS structures: cubic and hexagonal, the semiconductor material resistance decrease when increase the dope concentration while the band gap increase. Thin films transistors with channel type N were made by shadow mask technique with bottom-gate, top-contact structure using hafnium oxide like dielectric in gate which was deposited by atomic layer deposition.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

Desde la invención del primer transistor a mediados del siglo pasado en los laboratorios *Bell*, el cual se muestra en la figura 1, el silicio ha sido considerado el material electrónico por excelencia, debido a sus interesantes propiedades, entre las que se puede destacar el hecho de que es un material semiconductor muy abundante en la corteza terrestre por lo que es utilizado en una gran variedad de circuitos electrónicos. Durante más de 50 años el silicio ha sido la base de la electrónica moderna, sin embargo ahora existen aplicaciones en el área de la nanoelectrónica, para las cuales el silicio ya no es un material útil, por lo que actualmente se realiza una intensa búsqueda de materiales semiconductores con propiedades diferentes a las de éste, por ejemplo que sean flexibles, transparentes y fáciles de procesar, sobre todo a bajas temperaturas, y además que sean capaces de realizar funciones optoelectrónicas. Entre los materiales que muestran dichas propiedades se puede mencionar, de manera general, a los materiales nanoestructurados, que presentan propiedades sumamente interesantes como: un fácil procesamiento, flexibilidad y bajo costo. Los materiales semiconductores con propiedades novedosas más conocidos son en general los nitruros, los calcogenuros, los polímeros y algunos óxidos. Los calcogenuros son compuestos de las columnas II-VI de la tabla periódica. Entre los calcogenuros un compuesto que ha llamado fuertemente la atención es el Sulfuro de Cadmio (CdS), que tiene las desventajas de ser tóxico y altamente contaminante para el ambiente, sin embargo, también ha demostrado ser un semiconductor interesante, con un band gap de 2.47 eV y una capacidad de aceptar dopantes tanto tipo N como tipo P, condiciones que imperan sobre sus desventajas. Además, las propiedades

electrónicas del CdS se pueden modificar al añadir impurezas con elementos de la columna IB y IIIA, actualmente se trabaja en doparlo con materiales de las familias III-V y II-VI. En este trabajo se propone fabricar películas de CdS dopándolas con Sb_2S_3 para aplicarlas al desarrollo de dispositivos electrónicos, principalmente al de transistores de efecto de campo de película delgada, mediante el método de depósito por laser pulsado, el cual permite tener un excelente control del espesor del material, entre otras ventajas que se mencionarán más adelante.

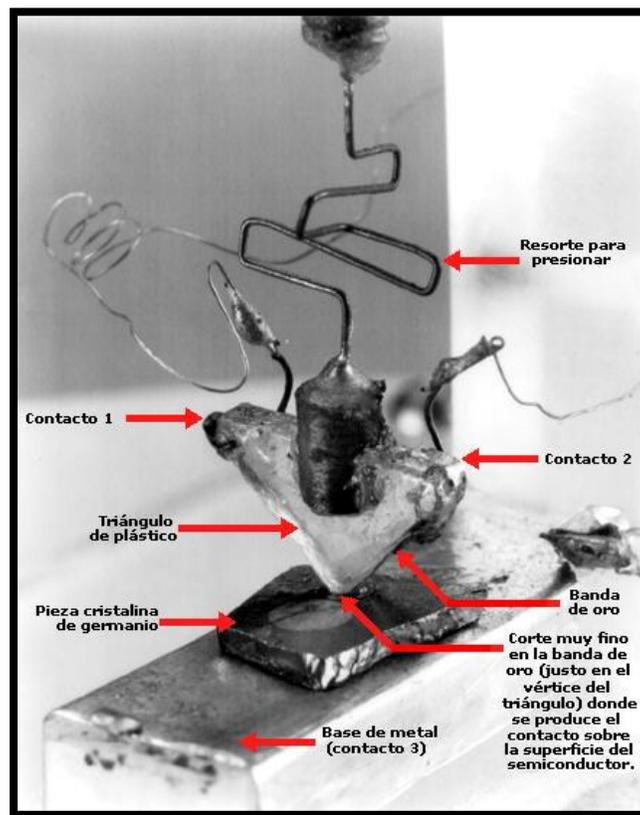


Figura 1: Primer Transistor

1.1.1 Nanotecnología

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala. La unidad de longitud es el nanómetro, el cual equivale a la un mil millonésima parte del metro (1×10^{-9} m); para darse una mejor idea de lo que esta escala representa véase la figura 2.

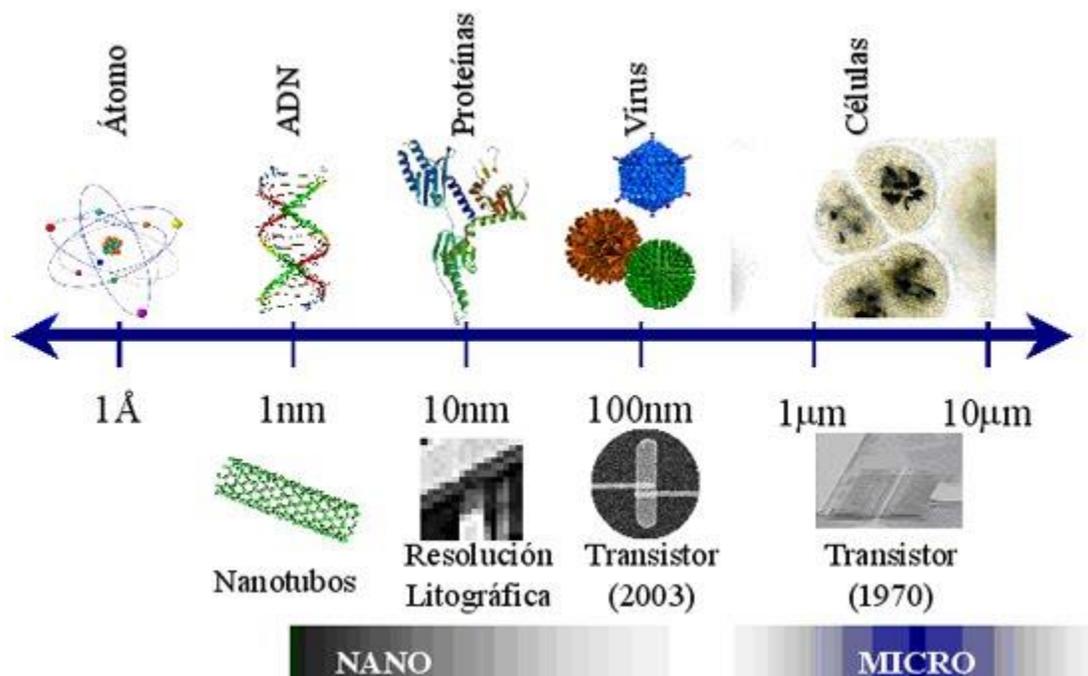


Figura 2: Circuitos a escala nanométrica.

Se considera una tecnología multidisciplinaria ya que mezcla y se asiste de las áreas de estudio mostradas en la siguiente figura.

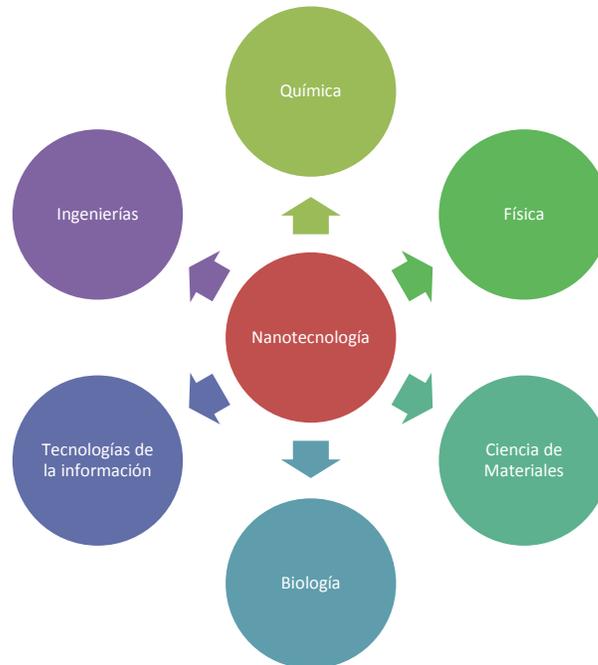


Figura 3: Disciplinas relacionadas con la Nanotecnología.

1.1.2 Nanociencia

Es la ciencia dedicada a todo el estudio e investigaciones previas necesarias para el desarrollo de la nanotecnología. Richard Feynman es considerado el padre de la nanociencia por su premio nobel de física obtenido por proponer la fabricación de productos con base en un reordenamiento de átomos y moléculas.

En la actualidad se considera que muchos de los progresos de la nanociencia estarán entre los grandes avances tecnológicos que cambiarán el mundo, tanto como para posiblemente conducir a la segunda revolución industrial¹.

1.1.3 Transistor de películas delgadas

Un transistor es un dispositivo electrónico de tres terminales que principalmente se utiliza para amplificar señales y como comparador. Se considera

la aplicación tecnológica más importante de los semiconductores². Se puede encontrar principalmente dos tipos de ellos, los transistores bipolares y los de efecto de campo, los primeros a su vez se dividen en NPN y PNP, los de efecto de campo, que son los de interés en la presente investigación, se dividen en JFET y MOSFET. Los JFET por sus siglas en inglés, Junction Field Effect Transistor o transistor de unión de efecto de campo, se dividen en canal tipo N y canal tipo P. Los MOSFET que por sus siglas en inglés significan Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor y en español transistor metal-óxido semiconductor de efecto de campo, se han construido en los últimos años en una escala nanométrica y con una estructura en capas a manera de torre, a los que se han denominado transistores de películas delgadas (TFT: Thin Films Transistors). En la figura 4, se muestra la clasificación general de los principales y más importantes transistores.

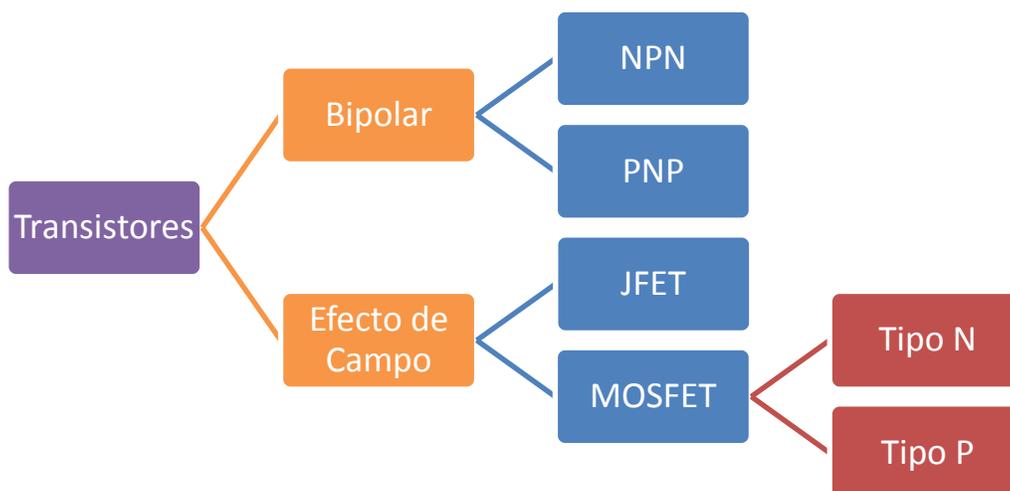


Figura 4: Resumen de los distintos tipos de transistores

1.2 HIPÓTESIS

Es posible depositar películas delgadas de CdS por el método de PLD, por sus siglas en inglés depósito por láser pulsado, técnica que se describirá más

adelante, y doparlas con Sb_2S_3 en el mismo equipo con la técnica de co-depósito consiguiendo el control de las características eléctricas del material para ser utilizado como semiconductor en la estructura de transistores de película delgada.

1.3 OBJETIVO

Estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de películas de CdS dopadas con Sb_2S_3 por el método de PLD para aplicarlas al desarrollo de dispositivos electrónicos.

1.3.1 Metas

- Depositar películas delgadas de CdS por el método de PLD con los parámetros optimizados y realizar las caracterizaciones pertinentes.
- Depositar películas delgadas de CdS y co-depositar el agente dopante por la técnica de PLD con distintas concentraciones de dopaje, (en un rango de entre 0 y 10% a 100°C) y caracterizarlas por distintos métodos para conocer el efecto del dopante sobre sus propiedades. Realizar un tratamiento térmico sobre las películas (a 150°C) en gas formante, el cuál es una mezcla de Hidrógeno y Nitrógeno (este es un ambiente reductor para evitar la oxidación de la película), para activar el agente dopante y volver a caracterizar.
- Incrementando la temperatura de depósito a 350°C dejando fijo el rango de dopaje y evaluar los cambios en las propiedades. Someter a tratamiento térmico las películas a 400°C en ambiente de gas formante y de nuevo caracterizarlas.
- Construir transistores de película delgada utilizando al CdS como semiconductor de canal por el método de máscara oscura para evaluar la funcionalidad del semiconductor.

1.4 JUSTIFICACIÓN

El sulfuro de cadmio ha sido ampliamente estudiado en la última década ya que presenta propiedades sumamente interesantes como las ya mencionadas, sin embargo, para poder aplicarlo al desarrollo de dispositivos electrónicos, es necesario controlar sus propiedades electrónicas, principalmente la banda prohibida, es por ello que en este trabajo se propone dopar al CdS con Sb_2S_3 para modificar de manera controlada la banda prohibida del sulfuro de cadmio.

Además, como se mencionó anteriormente, si bien el Silicio ha sido el semiconductor más utilizado hasta ahora, se sabe que sólo se pueden fabricar obleas del mismo con un diámetro máximo de 12 pulgadas, por lo que si se desea aplicarlo en dispositivos de mayor tamaño, ya sea en fotoceldas como las de la figura 5, pantallas, etc. se vuelve una labor un tanto compleja, cara y poco práctica.

Dentro de los requerimientos que la innovación tecnológica demanda, tamaño de dispositivos para gran área y a bajo costo, entre otras, y con los cuales el CdS se sobrepone sobre al silicio, están aquellas aplicaciones en las que se trabaja con materiales plásticos los que principalmente requieren un manejo a baja temperatura y que tienen la característica de ser transparentes y flexibles para las múltiples aplicaciones que ahora emergen en el mercado.



Figura 5: Fotoceldas de CdS.

1.5 ESTRUCTURA DE LA TESIS

En el capítulo I a manera de introducción se muestran los antecedentes que preceden la investigación y un panorama general de la misma incluyendo hipótesis, objetivos y justificación, destacando la importancia y viabilidad de desarrollar el proyecto que se propone en este trabajo de tesis.

Para el capítulo II titulado "Semiconductores" se estudian los fundamentos teóricos necesarios para entender el comportamiento del material de acuerdo con sus propiedades semiconductoras y dirigir la investigación conforme a los resultados que se vayan obteniendo para así cumplir los objetivos planteados.

El capítulo III lleva por nombre "Procesos de Síntesis", en él se mencionan de manera descriptiva y breve los sistemas mediante los cuales se pueden sintetizar distintas clases de materiales nanoestructurados en la actualidad, incluyendo desde luego los utilizados en este trabajo y resaltando las ventajas por las cuales fueron elegidos.

"Procesos Experimentales" es el título adjudicado al capítulo número IV en el que se describe de manera detallada cada uno de los procedimientos utilizados en la investigación, incluyendo modelo y descripción de equipos así como las rutinas seguidas.

En el capítulo V denominado "Resultados y Análisis" se muestran los resultados de cada una de las caracterizaciones que se realizaron en cada parte de la investigación, así como los análisis efectuados para optimizar las características del material para desarrollar los FET's.

En el capítulo VI llamado "Conclusiones y trabajo futuro" se hace una conclusión general de todo el trabajo de investigación y se propone un posible trabajo futuro a desarrollar.

CAPÍTULO II

SEMICONDUCTORES

En el presente capítulo se mostraran los conceptos fundamentales de la física de semiconductores, así como una revisión de la clasificación de los principales materiales que actualmente se usan en el desarrollo de dispositivos electrónicos.

2.1 FUNDAMENTOS DE SEMICONDUCTORES

Toda la materia puede presentar tres estados básicos principales: sólido, líquido o gas. Desde el punto de vista eléctrico los materiales pueden clasificarse como: conductores, semiconductores y aislantes, dicha naturaleza depende de la cantidad de portadores libres de carga que contenga.

Un conductor es el nombre que recibe cualquier material que permite un flujo generoso de corriente cuando una fuente de voltaje de magnitud limitada se aplica a través de sus terminales, es decir tienen una resistencia baja. Un aislante o dieléctrico, por el contrario, es un material que presenta un nivel de conductividad muy bajo, que se oponen al paso de la corriente cuando se encuentran bajo la presión de una fuente de voltaje aplicada y cuenta con una resistencia alta.

El prefijo *semi* se aplica a un rango de nivel entre dos límites. Por lo que se puede inferir que un semiconductor es un tipo de material que posee un nivel de conductividad que se localiza entre los extremos de un semiconductor y de un aislante, o que bajo ciertas circunstancias puede comportarse como aislante y bajo otras como conductor. Los semiconductores se caracterizan por contar con 4 electrones en su capa de valencia, pudiendo aceptar así distintos enlaces con

elementos con mayor o menor número de electrones de valencia para cumplir la regla del octeto de Kossel, su resistencia oscila entre 10^{-2} y $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ y su ancho de banda prohibida entre 0 y 4 eV.

Como es del dominio público, el átomo se estructura de tres partículas básicas, los protones y neutrones los cuales se encuentran en el núcleo y los electrones mismos que se encuentran orbitando alrededor del núcleo, los que se encuentran en la capa exterior son denominados electrones de valencia, los que ya anteriormente se mencionaba que son responsables de determinar la naturaleza de la materia y a su vez la aceptación o rechazo de enlaces. De acuerdo a la física cuántica se sabe que los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados unos de otros, pero si se considera una gran cantidad de átomos la situación cambia y se forman bandas de energía.

Para clarificar la diferencia entre conductor, semiconductor y aislante se utiliza la teoría de bandas de energía. La interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular de enlace y otro de antienlace, estos tienen energías tan parecidas que se describen en forma más adecuada como "bandas". La conductividad eléctrica en un sólido depende de la separación y de la ocupación de estas bandas de energía. Principalmente se pueden definir tres bandas en este modelo: la banda de valencia, la de conducción y la separación entre estas recibe el nombre de banda prohibida; teniendo entre ellas el acomodo que se muestra en la figura 6.

La banda de valencia es en donde se ubican los electrones de valencia, los que serán encargados de realizar los enlaces, la banda prohibida o band gap es una región energética entre la banda de valencia y la banda de conducción, en la cual es imposible que los electrones se encuentren y en la banda de conducción se encuentran los electrones libres mismos que son responsables de la conducción eléctrica.

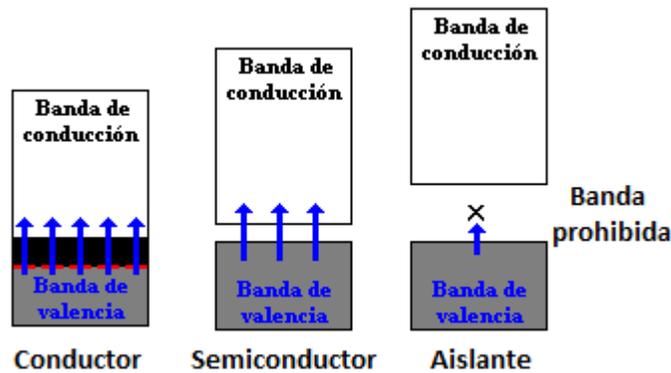


Figura 6: Estructura de las bandas de energía.

Según el principio de exclusión de Pauli, considerando un cristal con N átomos, cada banda podrá acomodar un máximo de $2 \cdot (2l+1)N$ electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las $2l+1$ orientaciones del momento angular orbital, de no ser por este principio los electrones se aglomerarían en su estado de mínima energía haciendo así imposible la formación de bandas.

Para los conductores la banda de valencia se encuentra parcialmente llena y esta se traslapa con la de conducción siendo inexistente la banda prohibida y debido a que la banda de conducción se encuentra vacía es suficiente una cantidad pequeña de energía para que los electrones de valencia pasen a la banda de conducción, siendo en esta región libres para desplazarse por todo el material contribuyendo de esta manera al proceso de conducción. Para los aislantes la banda prohibida es tan ancha que a los electrones les es imposible cruzar de la banda de valencia a la de conducción aún con una cantidad grande de energía, por lo que la banda de valencia se encuentra completamente llena y la de conducción completamente vacía, como se muestra en la figura 6.

Los semiconductores tienen una banda prohibida de tamaño medio, en condiciones naturales, más adelante se verá que esta se puede modificar, la banda de conducción está casi vacía y la banda de valencia está casi completa, por lo que, en algunos casos es suficiente un pequeño incremento en la temperatura

para tener la energía suficiente para que los semiconductores pasen de comportarse como aislantes a empezar a conducir.

2.1.1 Principales tipos de semiconductores

Se puede dividir a los semiconductores como intrínsecos y extrínsecos y a su vez como tipo n y tipo p.

Los semiconductores intrínsecos son aquellos semiconductores puros por causas naturales, el Germanio y el Silicio son los más comunes, estos tienen 4 electrones de valencia y no es necesario que completen el octeto para encontrarse estables ya que al solidificarse adoptan estructuras repetitivas conocidas como cristales, de manera que cada átomo tiene a otros cuatro a su alrededor compartiendo con ellos un electrón en coparticipación. Los semiconductores intrínsecos a una temperatura cercana al cero absoluto se comportan como aislantes pero a temperatura ambiente empiezan a conducir debido al electrón en coparticipación y a su banda prohibida estrecha por lo que el electrón libre ocupa el hueco próximo y así sucesivamente, efecto denominado recombinación, véase la figura 7 para mayor claridad.

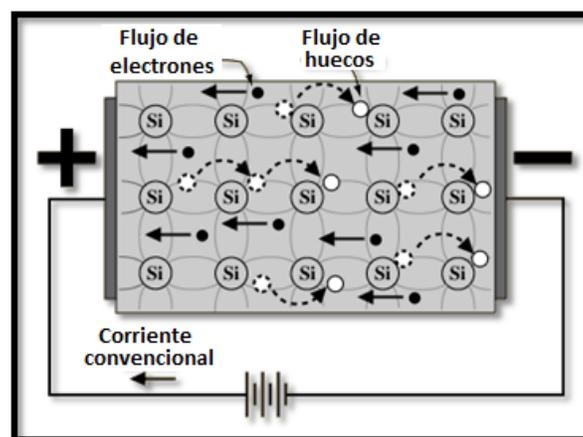


Figura 7. Recombinación electrónica en un semiconductor cristalino intrínseco.

2.2 SEMICONDUCTORES TIPO N Y TIPO P

En los semiconductores extrínsecos se agregan de manera intencional a la red cristalina átomos de otros elementos, impurificando o dopando a la red, considerándose un dopaje a la coexistencia de 1 átomo de impureza por cada 10^8 átomos en el cristal como se muestra en la figura 8.

Considerando un semiconductor con 4 electrones de valencia si se dopa con un material que tenga 5 electrones de valencia tendremos 4 covalencias y un electrón libre adicional, el cual mejorará la conductividad del semiconductor y a este nuevo semiconductor se le denominará "tipo n" por su exceso de carga negativa y a la impureza se le llamará "donadora" porque dona un electrón a la red. En cambio, si se dopa al semiconductor con un elemento con 3 electrones de valencia se tendría el efecto contrario ya que faltaría un electrón para tener el octeto generando así un hueco positivo, obteniendo ahora un semiconductor "tipo p" denominado así debido al exceso de carga positiva y considerando a las impurezas como "aceptoras". En la figura 8, se muestran diferentes tipos de semiconductores intrínsecos, extrínsecos tipo N y tipo P. El dopaje de materiales intrínsecos para formar semiconductores extrínsecos es importante ya que nos permite controlar las propiedades eléctricas de los semiconductores y de esta manera ampliar el rango de aplicaciones de estos.

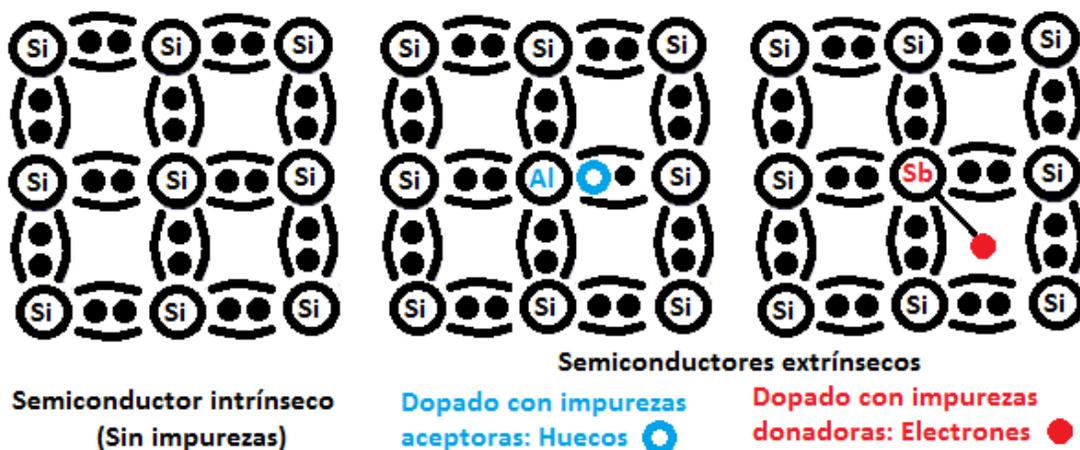


Figura 8. Tipos de semiconductores.

2.3 CALCÓGENUROS

Los calcogenuros son un grupo de compuestos químicos que contienen un anión que surge de la unión de un elemento del grupo 16 de la tabla periódica, los que se conocen como anfígenos, con un metal electropositivo. Esto no aplica para formaciones con oxígeno ya que ellos específicamente son denominados óxidos, este término se refiere a los seleniuros (compuestos con Selenio), telururos (compuestos con Teluro) y sulfuros (compuestos con Azufre), como el caso del CdS cuya estructura cúbica puede verse en la figura 9.

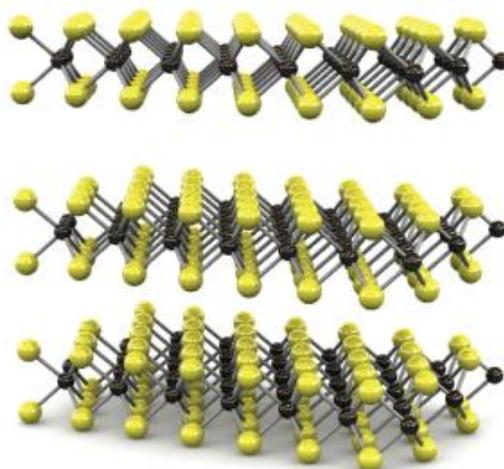


Figura 9. Estructura del CdS como calcogenuro distinguiendo por colores el metal y el anión.

2.3.1 Tipos de calcogenuros

Los calcogenuros suelen dividirse de dos maneras: dependiendo del tipo de metal con el que sean formados y en función del estado de oxidación del metal que contengan. A su vez, la primera división se subdivide en dos: los que son formados con un metal alcalino o alcalinotérreo y los que contienen un metal de transición. La segunda división cuenta con las siguientes subdivisiones para el azufre, que es el de interés en esta investigación, monosulfuros, bisulfuros,

sesquisulfuros o subsulfuros. Un resumen esquemático de los calcogenuros puede apreciarse en la figura 10.

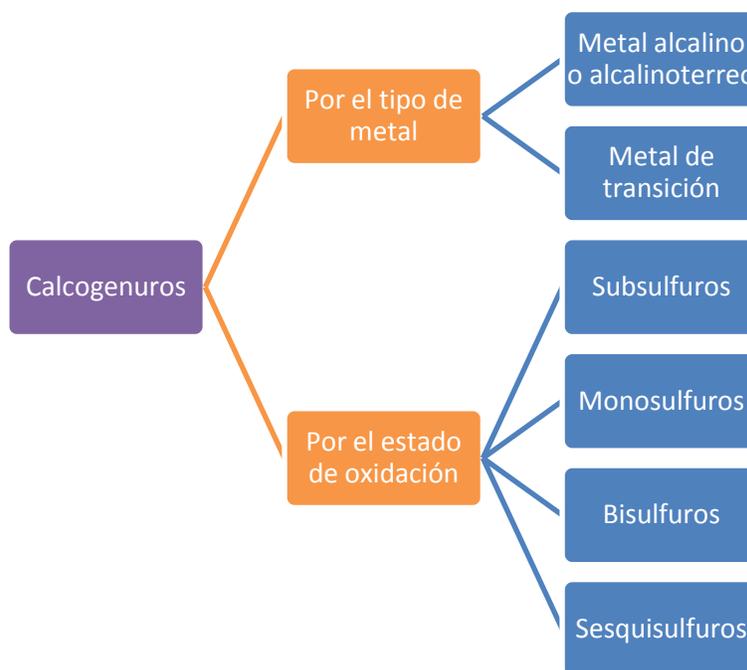


Figura 10: Tipos de calcogenuros.

2.4 CdS: PROPIEDADES, VENTAJAS, DESVENTAJAS Y APLICACIONES

El sulfuro de cadmio es un semiconductor binario de los grupos II-VI, tipo n, de la familia de los calcogenuros, físicamente color amarillo, tiene un peso molecular de 144.47 gr/mol, su punto de fusión es a los 1750 °C, densidad de 4.82 gr/cm³, una resistividad eléctrica en el orden de 10⁵ Ω, una función de trabajo igual a 4.7 eV, su movilidad eléctrica oscila alrededor de 200 cm²/V·s, puede presentar dos estructuras cristalinas: cúbica centrada en las caras o hexagonal y tiene un band gap de 2.42 eV en su fase cúbica y 4 eV en su fase hexagonal [3].

Si bien se sabe que este es un material tóxico altamente contaminante su estudio ha sido de amplio interés debido a que es un semiconductor que tiene un alto potencial de aplicación para la tecnología moderna, propiedades ópticas que

no se observan normalmente en otros semiconductores y con un tratamiento adecuado la contaminación que llegue a generar puede considerarse casi nula.

Sus aplicaciones tecnológicas mas importantes se encuentran dentro de la nano-optoelectrónica, buscando utilizarlo en sensores, filtros ópticos, celdas solares, sistemas fotocatalíticos, transistores, entre otros. En esta trabajo se propone el desarrollo de películas de sulfuro de cadmio por el método de PLD y dopadas con Sb_2S_3 , en el próximo capítulo se detalla el proceso de fabricación.

CAPÍTULO III

PROCESOS DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS

Ya que en la actualidad cada día surgen nuevos y mejores métodos especializados para fines específicos dentro del área nanotecnológica, en este capítulo se describirán brevemente la mayoría de los procesos con los que se cuentan para desarrollar tanto materiales como dispositivos a escala nanométrica incluyendo los que se utilizaron en este trabajo y justificando la elección de los mismos.

En la fabricación de nanomateriales los procesos se distinguen en dos ramas por la manera de conseguirlos: crecimiento y erosión. Crecimiento se refiere a la construcción de estructuras, átomo a átomo, molécula a molécula. El grado de miniaturización con este enfoque es el mejor logrado hasta ahora. En el caso de la erosión se inicia el proceso a partir de materiales en bulto, o de gran tamaño, los cuales se van degradando hasta llegar a la escala nanométrica. Si bien por este lado los costos energéticos resultan ser elevados y la complejidad alta, la fiabilidad del material que se obtiene bien merece la pena, lo suficiente como para que esta investigación se genere con estas condiciones. Por sus características se pueden considerar tres grandes grupos dentro de las dos ramas ya mencionadas: las de fase vapor, los de solución y los de tratamiento superficial, y a su vez los de fase vapor se pueden dividir en dos: los químicos y los físicos, se ahondará un poco más en los últimos. En los químicos se encuentran la deposición química en fase vapor, pirolisis por spray, depósito por baño químico, impresión por inyección de tinta, recubrimiento por centrifugación, sol-gel, depósito por capas atómicas, etc.

En los físicos se considerará la deposición física en vapor, combustión, crecimiento epitaxial por haz molecular y la ablación láser.

Una película delgada es una fina capa de material creada a partir de la acumulación de átomos, moléculas o iones individuales sobre una superficie con un espesor menor a 10 micras.

3.1 DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR

Es la técnica mediante la cual se obtienen películas delgadas en un sistema en el que el sustrato, previamente calentado, y la fuente, generalmente un sólido, se encuentran separados por una cámara de vacío conocida como reactor en la que los elementos químicos pertenecientes a la reacción se transportan mediante un gas, logrando así el depósito y los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior.

Una película delgada es una fina capa de material creada a partir de la acumulación de átomos, moléculas o iones individuales sobre una superficie con un espesor menor a 10 micras.

Esta técnica, por sus siglas en inglés CVD (chemical vapor deposition) se divide en tres secciones dependiendo de las condiciones de depósito: a presión atmosférica (APCVD), a baja presión (LPCVD), asistido por plasma (PACVD) y asistido por láser (LCVD). Además cuenta con variantes como la epitaxia de capas atómicas (ALE), CVD de metal-orgánicos (MOCVD) y CVD de lecho fluidizado (CVD-FB). Es muy utilizada para recubrir semiconductores⁴.

3.2 ESPRAY PIRÓLISIS

Es un proceso mediante el cual se depositan películas delgadas rociando una solución química sobre un sustrato caliente donde los componentes de la

solución generan los reactivos que producen la reacción. Los reactivos se seleccionan cuidando que los que no formen parte del compuesto final deseado sean volátiles a la temperatura de depósito. Este proceso es útil para depositar óxidos y se ha utilizado durante mucho tiempo para depositar óxido de silicio transparente sobre vidrio para su aplicación en dispositivos. El proceso de la técnica se muestra en la figura 11.⁵

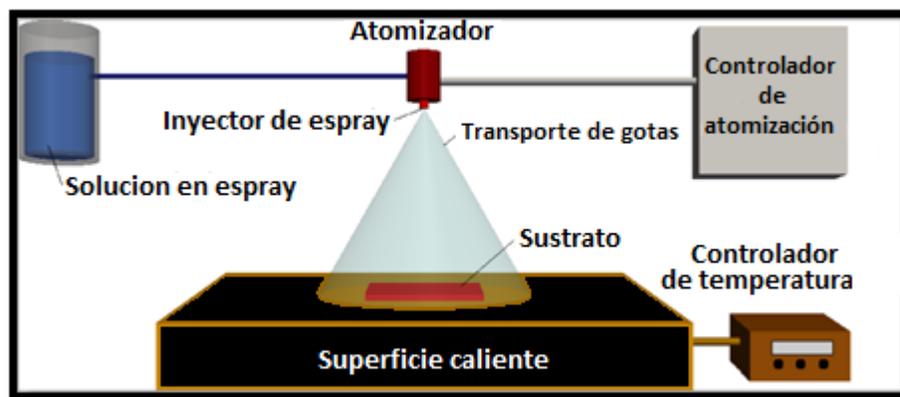


Figura 11: Proceso de spray pirolisis.

3.3 DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO

Es el método mediante el cual se depositan películas delgadas haciendo inmersiones del sustrato en una solución acuosa de los elementos del compuesto que se desea obtener, a cierta temperatura y por un tiempo determinado, siendo estos, junto con las concentraciones, los elementos que proporcionan las propiedades del depósito. Los elementos de la solución deben incluir una o más sales de un metal, una fuente que proporcione el calcogenuro, un agente acomplejante y un buffer para balancear el pH, en caso de ser necesario. El depósito de la película ocurre cuando todos los elementos presentes en la solución química, reaccionan en la superficie del sustrato.

Dentro de sus ventajas se tiene que es una técnica muy sencilla y económica sin embargo es muy difícil controlar la velocidad de depósito y por lo tanto el espesor y la uniformidad del mismo.

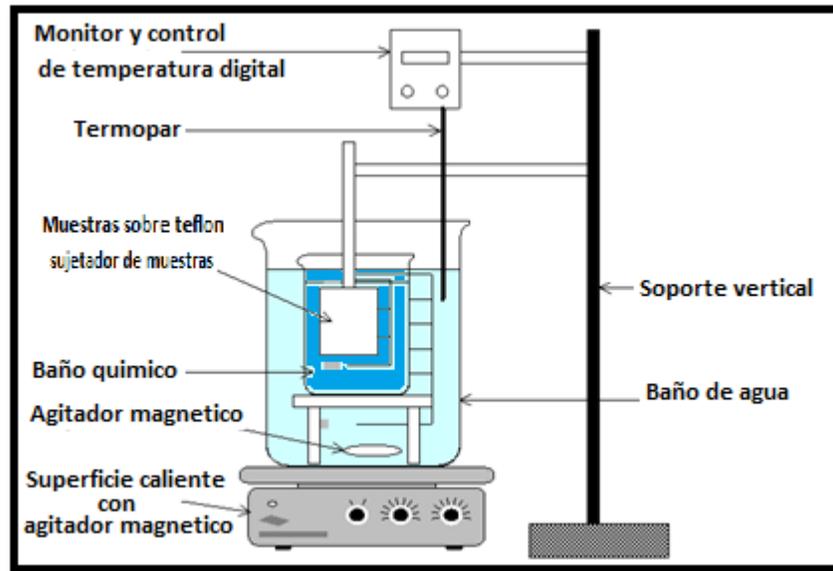


Figura 12: Equipo de depósito por baño químico.

3.4 IMPRESIÓN POR INYECCIÓN DE TINTA

Esta técnica se basa en la impresión de una solución sobre algún sustrato mediante un equipo a manera de impresora como el mostrado en la figura 13. Se ha utilizado en los últimos años como un método de fabricación de forma libre para la construcción de piezas tridimensionales y está siendo explorado como un modo de impresión para dispositivos eléctricos y ópticos, especialmente cuando éstos implican componentes orgánicos, también se está utilizando para producir matrices de proteínas y ácidos nucleicos. La necesidad de una tecnología de inyección de tinta versátil para la formación de materiales de forma gratuita y para dispositivos de múltiples capas plantea una serie de problemas que no aplican a la impresión convencional de imágenes. Se necesitarán resoluciones más altas si se

van a imprimir dispositivos nanométricos. Además, debe ser posible imprimir capas libres de orificios para evitar el cortocircuito de los dispositivos. Deben estar impresas múltiples capas de tal manera que se mezclen y reaccionen para formar un único material o que se formen capas discretas sin mezclar, dependiendo del requerimiento. La impresión directa de materiales electrónicos funcionales puede proporcionar una nueva ruta a la fabricación a bajo costo de circuitos integrados, sin embargo para fines de investigación esta técnica está en fase inicial, como ya se había mencionado.

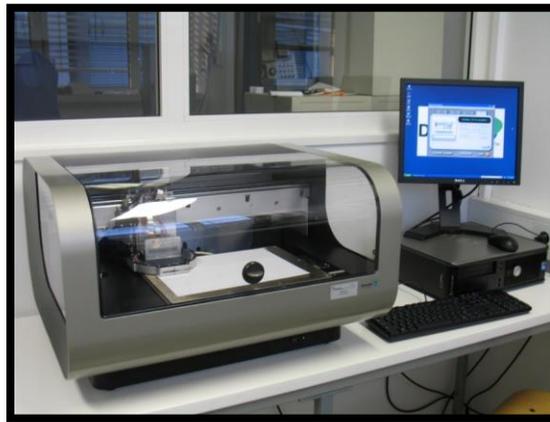


Figura 13: Impresora de inyección de tinta utilizada para nanodispositivos.

3.5 RECUBRIMIENTO POR CENTRIFUGACIÓN

Es una de las técnicas más económicas y sencillas para depositar películas delgadas, fue desarrollada por el grupo de investigadores del T. J. Watson Research Center de IBM en el estado de Nueva York en Estados Unidos encabezado por David Mitzi, en la cual se colocan gotas de una solución líquida en un plato giratorio, similar al centrifugador de pinturas, el líquido es distribuido de manera uniforme por toda la superficie debido a la fuerza centrípeta. El espesor de la película depende de la viscosidad del líquido, la velocidad y el tiempo del centrifugado. Si bien es una técnica para obtener semiconductores de manera

económica, como ya se mencionó, para el sulfuro de cadmio presenta una baja movilidad de cargas, además su repetitividad resulta complicada debido a que cualquier variación, por pequeña que sea originará un cambio grande en las propiedades de la película.

3.6 SOL-GEL

Es un proceso químico que se realiza en 5 pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sintetizado. Las reacciones químicas que ocurren son la hidrólisis y la policondensación. Permite crear materiales policristalinos y amorfos como combinaciones de óxidos y doparlos.

Sol: Se refiere a una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido.

Gel: Es una red porosa tridimensional formada por la interconexión de partículas sólidas en un medio líquido.

El depósito se inicia sintetizando lo que llamamos sol, después ocurre su hidrólisis y condensación para formar un sólido lleno de solvente, al que llamamos gel. El siguiente proceso es el llamado envejecimiento, en el cual se extrae el solvente del gel dejándolo reposar a temperatura ambiente por un periodo de tiempo, el gel se encogerá expulsando el solvente y el agua residual. Al final se lleva lo obtenido a tratamiento térmico para eliminar el solvente y agua que pudieran haber quedado y para reducir el tamaño del poro para obtener al fin un monolito o una película delgada.

Si bien el proceso no es nuevo, aún se desconocen la totalidad de los mecanismos involucrados⁶.

3.7 DEPÓSITO POR CAPAS ATÓMICAS

El depósito por capas atómicas es similar a la deposición química de vapor, expuesta en la sección 3.1, a excepción de que en ésta la reacción se divide en dos medias reacciones y los precursores químicos solo se encuentran en la superficie del sustrato. Se basa en la obtención secuencial de estados estables y auto controlados en la superficie. Se utilizan reactivos secuenciados en condiciones termodinámicas en las que ocurre una saturación de la superficie entre cada reactante y la superficie.

La secuencia que ocurre dentro del reactor del equipo es la mostrada en la figura 14. El depósito se divide en 4 etapas, en la primera se introduce un pulso del material precursor a la superficie, en la segunda se lleva a cabo una purga, en la tercera se introduce un pulso del material oxidante y en la cuarta se purga de nuevo para expulsar los elementos sobrantes. Este ciclo se repite el número de veces proporcional al espesor de película que se desea⁷.

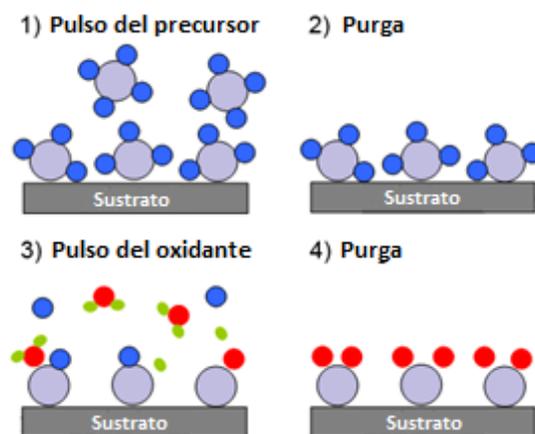


Figura 14: Proceso de depósito por capas atómicas.

Por este método se pueden lograr películas homogéneas, altamente reproducibles, con un control del espesor del orden de Angstroms, las temperaturas de depósito son bajas y se puede depositar una amplia gama de materiales con niveles bajos de impureza por lo que se elige esta técnica para

depositar el material dieléctrico en la estructura para evaluar al semiconductor como transistor de película delgada.

3.8 DEPOSICIÓN FÍSICA EN VAPOR

Es un término empleado para un amplio conjunto de técnicas que incluyen depósitos de películas delgadas con espesores en el orden de los nanómetros, en su forma más general se parte de un material sólido, el cual se calienta hasta evaporarse para conseguir el depósito. Para lograr depósitos de este tipo se requieren sistemas de alto vacío con niveles bajos de impurezas que puedan controlar el flujo y presión de los gases involucrados, superficies de los sustratos cuidadosamente preparadas para garantizar la reproducibilidad y un control en la temperatura del sustrato.

Estas técnicas pueden agruparse en dos: por evaporación y por pulverización. Por evaporación se diferencian dependiendo la fuente de calentamiento ya sea por resistencias, corriente eléctrica, haz de electrones o láseres y por pulverización se distinguen dependiendo la fuente de corriente utilizada en la ionización.

3.9 PULVERIZACIÓN CATÓDICA

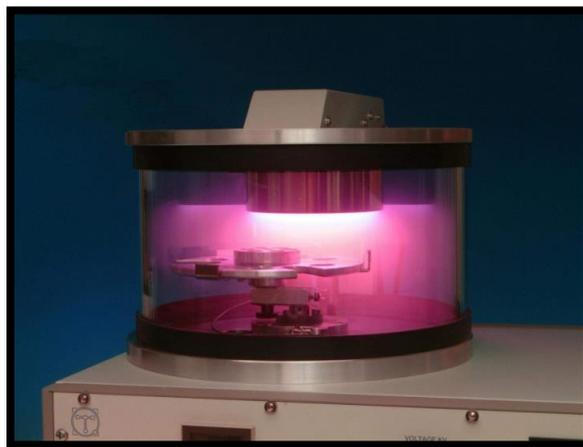


Figura 15: Equipo para depósitos por pulverización catódica.

Con este método, mejor conocido en inglés como Sputtering, se pueden hacer depósitos de películas delgadas de semiconductores, óxidos, metales y aislantes. Es una variante de la deposición física en vapor pero aquí el sólido se pulveriza mediante un bombardeo intenso de iones los que provienen de la descarga eléctrica entre dos electrodos en forma de plasma, utilizando un gas inerte como transportador, en la figura 15 se muestra el equipo utilizado para ello. En esta variante, el depósito es más rápido y las películas presentan mayor adherencia. Se puede definir un plasma como un gas parcialmente ionizado formado de electrones, iones, átomos neutros y fotones. El proceso se clarifica en la imagen número 16.

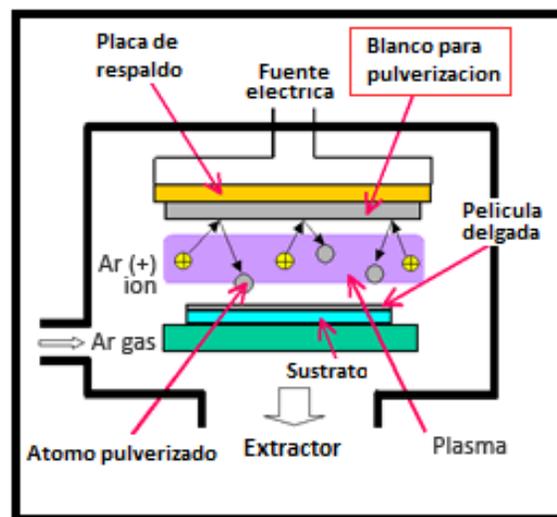


Figura 16: Proceso de pulverización catódica

El proceso se basa en el impacto de electrones acelerados a través de un campo eléctrico conocido como ionización, por lo que se requiere que la energía cinética de dichos electrones sea mayor que la energía de enlace del gas inerte que se esté utilizando.

Existen tres tipos de pulverización catódica: directa, alterna y por radio frecuencia o magnetrón y la diferencia radica en el tipo de corriente que se utilice para generar el plasma. La rutina es como sigue: se introducen el sustrato y el blanco en la cámara, la cual posteriormente se lleva a vacío, se introduce el gas,

se hace circular la corriente eléctrica, se aplica un voltaje entre los dos electrodos, en el ánodo se colocó el sustrato y en el cátodo el blanco los cuales están separados a cierta distancia y se genera un campo eléctrico acelerando a los electrones y ionizando así al gas para obtener el depósito.

3.10 CRECIAMIENTO EPITAXIAL

El crecimiento epitaxial es el que se realiza de manera ordenada en el que una capa monocristalina mantiene una relación definida con respecto al sustrato cristalino inferior. Se clasifica en 3 variantes: Epitaxia en fase vapor, incluye a la epitaxia por depósito de vapor químico, además de epitaxia en fase líquida y epitaxia de haces moleculares. Todas se basan en transportar de manera física el material generalmente semiconductor hacia la oblea o sustrato calentado. Las características el producto final obtenido depende de la temperatura, la difusividad de la superficie, la limpieza, velocidad, entre otros.

El crecimiento en fase líquida se utiliza para crecer cuaternarios o ternarios muy uniformes y delgados. Se basa en la solubilidad de un soluto en un disolvente a una temperatura dada, por lo que es importante tener en cuenta los diagramas de fase debido a que las condiciones termodinámicas determinarán el espesor del depósito.

El crecimiento en fase vapor es en el que se sintetiza una película delgada sólida partiendo de una fase gaseosa mediante una reacción química, se realiza a temperaturas altas pero a presión atmosférica con velocidades de crecimiento altas.

Para el crecimiento epitaxial por haces moleculares se requiere tener un control de la temperatura, después se bombardean los haces de los materiales que están en las celdas de efusión, las cuales son pequeños crisoles que contienen y evaporan de manera controlada los materiales a ser depositados, y las moléculas que la alcanzan son las que crecen sobre la superficie con la orientación

cristalográfica del sustrato. La cámara se mantiene girando para obtener una mayor uniformidad, se encuentra en ultra alto vacío y contiene un gas noble, generalmente nitrógeno, para evitar contaminación e interacción entre las especies participantes. La velocidad de crecimiento es muy baja, aproximadamente 1nm/seg lo que permite una variación gradual de la composición del material. En la figura 17 se muestra el equipo y el procedimiento de esta técnica.

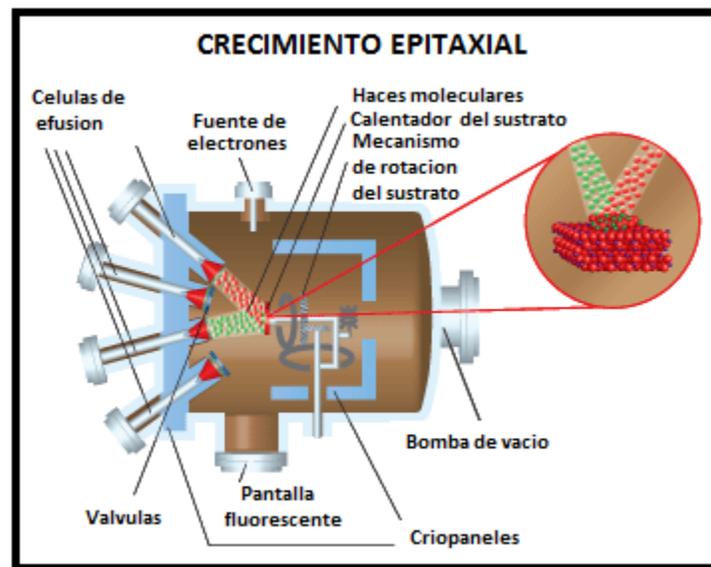


Figura 17: Equipo y procedimiento para crecimiento epitaxial por haces moleculares.

3.11 ABLACIÓN LÁSER

La ablación láser es la técnica para obtener películas delgadas en la que el material se encuentra en forma de bulto en estado sólido y es evaporado por un haz láser para adherirse así al sustrato. La técnica permite evaporar muchos materiales incluidos semiconductores, aislantes, superconductores e incluso aquellos con alto punto de fusión.

El sistema consiste en un láser que es la fuente de excitación y una cámara al vacío donde se lleva a cabo la evaporación. Se pueden utilizar diferentes láseres con frecuencias desde el infrarrojo hasta el ultravioleta cercano y en este modo se usa un láser en operación continua. El blanco y el sustrato están separados unos centímetros. El blanco generalmente está rotando para obtener una película homogénea y el sustrato se calienta para tener una adhesión mayor del material y un mejor crecimiento epitaxial.

3.11.1 Depósito por láser pulsado

Es una técnica que funciona bajo el principio de la ablación láser con la diferencia que en esta el láser no trabaja de manera continua si no en forma de pulsos, condición que contribuye en las características finales de las películas obtenidas.

Para obtener películas delgadas por depósito de laser pulsado se hace incidir un haz de rayo láser sobre el blanco del material a cierta frecuencia, el material se evapora desprendiéndose del blanco y elevándose a manera de pluma para depositarse así en el sustrato, el cual se encuentra en una posición sobre el blanco y separado de él unos centímetros.

Las reacciones físicas que ocurren dentro de la cámara durante el depósito pueden dividirse en tres partes (ver figura 18).

1. Primero la superficie del blanco absorbe la radiación del láser, los electrones se excitan, decaen al estado fundamental y emiten fonones, calentando la superficie. Debido a que en esta parte se deposita una gran cantidad de energía en un espacio muy pequeño y un tiempo muy corto (en el orden de pocos nanosegundos) aparece una interfaz sólido-líquido en la superficie que se mueve hacia el interior y continúa avanzando mientras el material se evapora en forma de pluma.

2. La absorción fotónica del vapor del material forma un plasma constituido por iones, moléculas, gotas pequeñas y partículas del blanco que son arrancadas íntegramente de él. Una vez formada la pluma esta se va a propagar al blanco, la dirección dependerá del ángulo de incidencia del láser.

3. Cuando el pulso del láser se detiene el blanco se re-solidifica cambiando solo su morfología.

El modelo térmico utilizado para estudiar la interacción entre el láser y el sólido despreciando la difusión térmica es el dado por la siguiente ecuación: $A(x, t) = [1 - R(x, t)]I(t)\alpha e^{-\alpha x}$ donde A es la energía debido al láser en cada punto del espacio y en cada instante, I(t) la intensidad del pulso del láser, α el coeficiente de absorción del blanco y R su reflectividad. Considerando que en la primera etapa del proceso hay una transición líquido-vapor se extiende el modelo térmico incluyendo el efecto de la presión superficial del líquido (P_s) sobre la temperatura de vaporización (T_v) con la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$T_v = [1/T_o - \ln(P_s/P_o) / \Delta H]^{-1}$ Donde: T_o es la temperatura de vaporización, P_o presión atmosférica y ΔH el calor latente de vaporización.

Las ventajas de esta técnica son:

- Se pueden evaporar compuestos complejos y conservar su estequiometría.
- El proceso resulta muy limpio ya que la fuente está fuera de la cámara y el tiempo de duración del depósito es generalmente corto.
- El control del espesor es muy preciso.
- Su reproducibilidad es alta.
- En este trabajo se utiliza esta técnica para el depósito del semiconductor de canal debido a las características mencionadas anteriormente.

CAPÍTULO IV

PROCESO EXPERIMENTAL

En este capítulo se expondrá cada una de las etapas necesarias para el depósito de las películas de CdS dopadas con Sb_2S_3 , incluyendo la descripción de los equipos utilizados, los procesos y la metodología aplicada.

4.1 LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS

Para garantizar la repetitividad y confiabilidad de los depósitos es necesario llevar a cabo un cuidadoso proceso de limpieza de los sustratos, en los experimentos realizados en este proyecto de investigación, se utilizaron láminas de vidrio y obleas de silicio como soporte para las películas delgadas, cada una de las cuales fue sometida a su correspondiente método de limpieza.

La limpieza de las láminas de vidrio se inició lavándolas conalconox disuelto en agua desionizada, el cual es un detergente concentrado para uso en laboratorio que sirve para limpiar de contaminantes de todas las formas, tallando las mismas con un hisopo. Seguido a esto el vidrio se introduce en un baño ultrasónico con 3 solventes en la siguiente secuencia: acetona, isopropanol y agua desionizada por un lapso de 3 minutos cada uno, con ese orden debido a que cada uno remueve los residuos del anterior. Se finaliza secándolos con Nitrógeno comprimido.

Las obleas de silicio fueron utilizadas en dos modalidades, una con silicio altamente dopadas con boro y otras de silicio mecánico al cual se le deposita óxido de silicio por una técnica térmica. La limpieza para estas era la misma que en el caso del vidrio a excepción del lavado conalconox, el cual no se realiza.

4.2 DEPÓSITO POR CAPAS ATÓMICAS DE RECUBRIMIENTO DIELECTRICO

El material utilizado fue el óxido de Hafnio el cual se depositó mediante la técnica de depósito por capas atómicas, mismo que fue descrito en el capítulo anterior, en un equipo marca Cambridge Nanotech modelo Savannah como el que se muestra en la figura 18. El equipo tiene un pequeño plato caliente sobre el que se pone el sustrato mismo que se lleva al vacío para realizar el depósito. En la parte de abajo se encuentran los cilindros y tuberías que transportan a los precursores. El equipo se encuentra conectado a una computadora con el software de control, el cual es un sistema pre cargado en el programa Lab View como el de la figura 19. Esta técnica permite el crecimiento de películas delgadas depositando capas a escala molecular. Los precursores son reactivos secuenciados que se utilizan en condiciones termodinámicas en las que ocurre una saturación superficial entre cada reactante y la superficie. Cada reacción adiciona una capa en la superficie de crecimiento de la película y al final de cada ciclo configura el arreglo cristalino final dependiendo del sustrato utilizado, la temperatura y la exposición de cada reactante. Se depositaron 30 nm de óxido de hafnio y el depósito tardaba de 3 a 4 horas para ser completado.



Figura 18: Equipo para depósito por capas atómicas.



Figura 19: Software de control para depósito por capas atómicas.

4.3 PELÍCULA DE SEMICONDUCTOR POR LA TÉCNICA DE DEPÓSITO POR LÁSER PULSADO

El depósito por láser pulsado fue la técnica utilizada para depositar al material semiconductor, debido a que esta fue descrita en el capítulo anterior se evocará a describir específicamente el equipo utilizado y la rutina seguida. En la siguiente imagen se muestra la secuencia que ocurre dentro de la cámara del equipo durante el proceso incluyendo el dopaje.

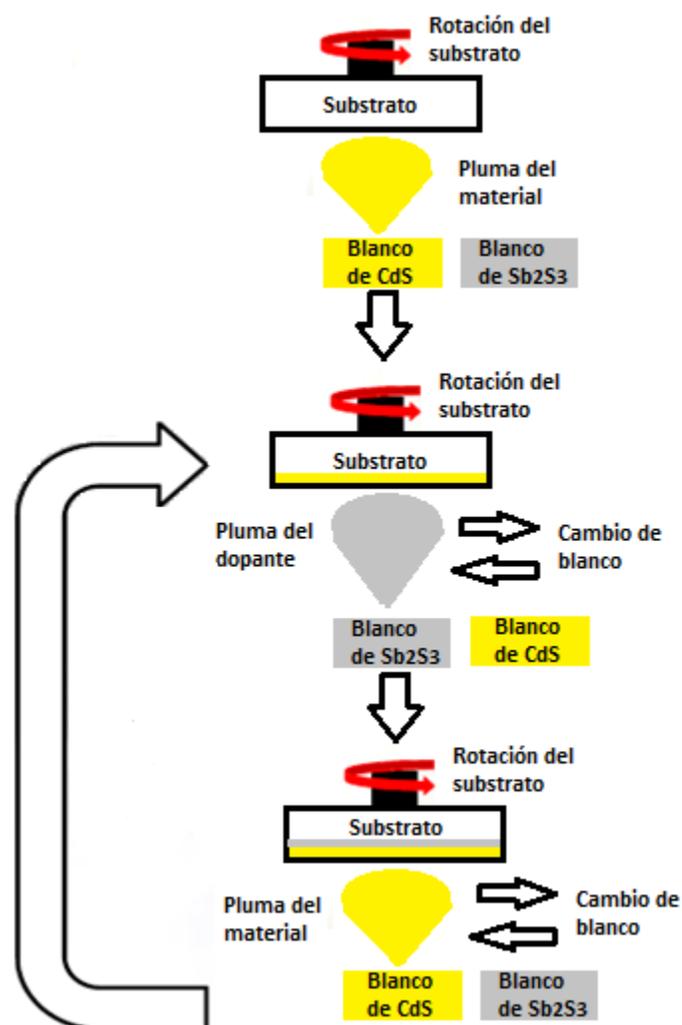


Figura20: Proceso de depósito del semiconductor por láser pulsado.

4.3.1 Descripción del equipo

El equipo utilizado es de la marca NEOCERA. La cámara principal del PLD funciona a alto vacío lo que se consigue con una bomba mecánica y una turbomolecular, la mecánica logra un nivel de vacío de 9×10^{-2} Torr de presión y la turbomolecular logra presiones de vacío de hasta 1×10^{-7} Torr, además de una compuerta que aísla la cámara, de las bombas de vacío y se deposita en un ambiente de argón. La fuente láser es de tipo excimer de la marca GAM LASER, INC. Modelo EX200, el cual emite en la región ultravioleta y opera con fluoruro de criptón KrF generando un haz de hasta 250 mJ y una frecuencia máxima de 20Hz. El láser se dirige al interior de la cámara a través de un arreglo de lentes los cuales se acomodan utilizando los principios de la física óptica. La ventana de la cámara por donde se hacen incidir los rayos láser sobre el blanco, tiene sobre puesto un vidrio móvil más delgado sobre el vidrio normalmente grueso con el que cuentan el resto de las ventanas de la cámara, a este vidrio delgado se le conoce como ventana de sacrificio y tiene el propósito de no contaminar la ventana común pudiendo limpiar los restos de material que se acumulen durante el depósito para garantizar la misma energía de láser en todos los depósitos.

Dentro de la cámara se encuentra el carrusel donde se colocan los blancos, esta tiene espacio para colocar 6 blancos distintos, esta característica es la que permite realizar el dopaje por co-deposito. Se hace girar el carrusel a distintos ángulos para cambiar de blanco y a su vez cada blanco puede girarse en su eje logrando una ablación uniforme y alargando así su vida útil. En una posición justo arriba de los blancos se encuentra el carrusel porta sustratos, éste es circular con diámetro de 2 pulgadas el cual también gira para lograr un deposito uniforme. Encima del porta sustratos se encuentra el calentador para los mismos, éste alcanza temperaturas de hasta $1,000^{\circ}\text{C}$, los sustratos se calientan con el fin de lograr mayor adherencia del material y modificar algunas propiedades en los depósitos. El sustrato se encuentra protegido por un obturador ubicado en medio de la trayectoria del depósito para que no se empiece a agregar material hasta que

se tenga controlado todo el ambiente dentro de la cámara y todas las variables ajustadas dependiendo de los requerimientos del depósito.

La siguiente fotografía muestra la cámara principal de depósito utilizada.

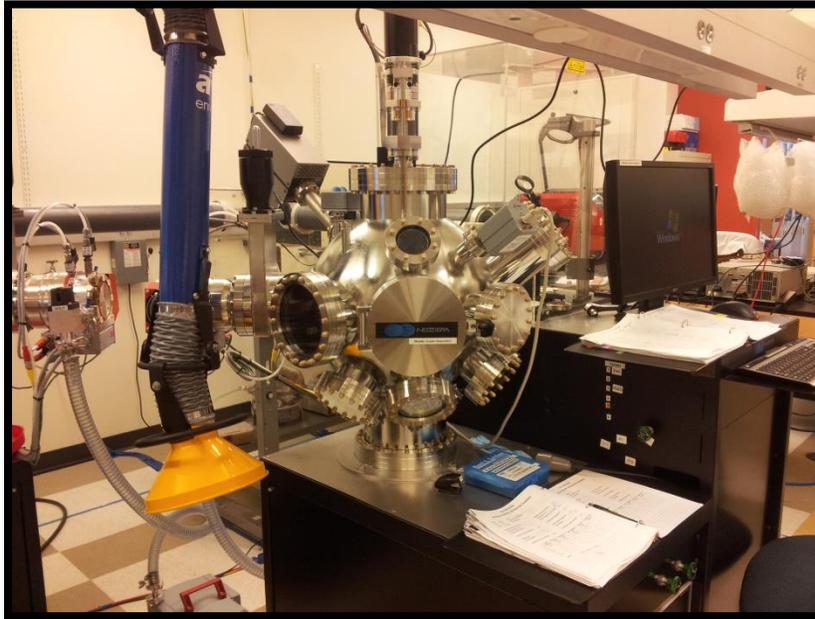


Figura 21: Cámara principal para depósito por láser pulsado.

4.3.2 Rutina y condiciones de depósito

La rutina para el depósito es la siguiente:

Se inicia encendiendo el láser y a través de su software de control se pone a calentar, esperando que llegue a 32°C lo cual tarda aproximadamente 1 hora. Para abrir la cámara se cierra la compuerta que aísla a las bombas de vacío y se apaga primero la bomba turbomolecular y después la mecánica con esto se va poniendo la cámara a presión atmosférica, se introduce nitrógeno para agilizar el proceso, una vez alcanzada una presión de $7.4 \times 10^{+2}$ Torr se abre la compuerta principal de la cámara y se coloca el extractor por 5 minutos para sacar los residuos de gases que hayan quedado, se cierra el flujo de nitrógeno, se limpia la ventana de sacrificio, en caso de ser necesario se limpia la cámara con polvo de alúmina

(Al₂O₃) y etanol, el cual resulta ser un abrasivo auxiliar en la eliminación de impurezas y se protegen las paredes de la cámara con papel aluminio para evitar la acumulación de materiales y la contaminación durante los depósitos.

Previamente se preparan los sustratos, se colocan en el porta-sustratos pegándolos con cinta kapton, si el depósito se realiza a bajas temperaturas o con pintura de plata si es a altas. Se introduce el porta-sustratos a la cámara colocándolo en su carrusel, se baja el calentador sobre el porta-sustratos, se miden las energías del láser tanto dentro como fuera de la cámara para tener un mejor control, se introducen los blancos en su carrusel posicionándolos mediante el software y se cierra la cámara principal.

Una vez realizado todo lo anterior se procede a hacer vacío en la cámara, se abre la compuerta, se enciende la bomba mecánica, una vez alcanzada la presión de 1×10^{-1} Torr se enciende la bomba turbomolecular utilizando el software a una frecuencia de 250Hz por 15 minutos aproximadamente y después se lleva a su máxima capacidad a 1,000 Hz hasta lograr el alto vacío, este proceso toma desde una hora con 45 minutos hasta 3 horas en ocasiones, dependiendo la funcionalidad de las bombas y la limpieza dentro de la cámara.

Las películas fueron depositadas a las siguientes condiciones.

Propiedad	Valor
Energía del láser	30 mJ adentro/ 40mJ afuera
Frecuencia del láser	6 Hz
Voltaje del láser	18 V
Longitud de onda del láser	248 nm
Área del laser	1.1 J/cm ² .
Espesor	100 nm
Presión	90 mTorr
Flujo de Argón	60 ssc

Número de pulsos	10,000
Temperaturas	100°C y 350°C

Tabla 1: Condiciones de depósito

Ya que se ha controlado todo lo anterior se inicia la rutina de depósito controlada desde el software: se lleva la bomba turbomolecular a 250Hz, se calienta el sustrato, se introduce argón para alcanzar una presión de 90 mTorr, se realiza una preablación de los blancos igual a 2,000 pulsos del láser para eliminar contaminantes en sus superficies, se abre el obturador y se realiza el depósito haciendo combinaciones de números de pulsos entre los blancos para obtener el dopaje y el espesor deseados, se detiene el flujo de argón, se enfría el sustrato y se procede de nuevo a poner la cámara en presión atmosférica para poder retirar las muestras.

4.4 DOPAJE POR LA TÉCNICA DE CO-DEPÓSITO POR LÁSER PULSADO

Al hecho de insertar impurezas en un semiconductor, es decir una pequeña cantidad de material de otra naturaleza, que altere los enlaces y proporcione comportamientos de banda de valencia como requerimos se le conoce como dopar. En este caso el dopaje se realizó en la misma cámara de PLD que el semiconductor en una innovadora técnica desarrollada por nuestro grupo de trabajo la cual se denominó co-depósito por láser pulsado, misma que se implementa con el objetivo de obtener todos los beneficios que implica el hecho de realizar el dopaje en la misma cámara que el semiconductor, sobre todo la de no exponer la película a los agentes contaminantes externos del medio ambiente.

Una vez conocida la razón de depósito tanto del semiconductor como del agente dopante, cada uno por separado, el proceso se realizó introduciendo ambos blancos dentro de la cámara y controlando el número de pulsos incidentes del láser en cada uno para terminar de difundir el dopante con un proceso térmico éste último externo a la cámara de PLD.

Se realizó el co-deposito en dos modalidades, la primera fue depositando 99% de los pulsos de CdS y 1% de Sb_2S_3 , si se quería contar con un dopaje al uno por ciento, obteniendo así una película delgada en bi-capa como se muestra en la figura 22.

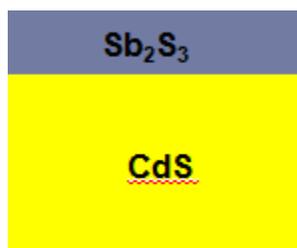


Figura22: depósito en bicapa.

La segunda modalidad de depósito consiste en distribuir equitativamente los pulsos de manera que se complete el depósito después de 10 repeticiones. Esto es, para obtener el espesor deseado se requieren 10,000 pulsos, se depositaban 999 pulsos de CdS por 1 pulso de Sb_2S_3 . Lo anterior se repite 10 veces, logrando así un depósito multicapas a manera de torre como se muestra en la siguiente figura.

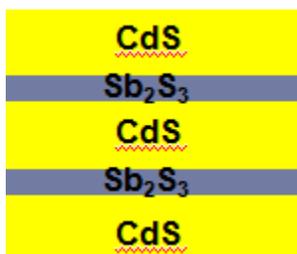


Figura 23: depósito en multicapas.

Debido a que con esta última modalidad se logró difundir el agente dopante de una manera más óptima se elige para los depósitos.

4.5 METALIZACIÓN POR LA TÉCNICA DE EVAPORACIÓN POR HAZ DE ELECTRONES

Para realizar caracterizaciones eléctricas fue necesario metalizar las muestras, así como para depositar los contactos en la estructura del transistor.

Para metalizar las muestras se utilizaron aluminio y oro como metales depositados por la técnica mencionada. El equipo con el que se cuenta para depositar metales es de la marca Temescal modelo: BJD-1800. La rutina se inicia montando las muestras a un plato giratorio que se introducía en la cámara, este se hacía girar para lograr un depósito uniforme, al igual que en la cámara del PLD este equipo también cuenta con una ventana de sacrificio que debe ser cambiada para cada nuevo depósito, se verifica que el crisol del metal a depositar cuente con material suficiente para el depósito, después se cierra la cámara y se lleva a alto vacío (2×10^{-6} Torr) por medio de dos bombas, una mecánica y una turbomolecular. También aquí se protege al sustrato con un obturador entre la muestra y la trayectoria del depósito, el cual debe verificarse que esté cerrado antes de iniciar el proceso. Se programa al equipo seleccionando de entre una lista de programas precargados el que corresponda al metal a depositar. Una vez que se tiene la presión adecuada se enciende lentamente el filamento del equipo encargado de proveer el haz de electrones, el cual evaporará el material, cuando el indicador marque la velocidad de depósito requerida se abre el obturador y se inicia el depósito, si la velocidad incrementa se disminuye la corriente del filamento, si decae se aumenta la corriente. Obtenido el espesor deseado, que para este caso fueron 100nm, se cierra el obturador, se disminuye la corriente hasta apagar el filamento, se espera a que se enfríe el crisol, se ventila la cámara, se apagan las bombas de vacío, se abre la cámara y se retiran las muestras.

4.6 TRANSISTORES POR MÁSCARA OSCURA

La técnica de máscara oscura o de sombra por máscara de su traducción del inglés shadow mask es una de las técnicas más sencillas de obtener transistores de película delgada.

Una vez que se tienen sobre la oblea de silicio 30nm de óxido de hafnio y sobre este 100nm del semiconductor se depositan 100nm de aluminio u oro por la técnica de evaporación por haz de electrones, eligiendo estos metales por ser buenos contactos óhmicos con el semiconductor. En esta técnica se coloca sobre el semiconductor una máscara que servirá de patrón para los contactos, al evaporar el metal este se depositará sólo en los agujeros de la máscara. La máscara mide una pulgada cuadrada aproximadamente, cuenta con 3 líneas de dispositivos, cada una con un ancho distinto de canal, 250, 500 y 1,000 μm ; en cada línea hay 7 repeticiones de 4 transistores con longitudes de canal diferentes, 20, 40, 60 y 80 μm ; es decir que en total por cada máscara se consiguen 84 dispositivos. La estructura final del transistor se muestra en la figura 24, son de compuerta inferior común y contacto superior.

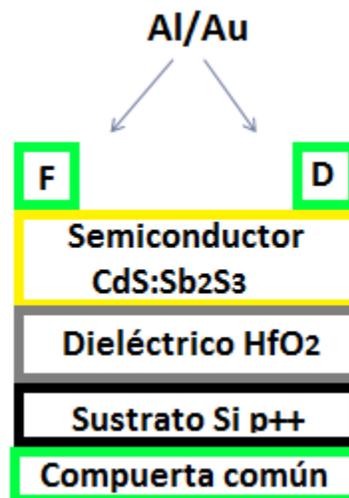


Figura 24: Estructura de los transistores.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los principales resultados de la caracterización óptica, eléctrica, morfológica y estructural de las películas de CdS dopadas con antimonio. Además se realiza el análisis de los resultados considerando condiciones óptimas para el desarrollo de dispositivos electrónicos.

Para tener una estimación de las concentraciones de dopaje fue necesario conocer las velocidades de depósito de ambos materiales para ello se depositó al CdS y al Sb_2S_3 por separado previo a la realización de los dopajes, estos depósitos se realizaron bajo las siguientes condiciones: 10,000 pulsos del láser, 90mT de presión, 6 Hz de frecuencia del láser, 100°C de temperatura de depósito y se crecieron sobre vidrio y silicio para el CdS y el Sb_2S_3 por separado, posterior a ello se midieron sus espesores y se calculó la velocidad de depósito mostrando los resultados presentados en la tabla 2.

Material	Sustrato	Espesor	Velocidad de depósito
CdS	Vidrio	93.63 nm	0.0093 nm/pulso
CdS	Oblea de Si	93.02 nm	0.0093 nm/pulso
Sb₂S₃	Vidrio	162.5nm	0.01625 nm/pulso
Sb₂S₃	Oblea de Si	132.2nm	0.01322 nm/pulso

Tabla 2: Aproximación para el dopaje por co-deposito.

Como se observa en la tabla 2 el sulfuro de antimonio crece mucho más rápido que el sulfuro de cadmio, situación que se consideró en los cálculos de concentración de dopaje.

Una vez conocidas las velocidades de depósito, para el desarrollo de este trabajo se depositaron 12 películas con las siguientes condiciones: en una primera familia se fabricaron 6 muestras a una temperatura de depósito igual a 100°C con concentraciones de dopaje de 0, 1, 3, 5, 7 y 10% a las que se les aplicó un tratamiento térmico a 150°C por una hora en gas formante, en una segunda familia se depositaron 6 muestras con los mismos porcentajes de dopaje pero a 350°C de temperatura de depósito y posteriormente se les aplicó un tratamiento térmico a 400°C durante una hora en gas formante. En total considerando las películas antes y después del tratamiento térmico se obtuvieron 24 películas, un resumen de ellas se muestra en la tabla 3.

Familia 1				Familia 2			
Bloque 1		Bloque 2		Bloque 3		Bloque 4	
No	Muestras a 100°C	No	Tratamiento térmico a 150°C	No	Muestras a 350°C	No	Tratamiento térmico a 400°C
1	CdS	7	CdS	13	CdS	19	CdS
2	CdS:Sb ₂ S ₃ 1%	8	CdS:Sb ₂ S ₃ 1%	14	CdS:Sb ₂ S ₃ 1%	20	CdS:Sb ₂ S ₃ 1%
3	CdS:Sb ₂ S ₃ 3%	9	CdS:Sb ₂ S ₃ 3%	15	CdS:Sb ₂ S ₃ 3%	21	CdS:Sb ₂ S ₃ 3%
4	CdS:Sb ₂ S ₃ 5%	10	CdS:Sb ₂ S ₃ 5%	16	CdS:Sb ₂ S ₃ 5%	22	CdS:Sb ₂ S ₃ 5%
5	CdS:Sb ₂ S ₃ 7%	11	CdS:Sb ₂ S ₃ 7%	17	CdS:Sb ₂ S ₃ 7%	23	CdS:Sb ₂ S ₃ 7%
6	CdS:Sb ₂ S ₃ 10%	12	CdS:Sb ₂ S ₃ 10%	18	CdS:Sb ₂ S ₃ 10%	24	CdS:Sb ₂ S ₃ 10%

Tabla 3: Resumen de las muestras con las diferentes condiciones de depósito.

5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Es una técnica para observar la superficie de las muestras con una resolución de hasta 100Å en la cual se hace incidir un haz de electrones haciendo

un barrido sobre el material y con distintos detectores se colectan los electrones generados de la interacción del haz con la muestra para después mediante la ayuda de un software formar una imagen que proporciona información sobre la composición química del material, forma y textura. Los electrones emitidos después de la interacción haz-superficie pueden ser de distintas naturalezas: Auger, retrodispersados, secundarios e incluso rayos X, cada especie proporciona información distinta y en el equipo requieren un detector para poder ser identificados cada uno estos detectores están formados de lentes basados en electroimanes.

En la figura 25 se presentan las micrográficas en su vista superior y de perfil de las muestras de CdS.

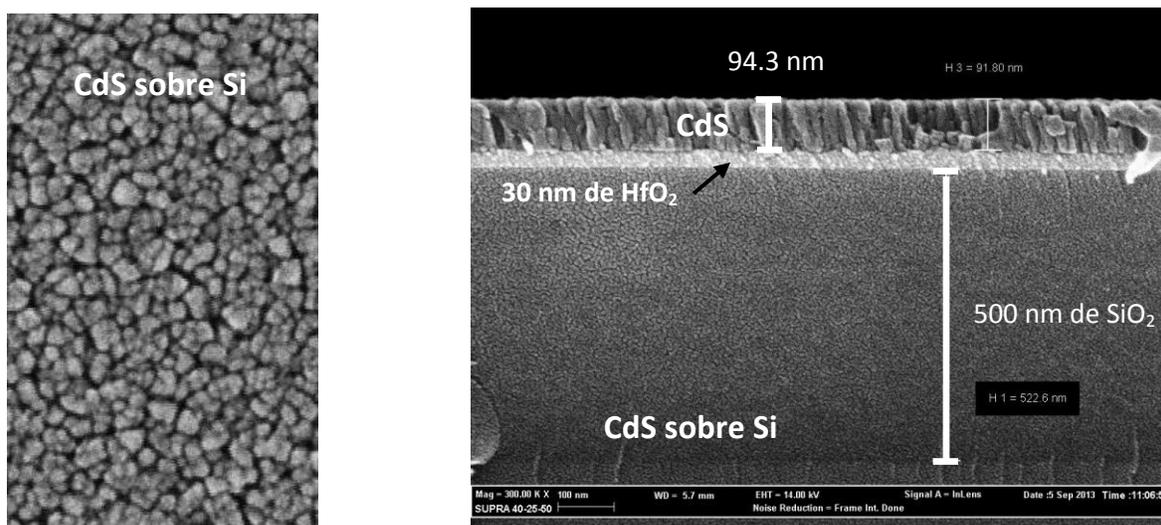


Figura 25: Vista superior y de perfil de las micrográficas de barrido para la película de CdS.

Para los primeros depósitos de CdS se observa que se obtuvieron películas uniformes, para 10,000 pulsos del láser se deposita un espesor de 94 nm aproximadamente.

En la figura 26 se presentan las micrográficas en su vista superior y de perfil de las muestras de Sb_2S_3 .

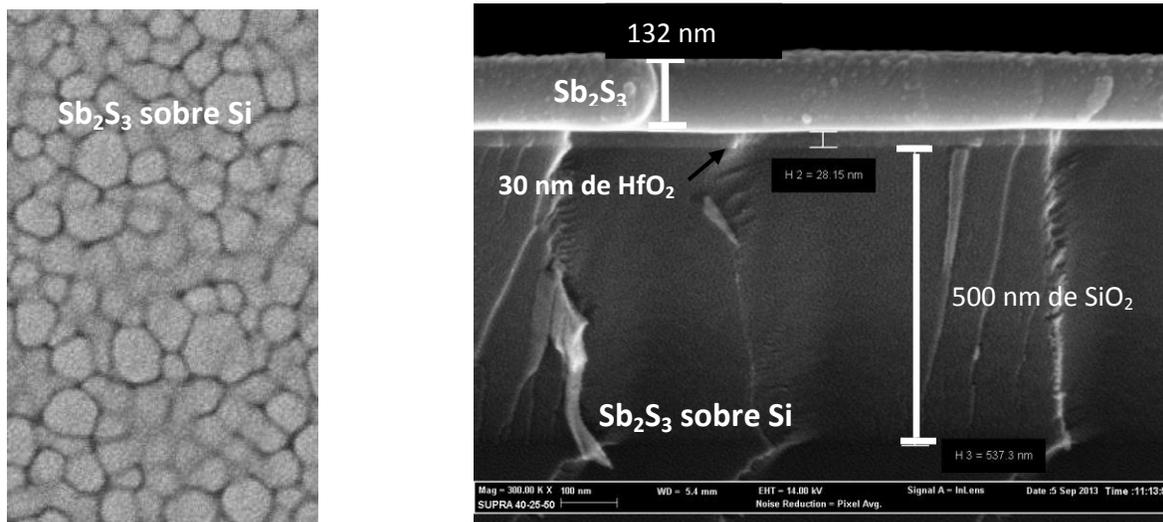
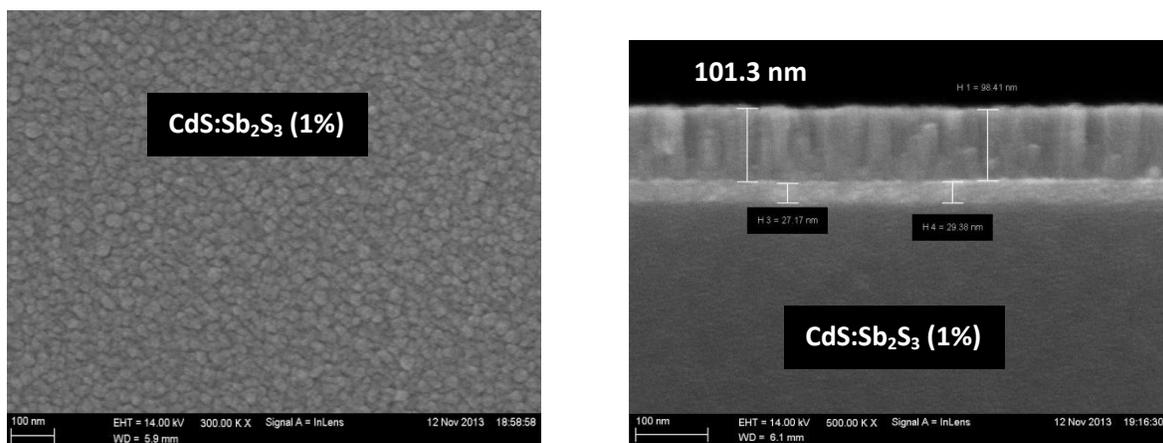


Figura 26: Vista superior y de perfil de las micrografías de barrido para la películas de Sb_2S_3 .

En los primeros depósitos de Sb_2S_3 se obtuvieron películas uniformes con un espesor aproximado de 132 nanómetros correspondientes a los mismos 10,000 pulsos del láser, se observa que el sulfuro de antimonio se deposita ligeramente más rápido que el sulfuro de cadmio, situación que se toma a consideración al momento de realizar el dopaje.



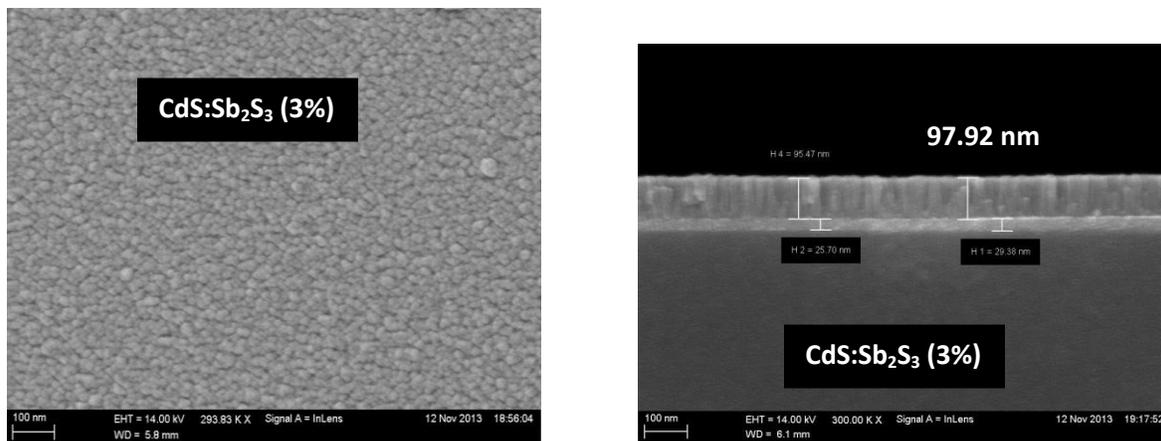


Figura 27: Vista superior y de perfil de las micrografías de barrido para la películas de CdS:Sb₂S₃ a 1% y 3% depositadas a 100°C.

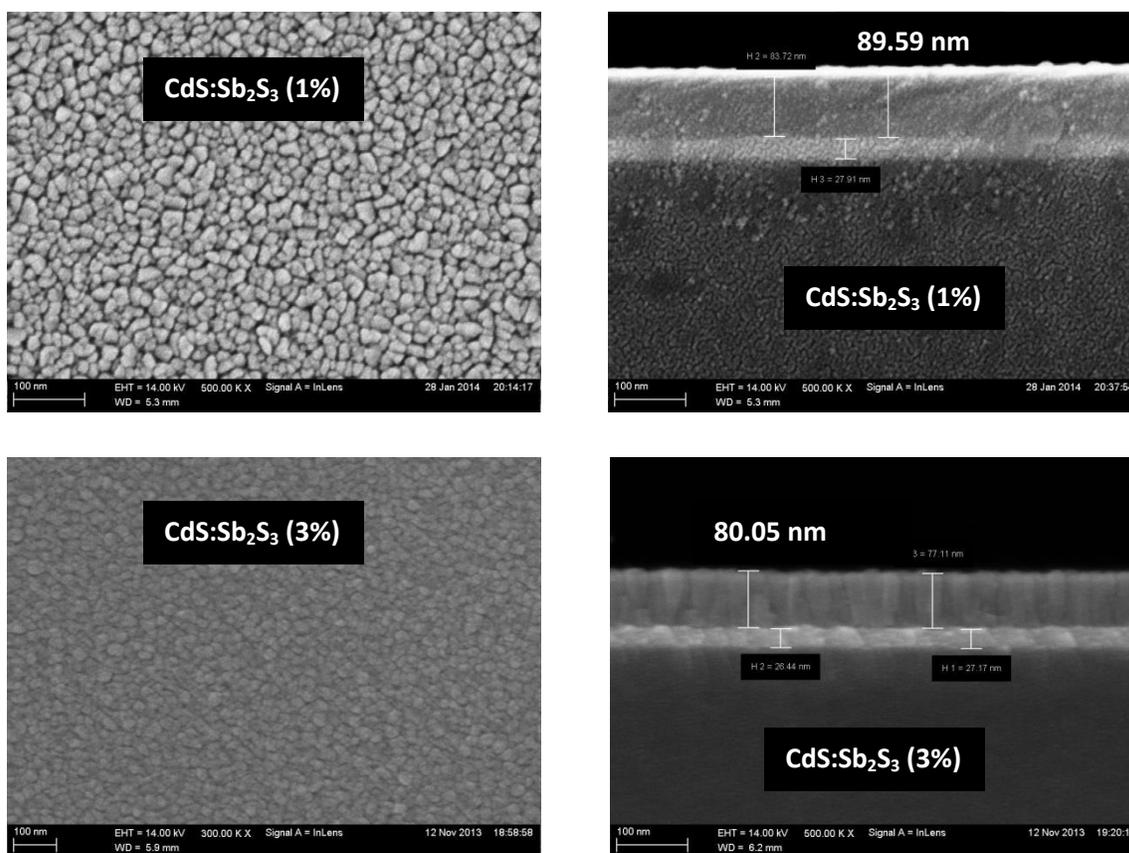


Figura 28: Vista superior y de perfil de las micrografías de barrido para la películas de CdS:Sb₂S₃ a 1% y 3% depositadas a 350°C.

Conforme se fue aumentando la cantidad de dopaje las películas continuaron presentando uniformidad, es decir no se muestran aglomeraciones en ninguna región.

5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En un sólido las distancias interatómicas se encuentran en el orden de 1 Amstrong al igual que las longitudes de onda de los rayos X, es conocido que los sólidos cristalinos son arreglos rígidos y periódicos de átomos, los cuales son capaces de difractar los rayos X de manera que se produzcan patrones característicos muy definidos en la energía difractada, la forma de estos patrones está relacionada con la estructura y las distancias interatómicas típicas del material que se irradia por lo que los detalles de la estructura de los sólidos se deduce fácilmente de los patrones de difracción.

Por lo que con XRD podemos conocer la fase cristalina en la que se encuentran los materiales irradiándolos con rayos X, detectando la difracción emitida y leyendo el patrón a través de un software especializado.

Se presentan los difractogramas del total de las muestras analizadas con el software X'Pert high score plus.

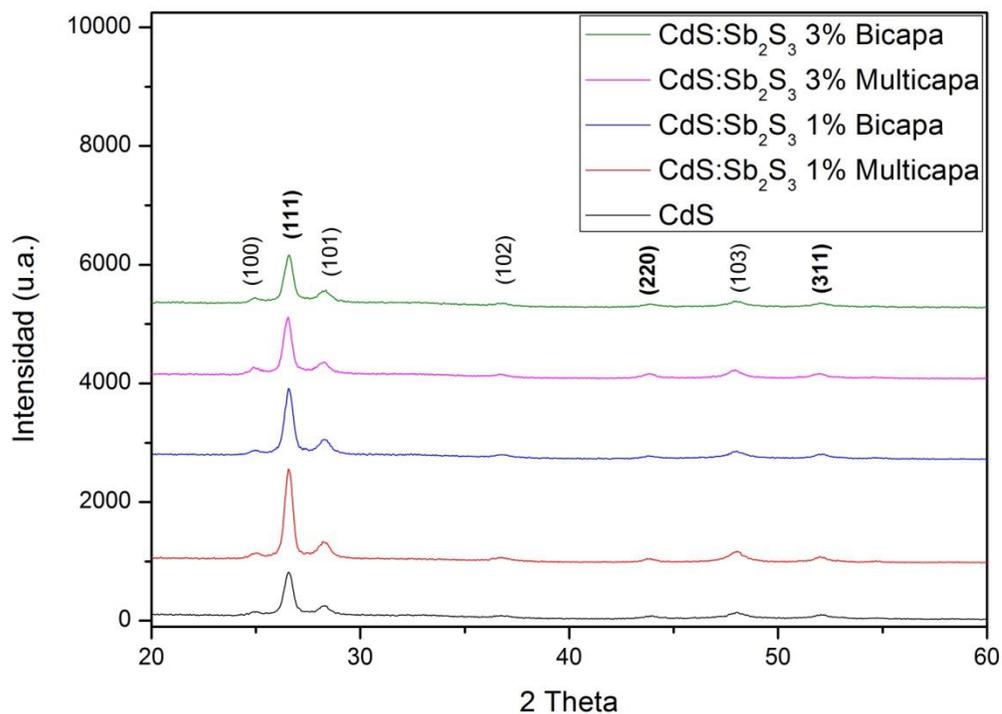


Figura 29: Primeros depósitos a 100°C.

En la figura 29 se muestran los difractogramas para los primeros depósitos, se indican los índices de Miller de cada pico de difracción de cada pico con base en las cartas cristalográficas con números de referencia 01-089-0440 y 00-080-0006 las cuales indican que se tiene sulfuro de cadmio policristalino. En negritas se realizan los índices para el sulfuro de cadmio cúbico. Se aprecia que en los depósitos realizados en multicapa el pico principal del CdS cúbico (111) presenta mayor intensidad.

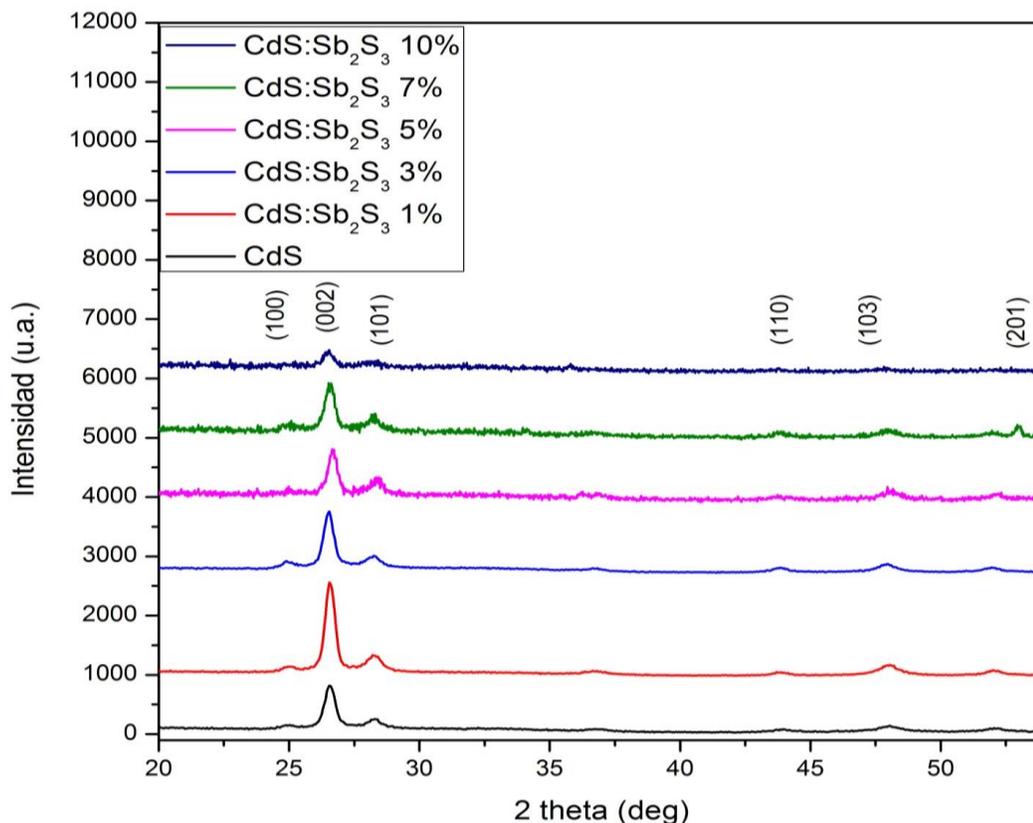


Figura 30. Muestras depositadas a 100°C.

En la figura 30 se muestran los difractogramas para las muestras depositadas a 100°C. La muestra a 1% presenta un incremento en la intensidad del pico (002) con respecto a la referencia, mismo que vuelve a disminuir en menor cantidad para la muestra a 3% y disminuye un poco más para la muestra a 5% llegando aquí a la misma intensidad que se obtuvo para el CdS sin dopante.

De acuerdo a la carta cristalográfica con número de referencia 80-0006, correspondiente a la fase hexagonal del sulfuro de cadmio se presentan 6 picos que le corresponden, el pico que debiera presentar mayor intensidad es el plano con índices (101), sin embargo posiblemente debido a la contribución del agente dopante y la técnica utilizada para el depósito promuevan un crecimiento preferencial de CdS hexagonal en el plano con índices (002).

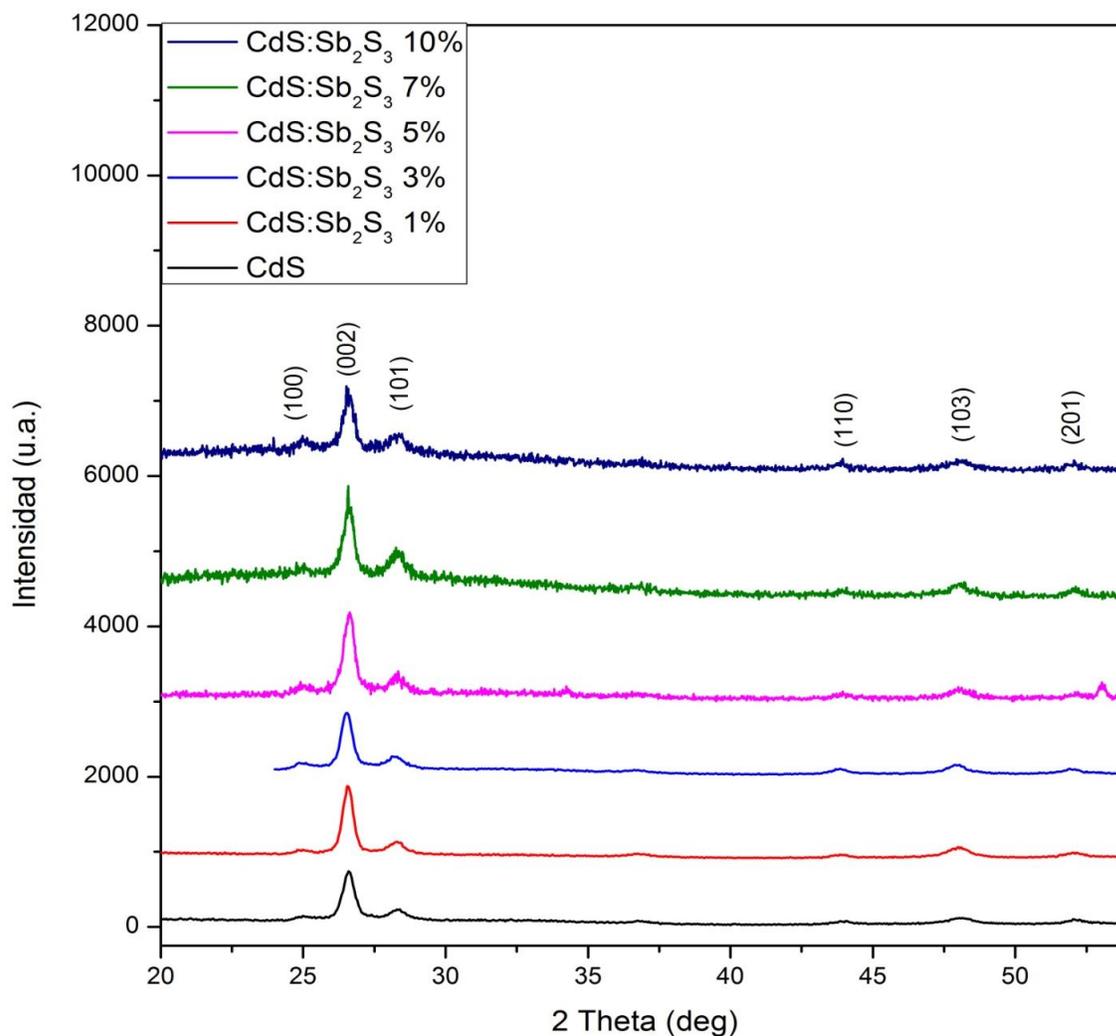


Figura 31: Muestras depositadas a 100°C más tratamiento térmico 150°C.

En la figura 31 se muestran los difractogramas para las muestras depositadas a 100°C después de haber sido sometidas a tratamiento térmico durante 1hr en gas formante a 150°C. El tratamiento térmico mejora la cristalinidad de la red ya que se observa un aumento en la intensidad de todos los picos en la estructura cristalina del sulfuro del cadmio, consideramos que contribuye en la difusión del agente dopante.

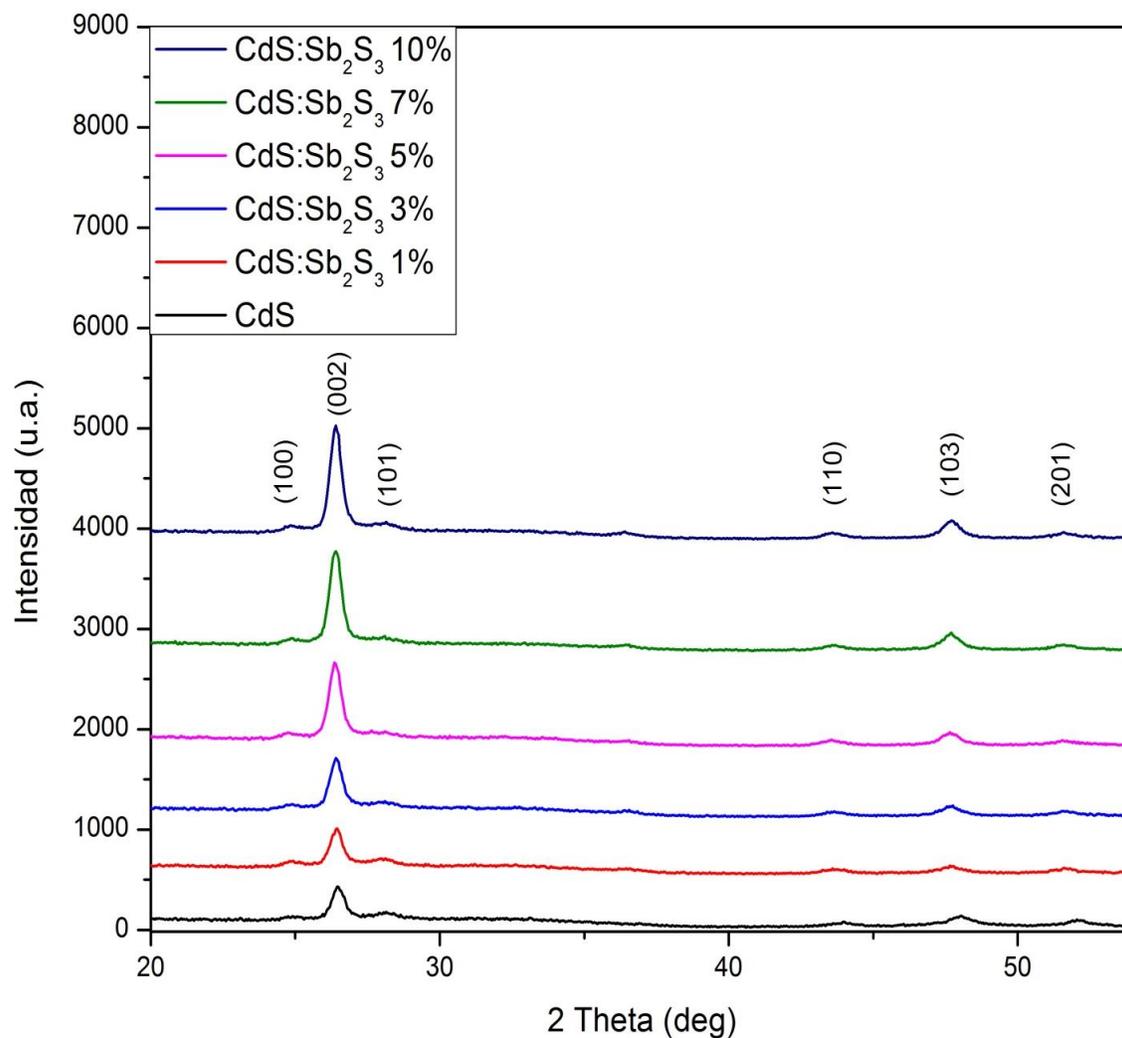


Figura 32: Muestras depositadas a 350°C.

En la figura 32 se muestran los difractogramas para las muestras depositadas a 350°C donde se aprecia que la intensidad del pico preferencial, en este caso, para el CdS hexagonal (002) aumenta proporcionalmente a la concentración de dopante.

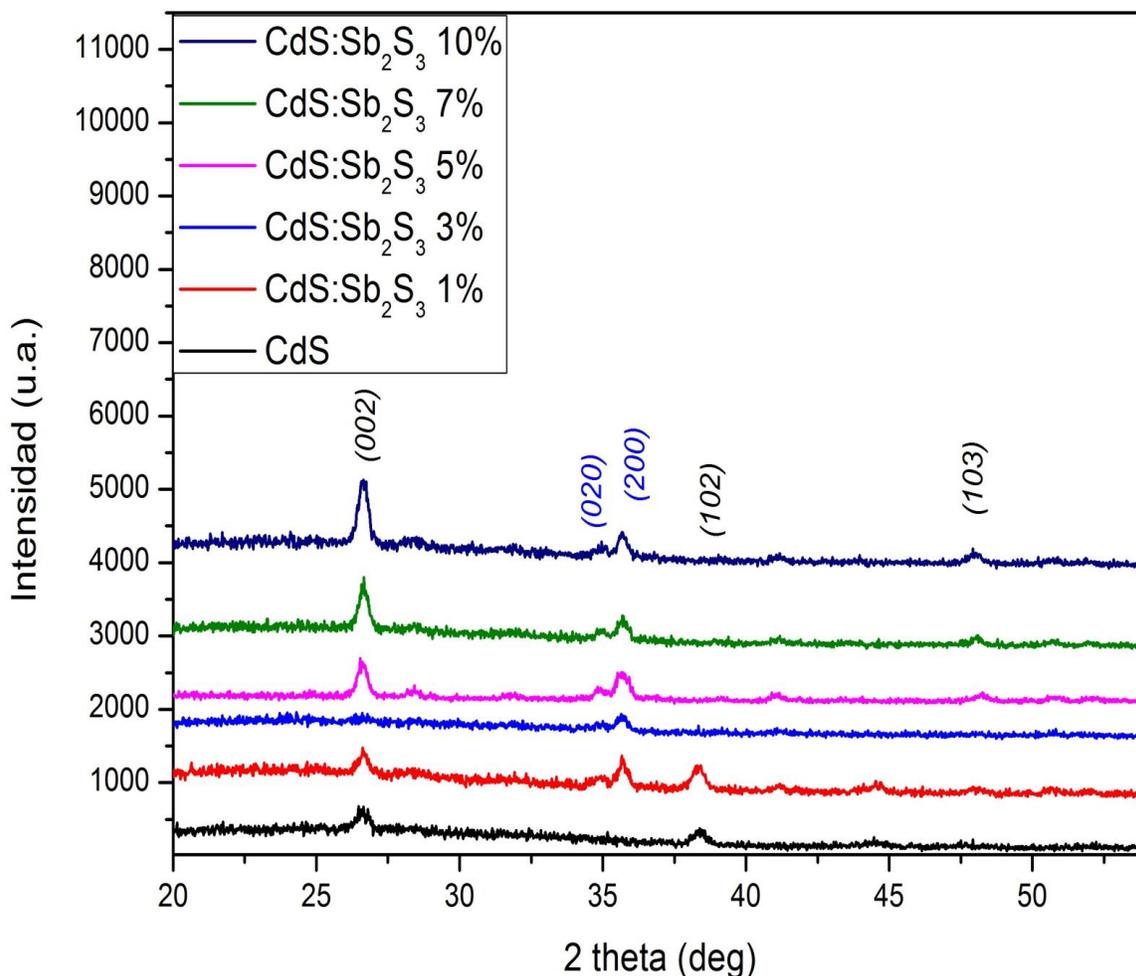


Figura 33: Muestras depositadas a 350°C mas tratamiento térmico a 400°C.

En la figura 33 se muestran los difractogramas para las muestras depositadas a 350°C después de haber sido sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de 400°C por 1 hora en gas formante. En este caso las mediciones se hicieron a un ángulo de inclinación distinto de las mediciones anteriores por lo que se pueden apreciar dos picos correspondientes al óxido de hafnio, en base a la carta cristalográfica de referencia 21-0904 de, el cual se encuentra depositado de bajo de CdS, como ya se había mencionado, La muestra de referencia muestra dos picos para el CdS en fase hexagonal, para la de 1% se observan dos picos del CdS hexagonal y 2 de óxido de hafnio, para la muestra a 3% solo aparece un pico del óxido de hafnio, consideramos en esta muestra en particular que hubo un error en las mediciones, en la de 5% vuelve a aparecer el pico (002) como preferencial y

con mayor intensidad que en las muestras a 100°C, para la muestra a 7% el pico (002) aumenta de intensidad y para la de 10% aumenta aun más.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS)

De sus siglas en inglés XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) es una técnica de caracterización que proporciona información elemental y estados químicos de la superficie de un sólido, entre 5 y 10 nm de profundidad. Cuando un rayo X de energía conocida, en este caso la fuente utilizada es de aluminio ($Al_{K\alpha}=1486.7\text{eV}$) interactúa con un átomo se emite un fotoelectrón debido al efecto fotoeléctrico. La energía cinética del fotoelectrón emitido (E_k) puede ser medida y la energía de enlace del nivel atómico base (E_f) de la muestra puede ser determinado por: $E_b = h\nu - E_k - \phi_{sp}$ donde ϕ_{sp} es la función trabajo del espectrómetro. Las diferentes energías de enlace de los niveles base permiten identificar a los elementos, también se puede extraer información sobre el estado químico debido a que las energías de enlace se ven afectadas por el entorno químico del átomo. Si se tiene un ambiente químico que proteja al átomo se incrementará la energía de enlace de los electrones dentro de ese átomo y viceversa.

En la siguiente figura se muestran los espectros de las muestras CdS, CdS:Sb₂S₃ a 3% y a 10% depositadas a 350°C identificando cada una de las especies encontradas. Se observa el doblete característico del Cd 3d entre 412 y 402 eV, el pico de S 2p en 161.2 eV, el del C 1s ya conocido en 283 eV y en 531.1 eV se encuentran traslapados los picos del O 1s y Sb 3d.

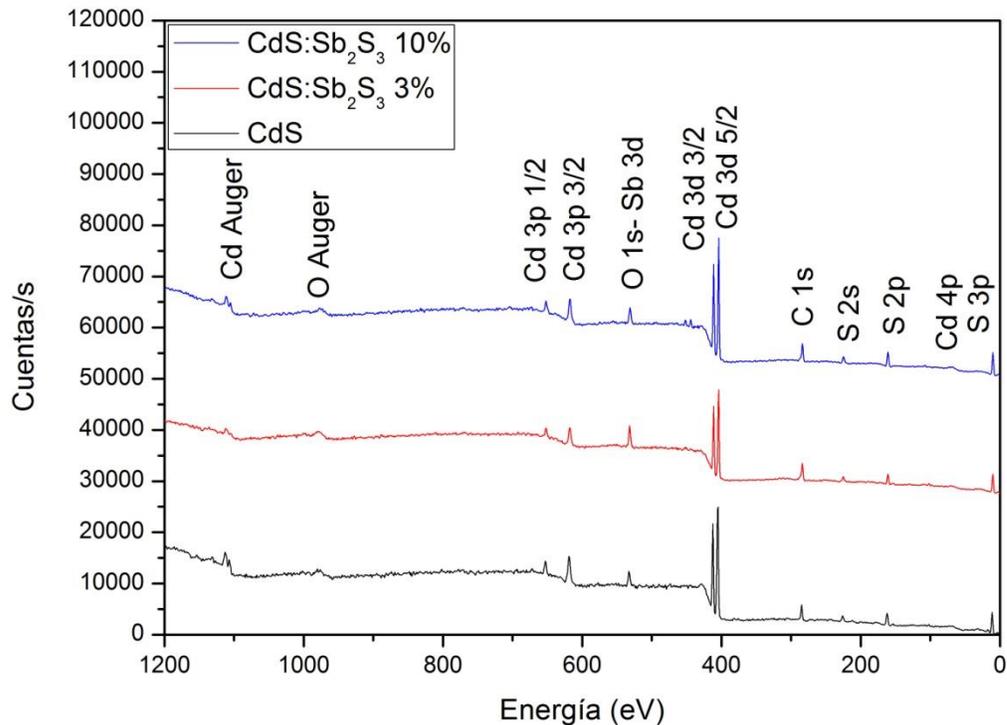


Figura 34: Espectros de fotoelectrones emitidos por rayos X para las muestras a 350°C.

El primer paso en el análisis de las muestras es alinearlas, por lo general esto se hace en referencia con el espectro del carbono C 1s a una energía de 284.5 eV, que se encontrará en cualquier muestra, debido a ello se incluye en este análisis, también se señala al Oxígeno porque se encontrará en todas las muestras proveniente del medio ambiente.

A continuación se hace un acercamiento a cada uno de los picos de interés de las tres muestras.

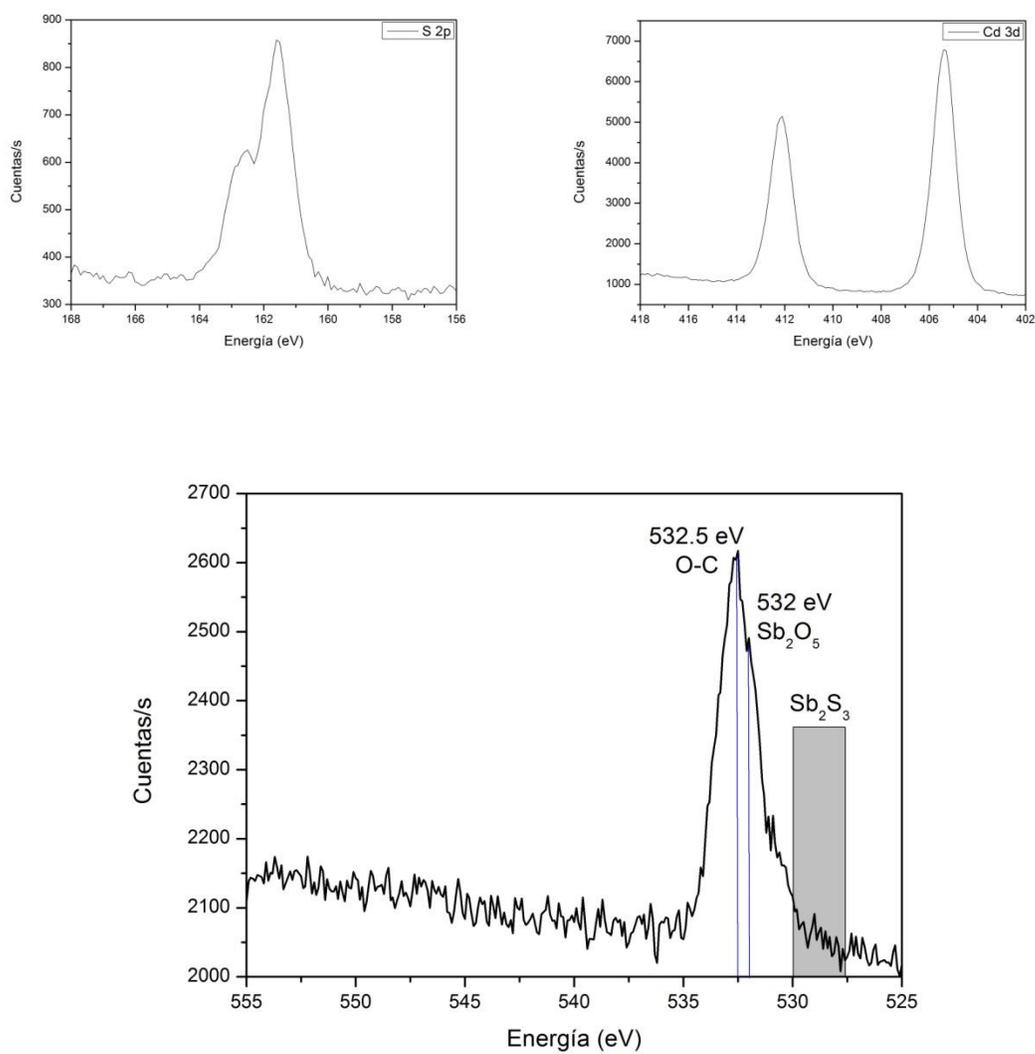


Figura 35: Acercamiento de los picos principales del espectro de XPS para la muestra de CdS a 350°C.

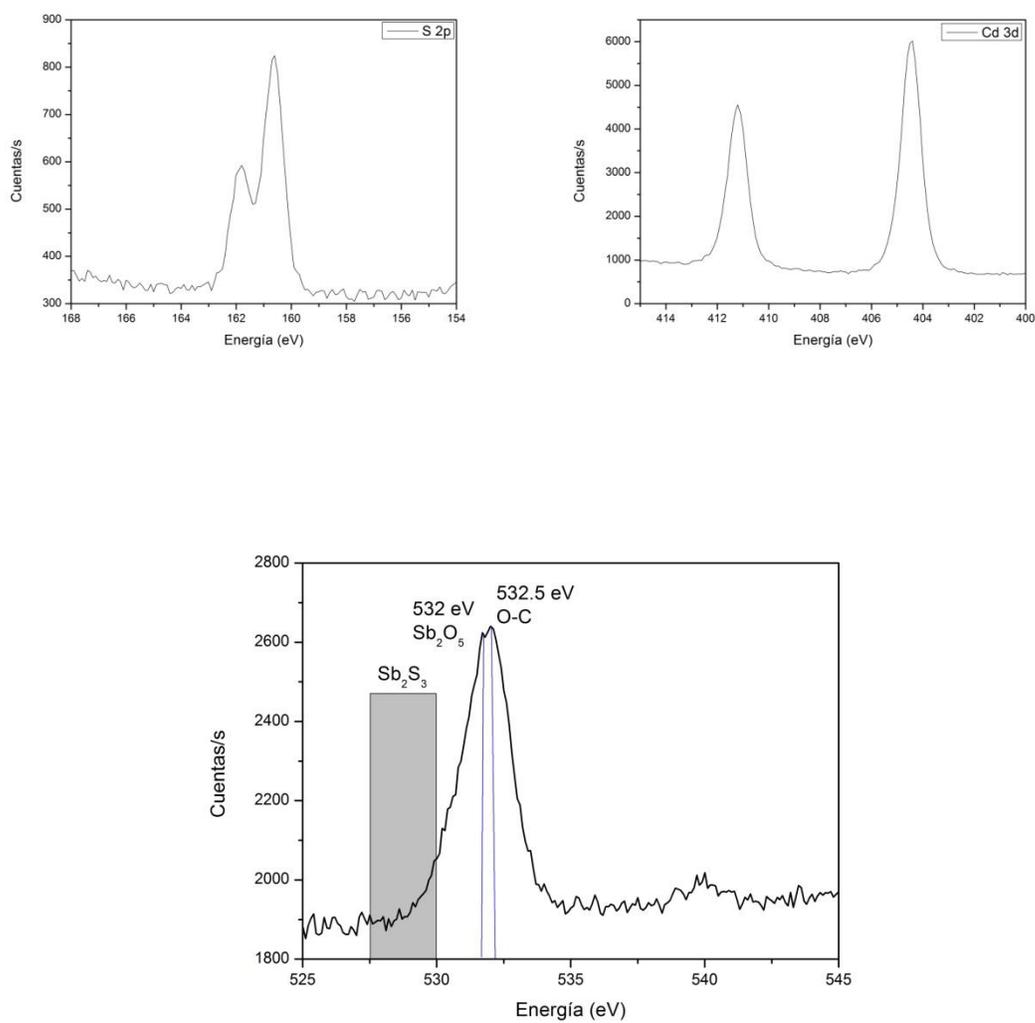


Figura 36: Acercamiento de los picos principales del espectro de XPS para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 3%.

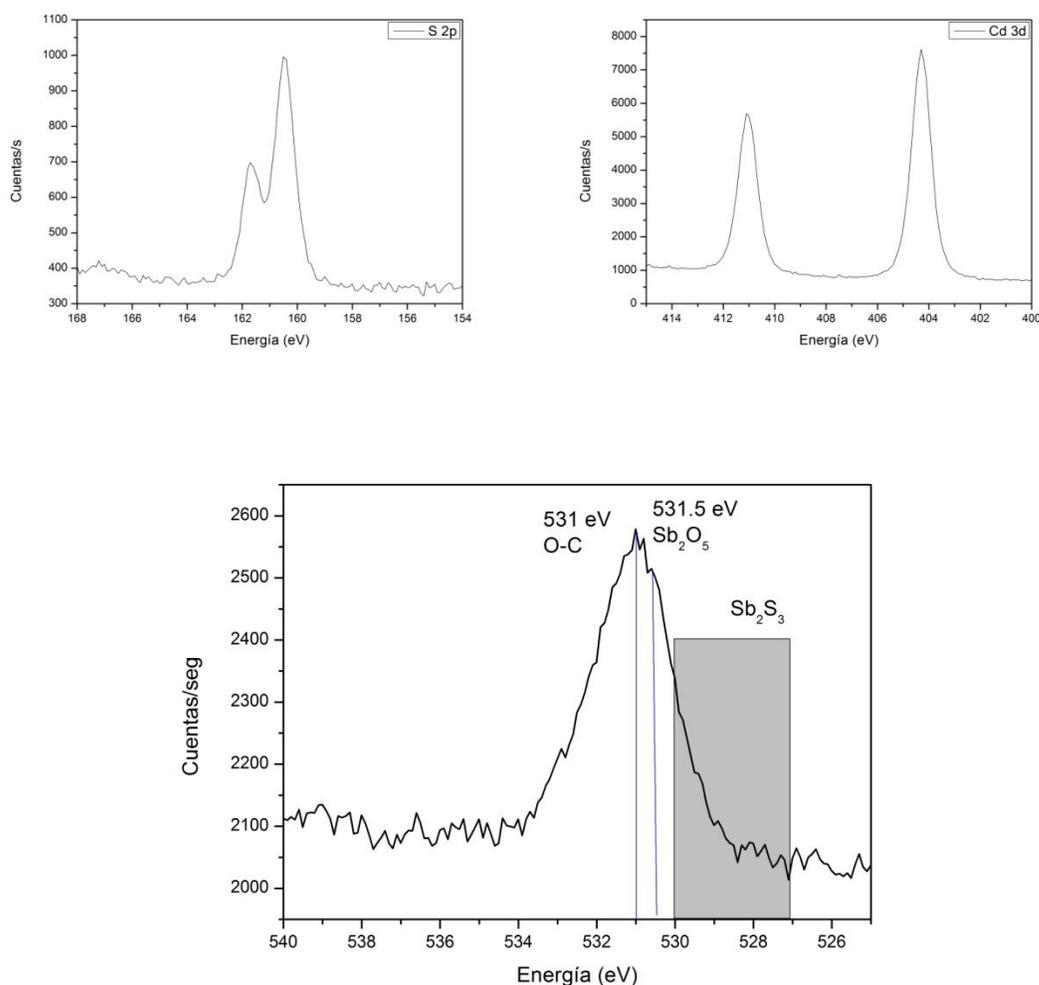


Figura 37: Acercamiento de los picos principales del espectro de XPS para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 10%.

El azufre 2p con una energía de 164 eV corresponde a un doble enlace con el carbono S=C=S^x, el Cadmio 3d 5/2 con energía igual a 405.1 eV corresponde al CdS^y, Cadmio 3p 3/2 es sólo Cd^z y el Antimonio 3d 3/2 a 531.1 eV corresponde al Sb₂S₃^w.

Debido a que el oxígeno 1s y el antimonio 3d emiten en el mismo nivel de energía a 531.1 eV no se puede apreciar diferencia entre la muestra sin dopar y la dopada, se incluye la referencia del manual del equipo distinguiendo dichas energías.

BE Lookup Table for Signals from Elements and Common Chemical Species

278.7	Sr	3p1	301.6	Mg	Auger	340.3	Pd	3d3	382.0	U	4f	412.7	Lu	4p1	460.2	Gd	Auger	515.0	Eu	Auger	560.0	Pd	3p1
279.0	Os	4d5	305.0	Pr	4s	341.4	Ge	Auger	384.9	Tl	4d5	420.4	Ta	loss	462.5	Ta	4p1	515.6	V	2p	560.9	Ti	2s
280.1	Ru	3d5	305.5	K	loss	342.0	Th	4f5	386.0	Tm	4p1	421.6	Mo	loss	463.1	In	loss	515.9	V	2O3	562.8	Ta	4s
281.0	Ru	Ntv Ox	307.2	Rh	3d5	343.0	Ho	4p1	388.0	U	4f5	423.3	W	4p3	464.0	Bi	4d3	517.1	V	2O5	565.0	Na	Auger
281.1	Ru	O2	308.5	Rh	Ntv Ox	343.0	Zr	3p1	388.3	Se	Auger	424.5	N	loss	466.1	Ru	3p3	517.3	V	O2	567.0	Rn	4d3
282.2	Ru	3d	308.9	Rh	2O3	346.5	Pd	loss	389.8	K	loss	425.0	As	Auger	466.8	Nb	3s	518.5	Re	4p1	568.1	Cu	Auger
282.6	C	VC	308.9	Sr	loss	346.6	Ca	2p	390.3	Yb	4p1	425.0	Tc	3p3	468.0	As	Auger	519.0	As	Auger	570.9	Ga	Auger
282.9	C	NbC	309.4	Rh	3d	347.1	Ca	O	391.7	Ga	Auger	425.5	Pb	loss	468.5	Tm	4s	519.6	Pt	4p3	572.5	Te	CdTe
283.0	C	TaC	310.4	Ge	Auger	347.2	Mg	Auger	391.7	Mg	Auger	429.6	Zr	3s	471.0	Os	4p3	519.7	V	2p1	572.9	Te	3d5
283.0	Sm	4p1	311.0	Tb	4p1	347.8	Ca	UH/V Ox	393.8	Mo	3p3	433.0	Ge	Auger	471.5	Zn	Auger	521.3	Rh	3p1	573.0	Zn	Auger
284.0	Tb	Auger	311.1	Y	3p1	349.0	Sm	4s	393.8	Y	3s	434.3	Pb	4d3	473.0	Po	4d5	524.0	Na	Auger	573.6	Ag	3p3
284.2	Ru	3d3	311.9	Ir	4d3	353.0	Au	4d3	395.6	Tb	4s	436.0	Ho	4s	474.0	Se	Auger	524.8	Ge	Auger	574.1	Cr	B
284.5	C	HOPG	311.9	Rh	3d3	357.2	Sr	3s	397.0	N	CrN	437.3	Hf	4p1	474.7	In	loss	528.2	Sb	3d5	574.3	Cr	2p3
284.5	Se	Auger	312.5	Mg	Auger	357.9	Ge	Auger	397.1	N	AlN	437.8	Ca	2s	480.8	Yb	4s	529.4	O	Ag2O, NiO	575.0	Cr	2p
285.0	C	1s	313.0	C	loss	357.9	Mg	Auger	397.3	N	TiN	440.0	Bi	4d5	484.9	Sn	3d5	529.6	Sb	2O3	575.5	Cr	Ntv Ox
285.4	C	C-OR	314.5	Pt	4d5	358.3	Hg	4d5	397.6	N	Si3N4	443.6	Ge	Auger	486.3	Sn	O	529.8	O	MgO	575.6	Cr	2O3
286.0	Cl	loss	315.1	Se	Auger	358.6	Se	Auger	398.4	N	1s	443.8	In	3d5	486.4	Ga	Auger	530.5	O	NaOH	576.5	Te	O2
286.0	Tb	4p3	315.2	Ho	4p3	359.0	As	Auger	398.4	N	BN	444.3	In	2O3	487.3	Sn	O2	531.1	O	Al2O3	576.6	Cr	Ntv Ox
287.0	C	C-CI	319.9	Ar	2s	359.2	Lu	4p3	398.4	Sc	2p3	444.4	In	Ntv Ox	488.4	Ru	3p1	531.1	Sb	2O5	577.0	Fr	4d5
287.8	C	C=O, C-F	320.0	Nd	4s	359.3	Zr	loss	399.8	Se	Auger	444.8	In	P fract	488.8	Ho	Auger	531.8	O	1s LiOH	577.0	Te	3d
288.9	C	COOR	320.8	Er	4p3	360.8	Nb	3p3	399.9	Tm	Auger	444.9	In	GaAs	490.5	W	4p1	532.3	Pd	3p3	577.2	Hg	4p3
289.0	Eu	4p1	321.2	K	loss	363.0	Eu	4s	400.6	Ta	4p3	445.0	Tc	3p1	493.3	Sn	3d3	532.5	Ga	Auger	577.7	Cr	Ntv Ox
289.0	Kr	3s	321.8	Rb	3s	363.6	Ga	Auger	401.0	Sc	2p	445.2	In	Ntv OH	494.6	Zn	Auger	532.5	O	B2O3, SiO2	578.2	Ir	4p1
289.4	C	MCO3	322.0	O	5s	363.7	Dy	Auger	401.9	Sc	2O3	445.9	In	Ntv CO3	494.8	Ir	4p3	532.6	Sb	3d	579.5	Cr	O3
290.0	Ce	4s	323.6	Mg	Auger	366.0	Er	4p1	402.2	N	H4	446.4	Re	4p3	496.3	Rh	3p3	532.9	O	HgO	579.8	Ge	Auger
290.6	Gd	4p1	326.8	Ge	Auger	366.8	Ag	2S	403.2	Sc	2p1	446.9	Pb	loss	497.1	Se	Auger	533.0	At	4d3	580.0	Cr	KCrO4
290.8	C	C-CO3, CF2	329.4	Zr	3p3	367.7	Ag	O	404.1	Cd	O	447.3	Ga	Auger	497.2	Sn	3d	533.8	Hf	4s	581.8	Zn	Auger
291.7	C	pi->pi*	331.0	Pm	4s	368.2	Ag	Ag, Ag2O	405.0	Cd	3d5	448.0	In	3d	497.4	Na	Auger	536.4	Na	Auger	583.3	Te	3d3
292.7	C	CF3	331.2	Pt	4d3	368.5	Mg	Auger	405.1	Cd	Te	450.3	Er	4s	498.0	Sc	2s	537.6	Sb	3d3	583.5	Cr	2p1
292.9	K	2p3 KX	332.0	Dy	4p1	370.0	Eu	Auger	405.4	Cd	Se, CO3	451.4	In	3d3	499.0	Sn	loss	541.0	Rn	4d5	586.2	Er	Auger
293.0	Os	4d3	332.3	Tm	4p3	371.0	Ag	3d	405.5	Tl	4d3	453.0	Se	Auger	500.0	Po	4d3	544.0	Tc	3s	586.9	Tm	Auger
294.0	Th	5s	333.0	Th	4f7	371.0	As	Auger	406.7	Cd	(OH)2	453.9	Ti	2p3	503.8	Ga	Auger	544.2	Sb	loss	588.9	Ga	Auger
295.0	K	2p	333.1	Mg	Auger	374.2	Ag	3d3	407.2	N	O3	454.3	Na	Auger	505.0	Mo	3s	546.3	Au	4p3	591.0	Ru	3s
295.6	Dy	4p3	334.0	Au	4d5	376.0	Gd	4s	408.0	Cd	3d	455.1	Ti	O	507.0	At	4d5	548.0	Os	4p1	593.6	W	4s
295.7	K	2p1	335.0	Pd	3d5	376.2	Nb	3p1	411.0	Tb	Auger	456.0	Ti	2p	507.5	Sn	loss	548.1	Cu	Auger	600.0	Gd	Auger
296.2	Ir	4d5	335.4	Pd	Ntv Ox	377.2	K	2s	411.3	Mo	3p1	457.4	Ti	2O3	507.9	Lu	4s	552.4	Na	Auger	600.7	Te	loss
296.2	Se	Auger	337.0	Pd	O	377.3	U	4f7	411.7	Cd	3d3	458.0	As	Auger	512.1	V	2p3	553.2	O	loss	603.0	Fr	4d3
299.0	Ra	4f	337.5	Pd	3d	377.8	Hg	4d3	412.0	Pb	4d5	458.2	Ti	CaTiO3	513.2	Na	Auger	553.3	Sb	loss	603.0	Ra	4d5
299.2	Y	3p3	339.0	As	Auger	379.5	Hf	4p3	412.3	Ge	Auger	458.7	Ti	O2	513.5	Ga	Auger	557.1	Tb	Auger	604.0	Ag	3p1
300.6	Sr	loss	339.8	Yb	4p3	381.0	Mg	Auger	412.6	Dy	4s	460.0	Ti	2p1	513.9	Dy	Auger	558.5	Zn	Auger	609.1	Pt	4p1

(c) 1999 XPS International, Inc.

Handbook of The Elements and Native Oxides

Figura 38: Referencia de las energías de emisión de las señales de los elementos.

Además la superficie de la muestra se encuentra oxidada ya que tenemos un enlace sencillo O-C y el antimonio se presenta como Sb_2O_5 .

5.4 ESPECTROMETRIA UV-VIS

También llamada espectrofotometría UV-Vis es una técnica que implica la espectroscopía de fotones en la región de radiación ultra violeta visible y además utiliza los rangos adyacentes, el ultra violeta cercano y el IR cercano. En esta región del espectro electromagnético las moléculas se someten a transiciones electrónicas, pasan del estado basal al excitado y viceversa. El instrumento utilizado se llama espectrofotómetro UV-Vis, el cual mide la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra y hace una comparación con la intensidad de la luz antes de pasar por la muestra. Sus partes básicas son una fuente de luz, un soporte para la muestra, un monocromador para separar las diferentes longitudes de onda y un detector.

Considerando:

$I =$ Intensidad de la luz que pasa a través de la muestra

$I_0 =$ Intensidad de la luz antes de pasar por la muestra

La relación I/I_0 se llama transmitancia y se expresa en porcentajes.

La absorbancia es una medición basada en la transmisión y se obtiene a través de la relación: $A = -\log(\%T)$.

A demás realizando un arreglo lineal a la curva de absorbancia se puede obtener la energía del ancho de banda prohibida.

A continuación se muestran las curvas de absorbancia y transmitancia del total de las muestras depositadas y el cálculo de los anchos de banda prohibida.

5.4.1 Absorbancia

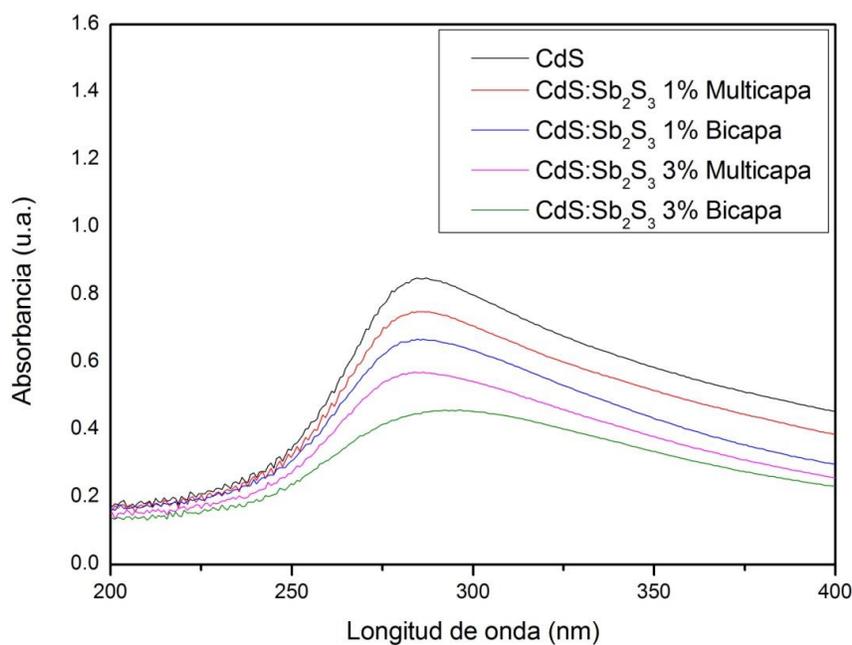


Figura 39: Primeras muestras a 100°C.

En la figura 39 se muestran las graficas para absorbancia de los primeros depósitos realizados observándose que las muestras realizadas a manera de multicapa tienen un rango de absorbancia mayor con respecto a sus similares en concentración de dopaje a depositadas a manera de bicapa.

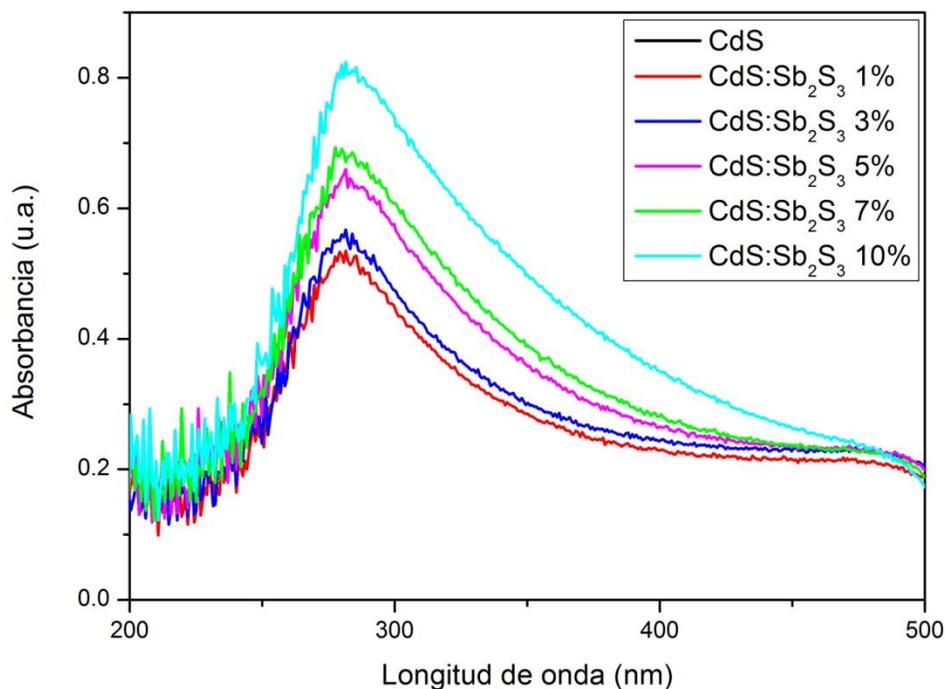


Figura 40: Muestras a 100°C.

En la figura 40 se muestran las graficas para absorbancia de los depósitos realizados a 100°C donde la curva de la muestra de referencia y de la muestra a 1% se superponen, conforme se aumenta la cantidad de dopaje aumenta el borde de absorción los cuales se encuentran entre 0.1 y 0.3 observándose el cambio de pendiente alrededor de 250 nm.

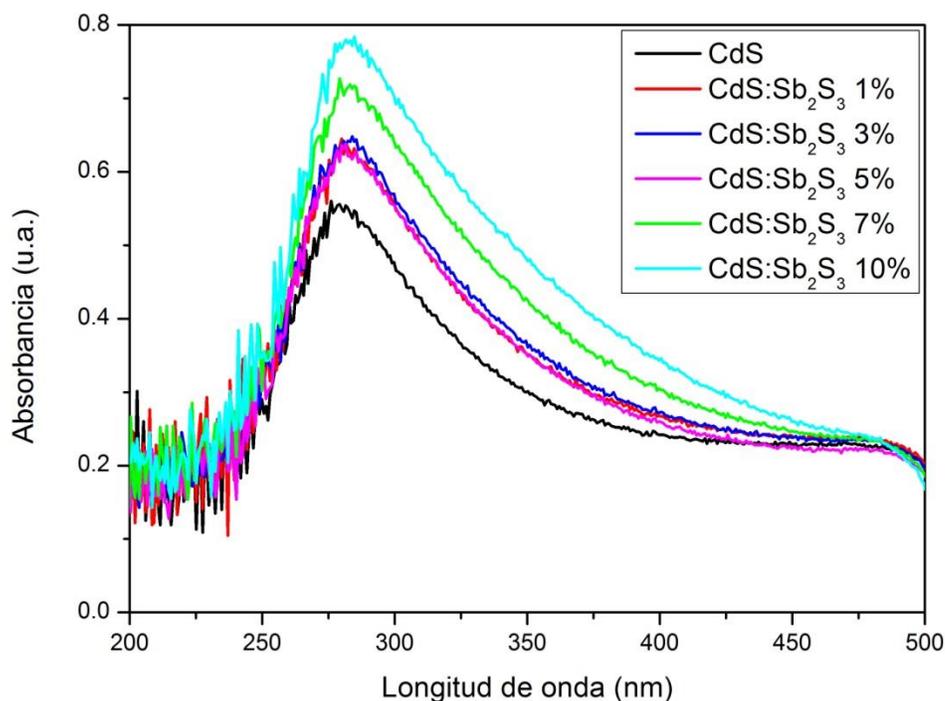


Figura 41: Muestras a 100°C mas tratamiento térmico a 150°C por 1hr.

En la figura 41 se muestran las graficas para absorbancia de los depósitos realizados a 100°C después de someterse a tratamiento térmico durante 1hr en gas formante a 150°C donde el borde de absorción se incrementa desde la muestra de referencia hasta la muestra a 3%, disminuye para la muestra a 5% y vuelve a aumentar para las muestras a 7 y 10%, al igual que en los depósitos a 100°C los bordes se encuentran entre 0.1 y 0.3 y el cambio de pendiente alrededor de los 250 nm.

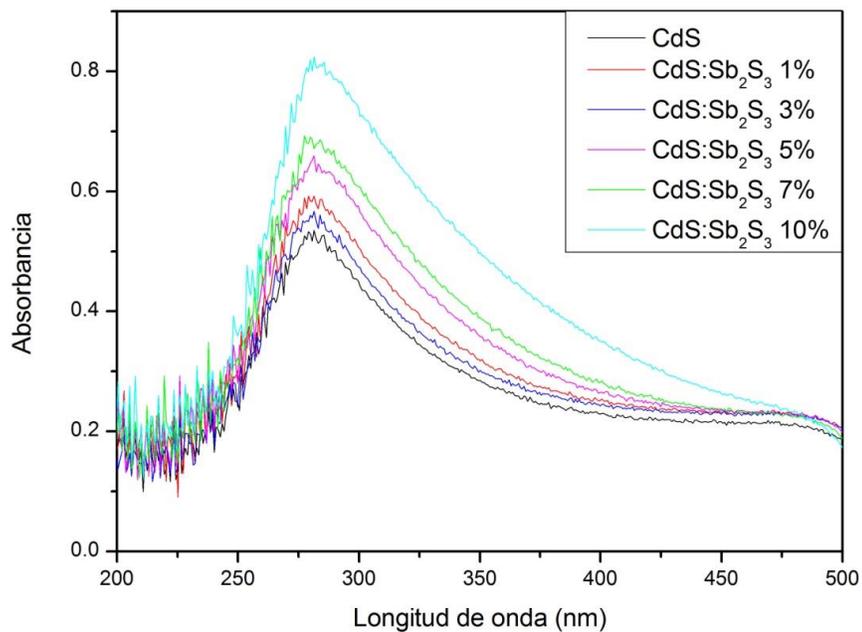


Figura 42: Muestras a 350°C.

En la figura 42 se muestran las gráficas de absorción contra longitud de onda de los depósitos realizados a 350°C donde el borde de absorción se incrementa desde la muestra de referencia hasta la muestra a 10%, al igual que en los casos anteriores los bordes inician entre 0.1 y 0.3 y el cambio de pendiente se da alrededor de los 250 nm.

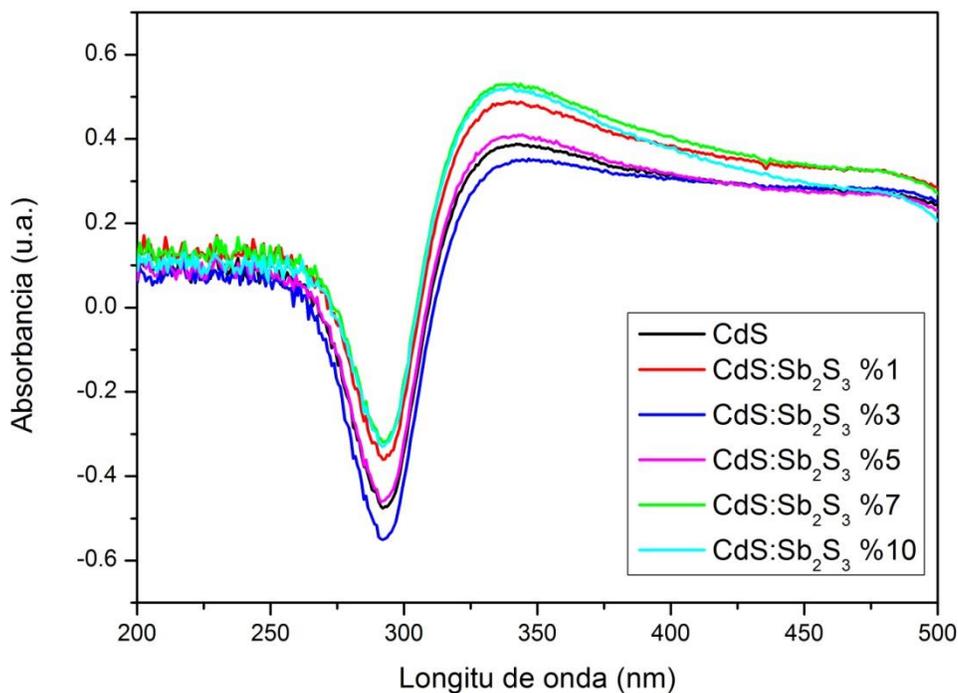


Figura 43: Muestras a 350°C mas tratamiento térmico a 400°C por 1hr.

En la figura 43 se muestran las graficas para absorbancia de los depósitos realizados a 350°C después de someterse a tratamiento térmico a 400°C durante 1hr en gas formante donde el borde de absorción aumenta de la muestra de referencia comparada con la muestra a 1%, pero disminuye comparada con la de 3%, el borde para la muestra a 5% aumenta muy poco comparado con la referencia y aumenta en mayor medida para las muestras a 7 y 10% y el cambio de pendiente se observa cercano a los 300 nm.

5.4.2 Transmitancia

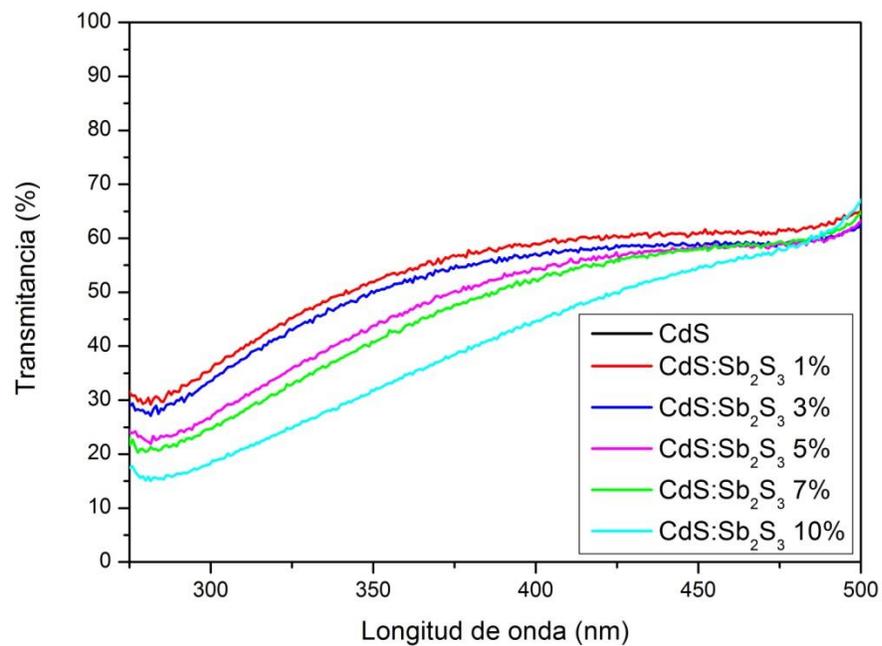


Figura 44: Muestras a 100°C.

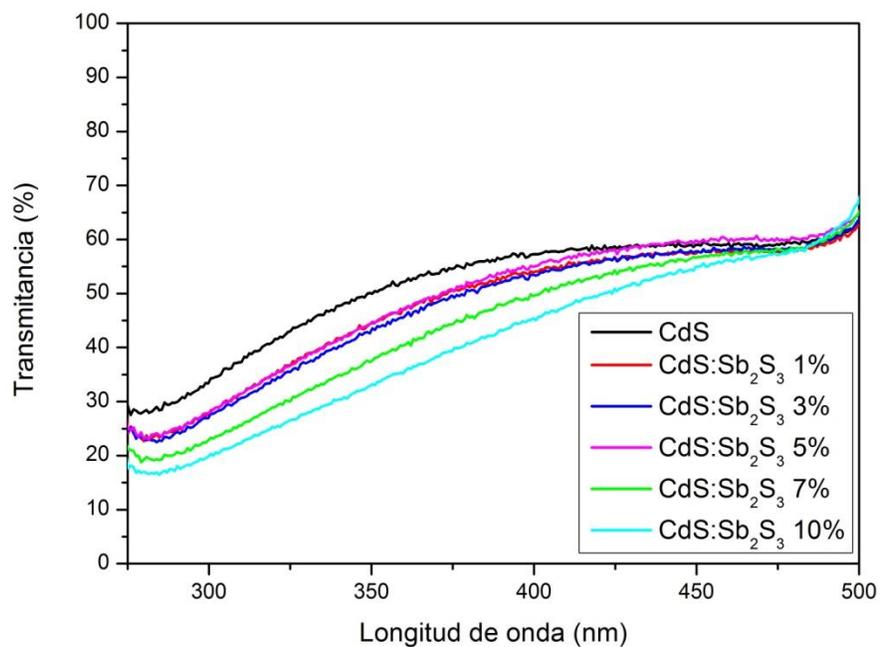


Figura 45: Muestras a 100°C mas tratamiento térmico durante 1h a 150°C.

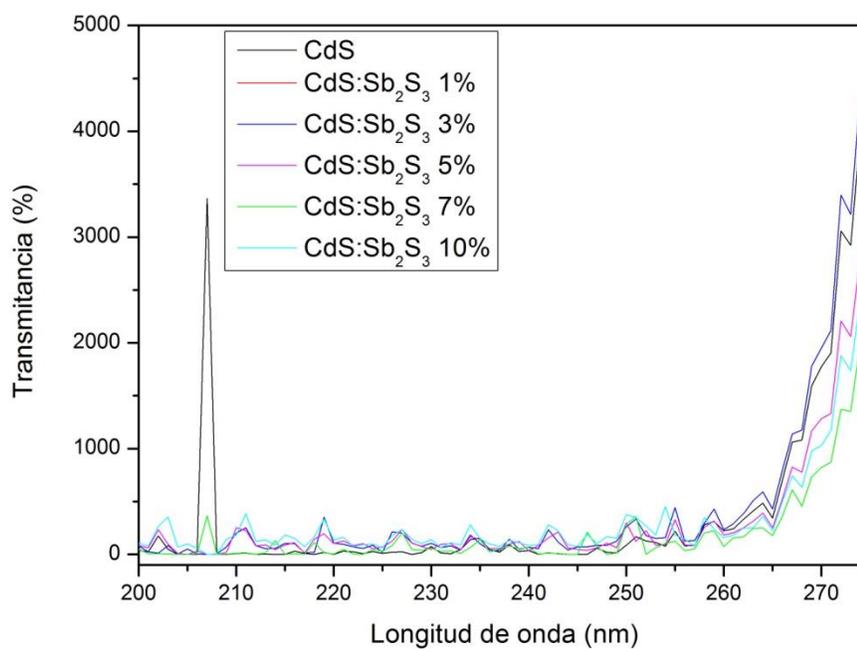


Figura 46: Muestras a 350°C.

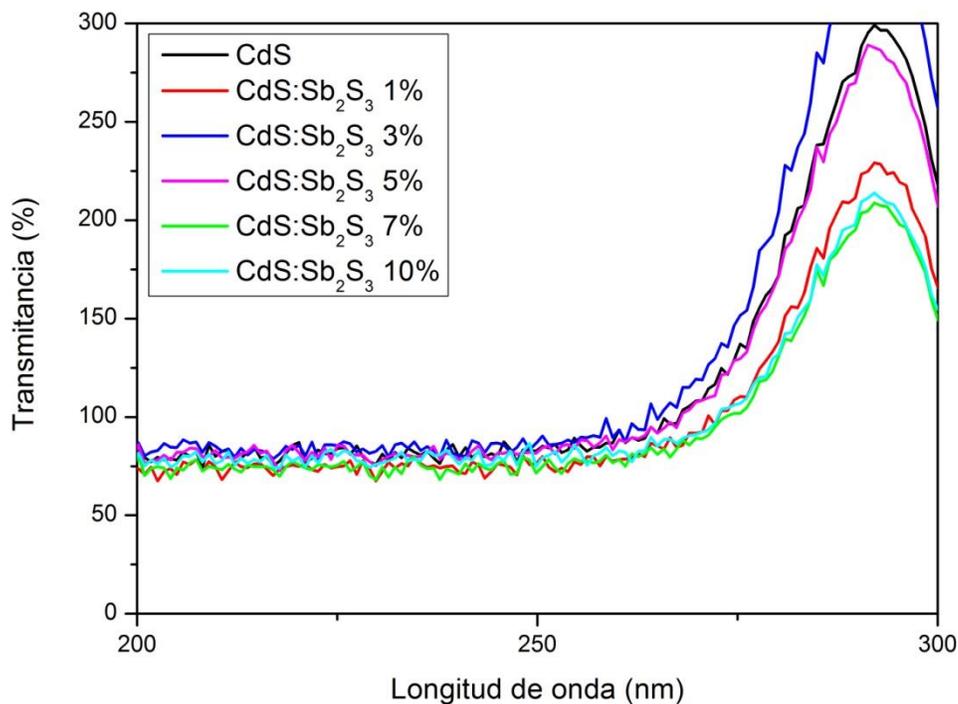


Figura 47: Muestras a 350°C mas tratamiento térmico durante 1h a 400°C.

Con las mediciones de UV-Vis fue posible calcular los anchos de banda prohibida de todas las muestras de la siguiente manera: una vez obtenidos los porcentajes de transmittancia se calculó la energía del fotón como sigue,

$$h\nu(eV) = \frac{1240}{\lambda (nm)}$$

después se obtuvo el coeficiente de absorción $\alpha = \ln\left(\frac{100}{T_x}\right)$ y se

graficó $h\nu$ contra $\alpha * h\nu^2$ para obtener el ancho de banda prohibida haciendo un ajuste lineal a la curva obtenida, como se muestra en la siguiente figura.

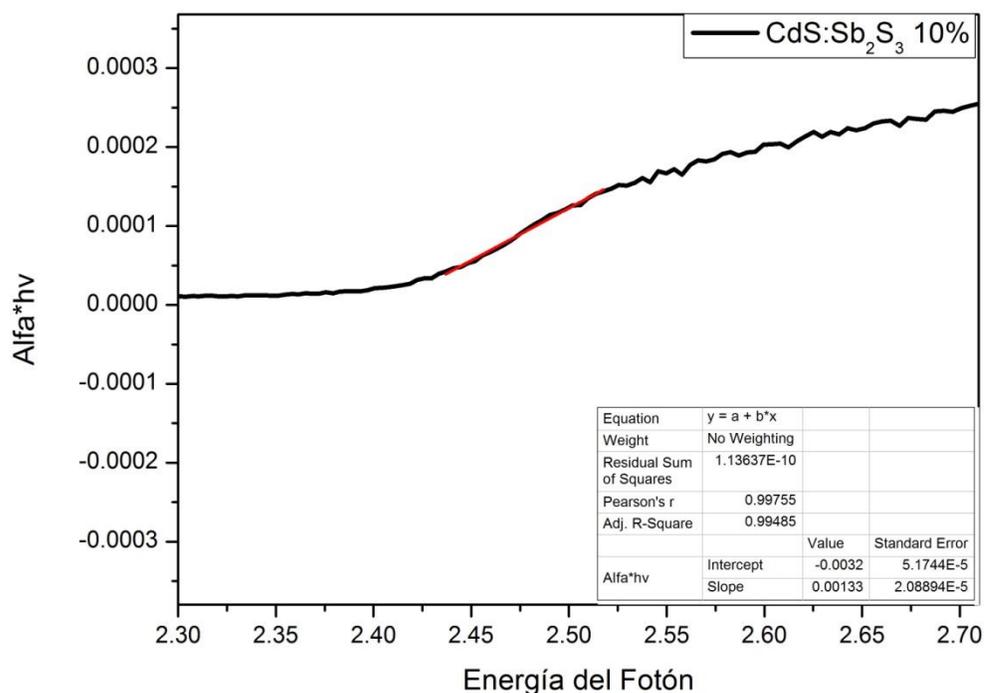


Figura 48: Ejemplo del ajuste lineal en la caracterización de UV-Vis para calcular el ancho de banda prohibida.

En las tablas 4 y 5 se presentan los cálculos del ancho de banda prohibida para los depósitos realizado.

Muestra	Banda prohibida a 100°C	Después del tratamiento térmico
CdS	2.22 eV	2.23 eV
CdS:Sb ₂ S ₃ 1%	2.22 eV	2.29 eV
CdS:Sb ₂ S ₃ 3%	2.25 eV	2.33 eV
CdS:Sb ₂ S ₃ 5%	2.33 eV	2.36 eV
CdS:Sb ₂ S ₃ 7%	2.35 eV	2.39 eV
CdS:Sb ₂ S ₃ 10%	2.4 eV	2.41 eV

Tabla 4: Ancho de banda prohibida en función de la concentración de dopante para las muestras a 100°C antes y después del tratamiento térmico.

Muestra	Banda prohibida a 350°C	Después del tratamiento térmico
CdS	4 eV	4.04 eV

CdS:Sb ₂ S ₃ 1%	4.08 eV	4.06 eV
CdS:Sb ₂ S ₃ 3%	4.08 eV	4.02 eV
CdS:Sb ₂ S ₃ 5%	4.1 eV	4.04 eV
CdS:Sb ₂ S ₃ 7%	4.13 eV	4.08 eV
CdS:Sb ₂ S ₃ 10%	4.13 eV	4.08 eV

Tabla 5: Ancho de banda prohibida en función de la concentración de dopante para las muestras a 350°C antes y después del tratamiento térmico.

Para las muestras a 100°C el ancho de banda prohibida aumenta conforme se aumenta la concentración de dopaje, al someter las muestras a tratamiento térmico el ancho de banda prohibida aumenta un poco más. Para los depósitos a 350°C el ancho de banda prohibida también aumenta ligeramente conforme se aumenta la concentración de dopaje, pero al realizarse el tratamiento térmico el ancho de banda prohibida aumenta para la referencia y la muestra a 1%, disminuye para la muestra a 3% y aumenta de nuevo para las muestras a 5, 7 y 10%.

5.5 Microscopía de fuerza atómica

Por sus siglas en inglés AFM (atomic force microscopy) la técnica de microscopía de fuerza atómica es la que nos permite crear imágenes de la superficie de la muestra midiendo la altura de la punta del equipo llamado cantiléver a través de un listón el cual está conectado a la punta y midiendo la fuerza generada por la interacción.

Tiene 4 formas distintas de funcionamiento:

De contacto: es un modo que requiere retroalimentación y de la intensidad de la repulsión entre el listón y la muestra es de donde se mide la altura. Es el modo más común y el que fue utilizado para medir estas muestras.

De altura constante: la altura del cantilever se mantiene constante durante el barrido y se mide la flexión del listón, este modo permite barridos a alta velocidad al no necesitar retroalimentación.

Sin contacto: este modo también requiere retroalimentación y de su intensidad se mide la altura, la atracción entre la muestra y el listón (el cual vibra cerca del punto de resonancia) permanecen constantes y debido a la distancia entre ellos la resolución es menor.

Dinámico: requiere también retroalimentación y de su intensidad se mide la altura, la repulsión entre la muestra y el cantiléver (el cual vibra cerca del punto de resonancia) permanecen constantes. Debido a que hay poco rozamiento de la superficie es ideal para muestras que se mueven con facilidad.

Se presentan las imágenes de fuerza atómica en 2D y 3D para las muestras depositadas a 350°C.

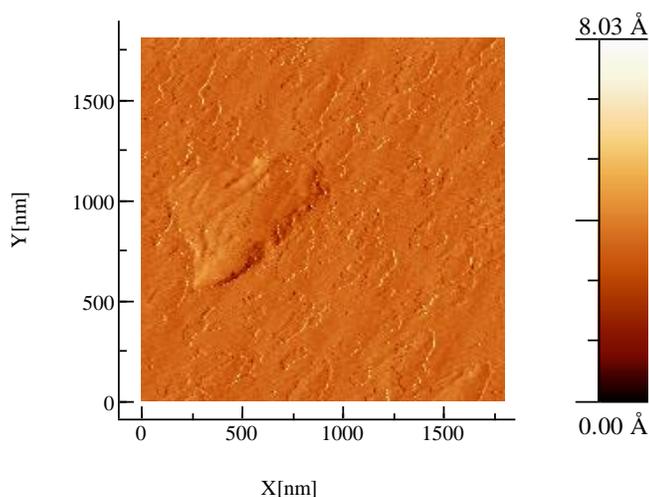


Figura 48: Imágen de AFM en 2D para la muestra de CdS a 1.8 μ de resolución.

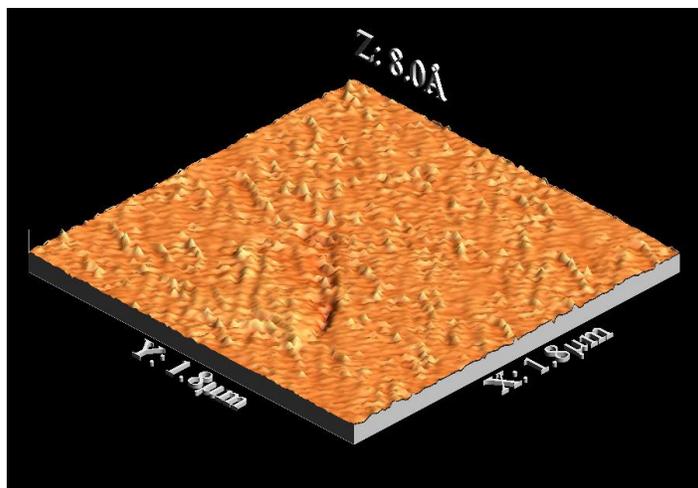


Figura 49: Imagen de AFM en 3D para la muestra de CdS1.8 μ de resolución.

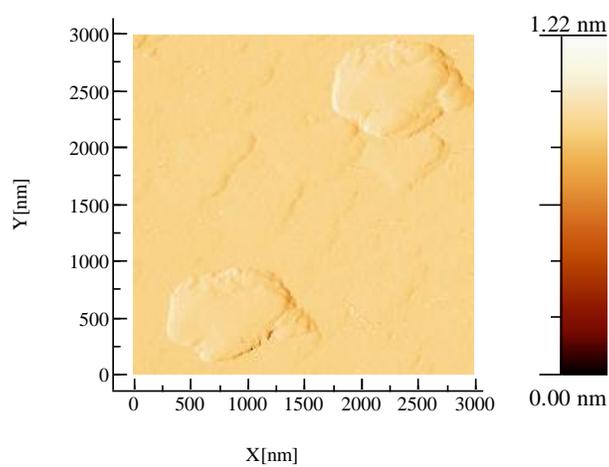


Figura 50: Imagen de AFM en 2D para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 1% a 2.9 μ de resolución.

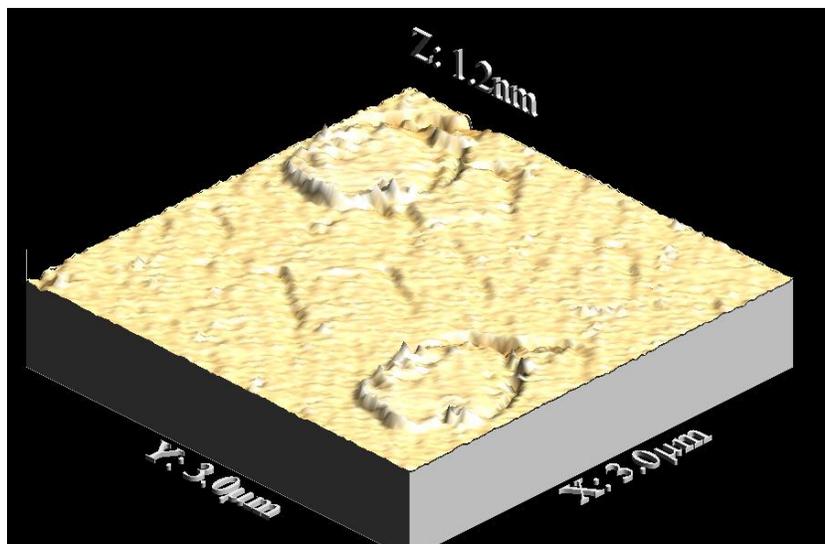


Figura 51: Imagen de AFM en 3D para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 1% a 2.9 µ de resolución.

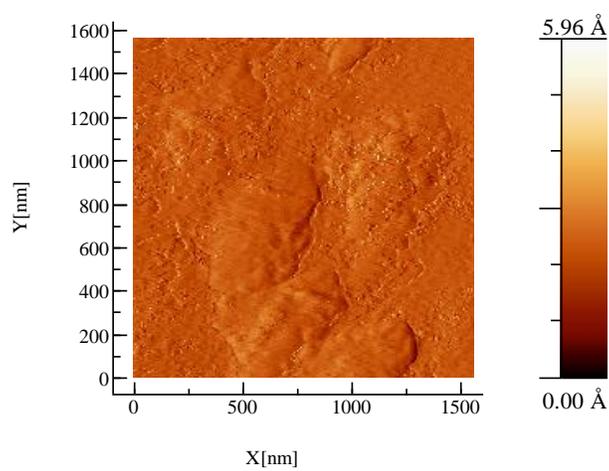


Figura 52: Imagen de AFM en 2D para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 3% a 1.5 µ de resolución.

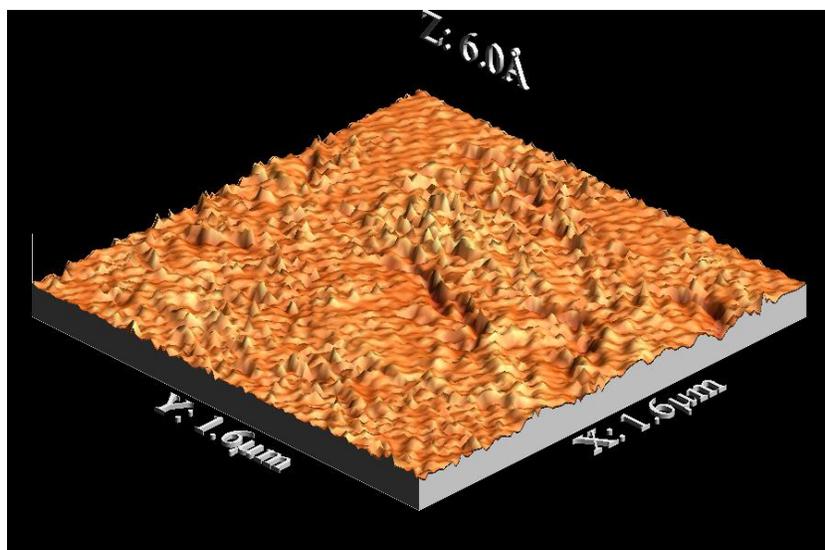


Figura 53: Imagen de AFM en 3D para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 3% a 1.5 μ de resolución.

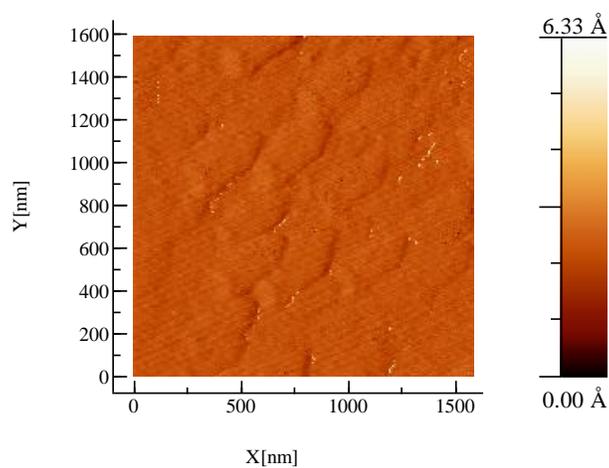


Figura 54: Imagen de AFM en 2D para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 5% a 1.5 μ de resolución.

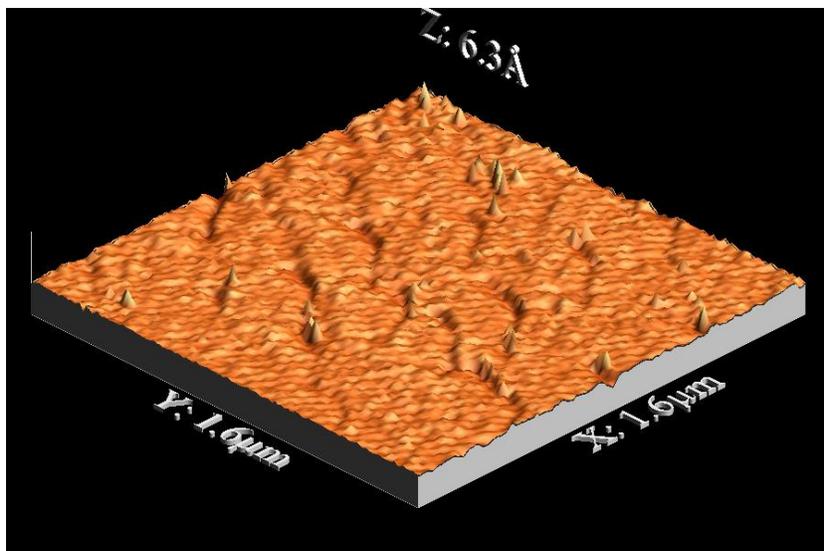


Figura 55: Imagen de AFM en 3D para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 5% a 1.5 μ de resolución.

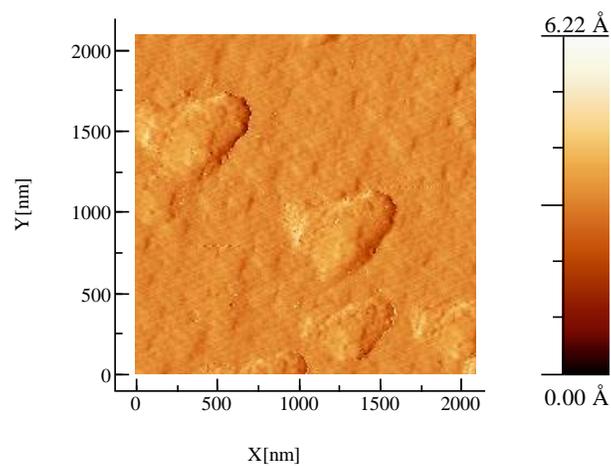


Figura 56: Imagen de AFM en 2D para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 7% a 2μ de resolución.

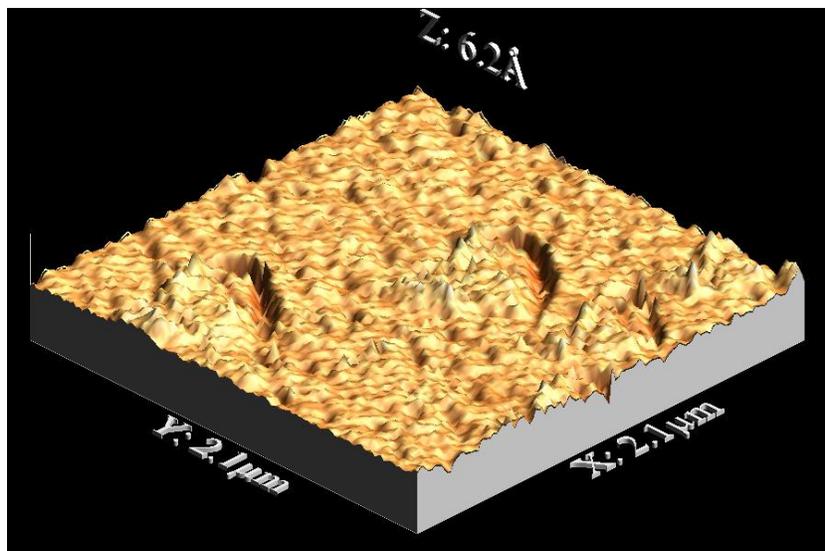


Figura 57: Imagen de AFM en 3D para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 7% a 2 μ de resolución.

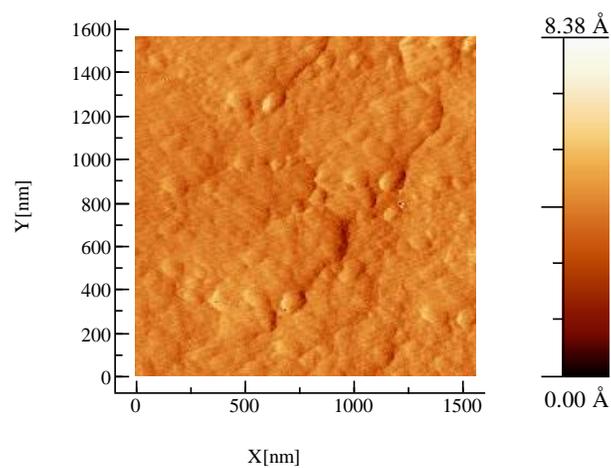


Figura 58: Imagen de AFM en 2D para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 10% a 1.5 μ de resolución.

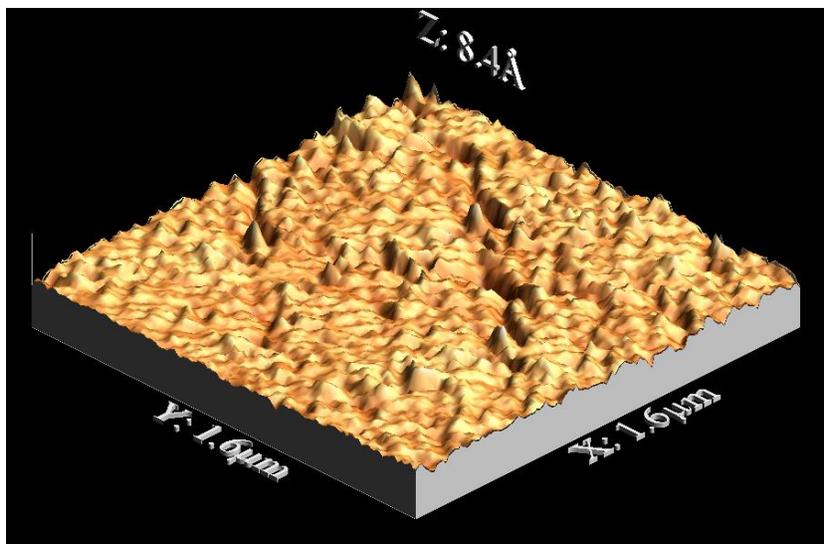


Figura 59: Imagen de AFM en 3D para la muestra de CdS:Sb₂S₃ 10% a 1.5 μ de resolución.

Muestra	Rugosidad RMS 1.8um	Rugosidad 10 um
CdS	0.4471 A	0.3454 nm
1%	0.0308 nm	0.0646 nm
3%	0.3856 A	0.0684 nm
5%	0.2386 A	0.0535 nm
7%	0.3428 A	0.3529 nm
10%	0.5278A	0.3507 nm

Tabla 6: Rugosidades de las muestras.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas de CdS homogéneas con espesores constantes en el orden aproximado de 100 nm. La microscopía de fuerza atómica indicó que se obtuvieron rugosidades en el orden de unos pocos de amstrongs. La difracción de rayos X mostró que se obtuvo sulfuro de cadmio policristalino, con picos característicos de las fases cubica y hexagonal. Se logró dopar al sulfuro de cadmio con sulfuro de antimonio por la técnica de co-depósito por láser pulsado donde el agente dopante contribuyó a mejorar la cristalinidad de la red. Se modificó el ancho de banda prohibida para el sulfuro de cadmio mayormente cúbico a 100°C y para el sulfuro de cadmio mayormente hexagonal a 350°C donde el ancho de banda prohibida aumentó conforme se agregó mayor cantidad de agente dopante en la red.

El dopante aumentó la resistividad del semiconductor por lo que al realizar las estructuras de los transistores no fue posible prenderlos, es decir estos no funcionaron.

REFERENCIAS

- [1] Nazario Martín, Presidente de la sociedad española de la química.
- [2] Jorge Pinochet, Chile, 2001.
- [3] O. Zelaya Angel, "Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: Evidence of a cubic to hexagonal lattice transition", *Appl. Phys. Lett.*, 1994, Vol. 64 No. 3.
- [4] Borja Berlanga de la Mata, "Uso de la tecnología CVD en la obtención de nanoestructuras de compuestos de carbono".
- [5] Lado Filipovic, ISBN: 978-988-19252-8-2.
- [6] Bradley D. Fahlman, "Nanomaterials", *Materials Chemistry*, 114.
- [7] Steven M. George, "Atomic layer deposition", *Chem. Rev.* 2010, 111–131.
- [8] Principles of Electronic Materials and Devices. Kasap. Mc Graw Hill 3rd Ed.
- [9] Raymond Chang, Química General.
- [10] Whitten K.W. Galey K.D. y David R.E. Química General.
- [11] Serway Física II.
- [12] Tipler Física II.
- [13] Newdeck, Gerold – El diodo de unión P-N.
- [14] Mortimer, Química.
- [15] Alicia Jubert, Edgardo Donati – Química General para Ingeniería.
- [16] Malvino Albert Paul, 2007, "Principios de Electrónica".
- [17] Muhammad H. Rashid, 2011, "Microelectronics Circuits: Analysis and Design"
- [18] T. L. Chu, Shirley S. Chu, N. Schultz, C. Wang and C. Q. Wu, "Solution-Grown Cadmium Sulfide Films for Photovoltaic Devices", *Journal of the electrochemical society*, 1992, 2443- 2446.
- [19] K. Acharya, J. Skuza, R. Lukaszew, C. Liyanage and B Ullrich, "CdS thin films formed on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition", 2007, JOP.