

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Programa de Posgrado en Ciencias
en Física de Materiales**

**Síntesis y caracterización de películas delgadas de SnO:N
tipo *p* para aplicaciones en electrónica flexible**

Tesis

Para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Angélica María Garzón Fontecha

Ensenada, Baja California, México
2016

Tesis defendida por

Angélica María Garzón Fontecha

y aprobada por el siguiente comité

Dr. Wencil José De La Cruz Hernández
Director de tesis

Dra. Alma Georgina Navarrete Alcalá

Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández



Dr. Leonel Susano Cota Araiza
Coordinador del Posgrado en Física de Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta Angélica María Garzón Fontecha, como registro parcial para la obtención de grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales

Síntesis y caracterización de películas delgadas de SnO:N tipo *p* para aplicaciones en electrónica flexible

Resumen aprobado por:

Dr. Wencel José De La Cruz Hernández
Director de tesis

Los óxidos transparentes son materiales prometedores para la tecnología de los semiconductores porque combinan su conductividad eléctrica con su transparencia óptica. Varios esfuerzos se han dedicado al desarrollo de semiconductores transparentes tipo *n* para dispositivos de alto rendimiento. Sin embargo, uno de los intereses de la electrónica transparente es el crecimiento de películas delgadas tipo *p* para el desarrollo de dispositivos complementarios. Por lo anterior, en este trabajo se estudiaron las propiedades eléctricas de las películas delgadas de óxido de estaño dopado con nitrógeno que fueron depositadas por pulverización catódica reactiva DC sobre sustratos de vidrio. Las condiciones para el depósito de estos semiconductores comprenden una presión parcial del gas reactivo entre 7–10 % ya sea de N₂ y/o O₂, una presión en la cámara de crecimiento de 1.8 mTorr y una potencia para el plasma de 30 W. Las películas delgadas se oxidaron por tratamiento térmico a 250 °C por 30 minutos. Los resultados muestran que las películas delgadas sintetizadas tienen una estructura tetragonal, un ancho de banda prohibida entre 2.5–2.8 eV, una resistividad entre 0.5 y 5.5 Ω·cm, una concentración de portadores entre 10¹⁸–10¹⁹ cm⁻³ y movilidad Hall en un intervalo de 0.1–0.95 cm²/V·s. Adicionalmente, se fabricaron transistores de películas delgadas transparentes (TFT) tipo *p* usando como material semiconductor las películas de óxido de estaño dopado con nitrógeno.

Palabras clave: Óxido de estaño, electrónica transparente, películas delgadas, semiconductores, transistores.

Abstract of the thesis presented by Angélica María Garzón Fontecha as a partial requirement to obtain the Master of Science in Física de Materiales

Synthesis and characterization of p-type SnO:N thin films for applications in flexible electronics

Abstract approved by:

Dr. Wencil Jose De La Cruz Hernández
Advisor Thesis

The transparent oxides are promising materials in the semiconductors technology, because their ability to combine electrical conductivity with optical transparency. Notable efforts have been devoted to developing transparent *n*-type semiconductors for high-performance devices. However, a main interest of the transparent electronics is the growing of *p*-type thin films to produce complementary devices. In this work, we studied the electrical and optical properties of tin oxide doped with nitrogen thin films deposited on glass by Magnetron Sputtering DC. The conditions to prepare these semiconductors were a partial pressure between 7–10 % (N₂ or O₂), a total pressure of 1.8 mTorr into the chamber, and the power for the plasma of 30 W. The deposited thin films were oxidized by heat treatment at 250 °C for 30 minutes. Results showed that the deposited thin films had a tetragonal structure, an optical band gap between 2.5–2.8 eV, resistivity between 0.5 and 5.5 Ω·cm, concentration of *p*-type carriers between 10¹⁸ and 10¹⁹ cm⁻³, and Hall mobility between 0.1–0.95 cm²/V·s. Additionally, *p*-type transistors (TFT) were fabricated using as semiconductor material the tin oxide films doped with nitrogen.

Keywords: Tin oxide, transparent electronics, thin films, semiconductors transistors.

Dedicatoria

A mí querida familia. Mis padres, José Garzón y María Fontecha; mis hermanos, David y Juliana; mis tías, tíos y primos.

A todos mis demás seres queridos por su acompañamiento desde cerca y desde la distancia.

Agradecimientos

Mis sinceros agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico durante mis estudios de posgrado.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM por su apoyo durante mi proceso de formación y por su ayuda económica para los fines de la estancia de investigación.

Al Dr. Wencel de la Cruz por su apoyo durante el desarrollo de mi tesis, así mismo por su acompañamiento, tiempo, disposición y paciencia en este proceso de formación.

A la Universidad de Texas en Dallas por permitirme trabajar en sus laboratorios con el fin de sintetizar y caracterizar las películas delgadas estudiadas en este trabajo. En especial al Dr. Manuel Quevedo por su asesoría. Al Laboratorio de Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería (NSERL) por facilitar los recursos para el desarrollo de este trabajo. Por el apoyo técnico en el cuarto limpio agradezco a los ingenieros Wallace Martin, Gordon Pollack, John Maynard, John Goodnight, Scott Riekema y Roger Robbins.

A los miembros de mi comité de tesis; al Dr. Jesús Antonio Díaz y la Dra. Alma Georgina Navarrete por sus valiosos aportes a mi trabajo de investigación.

A mis profesores del Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM por contribuir a mi formación académica y profesional.

A Ricardo Valdez por su acompañamiento, su amabilidad y sus buenos consejos.

A mis amigos en México en especial a Francisco Dominguez y Brenda Anda por compartir su tiempo y enseñarme de su cultura, tradiciones y saberes. Igualmente un agradecimiento especial a mis amigos colombianos en México.

A mis compañeros de la Universidad de Texas en especial a Gabriela Montaña, Carlos Ávila y Jorge Rios por su apoyo durante mi estancia.

Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
1 Introducción.....	2
1.1 Óxidos semiconductores transparentes	2
1.2 El óxido de estaño tipo <i>p</i>	5
1.3 Transistores de película delgada	7
1.4 Hipótesis y objetivos.....	9
1.4.1 Hipótesis.....	9
1.4.2 Objetivo general.....	9
1.4.3 Objetivos específicos.....	9
2 Metodología.....	10
2.1 Técnicas de depósito de películas delgadas.....	10
2.1.1 Pulverización catódica reactiva.....	10
2.1.2 Depósito por capa atómica	11
2.1.3 Evaporación por haz de electrones	12
2.2 Depósito de películas delgadas de nitruro de estaño.....	13
2.3 Depósito de películas delgadas de SnO _x N _y e ITO.....	14
2.4 Tratamiento térmico de las películas delgadas de SnO _x N _y , Sn _x N _y e ITO	15
2.5 Caracterización de películas delgadas.....	15
2.5.1 Caracterización estructural	15
2.5.2 Caracterización química	16
2.5.3 Caracterización óptica	17
2.5.4 Caracterización por efecto Hall.....	18
2.6 Aspectos generales sobre los TFTs.....	19
2.7 Fabricación y caracterización de transistores de película delgada	23

3	Resultados.....	25
3.1	Caracterización de películas delgadas de SnO:N y SnO _x N _y	25
3.2	Caracterización de películas delgadas de ITO.....	38
3.3	Aplicaciones del SnO _x N _y como transistor de película delgada.....	41
4	Discusiones	47
5	Conclusiones	51
	Lista de referencias bibliográficas.....	53

Lista de Figuras

Figura	Página
1	Esquema de la estructura de bandas (a) para un semiconductor (b) para un TCO, (c) efecto Burstein-Moss (Facchetti and Marks, 2010). 4
2	(a) Estructura tipo rutilo del SnO ₂ , (b) Estructura tetragonal del SnO. 5
3	Esquema de los componentes de un transistor de película delgada (a) vista frontal. (b) vista superior (In-Tak, et al., 2014). 8
4	Prototipos de dispositivos TFTs transparentes y flexibles (Fortunato, et al., 2012; Sun, et al., 2011). 8
5	Esquema del proceso de pulverización catódica reactiva. 11
6	Diagrama del depósito por capa atómica del trimetilaluminio (TMA) y agua (H ₂ O) (Foroughi-Abari and Cadien, 2012). 12
7	Depósito de una película delgada por evaporación de haz de electrones. 13
8	Esquema de difracción de rayos X de acuerdo a la ecuación de Bragg. 16
9	Proceso de emisión de fotoelectrones. 17
10	Extrapolación lineal para obtener el ancho de banda. 18
11	Resistividad de la película delgada (a) geometría A, (b) geometría B, (c) Campo magnético al sistema Van Der Pauw (Vlooswijk, 2005). 19
12	Características eléctricas de un TFT tipo p. (a) Curvas de salida (I _{DS} -V _{DS}) a diferentes voltajes de compuerta. (b) Curva de transferencia (I _{DS} -V _{GS}) en la región de saturación (V _{DS} = -15V). 21

13	(a) Formación del canal por acumulación uniforme de electrones en la interfaz del dieléctrico / semiconductor. (b) Canal no uniforme por agotamiento de la capa de acumulación (Wager, et al., 2008).	22
14	Proceso de fabricación de los electrodos fuente y drenador con máscaras. (a) Muestra la máscara sobre el semiconductor y (b) se muestra como queda el dispositivo después de depositar Au sobre la máscara.	23
15	Dimensiones de los contactos fabricados con máscaras.	24
16	Patrones de difracción de rayos X para SnO:N, SnO _x N _y y SnO.	29
17	Patrones de difracción de rayos X para SnO:N, SnO _x N _y y SnO en el intervalo de 27°–35°.	30
18	Energía del ancho de banda para el SnO:N, SnO _x N _y y SnO.	31
19	Transmitancia óptica para las películas delgadas de SnO:N y SnO.	32
20	Espectros XPS para las películas delgadas de SnO:N y SnO.	33
21	Espectro XPS del Sn 3d para las películas delgadas de SnO:N y Sn _x N _y	34
22	Espectro XPS del O 1s para las películas delgadas de SnO:N y Sn _x N _y	35
23	Espectro XPS del N 1s para las películas delgadas de SnO:N y Sn _x N _y	35
24	Espectro XPS del Sn 3d para las películas delgadas de SnO _x N _y y SnO.	36
25	Espectro XPS del O 1s para las películas delgadas de SnO _x N _y y SnO.	37
26	Espectros XPS de la banda de valencia para las películas delgadas de SnO:N, SnO _x N _y y SnO.	38
27	Resistividad de las películas delgadas de ITO respecto al tiempo de tratamiento térmico.	39

28	Resistividad de las películas delgadas de ITO respecto al tiempo de tratamiento térmico para 5, 10 y 25 minutos.	40
29	Patrones de difracción de rayos X para el ITO con tratamiento térmico a 300 °C durante 30 minutos, sin tratamiento térmico y el ITO comercial.	41
30	Curvas para un TFT de película delgada de SnO con $O_{pp}= 9.6 \%$. (a) Curvas de salida ($I_{DS}-V_{DS}$) a voltajes de compuerta de 0 a -8 V. (b) Curva de transferencia ($I_{DS}-V_{GS}$) en la región de saturación ($V_{DS}= -8 \text{ V}$).	43
31	Curvas para un TFT de película delgada de SnO_xN_y con $N_{pp}= 1.2 \%$. (a) Curvas de salida ($I_{DS}-V_{DS}$) a voltajes de compuerta de 0 a -6 V. (b) Curva de transferencia ($I_{DS}-V_{GS}$) en la región de saturación ($V_{DS}= -6 \text{ V}$).	44
32	Curvas de salida para una película delgada de SnO_xN_y con $N_{pp}= 1.8 \%$	45
33	Transmitancia de las capas que constituyen los TFTs basados en películas de SnO_xN_y y SnO.	46

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Parámetros para el crecimiento de HfO_2	12
2	Condiciones para el crecimiento de las películas delgadas de ITO.....	14
3	Mediciones Hall de SnO:N variando la presión parcial de nitrógeno entre 6 % y 17 %.	25
4	Mediciones Hall de las películas de SnO:N variando la presión parcial de nitrógeno entre 6.75 % y 7.5 %.	26
5	Mediciones Hall de SnO_xN_y variando la presión parcial del gas reactivo ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) entre 8 % y 10 %.....	27
6	Resultados Hall para las películas delgadas de SnO sintetizadas a presión parcial de oxígeno de 2.5 %, 9 % y 9.6 %.	27
7	Tiempo de tratamiento térmico óptimo para las películas delgadas de SnO:N	28
8	Valor de la banda de energía prohibida para las películas de SnO:N , SnO_xN_y y SnO	32
9	Resultados Hall para muestras utilizadas en la fabricación de TFT.	42

1 Introducción

La electrónica transparente se ha desarrollado exponencialmente en las últimas décadas gracias al estudio e implementación de materiales electrónicos transparentes de alto rendimiento utilizados en microchips, celdas solares y transistores (Facchetti and Marks, 2010; Wager, *et al.*, 2008). Dichos materiales son un grupo de óxidos, tales como: In_2O_3 , SnO_2 y ZnO , que presentan dos características particulares: alta transparencia óptica y alta conductividad eléctrica. Debido al interés por producir materiales con estas dos propiedades se ha estudiado una amplia variedad de semiconductores tipo n para fabricar dispositivos de alto rendimiento. Sin embargo, uno de los principales desafíos en la electrónica transparente es la obtención de semiconductores tipo p para el desarrollo de dispositivos complementarios de alto rendimiento (Wang, *et al.*, 2016). Que de contar con los semiconductores tipo p se facilitaría la fabricación de transistores bipolares (semiconductores tipo n y tipo p en el mismo dispositivo), así como en desarrollar transistores de películas delgadas tipo p (Allen, *et al.*, 2013)

1.1 Óxidos semiconductores transparentes

Los óxidos conductores transparentes (TCO, *Transparent Conducting Oxides* por sus siglas en inglés) son materiales de interés científico por tener una conductividad típica de un semiconductor y una alta transmitancia en la región visible del espectro electromagnético. Sin embargo, la mayoría de los óxidos transparentes son aislantes, es decir, su banda de conducción se encuentra vacía y la banda de valencia llena. Mientras que, los materiales conductores se caracterizan por poseer una concentración alta de portadores de carga. La combinación de transparencia y conductividad puede ser posible si se incorporan impurezas al material (J. A. Caraveo-Frescas, *et al.*, 2013). Por otro lado, se considera que los TCO pueden ser buenos conductores si presentan una movilidad de al menos $1 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ y una concentración de portadores de carga de $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Es importante mencionar que estos óxidos transparentes presentan una conductividad más baja que cualquier metal (Wager, *et al.*, 2008).

Además, los TCO pueden ser clasificados como pasivos y activos. Los TCO pasivos se utilizan en aplicaciones eléctricas como electrodos de celdas solares, sensores de gas, pantallas de plasma, reflectores infrarrojos para ventanas, entre otros. Para estas aplicaciones es necesario que el óxido presente una alta concentración de portadores de carga (10^{20} – 10^{21} cm^{-3}). En contraste, en los transistores de película delgada (TFT, *Thin Film Transistors* por sus siglas en inglés) el TCO debe ser activo, es decir, su concentración de portadores debe ser tan baja como sea posible (10^{16} – 10^{18} cm^{-3}), a fin de obtener un óxido semiconductor transparente. Sin embargo, incorporando impurezas en el material se generan donantes que contribuyen a la conducción de portadores (Wager, *et al.*, 2008). Por lo tanto, los TCO activos u óxidos semiconductores transparentes son actualmente estudiados para desarrollar dispositivos optoelectrónicos (Facchetti and Marks, 2010). Además, si estos óxidos semiconductores son sintetizados a bajas temperaturas ($T < 180$ °C) es posible fabricar dispositivos sobre sustratos flexibles, obteniendo alta movilidad y bajo costo de fabricación.

La conductividad de los óxidos transparentes depende de las impurezas que proporcionan los portadores de carga adicionales. En la figura 1 se muestra un esquema de la estructura de bandas de un TCO. La figura 1(a) representa la banda de conducción de los orbitales del nivel *s* del metal y la banda de valencia de los orbitales del nivel *p* del oxígeno. La formación de los defectos ocasionados por la incorporación de impurezas desplaza el nivel de Fermi hacia la banda de conducción dando lugar a un mayor número de electrones disponibles, este fenómeno es conocido como el efecto Burstein-Moss ilustrado en la figura 1(b). Cuando el nivel de Fermi se desplaza, las bandas se deforman y ocurren transiciones ópticas entre la banda de valencia y la banda de conducción, como se muestra en la figura 1(c) donde M_s son bandas de los orbitales *s* del metal, O_p de los orbitales *p* del oxígeno, E_i es la energía intersticial, E_c es la energía banda de conducción y E_v es la energía de la banda de valencia (Facchetti and Marks, 2010; Medvedeva, 2007).

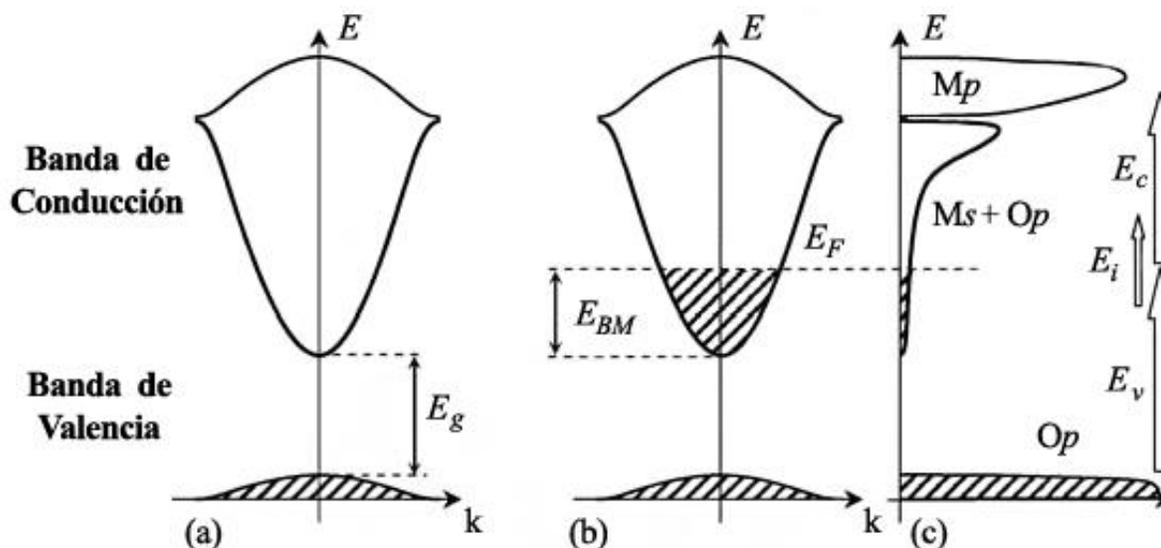


Figura 1. Esquema de la estructura de bandas (a) para un semiconductor (b) para un TCO, (c) efecto Burstein-Moss (Facchetti and Marks, 2010).

La electrónica transparente comenzó a partir del descubrimiento del CuAlO_2 (un óxido conductor tipo p) y continuó su desarrollo enfocada en los materiales tipo n debido a que la mayoría de los materiales con cobre mostraron conductividad por electrones. No obstante, el CuAlO_2 sintetizado como película delgada logró una movilidad de $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, una concentración de portadores de $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y una conductividad de $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Estos resultados sugirieron que la incorporación de impurezas en el óxido tipo p genera una película delgada lo suficientemente conductora para ser utilizada como semiconductor en un transistor (Wager, *et al.*, 2008). La investigación de TCOs tipo p continúa en aumento dando lugar a la fabricación de dispositivos electrónicos de uniones tipo p - n ; transistores de efecto de campo formado por un metal, un dieléctrico y un semiconductor (conocido como MOSFET, por sus siglas en inglés de *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*); dispositivos complementarios formados por un metal, un dieléctrico y un semiconductor (conocidos como cMOS, por sus siglas en inglés de *Complementary Metal Oxide Semiconductor*) y transistores de películas delgadas.

Las estadísticas proyectan que hasta el 2019 el mercado mundial de la electrónica transparente incrementará alrededor de 60 % cada año (TechNavio, 2015). Según otros

estudios como el de Baraquita, *et al.*(2012) la electrónica transparente y flexible estará evaluada en 87,200 millones de dólares para el año 2025.

1.2 El óxido de estaño tipo *p*

El óxido de estaño presenta dos fases cristalinas; el dióxido de estaño (SnO_2) que cristaliza con estructura tipo rutilo (figura 2a) y el monóxido de estaño (SnO) con estructura tetragonal la cual presenta en su celda unitaria dos átomos de estaño y cuatro átomos de oxígeno (figura 2b). El óxido de estaño tiene una variedad de aplicaciones debido a sus propiedades ópticas y eléctricas. Por ejemplo, se aplica para electrodos transparentes en dispositivos optoelectrónicos, sensores de gas y en algunos casos como catalizadores (Batzill and Diebold, 2005). El creciente interés por desarrollar transistores de película delgada transparente tipo *p* ha centrado las investigaciones en este material.

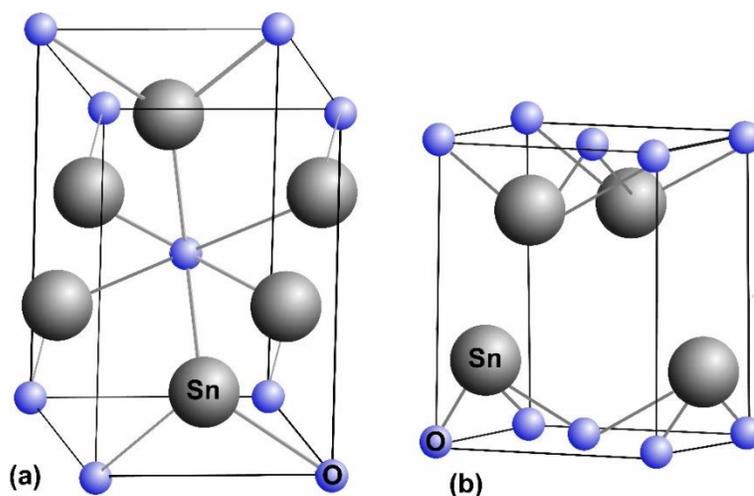


Figura 2. (a) Estructura tipo rutilo del SnO_2 , (b) Estructura tetragonal del SnO .

El óxido de estaño tipo *p* se puede obtener mediante la incorporación de impurezas en el SnO_2 usando elementos con un catión de valencia inferior (Sb, In). Sin embargo, el nitrógeno se ha sugerido como dopante para obtener SnO_2 tipo *p*, por su radio iónico, su electronegatividad, su solubilidad y su no toxicidad. Una pequeña cantidad de nitrógeno en la estructura permite generar defectos que mejoran la conductividad eléctrica del material (Kim, *et al.*, 2012). Otra manera de producir el óxido de estaño tipo *p* es obtener

una mezcla de dos fases α -SnO y β -Sn donde la conductividad es originada por la presencia de estaño.

Ogo, *et al.* (2009) crecieron películas delgadas de SnO sobre sustratos de zirconia estabilizado con itrio a una temperatura de 575 °C, obteniendo una movilidad Hall de 2.4 cm² / V·s que les permitió fabricar diodos emisores de luz. Desde entonces se ha incrementado el interés en la conductividad tipo *p* del SnO (Liang, *et al.*, 2010; Luo, *et al.*, 2015) y en los efectos del dopaje en sus propiedades de transporte eléctrico (Guo, *et al.*, 2010; Hsu, *et al.*, 2015; Kim, *et al.*, 2012; Ling Yan, *et al.*, 2012; Pan, *et al.*, 2009).

Como se mencionó anteriormente es posible obtener SnO tipo *p* incorporando impurezas en el SnO con un catión de valencia menor como el nitrógeno que posee un tamaño iónico adecuado. Además, los cationes pueden ser incorporados directamente en el óxido puro o durante el crecimiento de óxido de estaño. Cualquiera de las dos formas permitiría generar defectos a fin de controlar la conductividad eléctrica. Guo, *et al.* (2010) estudiaron el efecto de la incorporación de itrio y antimonio en el transporte eléctrico del SnO y encontraron que estos elementos sustituyen al Sn en la estructura del material. El itrio (Y³⁺) o el antimonio (Sb³⁺) se comportan como donadores, pero cuando existe una interacción entre Sb³⁺ y los defectos generados por las vacantes de estaño nativas se forman defectos de carga que actúan como aceptores y generan huecos. En conclusión se encontró que al aumentar la concentración de itrio o antimonio hasta 5 %, la cantidad de huecos se eleva a causa de los defectos aceptores que se forman. Por otro lado, se reportaron algunos estudios de películas delgadas de SnO tipo *p* obtenidas por técnicas como evaporación térmica (Lee, *et al.*, 2010), evaporación por haz de electrones (Liang, *et al.*, 2010), pulverización catódica con fuente de radiofrecuencia y posterior tratamiento térmico (Fortunato, *et al.*, 2010; Yabuta, *et al.*, 2010) y depósito por capa atómica (Han, *et al.*, 2014).

Kim, *et al.* (2012) utilizaron para el crecimiento de las películas delgadas de SnO una temperatura en el sustrato de 300 °C, con una presión total en la cámara de 1.5 mTorr a 300 W. Estas películas delgadas de SnO presentaron una orientación preferencial en el plano (101), pero con la incorporación de nitrógeno la cristalinidad de las películas disminuyó, lo cual ocasionó la disminución de la conductividad eléctrica del SnO. El valor

de la conductividad del SnO:N que obtuvieron fue de $0.04 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, siguiendo un comportamiento característico de los materiales tipo p .

Un estudio reciente sobre el SnO tipo p es el de Caraveo-Frescas, *et al.* (2013), en donde demostraron que al controlar la formación de la fase de estaño metálico en las películas de SnO (con un tratamiento térmico de $180 \text{ }^\circ\text{C}$) la movilidad mejora. El valor de movilidad tipo p obtenido fue de $18.7 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$, siendo el más alto hasta ahora que se ha podido encontrar en la literatura para el semiconductor de SnO tipo p . Ellos también utilizaron este semiconductor para fabricar transistores de películas delgadas (TFT) sobre sustratos transparentes y flexibles. Es importante resaltar que en este trabajo de Caraveo-Frescas, *et al.* (2013) se utilizó la técnica de pulverización catódica reactiva para la síntesis de las películas de monóxido de estaño, sin embargo, la región de trabajo que permite obtener las muestras tipo p es muy pequeña, por ejemplo: la presión durante el crecimiento debe estar entre $1.5 - 2.0 \text{ mTorr}$ y las presiones parciales de oxígeno debe estar entre $7 - 17 \%$, lo anterior hace que este material no sea fácil de obtener mediante la técnica de pulverización catódica.

1.3 Transistores de película delgada

La tecnología utilizada en el transistor de película delgada se basa en el fenómeno *efecto de campo*, el cual consiste en generar una densidad de corriente mediante un campo eléctrico. El TFT es básicamente un interruptor que controla el flujo de electrones variando el voltaje. Este transistor se constituye por tres terminales: la compuerta, la fuente y el drenador. La compuerta está separada del TCO por una película delgada de óxido dieléctrico, normalmente a base de silicio o hafnio. A través de esta compuerta se aplica un voltaje positivo (V_{GS}) a fin de formar una capa de electrones libres en la interfase del TCO/dieléctrico y se favorezca el paso de corriente eléctrica. Del mismo modo, se aplica un voltaje por la fuente (V_{DS}) para conducir el flujo de electrones del drenador a la fuente (Caraveo-Frescas, 2013; Wager, *et al.*, 2008). La figura 3(a) representa la estructura de un TFT de compuerta inferior con ancho de canal (W). La figura 3(b) muestra la parte superior del dispositivo donde la fuente y el drenador están separados por un canal de longitud L .

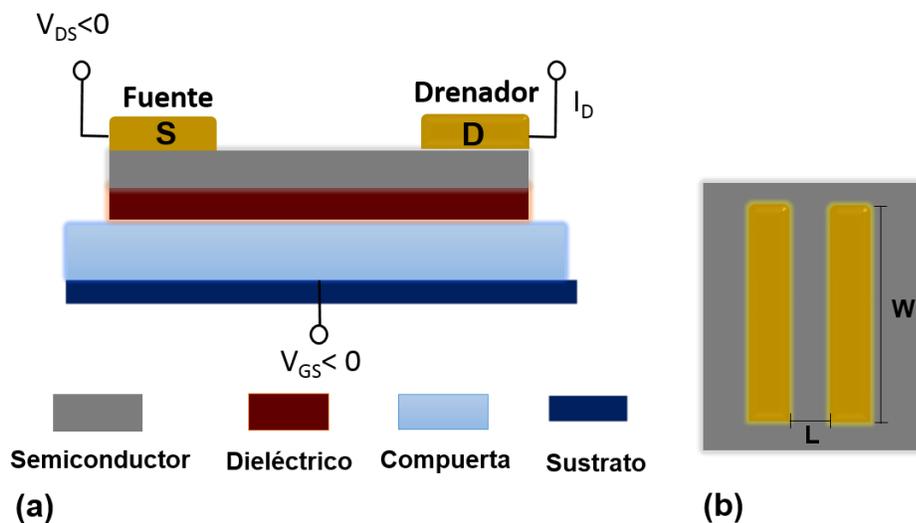


Figura 3. Esquema de los componentes de un transistor de película delgada (a) vista frontal. (b) vista superior (In-Tak, et al., 2014).

La figura 4 muestra prototipos de dispositivos TFTs sobre sustratos flexibles. Los óxidos transparentes tipo n han sido ampliamente estudiados y son utilizados como materiales activos en los transistores de películas delgadas. Sin embargo, la cantidad de óxidos transparentes tipo p es menor comparada con los óxidos conductores tipo n . En este sentido, uno de los objetivos de la electrónica transparente es mejorar las propiedades de los óxidos con conductividad tipo p .

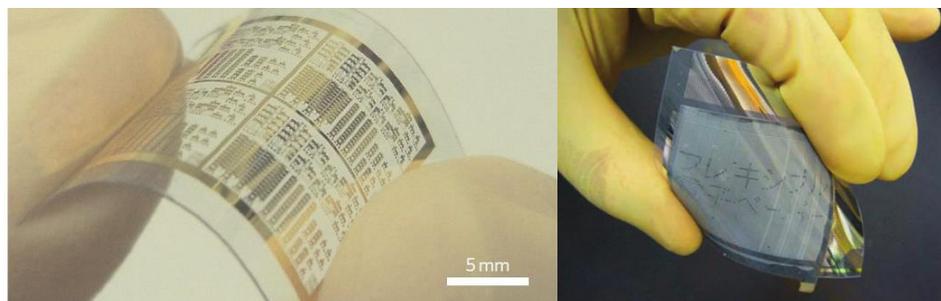


Figura 4. Prototipos de dispositivos TFTs transparentes y flexibles (Fortunato, et al., 2012; Sun, et al., 2011).

Por las razones anteriores se observa que el monóxido de estaño tipo p es un material de gran interés y que es posible sintetizarlo por la técnica de pulverización catódica en presencia de oxígeno, realizando tratamientos térmicos en aire posteriores al depósito de la película. Por otro lado se tiene que el nitrógeno puede ser usado como impureza en este tipo de óxido tal que se mejoren las propiedades eléctricas de las películas. El

enfoque de este trabajo es sintetizar y caracterizar películas de óxido de estaño tipo p utilizando la técnica de pulverización catódica e incorporar impurezas de nitrógeno. Además, se utilizarán dichas películas en la fabricación de un transistor de película delgada transparente utilizando óxido de indio dopado con estaño (ITO, conocido por sus siglas en inglés de *Indium Tin Oxide*) como compuerta y HfO_2 como dieléctrico para el transistor.

1.4 Hipótesis y objetivos

1.4.1 Hipótesis

El monóxido de estaño dopado con nitrógeno permitirá obtener películas delgadas semiconductoras tipo p , tal que pueda ser utilizado como un semiconductor en la fabricación de transistores de película delgada, con posibles aplicaciones en la electrónica transparente y flexible.

1.4.2 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar películas delgadas semiconductoras tipo p de monóxido de estaño dopado con nitrógeno en su fase tetragonal mediante la técnica de pulverización catódica reactiva.

1.4.3 Objetivos específicos

- ❖ Determinar las condiciones de depósito de las películas delgadas semiconductoras de monóxido de estaño tipo p de fase tetragonal por la técnica de pulverización catódica reactiva utilizando oxígeno y/o nitrógeno como gases reactivos.
- ❖ Realizar la caracterización óptica, química y estructural de las películas delgadas de monóxido de estaño.
- ❖ Fabricar un transistor de película delgada utilizando ITO como compuerta, HfO_2 como dieléctrico y Au como contactos eléctricos para fuente y drenador.
- ❖ Caracterizar eléctricamente el dispositivo fabricado.

2 Metodología

2.1 Técnicas de depósito de películas delgadas

2.1.1 Pulverización catódica reactiva

La pulverización catódica reactiva es una técnica de depósito de vapores físicos (PVD, *Physical Vapor Deposition* del inglés) utilizada para el crecimiento de películas delgadas sobre un sustrato. El proceso consiste en erosionar un sólido con iones energéticos dando lugar a un flujo de átomos hacia la superficie del sustrato. Con la ayuda de un magnetrón se puede mejorar la ionización de los átomos de forma que incremente la cantidad de material pulverizado. Esto se logra colocando campos magnéticos cercanos a la superficie del objetivo. El campo magnético es paralelo a la superficie del objetivo y perpendicular al campo eléctrico. Un gas inerte, generalmente argón se introduce en la cámara de crecimiento con ayuda de un sistema de regulación de gas. Debido al alto voltaje y al campo magnético, los electrones quedan atrapados cerca de la superficie del material originando la ionización del argón que da lugar a la formación de un plasma (Braun, 2015; Dawar and Joshi, 1984). De este modo los iones de argón con carga positiva son atraídos hacia el sólido dando lugar a la pulverización catódica. Los átomos expulsados del sólido (que es llamado cátodo) viajan hacia el sustrato (que también puede ser llamado ánodo).

La técnica de pulverización catódica puede ser usada en presencia de un gas reactivo, tal que los átomos que viajan hacia el ánodo interaccionan con los átomos del gas reactivo dando lugar a un nuevo compuesto que se depositará sobre el sustrato. El esquema del proceso de pulverización catódica se representa en la figura 5.

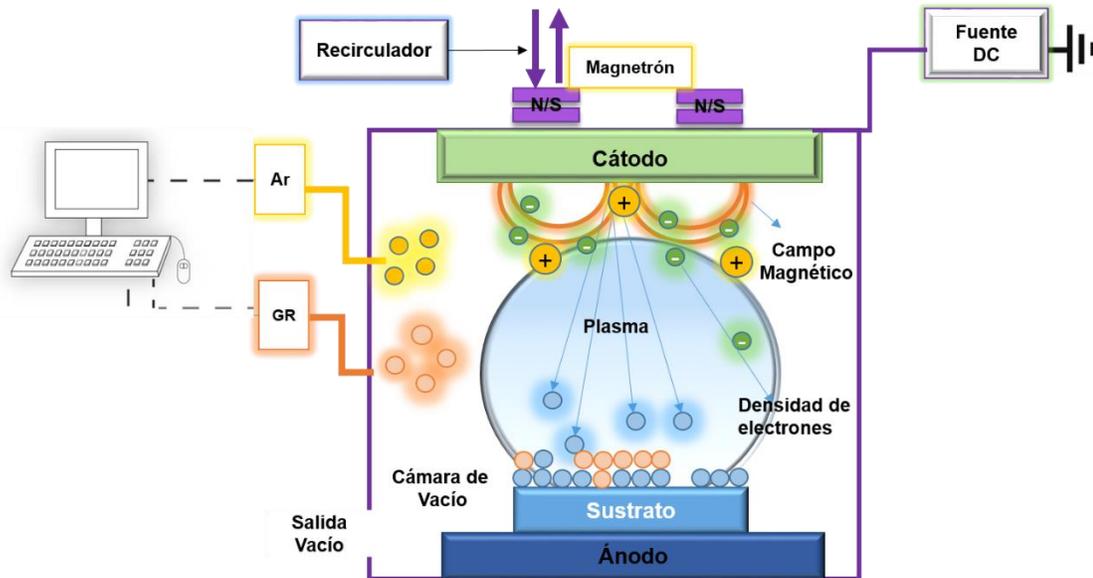


Figura 5. Esquema del proceso de pulverización catódica reactiva.

2.1.2 Depósito por capa atómica

El depósito por capa atómica (ALD, *Atomic Layer Deposition* del inglés) es una técnica de depósito de vapores químicos, la cual utiliza precursores en estado gaseoso para formar monocapas de un determinado material. El proceso consiste en una secuencia de ciclos que se repiten en cuatro pasos: 1) Se expone el primer precursor que se adsorbe químicamente sobre la superficie del sustrato hasta que se sature, 2) se purga el exceso del precursor con el uso de un gas inerte (N_2 , Ar) con el fin de dejar una monocapa, 3) se agrega el segundo precursor en la cámara que reacciona con la capa anterior adsorbida sobre la superficie hasta lograr la saturación y 4) segunda purga donde los precursores en exceso y los subproductos que se formaron son arrastrados fuera de la cámara. El resultado final, es una monocapa depositada sobre un sustrato (Foroughi-Abari and Cadien, 2012). La figura 6 muestra los pasos del proceso por ALD para obtener una capa atómica de óxido de aluminio (Al_2O_3).

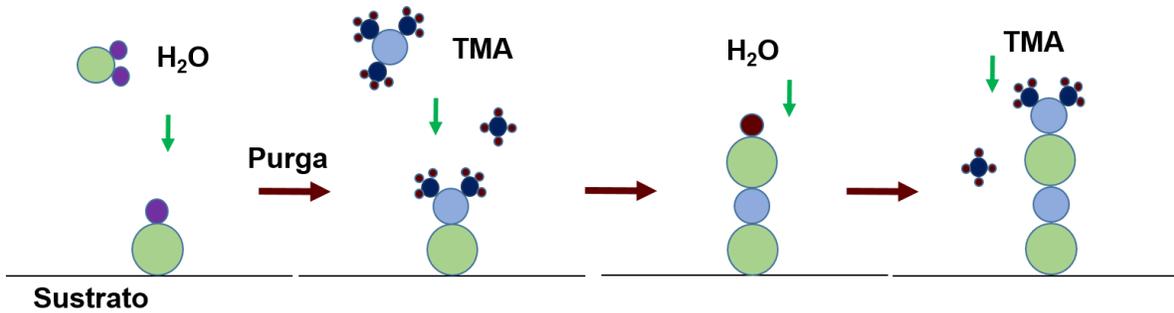


Figura 6. Diagrama del depósito por capa atómica del trimetilaluminio (TMA) y agua (H₂O) (Foroughi-Abari and Cadien, 2012).

En este trabajo se depositó el óxido de hafnio (HfO₂) por ALD para utilizarse como dieléctrico en la fabricación del transistor. La tabla 1 presenta los parámetros establecidos para cada precursor. Para el crecimiento se utilizó un equipo *Cambridge NanoTech Savannah* utilizando una temperatura de sustrato de 100 °C y un flujo de nitrógeno de 20 mL/min para el arrastre. Se realizaron 217 ciclos para obtener un espesor de 30 nm de HfO₂.

Tabla 1. Parámetros para el crecimiento de HfO₂.

Parámetro	Tetrakis(dimetilamido)hafnio (IV) (Hf(NMe ₂) ₄)	Agua (H ₂ O)
Tiempo del pulso (s)	0.5	0.03
Temperatura durante el proceso (°C)	75	Ambiente
Tiempo de espera (s)	20	20

2.1.3 Evaporación por haz de electrones

La evaporación por haz de electrones es un sistema de depósito de vapor físico, el cual consiste en calentar un material hasta que se evapore. Se puede utilizar un haz de electrones para producir el calentamiento. La energía del haz de electrones debe estar entre 5–30 kV. o. El haz de electrones se direcciona a través de unas lentes electromagnéticas que permiten enfocarlo sobre el sólido de interés y vaporizarlo dentro de una cámara de vacío (Frey, 2015). Un sustrato ubicado a 30 cm es recubierto por el

material evaporado que tiene una energía térmica menor a 1 eV. La figura 7 representa el proceso de la evaporación por haz de electrones.

Los contactos de oro se depositaron en un *Temescal 1800 e-beam evaporator* utilizando una presión de depósito de 5×10^{-6} Torr. Para los contactos óhmicos de los transistores se depositaron 100 nm de oro y para la caracterización Hall se depositaron entre 250 nm y 300 nm.

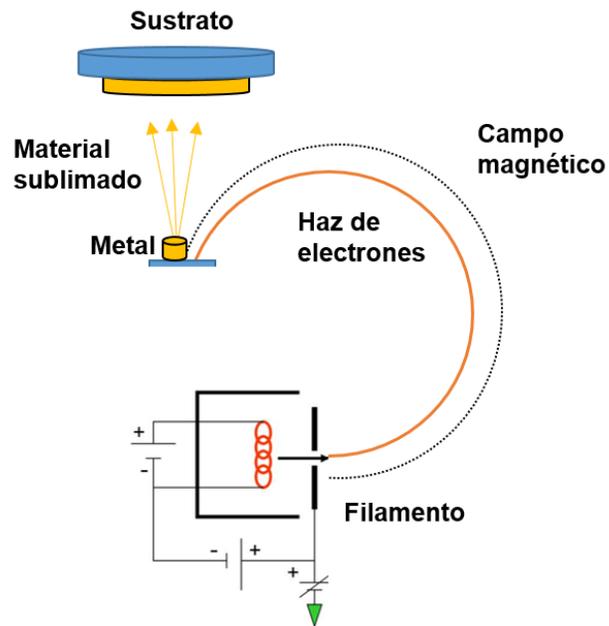


Figura 7. Depósito de una película delgada por evaporación de haz de electrones.

2.2 Depósito de películas delgadas de nitruro de estaño

Para obtener el óxido de estaño con impurezas de nitrógeno se depositó una película delgada de nitruro de estaño (Sn_xN_y) por la técnica de pulverización catódica reactiva con una fuente de corriente directa (DC), en un sistema *ATC-Orion 5 UHV* de la compañía *AJA*. Se usó un blanco de estaño de pureza 99.99 %. Durante el crecimiento se utilizó una presión total en la cámara de 1.8 mTorr a 30 W. La presión parcial relativa porcentual de nitrógeno se varió entre 7 %–10 % que se calculó a partir de la ecuación $N_{pp} = 100 \cdot p_{\text{N}_2} / (p_{\text{Ar}} + p_{\text{N}_2})$ %, donde p_{N_2} y p_{Ar} son las presiones parciales de nitrógeno y argón, respectivamente. Las presiones parciales fueron medidas usando un analizador de gases residuales instalado en la cámara de crecimiento a través de un sistema de bombeo

diferencial. Las películas delgadas de nitruro de estaño fueron sometidas a un tratamiento de oxidación térmica. Las películas obtenidas con este procedimiento las denotaremos como SnO:N de ahora en adelante.

2.3 Depósito de películas delgadas de SnO_xN_y e ITO

Además de las películas de SnO:N se depositaron películas delgadas de oxinitruro de estaño (que denotaremos por SnO_xN_y) mediante pulverización catódica reactiva con una fuente DC sobre un sustrato de vidrio. Para el crecimiento de las películas de SnO_xN_y se utilizó una mezcla de gases reactivos (O₂ + N₂) durante el crecimiento con una presión parcial relativa porcentual (del total de los gases reactivos) entre 7 % y 10 %, presión de trabajo en la cámara de 1.8 mTorr y una potencia de 30 W. La presión parcial relativa porcentual de los gases reactivos (pGR, que es la suma de pN₂ y pO₂) se calculó con la ecuación $GR_{pp} = 100 \times pGR / (pAr + pGR) \%$. Las presiones parciales fueron medidas utilizando un analizador de gases residuales. Por comodidad le llamaremos a la presión parcial relativa porcentual simplemente presión parcial de ahora en adelante.

Las películas delgadas de ITO fueron depositadas con una fuente de radiofrecuencia (RF). Las condiciones de crecimiento para las diferentes películas de ITO se resumen en la tabla 2. Estas películas delgadas se utilizaron en un dispositivo TFT como electrodo de compuerta.

Tabla 2. Condiciones para el crecimiento de las películas delgadas de ITO.

Muestra	1	2	3	4	5	6
Flujo de argón (mL/min)	10	10	10	10	10	20
Presión total de la cámara (mTorr)	1	2	3	4	5	5
Potencia de trabajo (W)	50	50	50	50	50	80

Los valores de resistencia para el ITO se determinaron en un equipo Alessi 4-point probe, las cuatro puntas separadas de la película por un espacio de 1 mm. Para determinar la resistividad, el valor obtenido en el equipo en Ω se multiplicó por un factor de 4.53 y el espesor de la película (cm).

2.4 Tratamiento térmico de las películas delgadas de SnO_xN_y , Sn_xN_y e ITO

El tratamiento de oxidación térmica se realizó en un horno tubular *Thermo MinuBrute*. La temperatura utilizada para la oxidación térmica del Sn_xN_y y SnO_xN_y fue 250 °C en una atmósfera de aire (90 % N_2 + 10 % O_2) con un flujo de 4 mL/min durante 30 minutos. Las películas de ITO también fueron sometidas a un recocido en la misma atmósfera de gas y flujo pero a 300 °C.

2.5 Caracterización de películas delgadas

2.5.1 Caracterización estructural

El fenómeno de difracción de rayos X se origina cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ sobre los planos de un material sólido. El desplazamiento de las ondas depende de la organización de los átomos en una red cristalina. La diferencia de camino entre los haces reflejados por una capa atómica y la subsecuente capa está dada por las componentes FG y GH que se muestran en la figura 8, donde la suma de ambos corresponde a $2d \sin\theta$. La interferencia constructiva de las ondas reflejadas se obtiene cuando $2d \sin\theta$ es un múltiplo de la longitud de onda y se describe por la ecuación de Bragg (1).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Donde n corresponde a un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d es la distancia entre los planos atómicos del cristal y θ es el ángulo de incidencia. La figura 8 representa la difracción de rayos X según la ecuación de Bragg. La información

que contiene el haz de rayos X sobre el material se representa con un patrón de difracción que es característico para cada material.

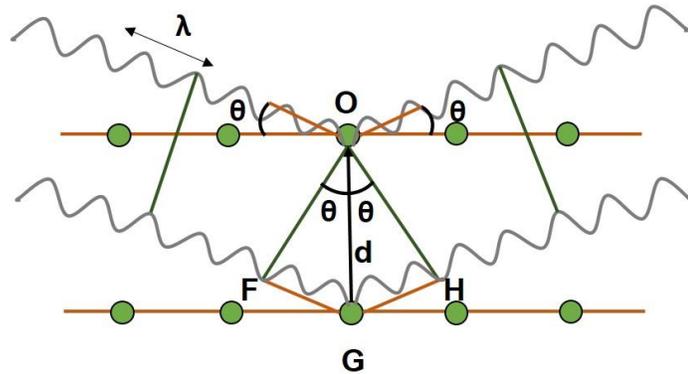


Figura 8. Esquema de difracción de rayos X de acuerdo a la ecuación de Bragg.

Las estructuras cristalinas de las películas delgadas de SnO:N, SnO_xN_y e ITO se determinaron con un difractómetro de rayos X *Rigaku Ultima III* con una radiación (Cu K α 1.5406 Å) operado a una corriente de 44 mA y un voltaje de 40 kV. Se realizó un barrido variando 2θ entre 20°–70° con un paso de 0.1 grados/s.

2.5.2 Caracterización química

La espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy* del inglés) es una técnica que se fundamenta en el efecto fotoeléctrico, donde los fotones inciden sobre una superficie generando una ionización y emitiendo un fotoelectrón con determinada energía cinética (E_K) como se representa en la figura 9. La energía del fotón está descrita por $h\nu$, donde h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} J·s) y ν la velocidad de la luz. Esta energía debe ser mayor a la energía de enlace (E_B) del electrón para que sea emitido al vacío. La superficie a analizar debe colocarse en condiciones de ultra alto vacío y ser irradiada con rayos X para que emita los fotoelectrones. Cuando el electrón de un nivel interno es emitido, éste es llevado a través de lentes electrostáticas a un analizador de electrones donde su energía cinética es analizada. La energía incidente varía dependiendo de la fuente de rayos X que se utilice (aluminio, 1486.6 eV o magnesio 1253.6 eV) (Tonti and Zanoni, 2009). Mientras que la energía de enlace se determina restando la energía de los fotones irradiados a la energía

cinética de los electrones fotoemitidos (Bluhm, 2011), como se expresa en la ecuación (2).

$$E_B = hv - E_k - \phi_f - \varphi \quad (2)$$

Donde E_B es la energía de enlace del electrón en un determinado nivel de energía, hv es la energía de los fotones de la fuente incidente, E_k es la energía cinética del fotoelectrón emitido, ϕ es una función de trabajo determinada por el espectrofotómetro y φ el efecto de carga.

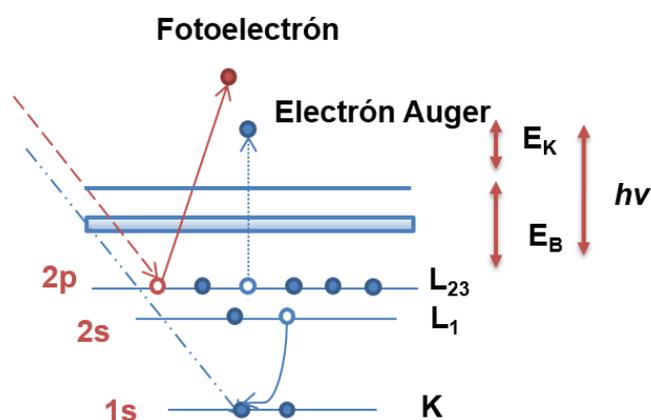


Figura 9. Proceso de emisión de fotoelectrones.

Los espectros XPS fueron tomados en un equipo *VersaProbe II PHI* con fuente monocromática de Al ($K\alpha$) con un ancho de línea de 0.3 eV. Para el espectro general se utilizó una energía de paso de 185 eV y se realizó un barrido en un intervalo de E_B de cero hasta 1400 eV. Para los espectros en alta resolución la energía de paso fue 23 eV y se realizaron 3 barridos para cada una de las siguientes ventanas: Sn 3d, N 1s, C 1s y O 1s.

2.5.3 Caracterización óptica

Las mediciones de transmitancia óptica son necesarias para determinar la transparencia del material y su ancho de banda prohibida. Un coeficiente de absorción α se obtiene a través del valor de transmitancia medido por un espectrofotómetro a diferentes longitudes de onda. El valor del coeficiente de absorción se describe en la ecuación (3).

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^2 \quad (3)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón y E_g la energía del ancho de banda (Morigaki and Ogihara, 2007). La absorción depende de $h\nu$, y expresa la relación del número de fotones absorbidos por un cristal en una unidad de volumen por segundo (Razeghi, 2006)

Las medidas de transmitancia y absorbancia se obtuvieron mediante el uso de un espectrofotómetro *UV-vis SpectraWis* en el intervalo de longitud de onda de 200 a 1000 nm. La absorbancia de las películas de SnO:N y SnO_xN_y se midió con respecto al sustrato de vidrio. El valor del ancho de banda se obtuvo ajustando una línea recta entre $(\alpha h\nu)^2$ y la intersección en el eje de la energía ($h\nu$).

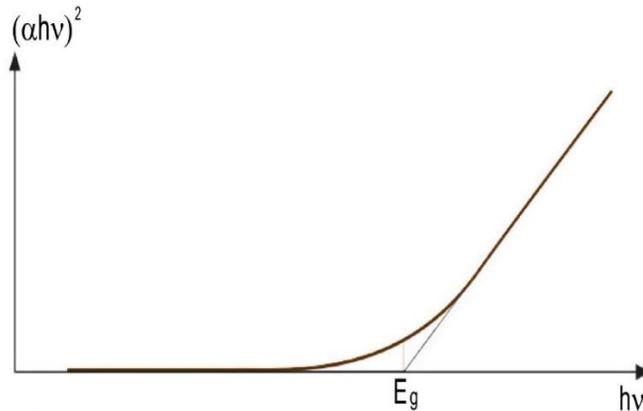


Figura 10. Extrapolación lineal para obtener el ancho de banda.

2.5.4 Caracterización por efecto Hall

La técnica de Van der Pauw es utilizada para determinar la resistividad, movilidad y el tipo de portadores en materiales semiconductores. Los contactos deben ser pequeños y estar en los extremos. La película delgada no debe tener huecos y debe ser uniforme. Si se cumplen estas condiciones se reduce la posibilidad de afectar la medición. Para medir la resistividad en la geometría A (ver figura 11a), se debe aplicar un flujo de corriente entre los puntos 1–2 y medir un voltaje en el lado opuesto 4–3. Para la geometría B, la corriente debe pasar entre 2–3 y el voltaje se mide entre los contactos 1–4 (figura 11b). Cuando se aplica un campo magnético al sistema de Van Der Pauw es posible medir la movilidad Hall, determinar la concentración y el tipo de portadores en el semiconductor.

El efecto Hall se produce cuando el campo magnético (B) se aplica perpendicular al campo eléctrico (figura 11c) ejerciendo una fuerza sobre los huecos o electrones y los direcciona hacia los extremos, generando un voltaje Hall. Por tanto, la medición Hall tiene un valor positivo para los semiconductores tipo p y negativo para los semiconductores tipo n .

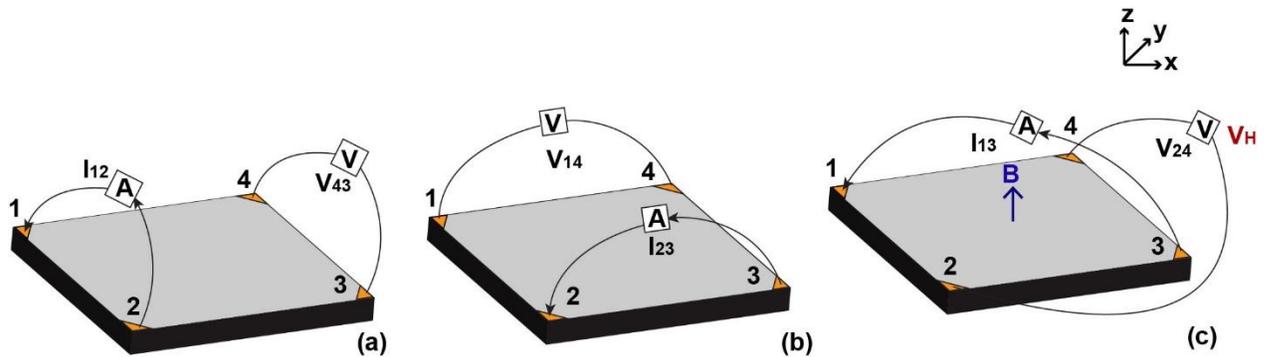


Figura 11. Resistividad de la película delgada (a) geometría A, (b) geometría B, (c) Campo magnético al sistema Van Der Pauw (Vlooswijk, 2005).

La caracterización eléctrica de las películas de SnO:N y SnO_xN_y se realizó en un sistema *8400 Series AC/DC Hall Effect* con un campo magnético de 1.25 T. Las mediciones fueron tomadas usando un campo magnético alterno (AC) con frecuencia de 100 mHz. Los contactos óhmicos que se utilizaron fueron de oro evaporado.

2.6 Aspectos generales sobre los TFTs

Un transistor de película delgada tiene dos modos de funcionamiento; en modo enriquecimiento o en modo de agotamiento. El modo enriquecimiento es favorable para el TFT porque no se requiere un voltaje de compuerta (V_{GS}) para apagar el dispositivo. El modo de operación del transistor depende del valor del voltaje umbral (V_T) que consiste en la acumulación de carga mínima necesaria en la interfase del TCO y el dieléctrico (Correia, *et al.*, 2016; Fortunato, *et al.*, 2012). El valor de V_T puede variar dependiendo de las diferencias de la función de trabajo entre la compuerta y el

semiconductor. Cuando $V_{GS} > V_T$, la densidad de electrones acumulada comienza a fluir dependiendo del valor del voltaje entre el drenador y la fuente (V_{DS}).

Si $V_{DS} < V_{GS} - V_T$ el transistor trabaja en la región lineal donde el valor de la corriente del drenador se expresa en la ecuación 4.

$$I_{DS} = C_i \mu_{FE} \frac{W}{L} \left[(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right] \quad (4)$$

El valor de C_i se refiere a la capacitancia del dieléctrico por unidad de área, es decir su capacidad para almacenar una carga eléctrica. El término μ_{FE} es la movilidad de efecto de campo. Para el caso donde $V_{DS} \gg V_{GS} - V_T$ el transistor trabaja en la región de saturación, es decir que I_{DS} es independiente de V_{DS} . En este caso, el valor de la corriente se calcula de acuerdo con la ecuación 5.

$$I_{DS} = C_i \mu_{sat} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (5)$$

El valor de μ_{sat} está relacionado con la movilidad de saturación. La movilidad es un factor importante en la operación de un dispositivo porque indica la capacidad de los portadores para moverse en respuesta a un campo eléctrico. Para determinar la movilidad en un TFT se usan tres valores; la movilidad efectiva (μ_{eff}), la movilidad de efecto de campo y la movilidad de saturación (Correia, *et al.*, 2016). Dentro de los tres valores la movilidad efectiva es la más utilizada porque incluye los valores de voltaje de compuerta y conductancia.

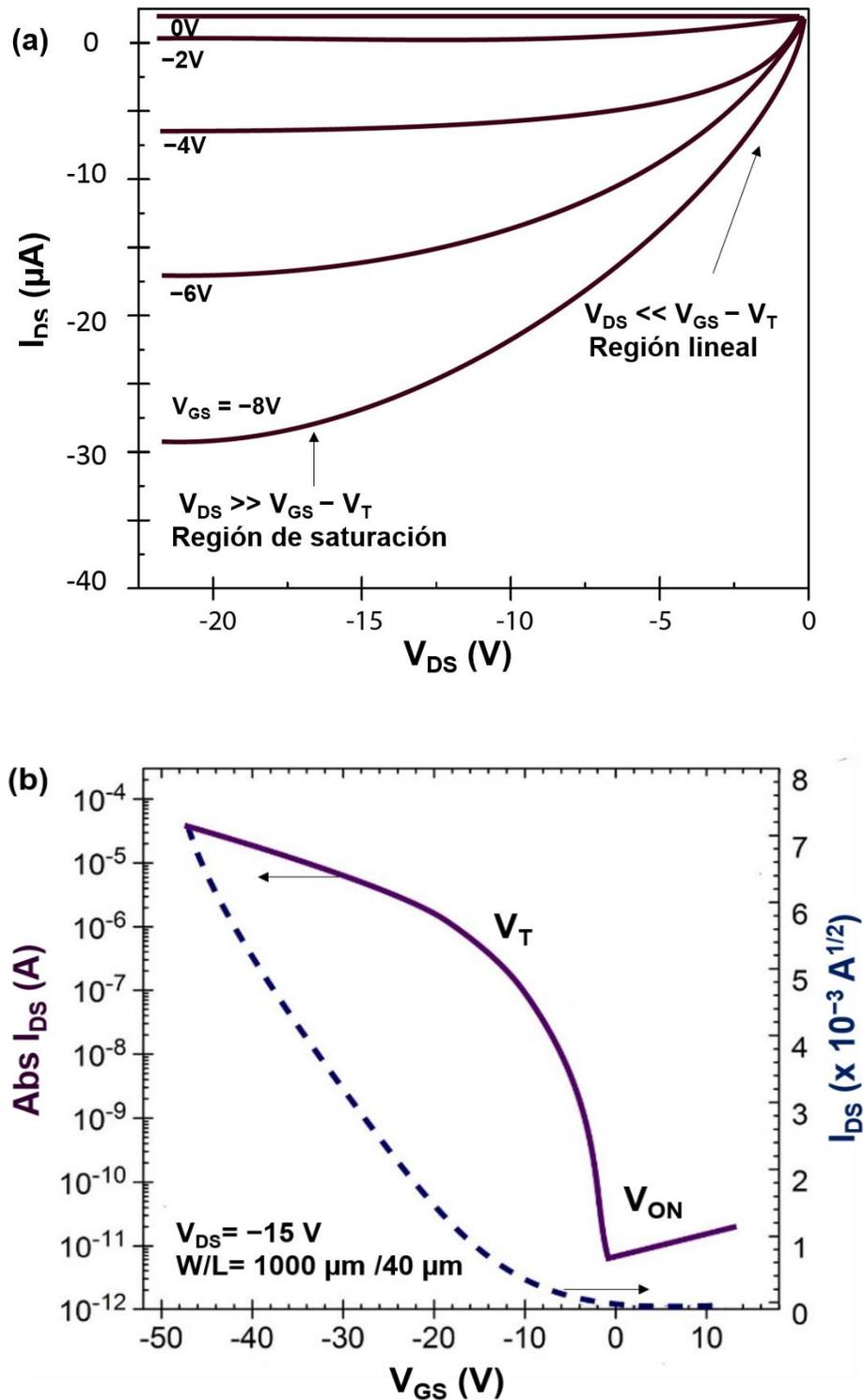


Figura 12. Características eléctricas de un TFT tipo p . (a) Curvas de salida (I_{DS} - V_{DS}) a diferentes voltajes de compuerta. (b) Curva de transferencia (I_{DS} - V_{GS}) en la región de saturación ($V_{DS} = -15V$).

Las curvas características de un TFT tipo p se muestran en la figura 12. Las curvas de salida proporcionan información cualitativa sobre la eficiencia y la estabilidad del

dispositivo (figura 12a). Adicionalmente, la curva de transferencia ($I_{DS}-V_{GS}$) da valores sobre el voltaje de encendido del transistor (V_{ON}), la oscilación sub-umbral (S) y la relación de apagado–encendido (figura 12b). El término V_{ON} se refiere al valor de V_{GS} donde I_{DS} comienza a aumentar. La oscilación sub-umbral indica el V_{GS} necesario para aumentar I_{DS} 10 veces, es preferible que este valor sea pequeño para reducir el consumo de energía con mayor velocidad de operación del dispositivo. Por último, la relación de apagado–encendido proporciona información sobre el valor de encendido del dispositivo que ofrece mejor capacidad de conducir y el menor apagado garantiza baja corriente de fuga (Correia, *et al.*, 2016).

El voltaje generado entre la compuerta y la fuente (V_{GS}) debe ser mayor a V_{ON} para que la capa de acumulación se pueda crear en la interfase y la corriente fluya óptimamente entre el drenador y la fuente. Si V_{DS} es un valor pequeño, el flujo de corriente en el canal se describe a través de la ley de Ohm (figura 13a), es decir, el transporte de los portadores es resistivo. Cuando el valor de V_{DS} aumenta, la corriente del drenador (I_{DS}) no es óhmico y tiende a saturarse, el fenómeno se observa en la figura 13(b).

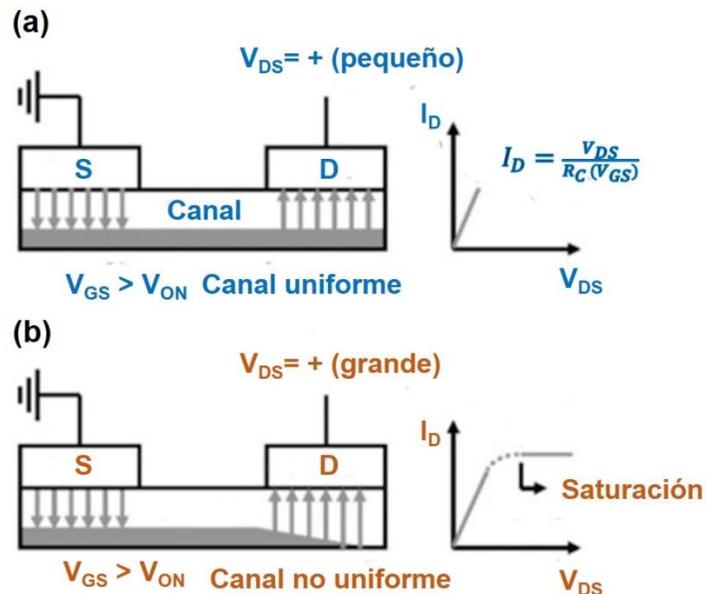


Figura 13. (a) Formación del canal por acumulación uniforme de electrones en la interfase del dieléctrico / semiconductor. (b) Canal no uniforme por agotamiento de la capa de acumulación (Wager, *et al.*, 2008).

2.7 Fabricación y caracterización de transistores de película delgada

Los contactos de los transistores de película delgada fueron depositados por el método de máscaras. La máscara es una lámina que permite moldear formas de cualquier tipo en la superficie de un material. El proceso se inició con la limpieza del vidrio, lavando con agua y jabón neutro en ultrasonido durante 5 minutos, los residuos fueron removidos con agua destilada. Posteriormente se colocaron los sustratos en acetona por otros 5 minutos en ultrasonido, luego se sumergieron en alcohol isopropílico (IPA) y se llevó nuevamente al ultrasonido por 5 minutos, los sustratos se secaron con N_2 . Sobre el vidrio se depositaron 150 nm de ITO, en la capa siguiente se crecieron 30 nm de HfO_2 por ALD y enseguida 20 nm de SnO:N por erosión iónica reactiva. Una pequeña superficie de ITO no tuvo recubrimiento, esto con el fin de hacer contacto entre la compuerta y los electrodos de fuente y drenador. Los contactos superiores se realizaron superponiendo la máscara sobre la superficie del sustrato. Posteriormente se depositaron los contactos de oro utilizando la técnica de haz de electrones hasta obtener 100 nm de espesor. La figura 14 presenta un esquema del depósito de los electrodos de fuente y drenador sobre el semiconductor.

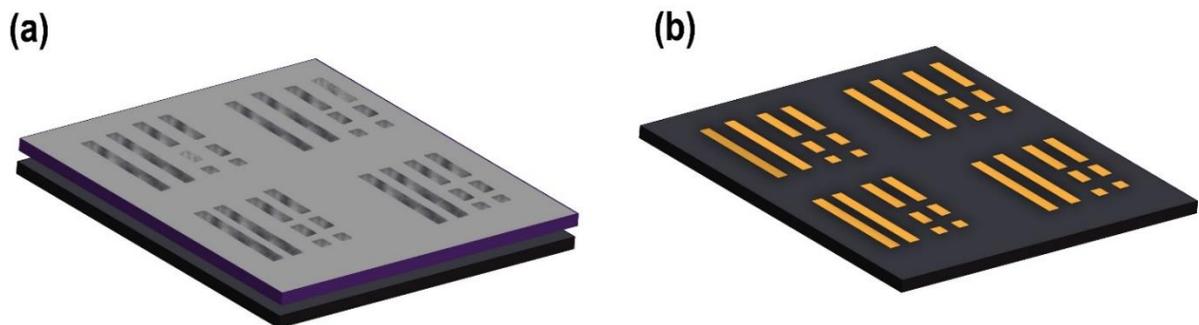


Figura 14. Proceso de fabricación de los electrodos fuente y drenador con máscaras. (a) Muestra la máscara sobre el semiconductor y (b) se muestra como queda el dispositivo después de depositar Au sobre la máscara.

La figura 15 muestra las dimensiones de los contactos medidos en un microscopio óptico. El ancho de canal es 1 mm y la longitud es 40 μm .

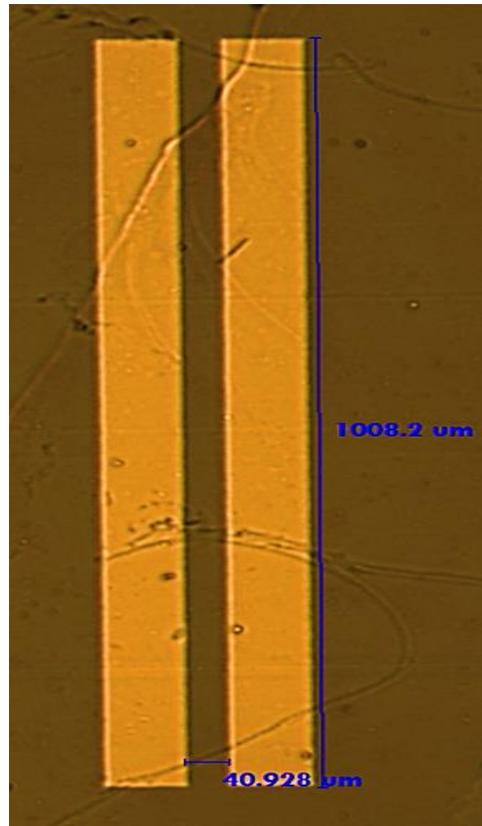


Figura 15. Dimensiones de los contactos fabricados con máscaras.

Las mediciones de corriente–voltaje se realizaron en un equipo ProbeStation utilizando un analizador Keithley 4200-SCS. La respuesta eléctrica de los dispositivos se evaluó para transistores con dimensiones $W/L= 1000 \mu\text{m}/40 \mu\text{m}$.

3 Resultados

3.1 Caracterización de películas delgadas de SnO:N y SnO_xN_y.

Primeramente se determinaron las condiciones óptimas para el crecimiento de las películas delgadas de SnO:N. Se variaron las presiones parciales de nitrógeno entre 6 y 17 % y se mantuvo constante la presión total durante el depósito a 1.8 mTorr. En la tabla 3 se resumen los valores de movilidad y concentración de portadores para las muestras de SnO:N. Esta serie de películas delgadas presentó portadores de carga tipo *p* y tipo *n* bajo diferentes condiciones experimentales. Las condiciones óptimas para el crecimiento de SnO:N tipo *p* se encontraron para una presión parcial de nitrógeno entre 6 y 10% seguido de un tratamiento térmico en aire a 250 °C durante 30 minutos (región indicada con gris en la tabla). Fuera de este intervalo de presiones parciales de nitrógeno, las películas delgadas de SnO:N presentaron portadores de carga tipo *n*.

Tabla 3. Mediciones Hall de SnO:N variando la presión parcial de nitrógeno entre 6 % y 17 %.

Presión parcial de N ₂ en la cámara (mTorr)		0.30	0.24	0.20	0.16	0.13	0.105
1.8 mTorr	Presión parcial (%)	16.8	13.3	11.0	9.3	7.2	5.9
	Movilidad (cm ² / V·s)	0.33	0.077	0.15	0.39	0.14	0.010
	Concentración de portadores (cm ⁻³)	3.3 x 10 ¹⁸	5.0 x 10 ¹⁹	8.1 x 10 ¹⁸	2.6 x 10 ¹⁹	4.0 x 10 ¹⁹	3.4 x 10 ²³
	Resistividad (Ω·cm)	552	1.6	5.04	0.59	1.06	2.6x10 ⁻⁴
	Conductividad (S·cm ⁻¹)	1.8E-3	0.625	0.198	0.010	0.94	4166

Una vez encontrado el intervalo donde las películas delgadas de SnO:N presentan portadores tipo p , se realizaron depósitos con presiones parciales de nitrógeno entre 6.5% y 7.4 %. En esta serie de muestras la movilidad más alta de la películas de SnO:N fue de $0.24 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, para una presión parcial de nitrógeno de 7.06 %. En la tabla 4 se presentan los resultados de movilidad, concentración de portadores, resistividad y conductividad de las películas obtenidas.

Tabla 4. Mediciones Hall de las películas de SnO:N variando la presión parcial de nitrógeno entre 6.75 % y 7.5 %.

Presión parcial de N ₂ en la cámara (mTorr)		0.133	0.130	0.127	0.124	0.122
1.8 mTorr	Presión parcial (%)	7.42	7.2	7.06	6.88	6.75
	Movilidad (cm ² / V·s)	0.14	0.14	0.24	0.22	0.22
	Concentración de portadores (cm ⁻³)	4.4×10^{19}	4.2×10^{19}	4.9×10^{19}	4.3×10^{19}	5.5×10^{19}
	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	1.01	1.01	0.52	0.64	0.52
	Conductividad (S·cm ⁻¹)	0.99	0.99	1.93	1.57	1.53

A continuación se muestran los resultados de movilidad, concentración de portadores y resistividad para las muestras de SnO_xN_y (tabla 5), en donde la movilidad más alta fue de $0.95 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, la cual se obtuvo a una presión parcial total de gases reactivos (O₂ + N₂) de 8.15 %. Además, la resistividad aumentó significativamente y la concentración de portadores en las películas delgadas de SnO_xN_y disminuyó respecto a las del SnO:N debido a que la presión parcial de nitrógeno es menor.

Tabla 5. Mediciones Hall de SnO_xN_y variando la presión parcial del gas reactivo (O₂ + N₂) entre 8 % y 10 %.

Presión parcial en la cámara (mTorr)		0.146	0.150	0.161	0.170
1.8 mTorr	Presión parcial (%)	8.15	8.55	8.95	9.53
	Movilidad (cm ² / V·s)	0.95	0.78	0.73	0.47
	Concentración de portadores (cm ⁻³)	1.2 x 10 ¹⁸	1.7 x 10 ¹⁸	1.6 x 10 ¹⁸	5.0 x 10 ¹⁸
	Resistividad (Ω·cm)	5.46	4.79	5.41	2.61
	Conductividad (S·cm ⁻¹)	0.18	0.21	0.18	0.38

La tabla 6 presenta los resultados de movilidad, concentración de portadores, resistividad y conductividad de una serie de películas delgadas de SnO que también fue sintetizada en este trabajo como referencia. La movilidad más alta obtenida para esta serie de películas delgadas fue 2.05 cm²/ V·s con una concentración de portadores de 10¹⁷ cm⁻³. Las condiciones de crecimiento de las películas de SnO se basaron en el trabajo de Caraveo-Frescas, *et al* (2013) quienes obtuvieron altas movilidades con una presión parcial de alrededor del 9 % a una presión en la cámara de 1.8 mTorr a 30 W.

Tabla 6. Resultados Hall para las películas delgadas de SnO sintetizadas a presión parcial de oxígeno de 2.5 %, 9 % y 9.6 %.

Presión parcial en la cámara (mTorr)		0.045	0.162	0.172
1.8 mTorr	Presión parcial de O ₂ (%)	2.5	9.0	9.6
	Movilidad (cm ² / V·s)	0.076	2.05	1.94
	Concentración de portadores (cm ⁻³)	3.6 x 10 ¹⁷	1.2 x 10 ¹⁷	1.7 x 10 ¹⁸
	Resistividad (Ω·cm)	222.5	25.9	1.85
	Conductividad (S·cm ⁻¹)	0.004	0.038	0.54

Además de variar las presiones parciales, también se investigó la influencia del tiempo de tratamiento térmico en las películas depositadas. Para determinar el tiempo óptimo de tratamiento térmico de las películas delgadas, se realizó un experimento de control monitoreando el valor de movilidad y concentración de portadores de carga, cada 15 minutos a 250 °C sobre una muestra de SnO:N sintetizada a una presión parcial de N₂ de 7.1 %. Para esta muestra se encontró que a los 30 minutos los portadores tipo *n* se convierten en tipo *p*, mostrando una concentración de $\sim 4.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y una movilidad de 0.14 cm²/V·s. Además, se observó una disminución en el valor de movilidad cuando el tiempo de tratamiento térmico aumentó, lo que sugirió que el tiempo apropiado para el tratamiento térmico debe ser de 30 minutos.

Tabla 7. Tiempo de tratamiento térmico óptimo para las películas delgadas de SnO:N.

Tiempo de tratamiento (min)	15	30	45	60
Movilidad (cm ² /V·s)	0.07	0.14	0.06	0.10
Concentración de portadores (cm ⁻³)	2.5×10^{21}	4.0×10^{19}	2.9×10^{19}	2.7×10^{19}
Tipo de portadores	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>

Una vez determinadas las condiciones de síntesis para las películas delgadas de SnO:N y SnO_xN_y tipo *p* y el tiempo de tratamiento térmico, se seleccionaron las dos mejores muestras de la serie de películas delgadas de SnO:N, dos de las películas delgadas de SnO_xN_y y una de las películas delgadas de SnO para la caracterización por difracción de rayos X. La figura 16 muestra los resultados de difracción de rayos X donde se observan las reflexiones para el SnO en 29.8° y 33.3° correspondientes a los planos (101) y (110) de la fase tetragonal (PDF # 06-0395), lo interesante de estos resultados es que la incorporación de impurezas de nitrógeno no modifica la estructura tetragonal del SnO. Debe notarse que los espectros del SnO_xN_y tienen una orientación preferencial en la dirección [110] y podrían presentar un comportamiento diferente a las películas de SnO:N como ya se observó en la caracterización eléctrica.

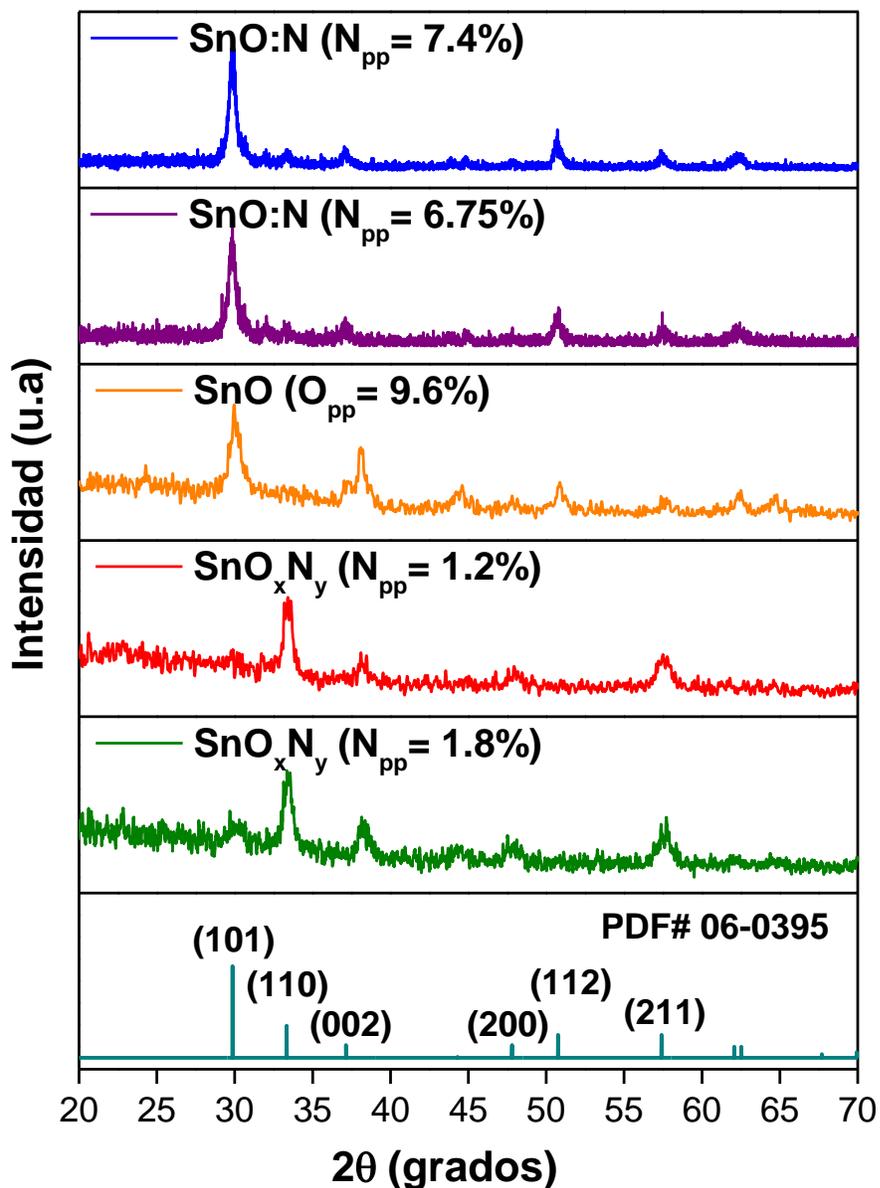


Figura 16. Patrones de difracción de rayos X para SnO:N , SnO_xN_y y SnO .

En los difractogramas de la figura 16 no se observó claramente el plano (101) para algunas películas, por lo que fue necesario realizar un barrido a un paso más lento (0.1 grados/s) en el intervalo 27° – 35° para las cinco películas delgadas, como se muestra en la figura 17. En dicha figura se evidencia la presencia de los picos de SnO_xN_y en la misma fase que las de SnO:N y SnO , pero con una orientación preferencial en otra dirección, [110]. En la figura 17 también se observa que la posición del pico correspondiente al plano (101) presenta un pequeño desplazamiento hacia menores valores de 2θ , lo cual nos

indica que el parámetro de red de la celda del SnO incrementa. El radio de los iones de N^{3-} (1.71 Å) es más grande que el del ion de O^{2-} (1.32 Å), así que los iones de nitrógeno presentes en la estructura del SnO pueden ser los que estén ocasionando este aumento en el parámetro de red. También es posible observar en la figura 17 unas trazas de estaño metálico, principalmente en los patrones de difracción de las muestras de SnO:N.

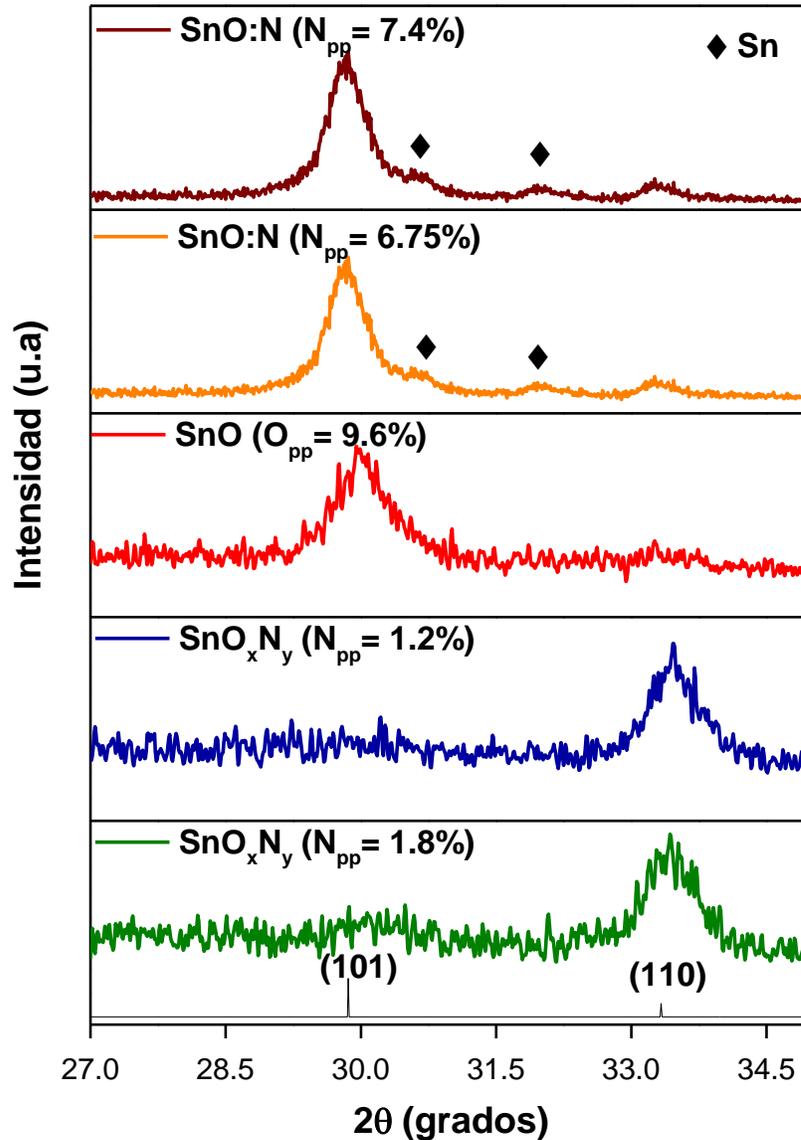


Figura 17. Patrones de difracción de rayos X para SnO:N, SnO_xN_y y SnO en el intervalo de 27°–35°.

Se realizó la caracterización óptica a las mismas películas delgadas que se analizaron por difracción de rayos X. Esta caracterización sirvió para calcular el ancho de la banda de energía prohibida de las películas delgadas a partir de la gráfica de $(ahv)^2$ en función

de $h\nu$, donde α es el coeficiente de absorción. A partir de esta información se determinó por extrapolación lineal de la curva de $(\alpha h\nu)^2$ al eje horizontal como se muestra en la figura 18. Para la película delgada de SnO:N con N_{pp} de 7.4 % el ancho de la banda de energía prohibida fue de 2.6 eV, un valor por debajo del reportado para el SnO (2.7 eV) (Ogo, *et al.*, 2008; Sivaramasubramaniam, *et al.*, 1993). Sin embargo, la película delgada de SnO:N con N_{pp} de 6.75 % tuvo un ancho de banda de energía prohibida de 2.7 eV, el cual es comparable con el reportado en la literatura.

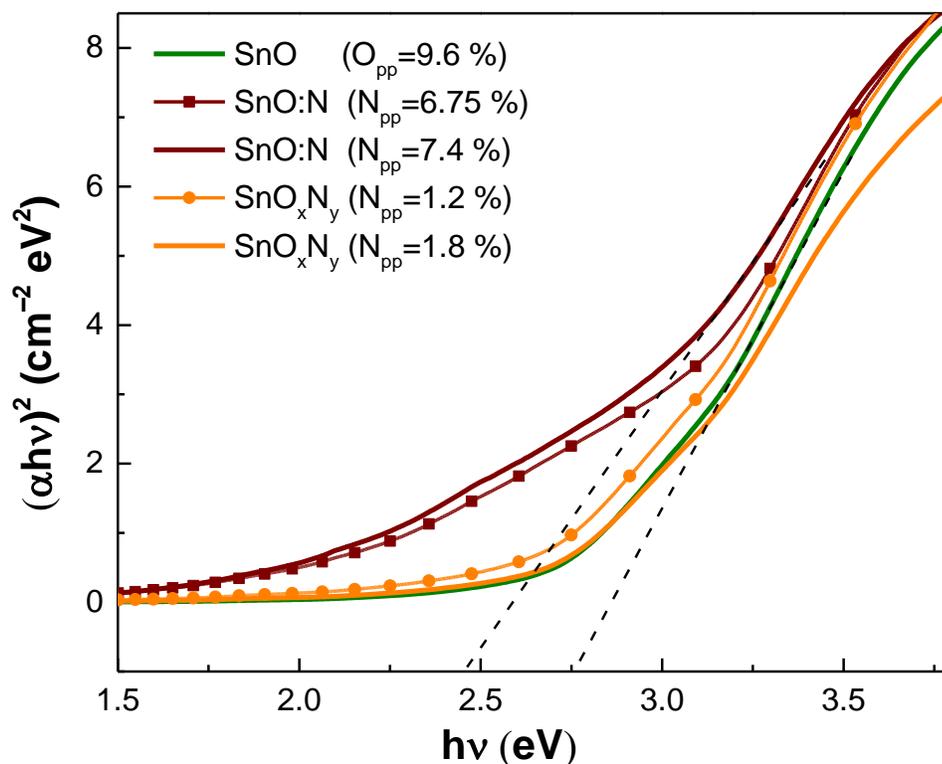


Figura 18. Energía del ancho de banda para el SnO:N, SnO_xN_y y SnO.

Los valores de la energía prohibida obtenidas a partir de la figura 18 se encuentran en la tabla 8. Es importante mencionar que el nitrógeno incorporado a presiones parciales de 6.7 % y 8.7 % mantienen el ancho de la banda de energía prohibida en 2.7 eV, el cual es valor esperado para de las películas delgadas de SnO.

Tabla 8. Valor de la banda de energía prohibida para las películas de SnO:N, SnO_xN_y y SnO.

Película delgada	Gas reactivo	Presión parcial del gas reactivo (%)	Energía del ancho de banda (eV)
SnO	O ₂	9.6	2.70
SnO _x N _y	(O ₂ +N ₂)	8.9 (1.2 % N _{pp})	2.80
		8.7 (1.8 % N _{pp})	2.72
SnO:N	N ₂	6.75	2.70
		7.4	2.56

El espectro de transmitancia óptica para las películas delgadas de SnO y SnO:N se muestra en la figura 19. Para una longitud de onda de alrededor de 600 nm la transmitancia de la película de SnO fue de ~80 % y para la película de SnO:N fue de ~50 % en la región visible.

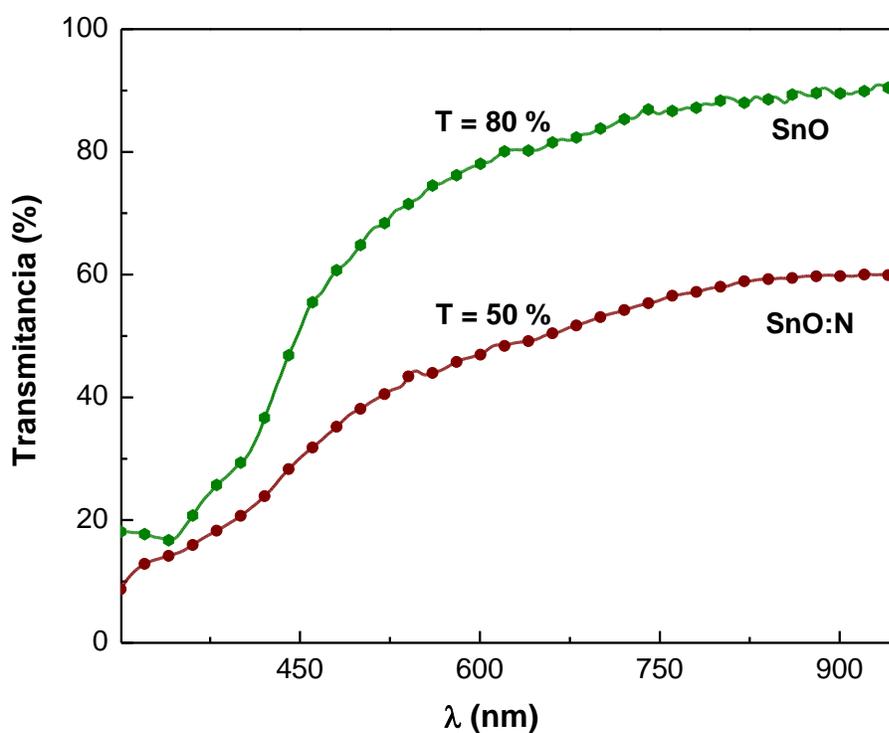


Figura 19. Transmitancia óptica para las películas delgadas de SnO:N y SnO.

Se seleccionó una película delgada de cada serie (SnO, SnO:N y SnO_xN_y) para ser analizadas por XPS. La figura 20 muestra el espectro general de XPS característico para las muestras seleccionadas de SnO y SnO:N, en el cual, se distinguen principalmente los

picos de fotoemisión del Sn y del O. Para una mejor visualización de los espectros, éstos fueron desplazados en el eje vertical.

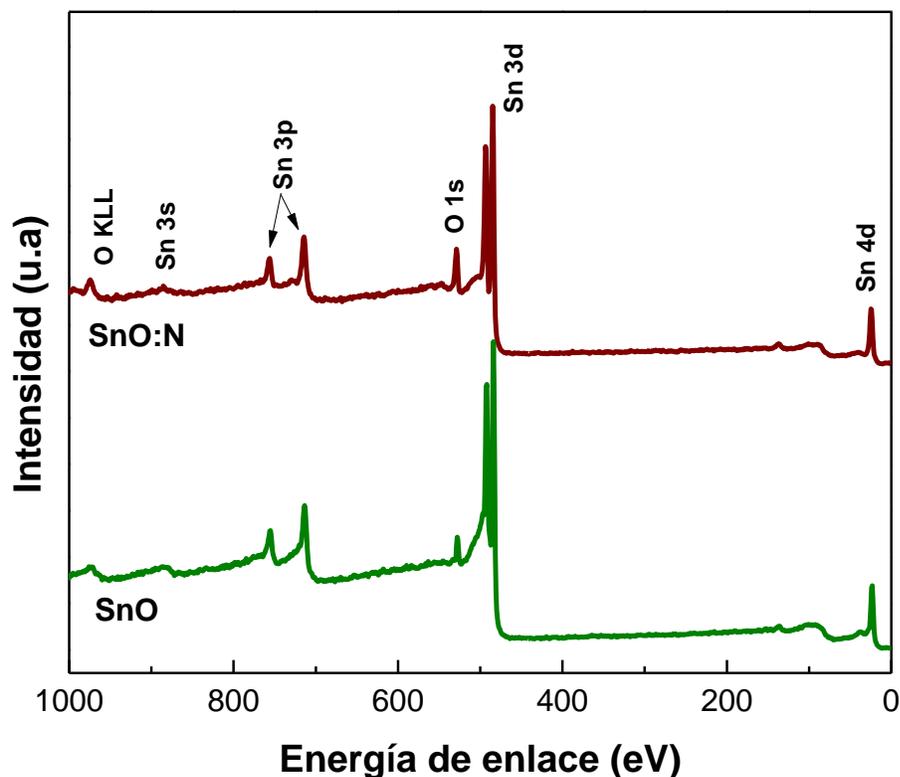


Figura 20. Espectros XPS para las películas delgadas de SnO:N y SnO.

Una vez que se obtuvo el espectro general por XPS se hizo un estudio de alta resolución para conocer los estados de oxidación de las especies de Sn 3d presentes en las películas delgadas de Sn_xN_y antes y después del tratamiento térmico (ver figura 21). En la figura 21 se evidencia que la película sin tratamiento térmico presenta dos señales de estaño, la principal en 485.75 eV y una pequeña en 484 eV. La señal de Sn 3d de la película delgada de SnO:N después del tratamiento térmico presentó un desplazamiento del pico principal de 487.75 eV a 485.66 eV, además, la señal del estaño metálico se reduce luego de la oxidación, sin embargo, el ancho del pico de las películas de SnO:N incrementa de 1.39 eV a 1.7 eV.

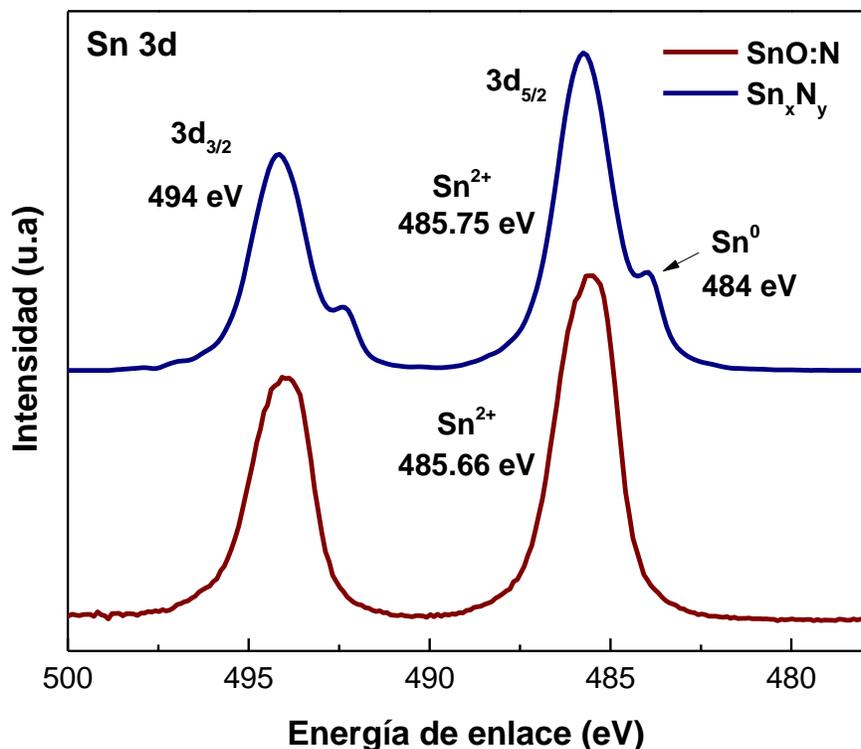


Figura 21. Espectro XPS del Sn 3d para las películas delgadas de SnO:N y Sn_xN_y .

Similarmente se realizó un estudio de alta resolución para el O 1s antes y después del tratamiento térmico como se muestra en la figura 22. El oxígeno presente antes del tratamiento es atribuido al ambiente. Los resultados del espectro de O 1s para las películas delgadas de SnO:N indican la contribución de O- Sn^{2+} en 529.5 eV. Aunque, la señal en 532 eV se podría atribuir a la sustitución de los átomos de nitrógeno por los átomos de oxígeno en la estructura (Kim, *et al.*, 2011).

La presencia de nitrógeno se verificó por XPS y el espectro correspondiente se muestra en la figura 23. La energía de enlace para la muestra sin tratamiento térmico se encuentra en 398.2 eV donde el nitrógeno pertenece principalmente al Sn_xN_y . Después de la oxidación se evidencia que el nitrógeno permanece en menor proporción en la película delgada, tal vez debido a que fue sustituido por los átomos de oxígeno.

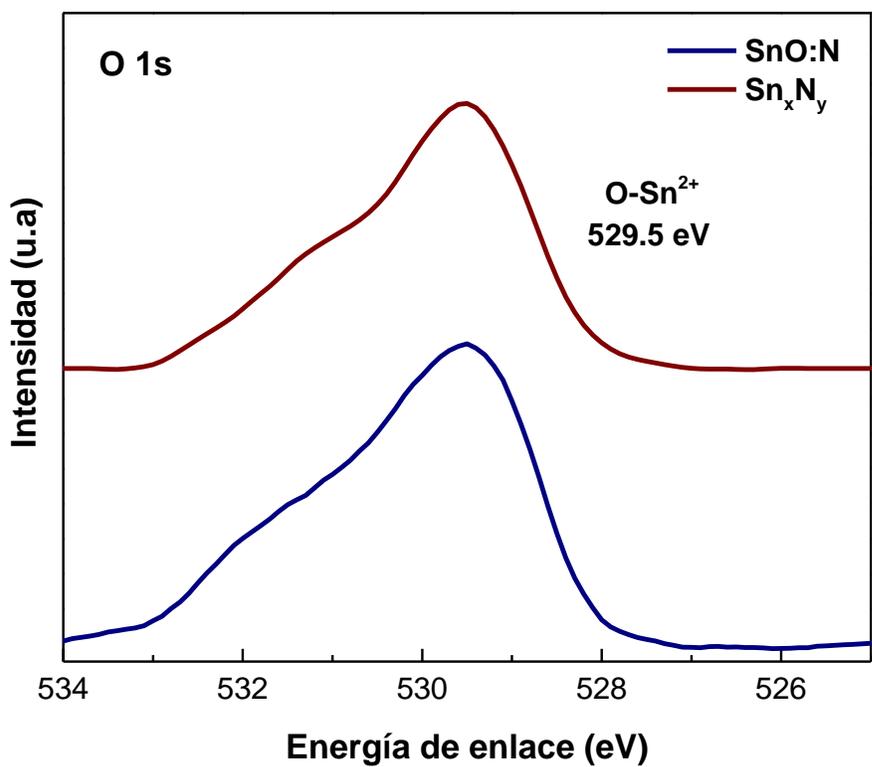


Figura 22. Espectro XPS del O 1s para las películas delgadas de SnO:N y Sn_xN_y.

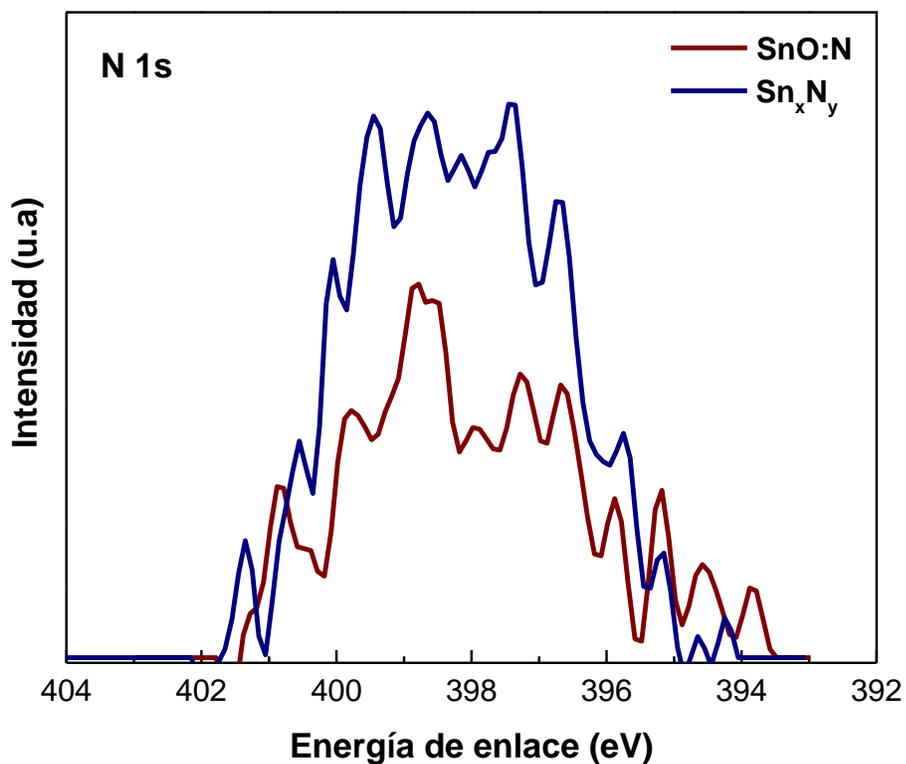


Figura 23. Espectro XPS del N 1s para las películas delgadas de SnO:N y Sn_xN_y.

Los resultados de XPS de la serie de películas delgadas de SnO_xN_y y de SnO mostraron picos de energía en 486 eV y 494.5 eV, que corresponden a la transición de electrones $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del Sn, respectivamente. La contribución de impurezas de estaño metálico se encuentra en la posición 484.5 eV y es mínima para las películas delgadas de SnO_xN_y y de SnO , como se muestra en la figura 24. Para estas películas delgadas el pico del oxígeno aparece en 529.9 eV, los espectros se muestran en la figura 25. En la película de SnO_xN_y no fue posible identificar señales correspondientes al nitrógeno, posiblemente debido a su baja concentración.

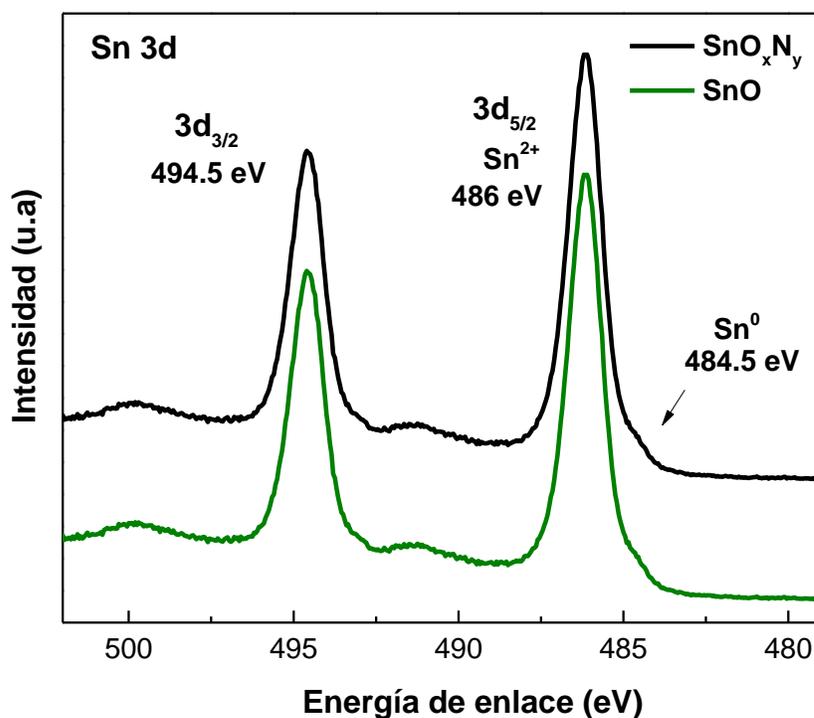


Figura 24. Espectro XPS del Sn 3d para las películas delgadas de SnO_xN_y y SnO .

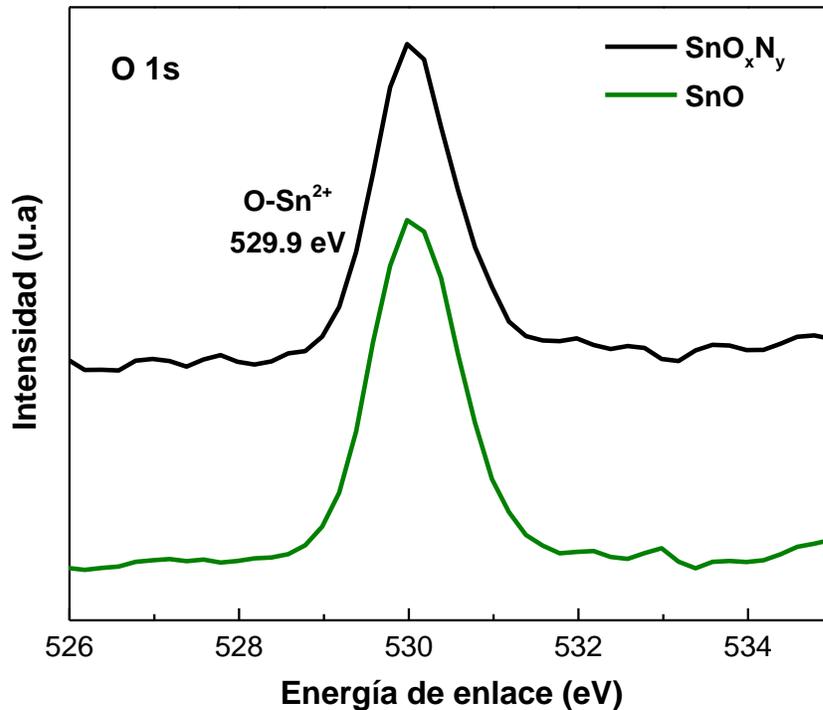


Figura 25. Espectro XPS del O 1s para las películas delgadas de SnO_xN_y y SnO.

Las señales en la región de banda de valencia para todas las películas delgadas se muestran en la figura 26. Los estados de la banda de valencia máxima del SnO se atribuyen al par de electrones libres del Sn 5s. Las señales de la banda de valencia corresponden a las contribuciones de Sn 5s, Sn 5p y O 2p. La conductividad tipo *p* del SnO es controlada por las vacantes del estaño y el oxígeno intersticial, por lo que es necesario controlar la cantidad de Sn⁰ en la estructura para que la movilidad no disminuya (Saji, *et al.*, 2016; Sanal and Jayaraj, 2013).

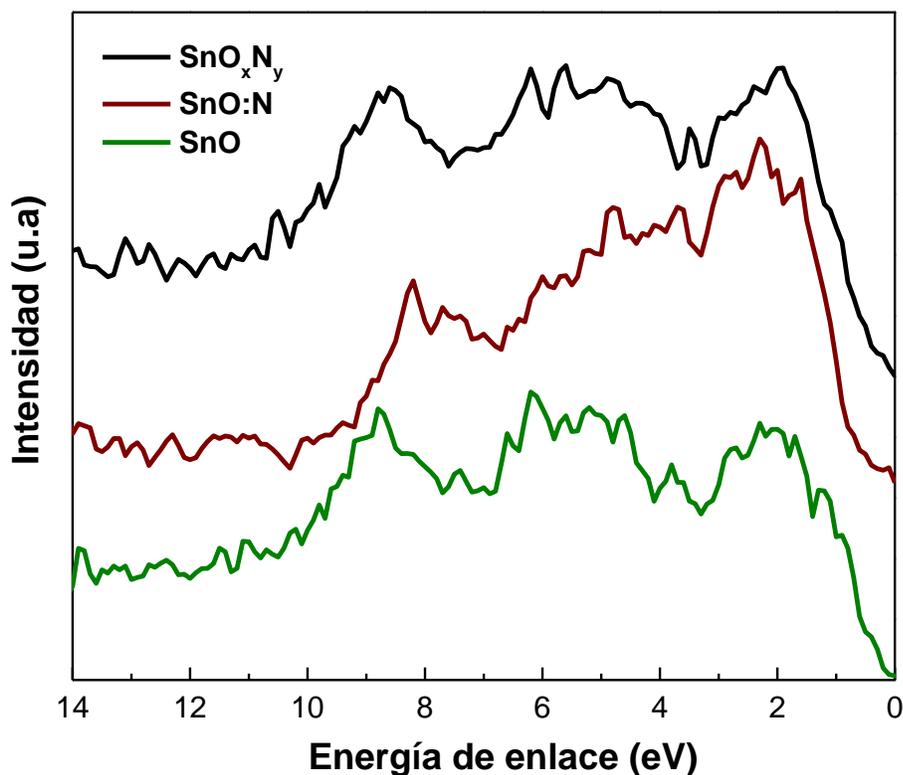


Figura 26. Espectros XPS de la banda de valencia para las películas delgadas de SnO:N, SnO_xN_y y SnO.

3.2 Caracterización de películas delgadas de ITO

El ITO se sintetizó por la técnica de pulverización catódica variando las condiciones de presión, potencia y flujo de argón. Se realizó un experimento para determinar el tiempo de tratamiento térmico óptimo a fin de obtener un material similar al ITO comercial, el cual tiene una resistividad de $1.83 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Este experimento consistió en monitorear la resistividad respecto al tiempo de tratamiento térmico en tres películas delgadas de ITO, sintetizadas a presiones de 2, 4 y 5 mTorr a diferente potencia (80 o 50 W), ver figura 27. En la figura 27 se observa que después de 10 minutos el valor de la resistividad permaneció constante hasta los 40 minutos. Sin embargo, se consideró que el tiempo óptimo del tratamiento térmico podría ser reducido.

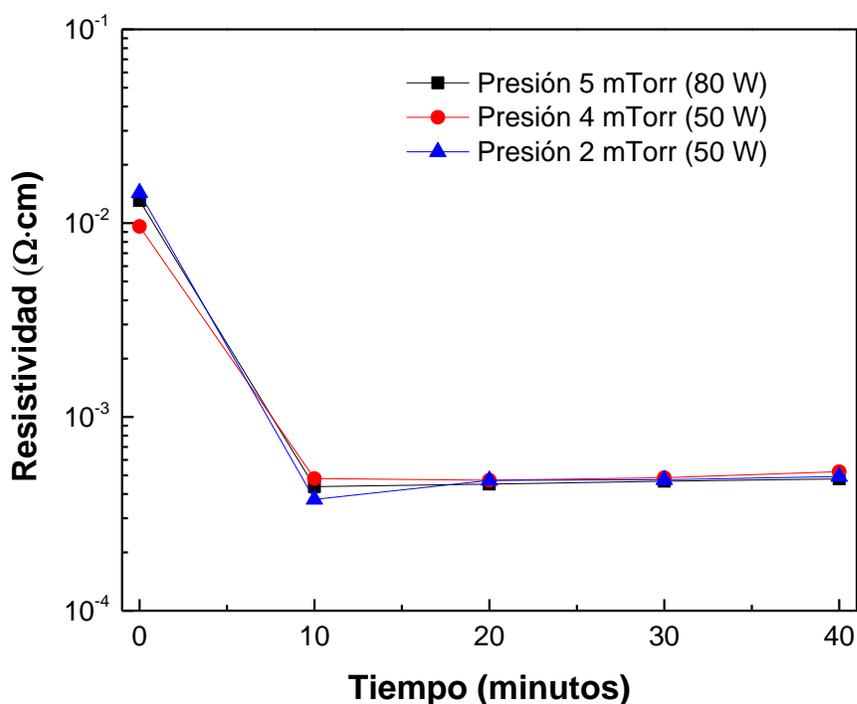


Figura 27. Resistividad de las películas delgadas de ITO respecto al tiempo de tratamiento térmico.

Del mismo modo, un segundo experimento se realizó para investigar si el tiempo de tratamiento térmico podría reducirse a 5 minutos, pero ahora con muestras sintetizadas a presiones de trabajo de 1, 3 y 5 mTorr y potencia de 50 W (ver figura 28). En la figura 28 hay una clara tendencia decreciente de la resistividad cuando el tiempo de tratamiento térmico aumenta, acercándose a la del ITO de referencia. Después de 25 minutos la resistividad aumenta (valor no mostrado en la gráfica).

Las condiciones más favorables para obtener películas delgadas de ITO con propiedades similares al ITO comercial fueron: un flujo de argón de 10 mL/min, una presión de trabajo de 5 mTorr y una potencia de 50 W. Con un posterior tratamiento térmico a 300 °C en una atmósfera de 10 % O₂ + 90 % N₂ (aire) durante 25 minutos, el resultado fue una resistividad de $5.05 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

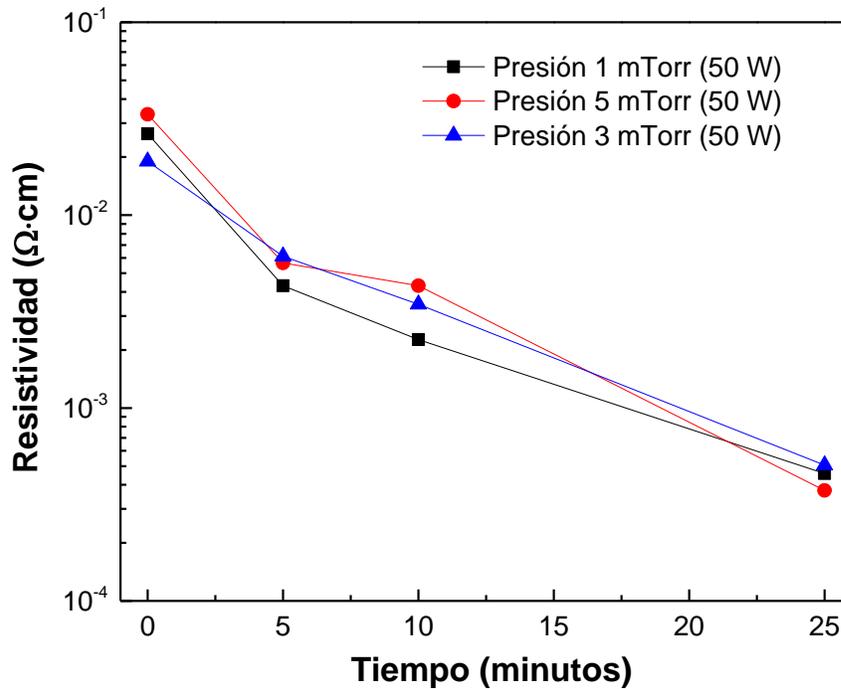


Figura 28. Resistividad de las películas delgadas de ITO respecto al tiempo de tratamiento térmico para 5, 10 y 25 minutos.

Finalmente, las películas delgadas de ITO se caracterizaron por difracción de rayos X. La figura 29 muestra los patrones antes y después del tratamiento térmico de la película sintetizada por erosión iónica, así como la película de ITO comercial. El patrón de difracción de rayos X indica que las películas delgadas son cristalinas cuando son sometidas a un tratamiento de 300 °C en atmósfera de aire durante 30 minutos. La identificación de los picos de difracción corresponde a la estructura tetragonal de In_2O_3 (PDF # 06-0416). El espectro de XRD obtenido para el ITO al final del proceso, es comparado con el espectro obtenido para el ITO comercial, obsérvese que el ITO que se sintetizó en el laboratorio presenta la misma fase que el ITO comercial.

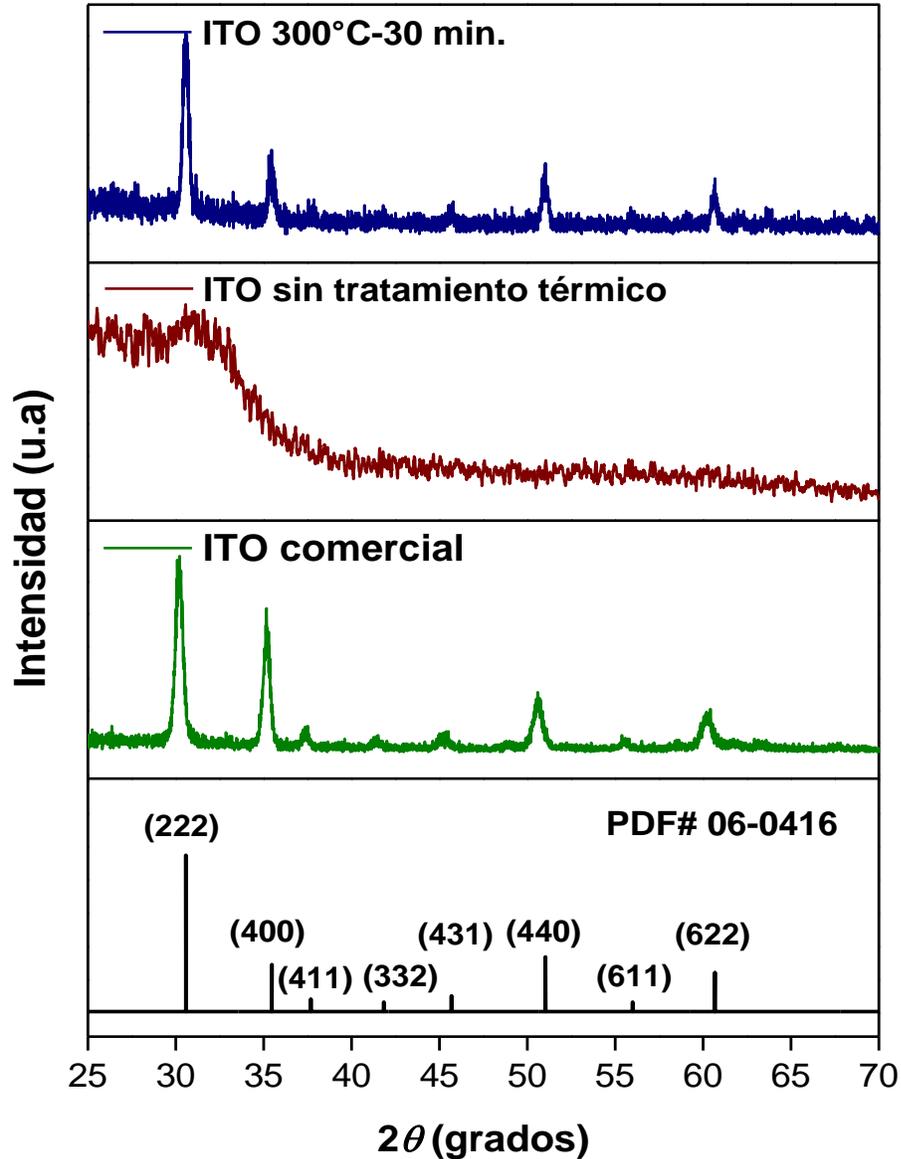


Figura 29. Patrones de difracción de rayos X para el ITO con tratamiento térmico a 300 °C durante 30 minutos, sin tratamiento térmico y el ITO comercial.

3.3 Aplicaciones del SnO_xN_y como transistor de película delgada

Una vez caracterizadas las películas delgadas de SnO:N , SnO_xN_y y SnO se fabricaron los dispositivos TFTs. Una película delgada de ITO sobre vidrio se utilizó como electrodo de compuerta, el HfO_2 como dieléctrico, se depositó oro como contactos de la fuente y el drenador. En la tabla 9 se describen las condiciones óptimas de las películas delgadas que se seleccionaron como semiconductores para ser utilizadas en la fabricación del dispositivo TFT.

Tabla 9. Resultados Hall para muestras utilizadas en la fabricación de TFT.

		SnO	SnO _x N _y	SnO _x N _y	SnO:N
1.8 mTorr	Presión parcial en la cámara (mTorr)	0.17	0.16	0.156	0.13
	Presión parcial (%)	9.6	8.98	8.7	7.4
	Presión parcial de nitrógeno (%)	-	1.2	1.8	7.4
	Movilidad (cm ² / V·s)	1.94	0.67	0.84	0.14
	Concentración de portadores (cm ⁻³)	1.73 x 10 ¹⁸	1.07 x 10 ¹⁸	1.61 x 10 ¹⁸	4.39 x 10 ¹⁹
	Resistividad (Ω·cm)	1.85	8.67	4.56	1.01
	Conductividad (S·cm ⁻¹)	0.54	0.115	0.22	0.99

Las curvas de corriente–voltaje ($I-V$) características de los TFTs fabricados en este trabajo se muestran en las figuras 30, 31 y 32. El voltaje de compuerta se varió de 0 a -8 V y cada dos volts se monitoreó la corriente del drenador para los diferentes voltajes aplicados entre fuente y drenador y dicho voltaje fue variado de 0 a -8 V. La familia de curvas o curvas de salida ($I_{DS}-V_{DS}$) para el transistor de SnO a una O_{pp} de 9.6 % se muestra en la figura 30(a). El TFT de SnO no presentó variaciones significativas de corriente a medida que se aumentó el voltaje de compuerta, es decir, la corriente se mantuvo en el mismo orden de magnitud (-1×10^{-4} A hasta -5.5×10^{-4} A). La familia de curvas muestra que existe una corriente de fuga en la compuerta porque todas las curvas tienen orígenes en diferente punto. Esta corriente de fuga indica que es necesario utilizar el dieléctrico con un espesor mayor a 30 nm para un mejor funcionamiento.

La figura 30(b) presenta la medida I_{DS} con respecto a V_{GS} con escala lineal y logarítmica en el eje vertical, con el fin de calcular las propiedades mencionadas en la sección 2.6. La muestra se midió con un V_{DS} constante de -8 V, dónde el transistor opera en la región de saturación con un voltaje umbral estimado de 5 V. Los valores como el voltaje de encendido, la movilidad de efecto de campo y el voltaje sub-umbral no se calcularon

debido a que es necesario que el voltaje V_{DS} tenga un valor constante en la región lineal entre -1 V y -3 V.

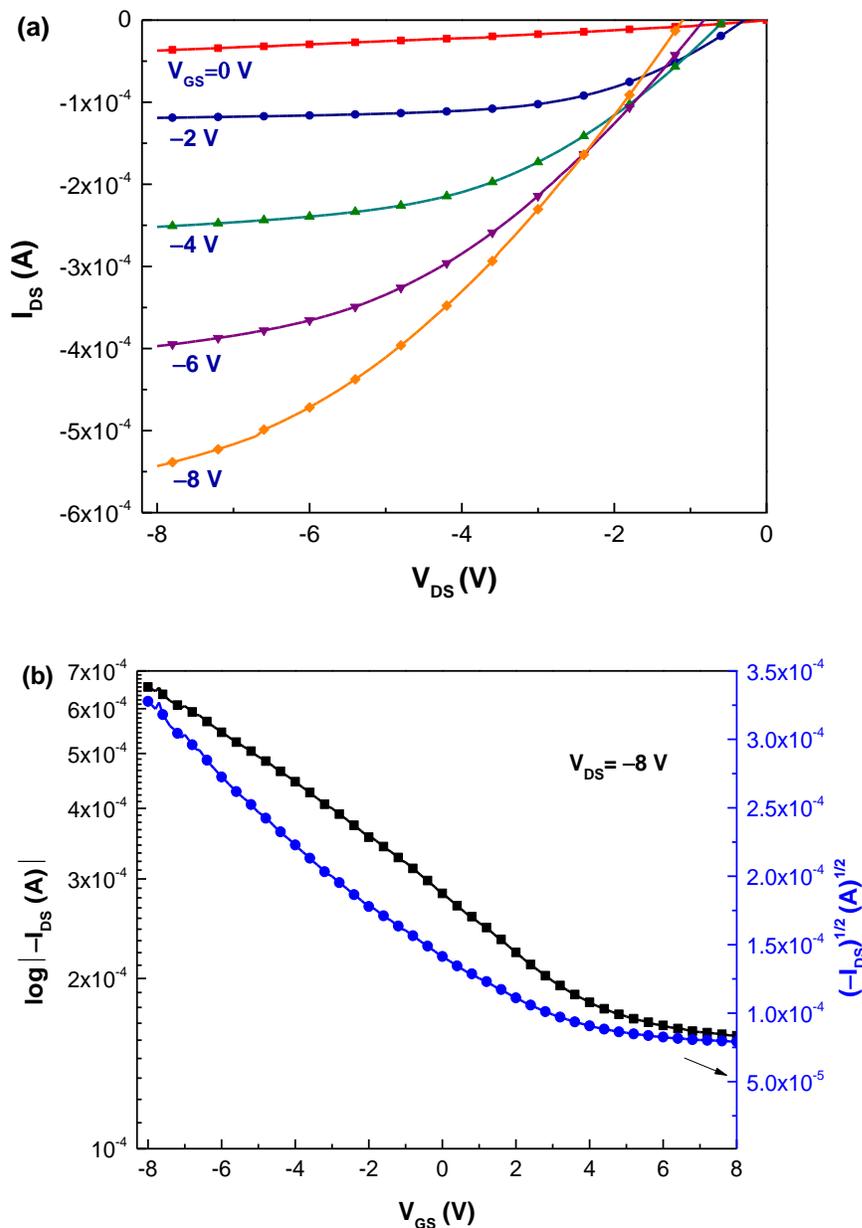


Figura 30. Curvas para un TFT de película delgada de SnO con $O_{pp} = 9.6$ %. (a) Curvas de salida (I_{DS} - V_{DS}) a voltajes de compuerta de 0 a -8 V. (b) Curva de transferencia (I_{DS} - V_{GS}) en la región de saturación ($V_{DS} = -8$ V).

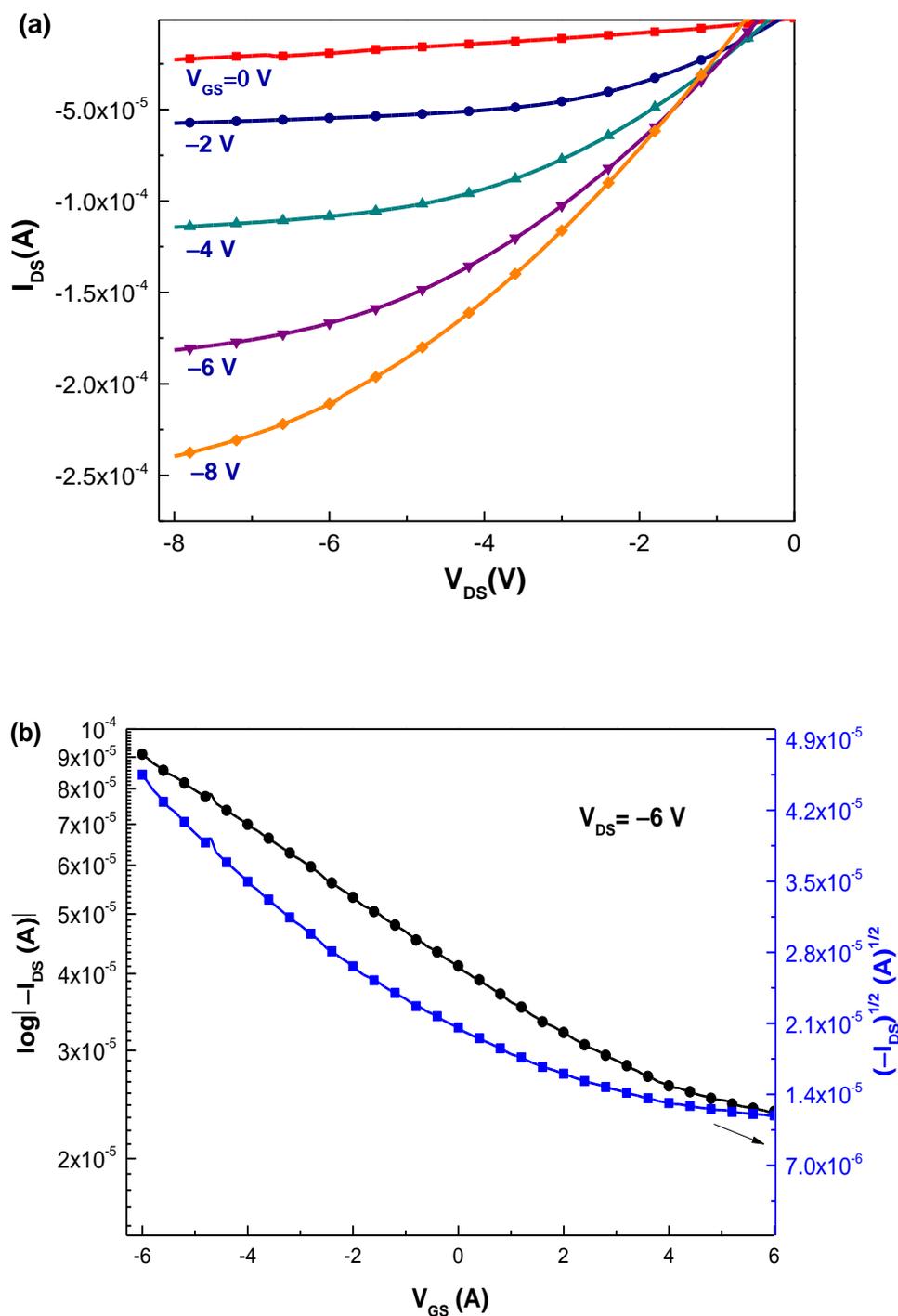


Figura 31. Curvas para un TFT de película delgada de SnO_xN_y con $N_{pp} = 1.2\%$. (a) Curvas de salida (I_{DS} - V_{DS}) a voltajes de compuerta de 0 a -6 V. (b) Curva de transferencia (I_{DS} - V_{GS}) en la región de saturación ($V_{DS} = -6$ V).

Aunque el TFT fabricado con la película semiconductor de SnO_xN_y a una N_{pp} de 1.2 % tuvo una menor corriente de fuga, su respuesta de amplificación con el mismo voltaje de compuerta es menor que la del semiconductor SnO depositado a 9.6 % de O_{pp} . Sin embargo, el valor de la corriente aumenta en un orden de magnitud a medida que aumenta el voltaje, como se muestra en la curva de salida de la figura 31(a). La curva de transferencia ($I_{DS}-V_{GS}$) para la misma muestra se presenta en la figura 31(b), con un valor de V_{GS} de -6 V, el transistor no saturó pero presenta un voltaje umbral de 4 V, lo que significa que el canal se formó en la interfase del dieléctrico y el semiconductor a ese voltaje. El voltaje umbral se determinó a partir de la extrapolación lineal de $(I_{DS})^{1/2} - V_{GS}$.

En el caso del transistor fabricado usando el semiconductor de SnO_xN_y sintetizado a una presión parcial de nitrógeno de 1.8 %, presentó el comportamiento que se muestra en la figura 32. El TFT no alcanzó una región de saturación con el mismo voltaje del drenador que los dos dispositivos anteriores (0 a -8 V), por lo tanto, se necesitaría aplicar un mayor V_{DS} para la saturación. Un resultado importante, es que los dispositivos TFT de SnO_xN_y con presión parcial de nitrógeno de 1.2 % y 1.8 % funcionaron en modo enriquecimiento, es decir que una corriente insignificante fluye por el drenador cuando V_{GS} es cero (Hong, *et al.*, 2008).

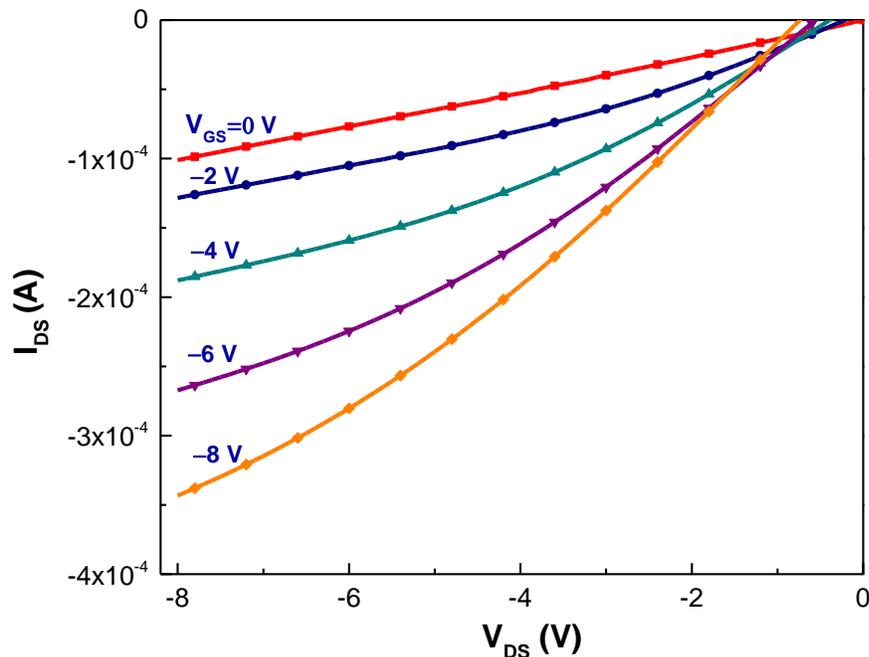


Figura 32. Curvas de salida para una película delgada de SnO_xN_y con $N_{pp}= 1.8$ %.

Otra propiedad de interés en el dispositivo TFT es la transmitancia de las capas del dispositivo completo. De acuerdo a la figura 33 se puede observar que la película de ITO mostró una transmitancia de ~83 % en la región visible. Mientras que el apilamiento SnO/HfO₂/ITO presentó una transmitancia del 60 %. Finalmente, las capas de SnO_xN_y/HfO₂/ITO mostraron una menor transmitancia que el apilamiento de capas sin impurezas de nitrógeno.

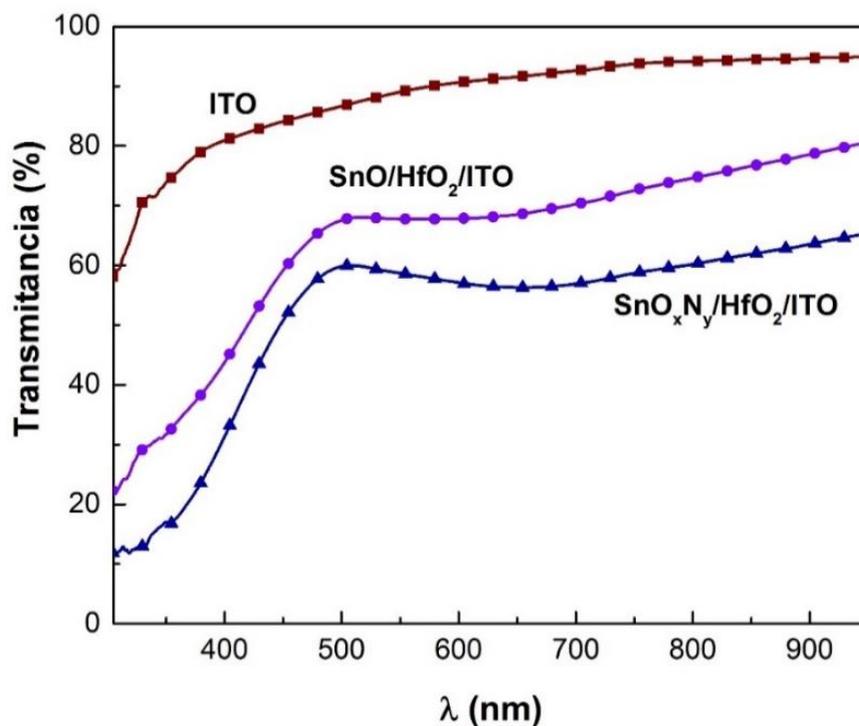


Figura 33. Transmitancia de las capas que constituyen los TFTs basados en películas de SnO_xN_y y SnO.

4 Discusiones

Las condiciones de depósito para las películas delgadas de SnO:N y SnO_xN_y se estudiaron sistemáticamente tomando en cuenta la presión total en la cámara y las presiones parciales de los gases reactivos. Cuando la presión parcial de estos gases se mantuvo entre 7 %–10 %, las películas delgadas exhibieron portadores de carga tipo *p*. Los valores de la presión parcial de los gases reactivos a las cuales se logró crecer películas delgadas con portadores tipo *p* concuerdan con los que se reportaron por Caraveo-Frescas, *et al.*, (2013) y Fortunato, *et al.*, (2010).

El valor de la movilidad de las películas delgadas de SnO:N y SnO_xN_y determinado por efecto Hall fue de 0.1 – 0.95 cm²/ V·s. Los valores son comparables con los valores obtenidos por Kim, *et al.*, (2012) quienes depositaron sus películas por pulverización catódica RF utilizando una mezcla de gases N₂ + O₂ y obtuvieron movilidades tipo *p* de 1.2 cm²/ V·s para el SnO y 1.7 cm²/ V·s para el SnO_xN_y con 5 % nitrógeno. Además, las películas delgadas con mayor movilidad son las sintetizadas a bajas presiones parciales de nitrógeno. Para la serie de películas delgadas de SnO:N la mayor movilidad Hall tipo *p* obtenida fue 0.24 cm²/ V·s y para la serie de las películas delgadas de SnO_xN_y fue 0.95 cm²/ V·s. En contraste, Caraveo-Frescas (2013) reportó una movilidad Hall de 18.71 cm²/ V·s para películas delgadas tipo *p* de SnO. Este valor de movilidad Hall no es comparable con ningún valor obtenido en este trabajo, probablemente debido a que las impurezas de nitrógeno ocasionaron una disminución de las vacantes de oxígeno y por lo tanto, la reducción de la movilidad.

La presencia del nitrógeno intersticial fue controlada para compensar la cantidad de huecos generados por las vacantes de estaño en la estructura y ofrecer movilidad de huecos sin la necesidad de utilizar altas temperaturas. Cuando se incrementan las vacantes de estaño en la estructura, la dispersión aumenta y por lo tanto la movilidad de los portadores de carga se reduce, limitando la conductividad de los portadores por el canal (Vlooswijk, 2005).

El incremento del valor de movilidad no está directamente relacionado con la orientación preferencial de los planos, ya que en su mayoría las películas de SnO:N y SnO_xN_y exhibieron una orientación preferencial en los planos (101) y (110). Se prefiere la estructura cristalina tetragonal porque presenta un ancho de banda prohibida mayor a 2.7 eV que beneficia la transparencia del material (Allen, *et al.*, 2013).

La fase tetragonal de las películas de SnO:N y SnO_xN_y se obtuvo a una temperatura de 250 °C lo que le confiere al material la posibilidad de utilizarse en dispositivos flexibles, debido a que este valor de temperatura está en el intervalo aceptable para la fabricación de transistores sobre sustratos de baja densidad como el plástico. (Brotherton, 2013). Recordando que la estructura tetragonal implica un material transparente y que la temperatura es adecuada para trabajar sobre sustratos flexibles, entonces hemos diseñado un material que puede ser aplicado en dispositivos flexibles como transistores de efecto de campo y transistores bipolares.

El contenido de nitrógeno se verificó por XPS y la energía de enlace para la muestra sin tratamiento térmico de la señal de N 1s se encuentra en 398.2 eV, donde el nitrógeno pertenece al Sn_xN_y. Después de la oxidación de las películas depositadas, los átomos de nitrógeno son remplazados formando un oxinitruro de estaño, esto se puede explicar por el desplazamiento del pico de nitrógeno a 398.7 eV. Según Wang, *et al.*, (2009) el pico de N 1s se recorre hacia una energía mayor donde el nitrógeno se encuentra como impureza en los sitios intersticiales. En el espectro para la señal de Sn 3d de la película delgada de SnO:N se observó un corrimiento en la posición de los picos después del tratamiento térmico de 487.75 eV a 485.66 eV. Estos valores coinciden con los reportados por Kim, *et al.* (2012) que realizaron crecimientos de SnO variando el contenido de nitrógeno y encontraron un desplazamiento similar después del tratamiento térmico. También este comportamiento fue descrito anteriormente por Zhou, *et al.*, (2014) quienes indicaron que puede deberse a la capacidad de los átomos de oxígeno para atraer más electrones que los átomos de nitrógeno.

Otra forma de verificar la presencia de nitrógeno en las películas delgadas fue a través de una comparación de las bandas de valencia de las películas depositadas. En la figura 26 se puede observar que la película de SnN presentó mayor intensidad en la región de

2 eV que las otras muestras. Este cambio en intensidad en la zona de la banda de valencia es un indicador de que la película delgada de SnO:N tiene algo diferente con respecto al SnO y al SnO_xN_y. El aumento en intensidad en esta zona de 2 eV está en el siguiente orden: SnO, SnO_xN_y y SnO:N, que es el mismo orden en el que esperamos tener nuestro contenido de impurezas de nitrógeno en dichas muestras. En la figura 26 se puede observar principalmente las contribuciones del Sn 5s y O 2p que son las especies que definen la forma de generar la conductividad por huecos (Granato, *et al.*, 2013; Togo, *et al.*, 2006). Por lo que la conductividad tipo *p* depende de las vacantes de estaño y del oxígeno intersticial.

Respecto a la caracterización óptica, las películas delgadas de SnO:N presentaron transmitancia óptica del 50 % en la región visible en comparación con la transmitancia óptica del SnO que fue de un 80 %. De acuerdo con estos datos se puede inferir que el contenido de nitrógeno disminuye la transparencia de las películas si se encuentra en alta concentración. Por lo tanto, para la fabricación de los TFTs las condiciones de crecimiento y tratamiento térmico fueron controladas de tal forma de que se tuviera la transmitancia óptica del material lo más alta posible. La reducción de la transmitancia respecto al contenido de nitrógeno en películas delgadas de SnO fue reportado anteriormente por Kim, *et al.*, (2012) quienes observaron una transmitancia pobre en la región visible y obtuvieron un valor de banda prohibida entre 1.8 – 2.4 eV.

Las películas delgadas de SnO_xN_y se utilizaron como semiconductor en la fabricación de un dispositivo TFT con 60 % de transparencia óptica. Cuando se aplicó un voltaje negativo a la compuerta menor a -8 V, un canal tipo *p* se formó en la interfaz SnO_xN_y/HfO₂ lo que permitió la conducción por huecos en el momento que se aplicó un voltaje entre la fuente y el drenador. Los TFTs trabajaron en modo enriquecimiento, esto quiere decir, que sin aplicar un voltaje a la compuerta una corriente fluye por el drenador, lo que resulta ser una ventaja debido a que estos dispositivos disipan menos energía por lo que serían útiles en circuitos analógicos (Hong, *et al.*, 2008).

A partir de las medidas de efecto Hall se determinó que la concentración de portadores para las películas delgadas de SnO_xN_y es de 10¹⁸ cm⁻³. Por otra parte, las películas delgadas del SnO depositadas en este trabajo presentaron concentración de portadores

de 10^{17} cm^{-3} . La diferencia entre estos resultados es que las películas delgadas con una concentración menor genera una corriente del drenador mayor con el mismo voltaje (ver figura 30 y 31). Los valores reportados en la literatura para los TFTs de SnO están entre 10^{16} – 10^{17} cm^{-3} (J. A. Caraveo-Frescas, *et al.*, 2013; Ogo, *et al.*, 2008; Yabuta, *et al.*, 2010). La concentración de portadores también es importante porque afecta la región de saturación de los TFTs (ver figura 12) debido a que si la corriente del drenador es constante, el V_{DS} cerca del drenador se agota, lo que quiere decir que se anula el efecto de la capa de acumulación entre el semiconductor y el dieléctrico. Según reportes en la literatura el dispositivo se agota si la concentración de portadores es baja durante la fabricación del TFT (Chiang, 2007; Grundmann, *et al.*, 2010).

5 Conclusiones

Durante la realización de este trabajo fue posible sintetizar películas delgadas tipo *p* de monóxido de estaño dopado con nitrógeno, utilizando la técnica de pulverización catódica reactiva DC. En acorde con los resultados de difracción de rayos X, las películas adquirieron la estructura tetragonal de la fase β -SnO, después de ser sometidas a un tratamiento térmico a 250 °C en aire. Las películas delgadas de SnO:N mostraron picos en los patrones de difracción de rayos X correspondientes a los planos (101) y (110) de la fase tetragonal. En algunas muestras también fue posible observar mediante los difractogramas de rayos X la presencia de la fase α -Sn. Además, se encontró que la incorporación de impurezas de nitrógeno en las películas sintetizadas no modifica la estructura tetragonal deseada en este trabajo.

En esta investigación también se encontró que al incorporar impurezas de nitrógeno en las películas delgadas de monóxido de estaño, la transmitancia de los dispositivos fabricados disminuyó al ~60 % en la región visible. Además, el ancho de banda prohibida de las películas de SnO:N y SnO_xN_y se mantuvo entre 2.6 – 2.8 eV igualando así al de las películas de SnO. Por otra parte, la caracterización química muestra la presencia de nitrógeno al menos en las películas delgadas de SnO:N.

El contenido de nitrógeno de la película delgada se verificó por XPS mediante la presencia de una señal en la posición de energía de enlace en 398.2 eV, la cual corresponde al N 1s. Además, la concentración de nitrógeno disminuyó después de que las películas delgadas se sometieron a un tratamiento térmico a 250 °C. La señal correspondiente a Sn 3d en la película delgada de SnO:N se desplazó de 487.7 eV a 485.6 eV después del tratamiento térmico. El O 1s presentó su señal en 529.5 eV que indica la contribución del enlace O-Sn²⁺. Para las películas delgadas de SnO_xN_y la posición de los picos de estaño 3d se presentaron en 486 eV y para el oxígeno 1s en 529.9 eV.

La mayor movilidad Hall obtenida en este trabajo para las películas delgadas de SnO:N fue 0.24 cm²/ V·s, la cual se obtuvo cuando la película fue sintetizada a una presión

parcial de nitrógeno durante el depósito de 7 %. Esta película presentó una concentración de portadores de carga de 10^{19} cm^{-3} y resistividad de $0.52 \Omega\cdot\text{cm}$. Para las películas delgadas de SnO_xN_y la movilidad Hall más alta fue $0.95 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, con una concentración de portadores de 10^{18} cm^{-3} y la resistividad de $5.46 \Omega\cdot\text{cm}$. La película de SnO_xN_y con las propiedades mencionadas anteriormente, se obtuvo con la mezcla $\text{N}_2 + \text{O}_2$ para una presión parcial de los gases reactivos de 8.15 %.

Otra contribución de este estudio fue evaluar las películas delgadas de SnO_xN_y como semiconductor tipo p en un TFT, utilizando el ITO como compuerta, el HfO_2 como dieléctrico y Au como metales para la fuente y el drenador. Las condiciones utilizadas para las películas delgadas de SnO_xN_y fueron 1.8 mTorr, potencia de trabajo de 30 W y se varió la presión parcial de los gases reactivos ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) entre 7%–10 %. La caracterización eléctrica demostró que los TFTs de SnO_xN_y permitieron la conducción por huecos, pero presentaron una corriente de fuga alta. El canal en la interfaz del $\text{SnO}_x\text{N}_y/\text{HfO}_2$ se formó a 4 V. Dado que el estudio se realizó con V_{DS} constante en la región de saturación a -6 V , no fue posible evaluar la movilidad de efecto de campo, ni el voltaje sub-umbral.

Lista de referencias bibliográficas

- Allen, J. P., Scanlon, D. O., Piper, L. F. J. and Watson, G. W. (2013). Understanding the defect chemistry of tin monoxide. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(48), 8194–8208.
- Barquinha, P., Martins, R., Pereira, L. and Fortunato, E. (2012). *Transparent oxide electronics: from materials to devices*: John Wiley & Sons.
- Batzill, M. and Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in surface science*, 79(2), 47–154.
- Bluhm, H. (2011). 4 - X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for in situ characterization of thin film growth. In G. Koster and G. Rijnders (Eds.), *In Situ Characterization of Thin Film Growth* (pp. 75-98): Woodhead Publishing.
- Braun, M. (2015). Magnetron sputtering technique. In C. A. Y. Nee (Ed.), *Handbook of manufacturing engineering and technology* (pp. 2929–2957). London: Springer London.
- Brotherton, S. D. (2013). TFTs on flexible substrates *Introduction to thin film transistors* (pp. 407–451): Springer International Publishing.
- Caraveo-Frescas. (2013). *Transparent oxide semiconductors for emerging electronics*. Doctor of Philosophy, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia.
- Caraveo-Frescas, J. A., Nayak, P. K., Al-Jawhari, H. A., Granato, D. B., Schwingenschlögl, U. and Alshareef, H. N. (2013). Record mobility in transparent p-type tin monoxide films and devices by phase engineering. *ACS Nano*, 7(6), 5160–5167.
- Correia, P. A. P., Barquinha, P. M. C. and Goes, d. P. J. C. (2016). Thin-film transistors *A second-order $\Sigma\Delta$ ADC using sputtered IGZO TFTs* (pp. 5–15): Springer International Publishing.
- Chiang, H. Q. (2007). *Development of oxide semiconductors: materials, devices, and integration*: ProQuest.
- Dawar, A. L. and Joshi, J. C. (1984). Semiconducting transparent thin films: their properties and applications. *Journal of Materials Science*, 19(1), 1–23.

- Facchetti, A. and Marks, T. (2010). *Transparent electronics: from synthesis to applications*: John Wiley & Sons.
- Foroughi-Abari, A. and Cadien, K. (2012). Atomic layer deposition for nanotechnology. In M. Stepanova and S. Dew (Eds.), *Nanofabrication* (pp. 143–161): Springer Vienna.
- Fortunato, E., Barquinha, P. and Martins, R. (2012). Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances. *Advanced materials*, 24(22), 2945–2986.
- Fortunato, E., Barros, R., Barquinha, P., Figueiredo, V., Park, S.-H. K., Hwang, C.-S. and Martins, R. (2010). Transparent p-type SnO_x thin film transistors produced by reactive RF magnetron sputtering followed by low temperature annealing. *Applied Physics Letters*, 97(5), 52105.
- Frey, H. (2015). Vacuum evaporation. In H. Frey and H. R. Khan (Eds.), *Handbook of thin-film technology* (pp. 13–71). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Granato, D. B., Caraveo-Frescas, J. A., Alshareef, H. N. and Schwingenschlögl, U. (2013). Enhancement of p-type mobility in tin monoxide by native defects. *Applied Physics Letters*, 102(21), 212105.
- Grundmann, M., Frenzel, H., Lajn, A., Lorenz, M., Schein, F. and von Wenckstern, H. (2010). Transparent semiconducting oxides: materials and devices. *physica status solidi (a)*, 207(6), 1437–1449.
- Guo, W., Fu, L., Zhang, Y., Zhang, K., Liang, L. Y., Liu, Z. M., Cao, H. T. and Pan, X. Q. (2010). Microstructure, optical, and electrical properties of p-type SnO thin films. *Applied Physics Letters*, 96(4), 042113.
- Han, J. H., Chung, Y. J., Park, B. K., Kim, S. K., Kim, H.-S., Kim, C. G. and Chung, T.-M. (2014). Growth of p-type tin(II) monoxide thin films by atomic layer deposition from bis(1-dimethylamino-2-methyl-2-propoxy)tin and H₂O. *Chemistry of Materials*, 26(21), 6088–6091.
- Hong, D., Yerubandi, G., Chiang, H., Spiegelberg, M. and Wager, J. (2008). Electrical modeling of thin-film transistors. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 33(2), 101–132.
- Hsu, P.-C., Tsai, S.-P., Chang, C.-H., Hsu, C.-J., Chen, W.-C., Hsieh, H.-H. and Wu, C.-C. (2015). Preparation of p-type SnO thin films and transistors by sputtering with robust Sn/SnO₂ mixed target in hydrogen-containing atmosphere. *Thin Solid Films*, 585, 50–56.

- In-Tak, C., Myeonghun, U., Sang-Hun, S., Jong-Ho, L. and Hyuck-In, K. (2014). Effects of air-annealing on the electrical properties of p-type tin monoxide thin-film transistors. *Semiconductor Science and Technology*, 29(4), 45001.
- Kim, Um, J., Kim, S. D. and Kim, S. E. (2012). P- to n-type conductivity inversion of nitrogen-incorporated SnO deposited via sputtering. *ECS Solid State Letters*, 1(2), P29–P31.
- Kim, Y., Jang, J. H., Kim, J. S., Kim, S. D. and Kim, S. E. (2012). Nitrogen doped p-type SnO thin films deposited via sputtering. *Materials Science and Engineering: B*, 177(16), 1470–1475.
- Kim, Y., Kim, S.-P., Kim, S.-D. and Kim, S. E. (2011). Nitrogen-doped transparent tin oxide thin films deposited by sputtering. *Current Applied Physics*, 11(4, Supplement), S139–S142.
- Lee, H.-N., Kim, H.-J. and Kim, C.-K. (2010). P-channel tin monoxide thin film transistor fabricated by vacuum thermal evaporation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(2R), 020202.
- Liang, L. Y., Liu, Z. M., Cao, H. T., Yu, Z., Shi, Y. Y., Chen, A. H., Zhang, H. Z., Fang, Y. Q. and Sun, X. L. (2010). Phase and optical characterizations of annealed SnO thin films and their p-type TFT application. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(6), H598–H602.
- Ling Yan, L., Zhi Min, L., Hong Tao, C., Wang Ying, X., Xi Lian, S., Hao, L. and Kai, C. (2012). The structural, optical and electrical properties of Y-doped SnO thin films and their p-type TFT application. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(8), 085101.
- Luo, H., Liang, L., Cao, H., Dai, M., Lu, Y. and Wang, M. (2015). Control of ambipolar transport in SnO thin-film transistors by back-channel surface passivation for high performance complementary-like inverters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(31), 17023–17031.
- Medvedeva, J. E. (2007). Unconventional approaches to combine optical transparency with electrical conductivity. *Applied Physics A*, 89(1), 43–47.
- Morigaki, K. and Ogihara, C. (2007). Amorphous semiconductors: Structure, optical, and electrical properties. In S. Kasap and P. Capper (Eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (pp. 565–580). Boston, MA: Springer US.
- Ogo, Y., Hiramatsu, H., Nomura, K., Yanagi, H., Kamiya, T., Hirano, M. and Hosono, H. (2008). p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO. *Applied Physics Letters*, 93(3), 32113.

- Ogo, Y., Hiramatsu, H., Nomura, K., Yanagi, H., Kamiya, T., Kimura, M., Hirano, M. and Hosono, H. (2009). Tin monoxide as an s-orbital-based p-type oxide semiconductor: Electronic structures and TFT application. *Physica Status Solidi (a)*, 206(9), 2187–2191.
- Pan, S., Li, G., Wang, L., Shen, Y., Wang, Y., Mei, T. and Hu, X. (2009). Atomic nitrogen doping and p-type conduction in SnO₂. *Applied Physics Letters*, 95(22), 2112.
- Razeghi, M. (2006). Optical properties of semiconductors *Fundamentals of solid state engineering* (pp. 363–416). Boston, MA: Springer US.
- Saji, K. J., Venkata Subbaiah, Y. P., Tian, K. and Tiwari, A. (2016). P-type SnO thin films and SnO/ZnO heterostructures for all-oxide electronic and optoelectronic device applications. *Thin Solid Films*, 605, 193–201.
- Sanal, K. C. and Jayaraj, M. K. (2013). Growth and characterization of tin oxide thin films and fabrication of transparent p-SnO/n-ZnO p–n hetero junction. *Materials Science and Engineering: B*, 178(12), 816–821.
- Sivaramasubramaniam, R., Muhamad, M. and Radhakrishna, S. (1993). Optical properties of annealed tin (II) oxide in different ambients. *physica status solidi (a)*, 136(1), 215–222.
- Sun, D.-m., Timmermans, M. Y., Tian, Y., Nasibulin, A. G., Kauppinen, E. I., Kishimoto, S., Mizutani, T. and Ohno, Y. (2011). Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits. *Nature Nanotechnology*, 6(3), 156–161.
- TechNavio. (2015). Global Transparent Electronics Market 2015-2019
- Togo, A., Oba, F., Tanaka, I. and Tatsumi, K. (2006). First-principles calculations of native defects in tin monoxide. *Physical Review B*, 74(19), 195128.
- Tonti, D. and Zanoni, R. (2009). Measurement Methods: Electronic and Chemical Properties: X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In J. Garcke (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 673–695). Amsterdam: Elsevier.
- Vlooswijk, A. (2005). *Growth and characterization of p-type transparent oxide semiconductors*. University of Twente Netherlands.
- Wager, J. F., Keszler, D. A. and Presley, R. E. (2008). *Transparent electronics*: Springer New York.
- Wang, Z., Nayak, P. K., Caraveo-Frescas, J. A. and Alshareef, H. N. (2016). Recent developments in p-type oxide semiconductor materials and devices. *Advanced Materials*, 28(20), 3831–3892.

- Yabuta, H., Kaji, N., Hayashi, R., Kumomi, H., Nomura, K., Kamiya, T., Hirano, M. and Hosono, H. (2010). Sputtering formation of p-type SnO thin-film transistors on glass toward oxide complimentary circuits. *Applied Physics Letters*, 97(7), 072111.
- Zhou, B., Dong, S., Zhao, H., Liu, Y. and Wu, P. (2014). Ferromagnetic spin-order in p-type N-doped SnO₂ films prepared by thermal oxidation of SnNx. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 362, 14–19.