

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



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Fabricación y caracterización de uniones p-n usando películas
delgadas de SnO_x para electrónica flexible**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Angélica María Garzón Fontecha

Ensenada, Baja California, México
2020

Tesis defendida por
Angélica María Garzón Fontecha

y aprobada por el siguiente comité

Dr. Wencel José De La Cruz Hernández
Director de tesis

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Dra. María Isabel Ponce Cázares

Dr. Manuel Quevedo López



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Angélica María Garzón Fontecha © 2020

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta Angélica María Garzón Fontecha, como registro parcial para la obtención de grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias

Fabricación y caracterización de uniones p-n usando películas delgadas de SnO_x para electrónica flexible

Resumen aprobado por:

Dr. Wencil José De La Cruz Hernández
Director de tesis

El óxido de estaño (SnO_x) se ha utilizado en la fabricación de dispositivos transparentes y flexibles como sensores y transistores debido a sus propiedades ópticas y electrónicas. En las películas delgadas de SnO_x, al variar la presión parcial relativa de oxígeno (ppO₂) y la presión de trabajo, el tipo de portadores mayoritarios puede cambiar de tipo huecos a tipo electrones. En este trabajo, se obtienen películas delgadas de SnO_x por pulverización catódica con magnetrón DC variando la ppO₂ de 4.8 a 18.5 %, la presión de trabajo entre 1.8 y 2.5 mTorr y usando una potencia de 30 W. Las películas delgadas de SnO_x son sometidas a un tratamiento térmico de 180 °C durante 30 min para asegurar la formación completa de la fase SnO. Se muestra la caracterización de las películas delgadas de SnO_x por XRD, XPS, UV-vis y efecto Hall. Después del tratamiento térmico a 180 °C, las películas presentan una estructura tetragonal con trazas de Sn. Estas trazas de Sn⁰ disminuyen a medida que aumenta la ppO₂; sin embargo, no desaparecen por completo. Las trazas restantes de Sn⁰ causan un estado aceptor en las películas delgadas de SnO_x, lo que mejora el valor de la movilidad de sus portadores mayoritarios y la transmitancia de las películas tipo p. Se obtienen las películas delgadas de SnO_x tipo p cuando se crecen en un intervalo de ppO₂ de 4.8 % a 9.5 %. Los resultados de XPS demuestran que la película delgada depositada a ppO₂ de 8.0 %, tiene un contenido de Sn²⁺ del 77 %, y después del tratamiento disminuye al 47 %. Para las películas delgadas de SnO_x a ppO₂ de 18.5 %, el contenido de Sn²⁺ disminuye ligeramente del 55 % al 53 %, después del tratamiento térmico. Las películas delgadas depositadas a ppO₂ de 18.5 % experimentan menos oxidación después del recocido, mostrando un comportamiento de tipo n. La estequiometría de las películas delgadas de SnO_x, obtenida por XPS, es SnO_{1.2} tanto para las muestras tipo p como las muestras tipo n. Utilizando las condiciones para obtener películas delgadas de SnO_x con comportamiento tipo n y tipo p, se fabrica una unión p-n transparente por fotolitografía entre la película delgada depositada a una ppO₂ de 8.0 % (tipo p) y la depositada en una ppO₂ de 18.5 % (tipo n) sobre un sustrato de vidrio y otra sobre un sustrato flexible (poli-imida). Los diodos fabricados de SnO_x exhiben características rectificadoras I-V, y para el caso del sustrato de poli-imida se obtiene un voltaje de encendido de 2.24 V, utilizando como contactos eléctricos películas delgadas de Cr y de ITO. El diodo fabricado sobre el sustrato flexible sigue manteniendo su carácter rectificador cuando se somete a deformación, lo cual se vuelve atractivo para la industria de dispositivos electrónicos transparentes y flexibles.

Palabras clave: óxido de estaño, electrónica flexible, películas delgadas, presión parcial relativa de oxígeno, uniones p-n.

Abstract of the thesis presented by Angélica María Garzón Fontecha as a partial requirement to obtain the Doctor of Science in Nanoscience

Fabrication and characterization of p-n junctions using SnO_x thin films for flexible electronics

Abstract approved by:

Dr. Wencil José De La Cruz Hernández
Thesis Director

Tin oxide (SnO_x) has been widely used to fabricate transparent and flexible devices because of its optical and electronic properties. Also, it is well known that by varying the relative oxygen partial pressure (ppO₂) and the working pressure, the carrier type of the SnO_x thin films can change from p-type to n-type. In this work, a method to obtain SnO_x thin films by DC magnetron sputtering at room temperature is developed. The carrier type of the SnO_x thin films changes from p-type to n-type by increasing the relative oxygen partial pressure (ppO₂) from 4.8 to 18.5 % and varying the working pressure between 1.8 and 2.5 mTorr. SnO_x thin films are annealed at 180 °C for 30 min in air to improve their crystalline structure. The SnO_x films display a tetragonal structure with Sn traces. These Sn traces decrease as the ppO₂ increase; however, they do not disappear completely. These remaining traces of Sn are promoting an acceptor state in the SnO_x thin film, which enhances p-type mobility value and transmittance in the SnO_x films. XPS results confirm that the SnO_x thin film is deposited at ppO₂ of 8.0 % had 77 % of Sn²⁺ content, and by further annealing, it decreases to 47 %. At ppO₂ of 18.5 % the Sn²⁺ content decreases from 55 % to 53% after annealing. XPS results show the stoichiometry of SnO_x thin films is SnO_{1.2} for both p-type and n-type thin films. Using the conditions to obtain SnO_x thin films with n-type and p-type behavior, a p-n diode is fabricated using p-SnO_x thin film at a ppO₂ of 8.0 % and n-SnO_x at ppO₂ of 18.5 % on glass and polyimide substrates using lithography techniques. SnO_x junctions on polyimide exhibit I-V rectifying characteristics with a turn-on voltage of 2.24 V using Cr and ITO contacts. The diode fabricated on a flexible substrate retained its rectifying behavior even when it is bended, making it attractive for the transparent and flexible electronics.

Keywords: Tin oxide, flexible electronics, thin films, oxygen partial pressure, p-n junctions.

Dedicatoria

Dedicado a mí familia. Mis padres, José Garzón y María Del Carmen Fontecha; mis hermanos, David y Juliana.

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

A todas aquellas personas que tienen una excelente actitud ante la vida.

Agradecimientos

Mis sinceros agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado. También al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNYN-UNAM) por su apoyo durante mi proceso de formación en el uso de sus instalaciones y por su ayuda económica para los fines de la investigación. Y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo económico durante mis estudios de posgrado.

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

Al proyecto PAPIIT- IN112918 y al Laboratorio Nacional de Nanofabricación por su financiamiento para la realización de este trabajo.

A los miembros de mi comité de tesis, al Dr. Leonel Cota Araiza, al Dr. Mario Humberto Farías, la Dra. María Isabel Ponce y el Dr. Manuel Quevedo López por sus valiosos aportes a mi trabajo de investigación.

A mi grupo de trabajo NanoDID, en especial a Harvi Castillo, Santiago Cortez, Mario Rodríguez, Monserrat Valdez, Alicia Márquez, Ana Luisa Aguayo, Ángel Regalado, Miguel Martínez y Joselyn Solorio. También agradezco a mi apoyo técnico estudiantil quienes formaron parte de NanoDID, Juan Luis Macías, Sebastián Álvarez, Ysidro Jáuregui, Raúl Gómez y José Antonio Flores.

A todo el personal técnico y académico del CNYN, agradezco especialmente a los siguientes académicos: Harvi Castillo Cuero, Eloísa Aparicio, Juan Peralta, Eduardo Murillo, Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Alejandro Tiznado, Aldo Rodríguez, Pedro Casillas, Efraín Mendoza, Jaime Mendoza, Irene Barberena, Noemí Abundiz y Javier López, que de una u otra forma me apoyaron a la realización de este trabajo. Al personal administrativo de CICESE y de CNYN-UNAM, en especial a Citlali Romero, Norma Fuentes, Rebeca Pineda, Ruth Eaton, Álvaro Armenta, Dolores Sarracino, Laura Rosales y Ana Patrón.

A Ricardo Valdez por su apoyo incondicional. A SAOM Lab, en especial al Dr. Roberto Machorro, Noemí Abundiz y Roberto Sanginés. A los miembros de SAOM Team, Ramón Rodríguez, Glen Maciel, Julio Cruz, Graciela Colunga, Kevin Maldonado, Itayee Sierra, Lorena Cruz, Dieguito Mejía, Carlos Belman, Duilio Valdespino y Genaro Soto. A Gabriela Montaña y Carlos Ávila por su colaboración en la realización de este trabajo y por su amistad. A mis amigos del club de lectura por sus enseñanzas en especial a Franklin Muñoz, Lorena Hernández, Andrea Franco y Gabino De Jesús. Al laboratorio LINOC en especial a Karina

Garay y Francisco Domínguez por su trato amable. A mis amigos y familia en Colombia y en México por creer en mí, especialmente a mis padres y hermanos, también a Mercedes Garzón, Gregoria Garzón, Rosa Emma Garzón, Carmen Garzón, Lucy Fontecha, Elizabeth Rozo, Johana Garzón, Gloria Linares, Martha Linares, Nathalia Pinzón, Edwin Villamizar, Viviana Gutiérrez, Leandra Gómez, Brenda Anda, Janeth Sarmiento, Michelle Cedillo, Amanda Nieto y Mónica Vargas.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Aplicaciones emergentes	1
1.2 Óxidos semiconductores transparentes	3
1.3 Óxidos semiconductores transparentes basados en óxido de estaño y su uso en dispositivos	4
1.3.1 Óxido de estaño	4
1.3.2 Dispositivos basados en óxidos	7
1.4 Hipótesis y objetivos	10
1.4.1 Hipótesis.....	10
1.4.2 Objetivo general.....	10
1.4.3 Objetivos específicos.....	10
Capítulo 2. Metodología	11
2.1 Síntesis de películas delgadas de SnO _x	11
2.2 Caracterización de las películas delgadas de SnO _x	11
2.3 Aspectos generales sobre los diodos	13
2.4 Fabricación y caracterización de diodos de película delgada	18
2.4.1 Fotolitografía	18
2.4.2 Fabricación de las fotomáscaras	19
2.4.3 Fabricación del dispositivo	22
2.4.4 Caracterización del dispositivo.....	23
Capítulo 3. Resultados y discusión	25
3.1 Caracterización de películas delgadas de SnO _x	25

3.2	Reproducibilidad de las películas de SnO _x	43
3.3	Contactos eléctricos para las películas delgadas de SnO _x	47
3.4	Aplicaciones del SnO _x como diodos transparentes.....	48
Capítulo 4.	Conclusiones.....	58
	Literatura citada	60

Lista de Figuras

Figura	Página
1. Movilidad de efecto de campo para diferentes semiconductores de película delgada en función de la velocidad de conmutación en un dispositivo (Nathan et al., 2012).	3
2. Diagrama de bandas de energía que muestran los orbitales híbridos del SnO en la banda de valencia (izquierda) y los orbitales localizados del SnO ₂ (derecha) (K. H. L. Zhang et al., 2016).	5
3. Celda unitaria tetragonal (a) rutilo del SnO ₂ (b) litarge del SnO.	6
4. Diagrama de fases del SnO en relación a la presión parcial relativa de oxígeno y la presión de trabajo (Caraveo-Frescas, 2013).	7
5. (a) Curvas características para uniones de p-SnO/n-ZnO (nonohilos) a diferentes espesores de películas de p-SnO (Tsai et al., 2011) (b) Transmitancia de uniones p-n de p-SnO/n-ZnO (Sanal y Jayaraj, 2013).	8
6. (a) Curva característica I-V para uniones de p-SnO/n-SnO ₂ (Sathyamoorthy et al., 2014) (b) Curva característica I-V para uniones de p-SnO/n-SnO ₂ (Um y Kim, 2014).	9
7. (a) Semiconductor tipo p y n y sus diagramas de bandas de energía antes de la unión (b) Campo eléctrico en la zona de agotamiento y diagrama de bandas de energía de la unión p-n en equilibrio térmico.	13
8. Diagrama de bandas en la zona de unión (EC: Energía de la banda de conducción, EV: Energía de la banda de valencia, Eg: energía del gap, N _F : nivel de Fermi).	14
9. (a) Distribución espacial de carga en la zona de la unión, (b) Distribución del campo eléctrico en la zona de agotamiento.	15
10. Diagrama de bandas de energía de la unión p-n bajo distintas condiciones de polarización. (a) En equilibrio térmico (b) En polarización directa (N _F : nivel de fermi, V _F : voltaje de polarización directa) (c) En polarización inversa (V _R : voltaje de polarización inversa).	16
11. Curvas característica corriente-voltaje de un diodo (a) con ejes lineales, (b) logarítmica en el eje de la corriente (tomada siempre positiva).	17
12. Proceso de fotolitografía. 1. Película delgada sobre un sustrato, 2. Aplicación de la fotoresina y exposición, 3. Revelado del patrón, 4. Transferencia del patrón hacia la película delgada y 5. Limpieza de la fotoresina.	18
13. Proceso de fotolitografía por <i>lift-off</i> . 1. Aplicación de la fotoresina, 2. Exposición, 3. Revelado del patrón, 4. Síntesis de la película delgada sobre el patrón de fotoresina y 5. Limpieza de la fotoresina obteniendo el inverso del patrón transferido inicialmente en la película delgada.	19

14.	Proceso de fabricación de fotomáscaras. 1. Aplicación de la fotoresina sobre una película de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ y exposición al láser, 2. Revelado del patrón, 3. Decapado del $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ y 4. Limpieza de la fotoresina.	20
15.	Dispositivo y dispositivo de prueba.	20
16.	Fotografías de las fotomáscaras para la fabricación del dispositivo basado en películas delgadas de SnO_x (a) contacto inferior (b) para resaltar marcas de alineación (c) primer semiconductor (d) segundo semiconductor (e) abrir vías hacia el semiconductor y (f) contacto superior.	21
17.	Esquema del dispositivo fabricado sobre vidrio y poli-imida.	23
18.	Arreglo experimental para la caracterización del dispositivo.	24
19.	Patrones de difracción de rayos X para películas delgadas de SnO_x antes y después del tratamiento térmico (indicando la temperatura con el símbolo @) (a) p- SnO_x variando la presión parcial relativa y variando la temperatura tratamiento térmico (b) n- SnO_x variando la presión parcial relativa.	28
20.	Espectros Auger para películas delgadas de SnO_x medidas in-situ, después del tratamiento térmico y limpieza con iones de Ar a una ppO_2 de (a) 8.0 % (b) 10.0 % (c) 18.5 %.	30
21.	Espectros XPS de alta resolución para las películas delgadas de SnO_x tipo p antes (línea morada) y después del tratamiento térmico (línea verde) a 180 °C (indicado con el símbolo @) para ppO_2 de (a) 6.2 % (b) 7.4 % (c) 11.6 %.	31
22.	Espectros XPS de alta resolución para las películas delgadas de SnO_x obtenidas a una ppO_2 de 8.0 % (a) Sn 3d (b) O 1s, antes y después del tratamiento térmico.	32
23.	Espectros XPS de alta resolución para las películas delgadas de SnO_x obtenidas a una ppO_2 de 15.3 %. (a) Sn 3d (b) O 1s, antes y después del tratamiento térmico.	33
24.	Espectros XPS de alta resolución para películas delgadas de SnO_x obtenidas a ppO_2 de 18.5 %. (a) Sn 3d (b) O 1s, antes y después del tratamiento térmico.	34
25.	Espectros XPS de alta resolución para películas delgadas de SnO_x obtenidas a ppO_2 de 8.0 % y 18.5 % (a) Sn 3d in situ, (b) Sn 3d después del tratamiento térmico, (c) O 1s in situ y (d) O 1s después del tratamiento térmico.	35
26.	Composición química de las películas delgadas de SnO_x tipo p antes y después del tratamiento térmico a 180 °C por 30 min a) oxígeno b) estaño.	36
27.	Espectros de XPS de la banda de valencia de las películas delgadas de SnO_x a ppO_2 de (a) 8.0 %, (b) 15.3 % y (c) 18.5 %.	37
28.	Espectros de XPS de alta resolución para el C 1s de las películas de SnO_x después del tratamiento térmico.	38
29.	Espectro de transmitancia para películas delgadas de SnO_x	39

30.	(a) Gráfica de T_{auc} para obtener el valor de E_g en las películas p-SnO _x y (b) gráfica de T_{auc} para obtener el valor de E_g en las películas n-SnO _x	40
31.	Transmitancia para las películas delgadas de SnO _x de 100 nm y 25 nm.	41
32.	Espesor en función del tiempo de las películas delgadas de n-SnO _x para ppO ₂ de 18.5%.	43
33.	Espectros AES de cinco películas delgadas de p-SnO _x crecidas a una ppO ₂ de 8.0 %.	44
34.	Espectros XPS del Sn 3d para cinco películas delgadas de p-SnO _x depositadas bajo las mismas condiciones experimentales y usando una ppO ₂ de 8.0 %.	46
35.	Fotografías de (a) Dispositivo sobre vidrio (b) Dispositivo sobre poli-imida.	49
36.	Curva característica I-V para el dispositivo con estructura ITO/p-SnO _x /n-SnO _x /Ti/vidrio.	50
37.	Curva característica I-V para contactos entre (a) ITO/p-SnO _x y (b) n-SnO _x /Ti.	51
38.	Curva característica I-V del dispositivo ITO/p-SnO _x /n-SnO _x /Cr/poli-imida cuando es sometido a varios radios de curvatura provocando deformaciones en él.	53
39.	Curva característica I-V para unión p-n de ITO/p-SnO _x /n-SnO _x /Cr/poli-imida antes y después de flexionar el dispositivo.	53
40.	Curva característica I-V para contactos entre (a) Cr/n-SnO _x y (b) ITO/p-SnO _x	54
41.	Transmitancia del apilamiento ITO/p-SnO _x /n-SnO _x	55
42.	Diagrama de bandas de energía para una unión p-SnO _x /n-SnO _x dibujada a partir de los datos de este trabajo y de la afinidad electrónica reportada en la literatura.	57

Lista de tablas

Tabla		Página
1.	Condiciones de depósito para ITO, Ti y Cr	22
2.	Mediciones en el sistema Hall para las películas delgadas de SnO _x variando la presión parcial relativa de oxígeno.....	25
3.	Mediciones en el sistema Hall de las películas delgadas de SnO _x con ppO ₂ de 8.2 %	26
4.	Valores de movilidad de películas delgadas de p-SnO _x crecidas a ppO ₂ de 8.0 % y tratadas térmicamente a diferentes tiempos y a temperaturas de 160, 180 y 200 °C.....	29
5.	Espesor e índice de refracción de las películas delgadas de SnO _x después de un tratamiento térmico a 180 °C.	42
6.	Porcentaje atómico relativo, obtenido por AES, de cinco películas delgadas de SnO _x crecidas bajo mismas condiciones y con una ppO ₂ de 8.0 %.....	45
7.	Porcentaje atómicos relativos, obtenidos por XPS, de cinco películas delgadas de SnO _x depositadas bajo las mismas condiciones experimentales y usando una ppO ₂ de 8.0 %	45
8.	Valores de movilidad, resistividad eléctrica y concentración de portadores para cuatro películas delgadas de p-SnO _x crecidas bajo los mismos parámetros de depósito a una ppO ₂ de 8.0 %.....	46
9.	Valores de movilidad, resistividad eléctrica y concentración de portadores de cuatro películas delgadas de p-SnO _x crecidas con los mismos parámetros de depósito a una ppO ₂ de 8.0 % y tratadas térmicamente. Mediciones hechas después de haber almacenado las muestras por tres meses.....	47
10.	Valores de movilidad, resistividad eléctrica y concentración de portadores de dos películas delgadas de n-SnO _x crecidas bajo los mismos parámetros de depósito y usando una ppO ₂ de 18.5 %.....	47
11.	Valores de función trabajo y de movilidad en las películas de SnO _x en función del material utilizado como contacto eléctrico.....	48
12.	Voltaje de encendido de la unión p-SnO _x /n-SnO _x para diferentes radios de curvaturas.....	51
13.	Factor de idealidad de los dispositivos fabricados.....	54
14.	Algunas características de materiales y de uniones p-n utilizando películas delgadas de SnO _x tipo p.....	56

Capítulo 1. Introducción

El creciente interés por la miniaturización de dispositivos electrónicos ha tenido auge en los últimos años gracias al desarrollo de nuevos materiales, incluyendo semiconductores, conductores y aislantes transparentes (Akinwande et al., 2014; Facchetti y Marks, 2010). El diseño y la fabricación de componentes para los microprocesadores cada vez más pequeños ha contribuido a que estos sean más rápidos, económicos y que requieran menos energía (Franklin, 2015). Sin embargo, ha llegado el momento en que reducir el tamaño ya no hace los microprocesadores ni más rápidos, ni más eficientes. Además, hay que tomar en cuenta que se necesitan equipos sofisticados para producirlos y el costo ha comenzado a incrementar. Esto hará que los próximos dispositivos electrónicos sean notablemente distintos, debido a que en la industria de los dispositivos semiconductores se pretende emplear materiales transparentes y flexibles (Barquinha et al., 2012; Caraveo-Frescas, 2013; Facchetti y Marks, 2010). Adicional a lo anterior, las recientes investigaciones sobre la electrónica flexible y transparente han motivado el desarrollo de nuevas aplicaciones que no se pueden realizar con la tecnología convencional del silicio. El reto de la electrónica transparente y flexible es desarrollar dispositivos que incluyan materiales ópticamente transparentes con propiedades térmicas adecuadas para ser utilizados a bajas temperaturas de tratamiento térmico (Li y Liu, 2020).

1.1 Aplicaciones emergentes

La electrónica flexible ha logrado beneficiarse debido al desarrollo de nuevos materiales que pueden utilizarse sobre sustratos poliméricos. Sin embargo, las propiedades eléctricas y ópticas alcanzadas hasta ahora en los dispositivos electrónicos flexibles está limitada por el costo y la escalabilidad de dichos materiales (Nathan et al., 2012). Una de las formas de incrementar el rendimiento de los dispositivos electrónicos flexibles es a través del uso de óxidos semiconductores transparentes (TSO por sus siglas en inglés de *Transparent Semiconductor Oxide*), que presentan dos características importantes: transparencia óptica y alta conductividad. Estas propiedades permiten diseñar nuevas rutas de fabricación de sensores, circuitos integrados y sus componentes sobre superficies no planas (Khan et al., 2015).

La electrónica flexible se desarrolló a partir de los adelantos en el campo de las celdas solares en el año de 1960. En ese entonces, el espesor de las celdas debía ser reducido para lograr una mayor eficiencia. Las

primeras celdas se realizaron sobre sustratos de silicio y, posteriormente, se colocaron en sustratos de plástico para brindar flexibilidad. A partir de este hecho, se optó por utilizar otros sustratos flexibles, como el polietileno y el tereftalato de polietileno. En 1980, la industria de las pantallas de cristal líquido tuvo auge en Japón. Algunos investigadores adaptaron la técnica de crecimiento de películas delgadas conocida como depósito de vapores químicos asistido por plasma (PECVD por sus siglas en inglés de *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*), que ya se había utilizado en la fabricación de celdas solares. Desde entonces, varios grupos de investigación continúan desarrollando dispositivos flexibles.

Respecto a la inversión en la electrónica flexible, en el año 2018 se alcanzaron los 31,700 millones de dólares y se estima que llegará a los 77,300 millones de dólares para el 2029, según las estadísticas de la revista IDTechEx. Dicha inversión se utilizará en el desarrollo de baterías de mayor duración, pantallas flexibles y textiles inteligentes, lo cual dará lugar a la comercialización de dispositivos más compactos (Das et al., 2018).

La tecnología flexible requiere de materiales en forma de película delgada que presenten altos valores de movilidad de sus portadores mayoritarios. La movilidad es un parámetro importante en el transporte de cargas de un material semiconductor, ya que expresa, de forma cuantitativa, la facilidad del movimiento de los portadores respecto al efecto de un campo eléctrico. La figura 1 muestra la movilidad de efecto de campo para diferentes semiconductores de película delgada. Los semiconductores con mayor movilidad, después del silicio policristalino, son la mayoría de los óxidos metálicos semiconductores. Estos, tienen varias ventajas respecto al silicio amorfo y a los materiales orgánicos; entre ellas, su bajo costo y alta escalabilidad (Nathan et al., 2012; Petti et al., 2016). Aunque la movilidad es esencial para la tecnología flexible, por sí misma no es suficiente para que los óxidos semiconductores transparentes sobresalgan respecto a la electrónica del silicio. El interés es la compatibilidad de los óxidos semiconductores con los sustratos flexibles, por lo que es posible fabricar dispositivos transparentes sobre sustratos poliméricos (Brotherton, 2013).

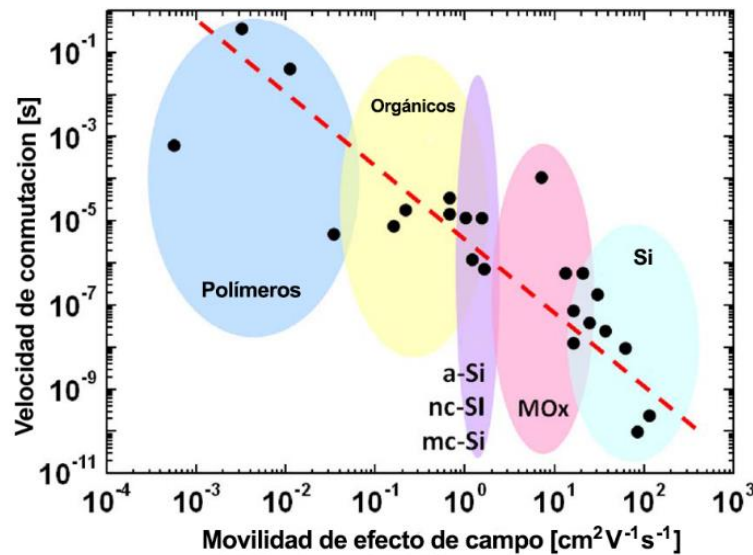


Figura 1. Movilidad de efecto de campo para diferentes semiconductores de película delgada en función de la velocidad de conmutación en un dispositivo (Nathan et al., 2012).

Los transistores de película delgada y los diodos de película delgada son importantes componentes en los circuitos integrados, especialmente para la conversión de energía y de conmutación selectiva (Y. Zhang et al., 2016). Una unión p-n tiene un amplio intervalo de aplicaciones, las cuales incluyen rectificadores, sensores de temperatura, celdas solares, fotodiodos, diodos emisores de luz y láseres (Wager et al., 2008). Sin embargo, existe poca información sobre investigaciones en el desarrollo de diodos transparentes y flexibles (W. Zhang et al., 2012; Y. Zhang et al., 2016). El primer diodo de película delgada semi-transparente fue fabricado en 1993 con un espesor de 195 nm para la capa tipo p y 400 nm para la capa tipo n (Banerjee y Chattopadhyay, 2005). Desde entonces, la fabricación de diodos transparentes tomó importancia y se continúa trabajando para mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas.

1.2 Óxidos semiconductores transparentes

Los recientes avances en electrónica transparente y flexible han aumentado la necesidad de producir materiales ópticamente transparentes y con características eléctricas deseables. Por otro lado, se requieren nuevos semiconductores de óxido de tipo p para fabricar transistores de película delgada eficientes (Fortunato et al., 2010; M.-J. Lee et al., 2007; Ogo et al., 2009; Saji y Mary, 2015), diodos (Um y Kim, 2014) y dispositivos complementarios (Yabuta et al., 2010). Sin embargo, se han publicado pocos

informes sobre los óxidos de tipo p en comparación con los extensos estudios sobre los de tipo n (Barquinha et al., 2009; Wenckstern et al., 2015). Entre los principales materiales estudiados se encuentran los semiconductores como NiO dopado con Li, Cu₂O, CuAlO₂, ZnRh₂O₄ y SnO, que tienen un comportamiento tipo p (Hosono et al., 2011).

En los óxidos semiconductores, el transporte por electrones es más sencillo que el transporte por huecos. Principalmente, porque el borde de la banda de conducción está formado por cationes metálicos (Ni, Cu, Zn, Sn) que presentan mayor movilidad por transporte de electrones, mientras que en el borde de la banda de valencia predominan los orbitales 2p localizados del oxígeno. Sin embargo, un incremento de las contribuciones metálicas en el borde de la banda de valencia puede generar cambios en la estructura de bandas, contribuyendo al aumento de la movilidad tipo p (Granato et al., 2013). En este caso es importante calcular la densidad de estados electrónicos y, así, obtener información sobre la movilidad de los portadores de carga.

1.3 Óxidos semiconductores transparentes basados en óxido de estaño y su uso en dispositivos

1.3.1 Óxido de estaño

Uno de los desafíos de la electrónica transparente es la obtención de semiconductores tipo p con altos valores de movilidad de portadores para la formación de uniones sobre sustratos transparentes y flexibles. Entre los óxidos de tipo p, el monóxido de estaño (SnO) ha recibido atención porque puede cambiar el tipo de portador de tipo p a tipo n simplemente cambiando la presión parcial de oxígeno durante la síntesis (Caraveo-Frescas et al., 2013; Han et al., 2016; S. J. Lee et al., 2018). El comportamiento tipo p del SnO es atribuido a los electrones del orbital 5s² del Sn, los cuales pueden interactuar con los orbitales 2p del O distorsionando la red y formando estados antienlace en la banda de valencia (figura 2). De igual modo esta distorsión genera estados aceptores en la parte superior de la banda de valencia que compensa el número de orbitales de oxígeno localizados, mejorando la movilidad tipo p. (Barquinha et al., 2012; K. H. L. Zhang et al., 2016).

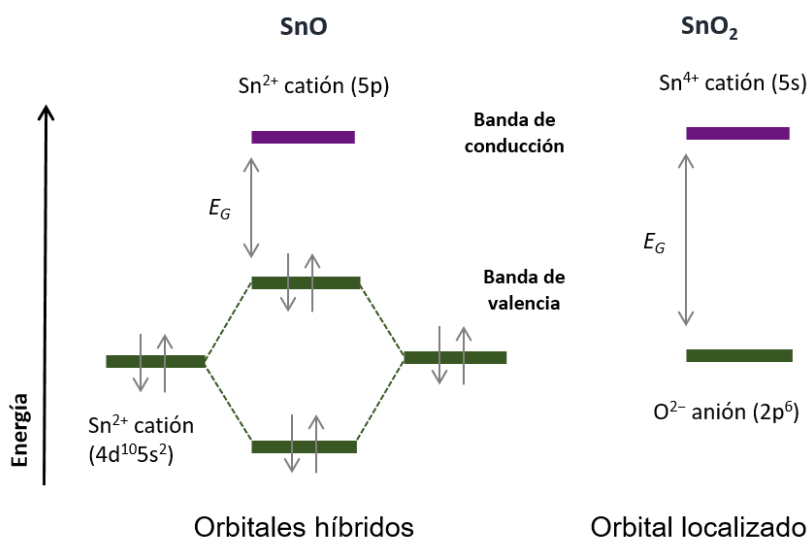


Figura 2. Diagrama de bandas de energía que muestran los orbitales híbridos del SnO en la banda de valencia (izquierda) y los orbitales localizados del SnO₂ (derecha) (K. H. L. Zhang et al., 2016).

Respecto a las propiedades estructurales del óxido de estaño, se ha encontrado que presenta estructura cristalina ortorrómbica y tetragonal. En la figura 3 se muestra una celda unitaria tetragonal tipo litarge para el monóxido de estaño y una estructura tetragonal tipo rutilo para el dióxido de estaño. Han et al. (2016) demostraron que la estructura cristalina de las películas de SnO depende de la presión parcial de oxígeno durante la síntesis, lo que causa la variación de los valores de movilidad y del tipo de portador. Las películas delgadas de SnO tipo p, típicamente, presentan una estructura tetragonal u ortorrómbica (Jeong et al., 2015; Lin et al., 2016; Nguyen et al., 2017). En el caso de la estructura tetragonal, los átomos de Sn y O están ubicados con estructura en capas en una secuencia de 1/2 Sn –O– 1/2 Sn. Donde, los pares de electrones del Sn 5s² se proyectan fuera de los espacios vacíos entre las capas de Sn a lo largo de la dirección [001]. Debido a esto, la estructura tetragonal del SnO puede favorecer la movilidad por huecos (Zhang et al., 2016). Por otra parte, Eqbal et al. (2019) depositaron películas de SnO tipo p y SnO₂ por el método de spray pirolisis. Además, obtuvieron películas delgadas con valores de movilidad de 5.2 cm²/Vs para las películas de SnO₂ y 7.8 cm²/Vs para las películas de SnO. Las películas delgadas de SnO₂ tipo n y SnO tipo p tienen una estructura ortorrómbica, aunque esta última presentó una mezcla de las fases SnO₂ y SnO (Eqbal et al., 2019). Otro trabajo para resaltar es el de Kim et al. (2017), quienes desarrollaron un método para obtener películas SnO de tipo p y n por pulverización catódica por radiofrecuencia utilizando un blanco compuesto de SnO/Sn (9:1). Ellos observaron que las películas delgadas de SnO mantuvieron la estructura tetragonal a medida que el tipo de portadores cambió de tipo p a tipo n, después del

tratamiento a 300 °C. Kim et al. (2017) también muestran que cuando se cambia la presión parcial de oxígeno (de 0 a 9 %) en la síntesis, las películas pasan de tipo p a tipo n, presentando las películas tipo n una estructura amorfa. A pesar de que se han realizado varios avances, continúa siendo un desafío obtener películas delgadas de SnO tipo n con estructura tetragonal.

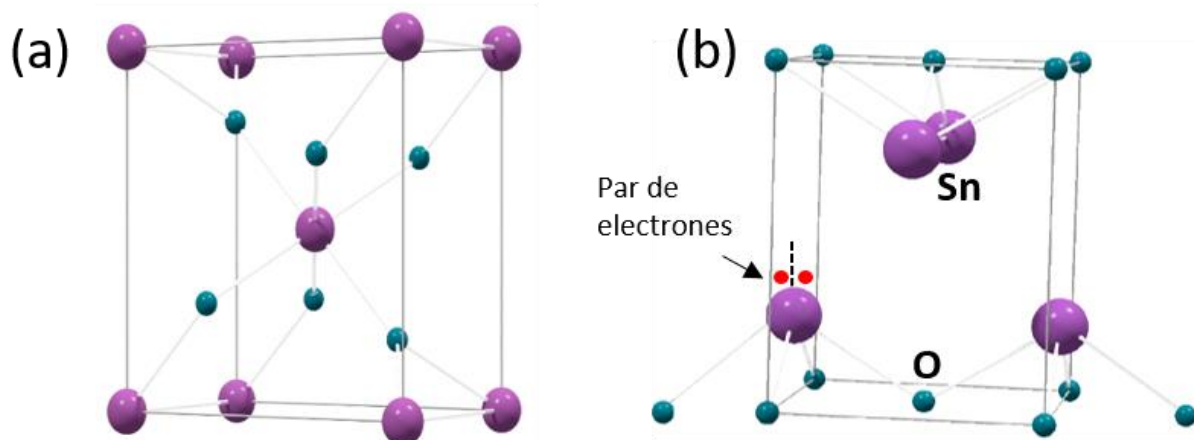


Figura 3. Celda unitaria tetragonal (a) rutilo del SnO₂ (b) litarge del SnO.

Se ha demostrado que la conductividad del SnO tipo p se logra sin un dopaje intencional (Caraveo-Frescas et al., 2013; Fortunato et al., 2012). Caraveo-Frescas et al. (2013) realizaron un estudio sobre el SnO tipo p con estructura tetragonal, donde mostraron que se puede mejorar los valores de movilidad controlando las impurezas de estaño metálico en la estructura del óxido. Para el crecimiento de las películas delgadas de SnO, Caraveo-Frescas et al. (2013) utilizaron la técnica de pulverización catódica DC reactiva. La variación de las condiciones de crecimiento en un intervalo pequeño de trabajo (presión de trabajo entre 1.5 y 2 mTorr y presión parcial de oxígeno entre 7 y 15 %) les permitió obtener las muestras tipo p con estructura tetragonal después de un tratamiento térmico a 180 °C durante 30 min. Fuera de estos intervalos, las películas presentaron un comportamiento tipo n. El diagrama de fases de la figura 4 representa las condiciones experimentales con las cuales es posible obtener películas de SnO con diferente estructura y comportamiento eléctrico usando la técnica de pulverización catódica DC reactiva.

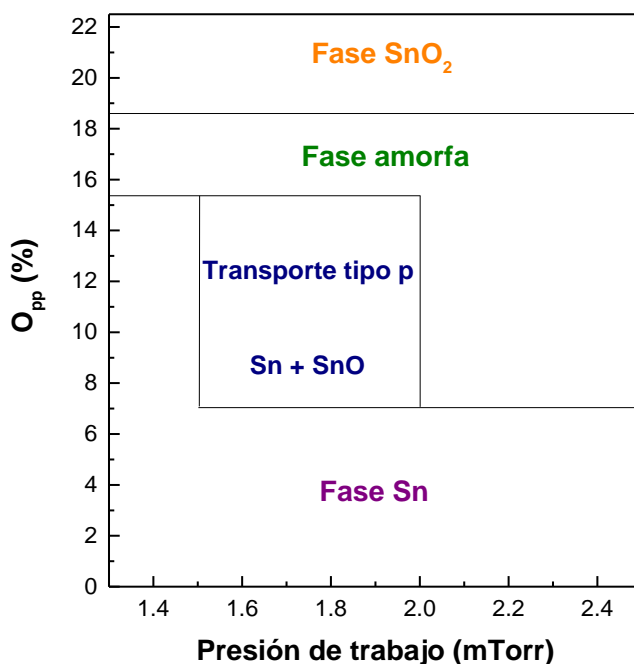


Figura 4. Diagrama de fases del SnO en relación a la presión parcial relativa de oxígeno y la presión de trabajo (Caraveo-Frescas, 2013).

Del mismo modo, Lee et al. (2018) estudiaron los cambios de los valores de movilidad en películas delgadas de SnO tipo p dopadas con Sn, depositadas por pulverización catódica DC reactiva. Reportaron que al aumentar la potencia DC aplicada al blanco metálico Sn de 0 a 50 W, se mejora los valores de movilidad y de concentración de portadores. Además, cuando la potencia DC es superior a 50 W, el valor de la movilidad disminuye debido a un exceso de Sn en las películas. También se ha estudiado el comportamiento tipo p de las películas delgadas SnO dopadas con Y^{3+} , Sb^{3+} y N (Garzon-Fontecha et al., 2017; Hosono et al., 2011; Pan et al., 2012)

1.3.2 Dispositivos basados en óxidos

Las películas delgadas de SnO tipo p han sido utilizadas para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, entre ellos, transistores, sensores y diodos. Algunos grupos de investigación han logrado mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de dicho óxido utilizándolo en la fabricación de uniones p-n. Entre los

grupos de investigación se encuentra el grupo de Tsai et al. (2011), que fabricaron uniones p-n de películas delgadas de p-SnO y nanohilos de n-ZnO sobre sustratos de ITO, y estudiaron la respuesta de dicha unión cuando es sometida a luz UV. La figura 5a muestra las curvas I-V a diferentes espesores de las películas delgadas de p-SnO. Ellos concluyeron que sus materiales presentaron sensibilidad fotónica cuando hacían incidir luz UV sobre sus dispositivos. Por otra parte, Sanal y Jayaraj (2013) reportaron uniones de p-SnO/n-ZnO obteniendo un voltaje de encendido de 3 V y una transmitancia baja (10 % a 550 nm) como se observa en la figura 5. Las películas de SnO tipo p fueron sintetizadas por pulverización catódica RF y presentaron valores de movilidad en el intervalo de 0.1–1.2 cm²/Vs.

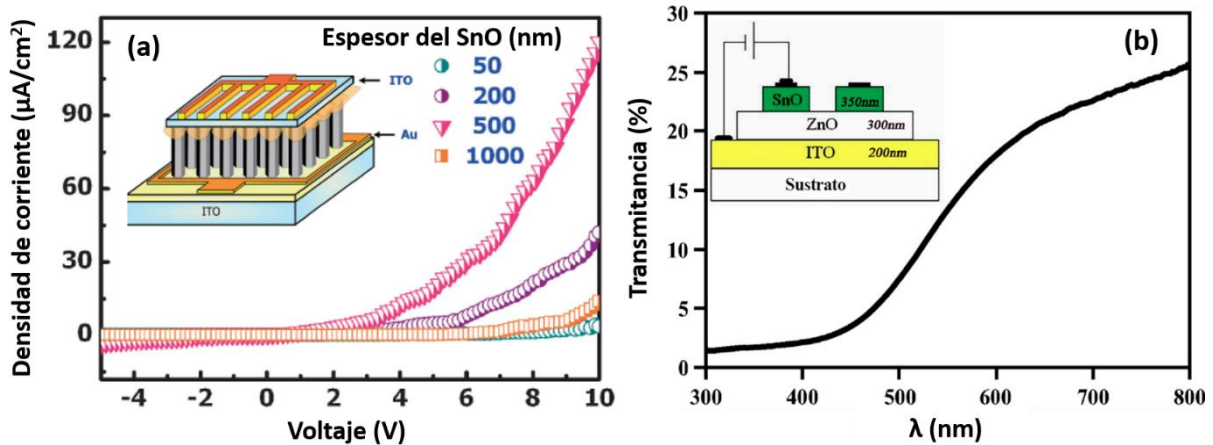


Figura 5. (a) Curvas características para uniones de p-SnO/n-ZnO (nanohilos) a diferentes espesores de películas de p-SnO (Tsai et al., 2011) (b) Transmitancia de uniones p-n de p-SnO/n-ZnO (Sanal y Jayaraj, 2013).

También se han desarrollado dispositivos basados en uniones de p-SnO/n-SnO₂, como, por ejemplo, los reportados por Um y Kim (2014) y por Sathyamoorthy et al. (2014). Este último grupo sintetizó las películas delgadas por evaporación térmica de SnO₂ en polvo, a una temperatura de 300 °C en el sustrato. Luego de la síntesis sometieron sus películas a un tratamiento de 600 °C durante 2 horas. Con estas condiciones fabricaron una unión de p-SnO/n-SnO₂, la cual presentó un voltaje de encendido de 3.5 V, como se muestra en la figura 6a. Um y Kim (2014) sintetizaron películas delgadas de SnO y SnO₂ por pulverización catódica DC con un tratamiento térmico posterior de 300 °C en N₂ durante 2 h. Con las anteriores condiciones fabricaron una unión de p-SnO/n-SnO₂, utilizando ITO y Au como electrodos. Después del tratamiento térmico, los valores de movilidad incrementaron de 0.059 a 0.128 cm²/Vs para el p-SnO y de 0.40 a 1.55 cm²/Vs para el n-SnO₂. El dispositivo presentó un comportamiento de rectificación con un voltaje de encendido de 2.3 V (ver figura 6b), así como una transmitancia de 80 % en la región visible (Um y Kim,

2014). Aunque sus dispositivos presentaron características eléctricas de un diodo, la temperatura que usaron en sus tratamientos (300 y 600 °C) es alta para aplicarse en la fabricación de dispositivos sobre sustratos flexibles.

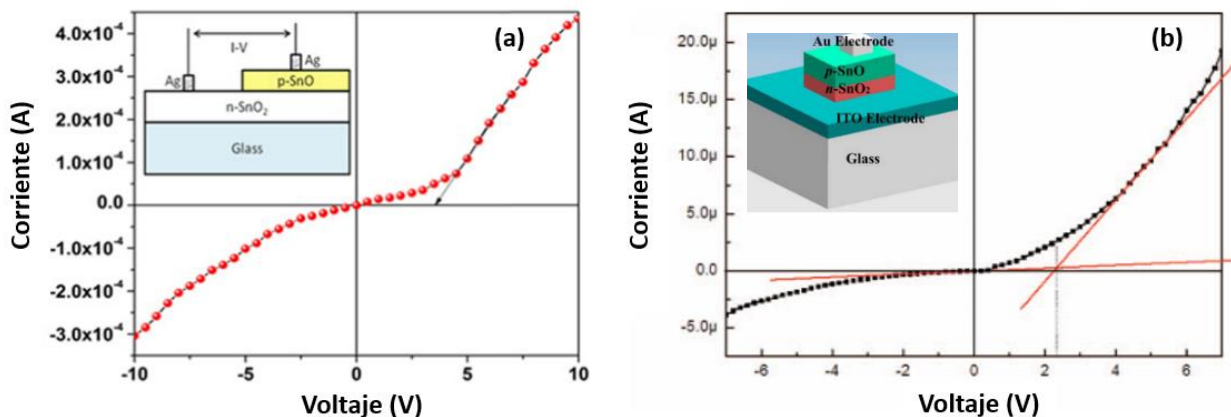


Figura 6. (a) Curva característica I-V para uniones de p-SnO/n-SnO₂ (Sathyamoorthy et al., 2014) (b) Curva característica I-V para uniones de p-SnO/n-SnO₂ (Um y Kim, 2014).

Wang et al. (2015) depositaron películas delgadas de SnO tipo p y SnO₂ tipo n por pulverización catódica DC obteniendo películas tipo p con valores de movilidad de 5.27 cm²/Vs y una concentración de portadores de 1.9×10¹⁷ cm⁻³. Este grupo de investigación fabricó una unión p-n con los materiales depositados utilizando contactos de ITO y oro. Además, obtuvieron características rectificadoras a temperatura ambiente y aumentando la temperatura de 40 a 80 °C. El resultado fue que el voltaje de encendido disminuyó con el aumento de la temperatura (3.5–2 V). Recientemente, Eqbal et al. (2019) fabricaron un dispositivo de películas de SnO tipo p y SnO₂ por el método de rocío pirolítico utilizando contactos de ITO y plata. Obtuvieron un dispositivo con voltaje de encendido de 0.57 V y transmitancia de 88 %.

Basados en los antecedentes mencionados, en este trabajo, se propone una metodología para obtener películas delgadas de SnO_x tipo n y p – con estructura tetragonal– mediante pulverización catódica con magnetron DC a temperatura ambiente, realizando un tratamiento térmico menor a 200 °C. Además, estudiamos las propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas de SnO_x para explorar el uso potencial de estas películas en dispositivos transparentes y flexibles.

1.4 Hipótesis y objetivos

1.4.1 Hipótesis

Usando la técnica de pulverización catódica DC a magnetrón será posible sintetizar diferentes películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, algunas con conductividad tipo p y otras con conductividad tipo n, pero todas conservando la misma estructura cristalina tetragonal y la misma estequiometría (SnO_x). La unión formada por dichas películas delgadas p- SnO_x y n- SnO_x permitirá fabricar diodos transparentes y flexibles con propiedades ópticas y eléctricas superiores a la unión formada por SnO_2 y SnO.

1.4.2 Objetivo general

Fabricar un diodo a partir de películas delgadas transparentes de SnO_x sobre sustratos transparentes rígidos y sustratos flexibles, con baja pérdida de corriente a través de la unión.

1.4.3 Objetivos específicos

- ❖ Encontrar las condiciones experimentales para obtener películas delgadas de SnO_x tanto tipo n como tipo p sobre vidrio y poli-imida utilizando la técnica de pulverización catódica.
- ❖ Determinar la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico óptimo para lograr la estructura tetragonal y el comportamiento tanto tipo p como tipo n de las películas delgadas de SnO_x .
- ❖ Realizar la caracterización eléctrica, electrónica, óptica, química y estructural de las películas de SnO_x tanto tipo p como tipo n.
- ❖ Encontrar el procedimiento adecuado que permita fabricar uniones p-n por la técnica de fotolitografía.
- ❖ Fabricar una unión p-n de películas delgadas de SnO_x por fotolitografía.
- ❖ Encontrar las condiciones experimentales que permitan crecer contactos transparentes para el diodo de SnO_x por la técnica de pulverización catódica.
- ❖ Caracterizar eléctrica y ópticamente el diodo fabricado.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis de películas delgadas de SnO_x

Las películas delgadas de SnO_x se sintetizaron por medio de la técnica de pulverización catódica reactiva con una fuente de corriente directa (DC), empleando un blanco de estaño de 2" de diámetro y de pureza del 99.99 %. Se utilizaron dos tipos de sustratos para el crecimiento de las películas, vidrio y poli-imida (polímero). Las películas delgadas de SnO_x se depositaron a una potencia DC constante de 30 W. Para mayor detalle del sistema utilizado para el crecimiento de las películas delgadas consultar la tesis de maestría (Garzon-Fontecha, 2016). Se depositaron varias películas de SnO_x usando presiones parciales relativas de oxígeno (ppO₂) entre 4.8 % y 9.5 % a una presión de trabajo constante de 1.8 mTorr; mientras que se utilizó una segunda presión de trabajo de 2.5 mTorr para un conjunto de películas delgadas donde el intervalo de ppO₂ varió de 15.3 % a 18.5 %. La ppO₂ se calculó a partir de las presiones parciales de oxígeno (pO₂) y de argón (pAr) obtenidas con un espectrómetro de masas, utilizando la relación $ppO_2 = pO_2 / (pAr + pO_2) \times 100 \%$. Posteriormente, las películas delgadas de SnO_x se sometieron a un tratamiento térmico para mejorar sus propiedades cristalinas y definir el tipo de portadores. Dicho tratamiento se realizó en un horno tubular *Thermo Scientific* en una atmósfera de aire. El efecto de la temperatura (160, 180 y 200 °C), así como el tiempo de tratamiento (de 10 a 30 min) fueron parámetros de estudio en este trabajo.

2.2 Caracterización de las películas delgadas de SnO_x

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de SnO_x se determinaron mediante mediciones en un sistema de efecto Hall (Ecopia HMS-5000) con la configuración Van der Pauw. Se utilizó como contactos eléctricos, para las películas delgadas de SnO_x tipo p, los siguientes materiales en forma de películas delgadas: ITO/Ti, Ti, ITO, Cu, Cr, Au y Ru, con el objetivo de determinar cuál de los contactos presentaba un comportamiento óhmico. Los estados de oxidación y las concentraciones atómicas de estaño y oxígeno en las películas de SnO_x se determinaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS por sus siglas en inglés *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), utilizando un sistema PHI 548 con una fuente de radiación Al K α (1486.6 eV). Los efectos de la carga en los espectros XPS de las muestras después de haber recibido el tratamiento térmico fueron calibrados de acuerdo con la energía de enlace del pico de carbono

1s en 284.5 eV. Se midieron las muestras *in situ* antes del tratamiento térmico y no presentaron efectos de carga. Las concentraciones atómicas relativas de la superficie de las muestras se determinaron a partir de las áreas de los picos de los niveles Sn 3d y O 1s, utilizando la sustracción de fondo de Tougaard y después de aplicar los factores de sensibilidad. La concentración atómica relativa de cada elemento (C) se calculó usando la Ecuación (1).

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_i I_i/S_i} \quad (1)$$

donde I es el área de la señal del elemento, S es el factor de sensibilidad relativo del elemento, el subíndice A indica que se trata del elemento del que se desea conocer su concentración atómica relativa (Sn u O), y el subíndice i indica que hay que tener presente todos los elementos en la suma (\sum) de los cocientes, para obtener el valor del denominador de la expresión (Moulder y Chastain, 1992). El factor de sensibilidad se obtuvo de la relación del factor de Scofield, el camino libre medio inelástico del elemento en el material (IMFP, *Inelastic Mean Free Path* del inglés) y la función respuesta del equipo (conocida por algunos investigadores como función transmisión); estos valores fueron 0.06 para el oxígeno y 0.25 para el Sn. Además, las señales de los picos fueron separadas por componentes gaussianas (lo que es conocido por algunos grupos como deconvolución) utilizando el software CasaXPS realizando el ajuste de mínimos cuadrados que reproducen los datos medidos. Por otra parte, la espectroscopia de electrones Auger (conocida por sus siglas como AES del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) se utilizó para verificar la reproducibilidad y estequiometría de las películas, para lo cual se bombardeó la muestra usando un cañón de electrones con energía de 2 keV y se midieron los electrones expulsados de la muestra en un rango de energía entre 40 eV y 1000 eV. En algunos casos se tuvo la necesidad de remover las especies adsorbidas en las películas delgadas mediante la erosión con iones de argón a 3 kV y una corriente de emisión de 20 mA.

La estructura cristalina de las películas delgadas de SnO_x se caracterizó por la técnica de difracción de rayos X (XRD por las siglas en inglés *de X-Ray Diffraction*) utilizando un difractómetro Panalytical X'pert Pro MRD operado a 45 kV y 40 mA con una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$. Se realizó un barrido variando 2θ entre $20 - 70$ grados con un paso de 0.1 grados/s y ángulo rasante de 0.3 grados. El ancho de la banda de energía prohibida y la transmitancia de las películas se midieron con un espectrómetro Cintra 200 UV-vis en la región de longitud de onda de 300 a 1100 nm. El espesor y el índice de refracción de las películas delgadas de SnO_x se calcularon con las mediciones obtenidas en el intervalo de 380 a 900 nm en un elipsómetro de la marca J.A. Woollam utilizando un ángulo de 75° entre la fuente y el detector. Para el

análisis de los datos se utilizó el software de CompleteEASE 6 y se ajustó un modelo de Gen-Osc para determinar el espesor de las películas delgadas de SnO_x . Más detalles sobre esta técnica se pueden consultar en el manual de elipsometría (Tompkins y Eugene, 2005).

2.3 Aspectos generales sobre los diodos

Los diodos son dispositivos que permiten el paso de corriente solamente en una dirección. Un diodo es típicamente formado por una unión p-n. En el semiconductor tipo p los portadores mayoritarios son los huecos y en el semiconductor tipo n los portadores mayoritarios son los electrones. Los diodos se utilizan ampliamente en aplicaciones como la rectificación, la emisión y la detección de luz, así como en la recepción y/o generación de señales de radiofrecuencia (Z. Wang et al., 2015).

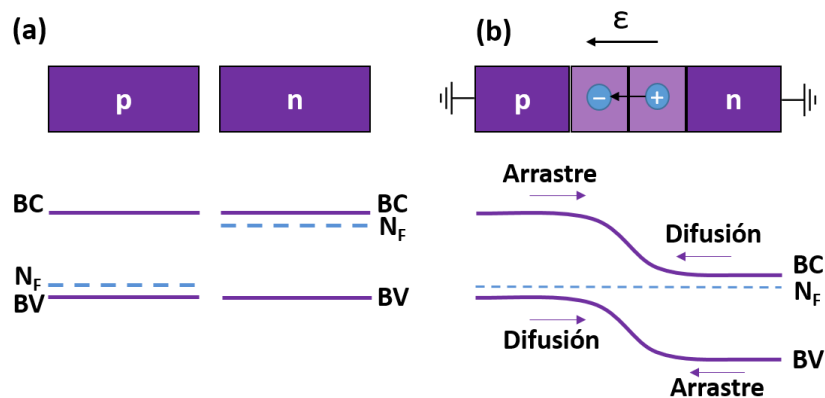


Figura 7. (a) Semiconductor tipo p y n y sus diagramas de bandas de energía antes de la unión (b) Campo eléctrico en la zona de agotamiento y diagrama de bandas de energía de la unión p-n en equilibrio térmico.

La figura 7a muestra un diagrama de bandas de energía para un semiconductor tipo p y uno tipo n (observe la posición del nivel de Fermi, N_F , para cada uno de ellos). En el momento que los semiconductores tipo p y tipo n se unen, se forma una zona de agotamiento en la cercanía de la unión, donde existen iones aceptores y donadores. Estos iones están fijos en la red cristalina y generan un campo eléctrico que se dirige de la zona con carga positiva a la negativa, además en las proximidades de la unión se genera un gradiente de concentración. En la figura 7b se observa una representación de la unión, en donde una corriente de difusión va en sentido de la región de los portadores mayoritarios hacia la región de los

minoritarios, es decir, los electrones se desplazan de la región n a la región p (D. A. Fraser, 1986). Además, se forma una corriente de arrastre que va en dirección de los portadores minoritarios a los mayoritarios. El diagrama de bandas de energía de la unión se muestra en la parte inferior de la figura 7b, observe que al unir los materiales el nivel de Fermi es el mismo para ambos lados, generando una barrera de potencial en un sentido y facilitando el transporte en el otro sentido.

La diferencia de potencial en la zona de agotamiento se conoce como potencial de contacto. En un diagrama de bandas de energía se refiere a la energía empleada para mover una carga del punto A al punto B. Si una carga positiva pasa de la región p a la región n ganará energía potencial (qV_{bi}) igual a la energía empleada para mover una carga del punto A al punto B, la cual es equivalente a la carga del electrón (q) por el potencial de contacto (V_{bi}) como se muestra en la figura 8.

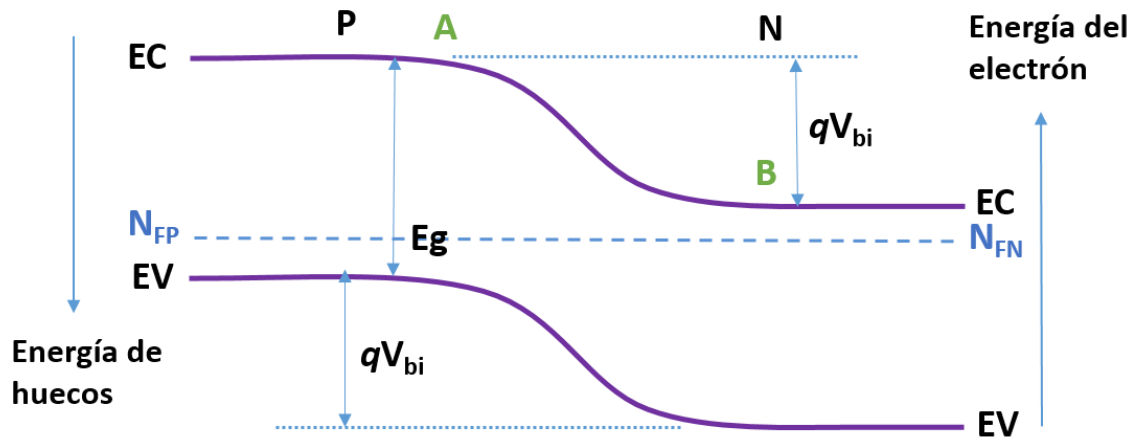


Figura 8. Diagrama de bandas en la zona de unión (EC: Energía de la banda de conducción, EV: Energía de la banda de valencia, Eg: energía del gap, N_F: nivel de Fermi).

La figura 9 muestra la distribución de carga en la zona de agotamiento, el campo eléctrico y el potencial de contacto. En la zona de agotamiento la cantidad de portadores de carga móviles es mínima, por lo cual se puede despreciar y la distribución espacial de carga es $N_A \cdot x_p = N_D \cdot x_n$, así que la anchura de la zona de unión es $W = x_p + x_n$, ver figura 9a. Por otro lado, en la figura 9b se muestra un esquema de la relación entre el campo eléctrico, el potencial de contacto y la anchura de la zona de agotamiento. Entonces, el campo eléctrico corresponde al área del triángulo y se define como $V_{bi} = \frac{1}{2} \cdot \epsilon_m \cdot W$ (S. Sze y K. Ng, 2006).

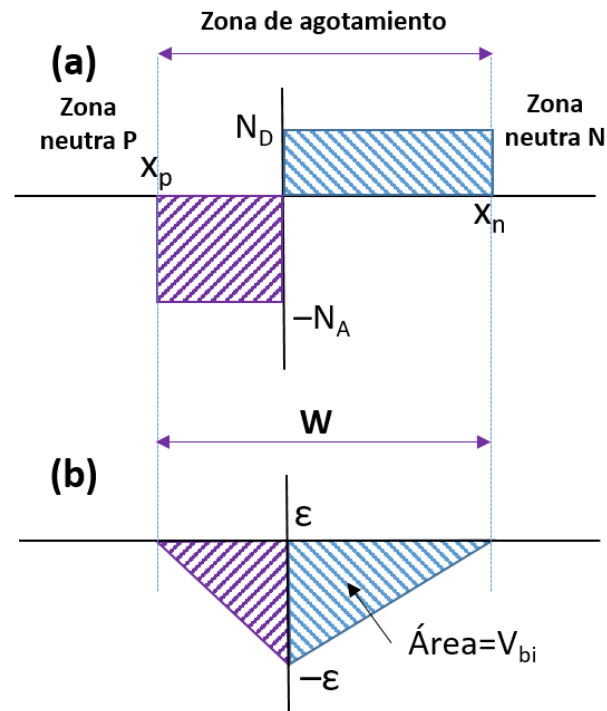


Figura 9. (a) Distribución espacial de carga en la zona de la unión, (b) Distribución del campo eléctrico en la zona de agotamiento.

En la figura 10a se muestra el comportamiento del potencial de contacto cuando la unión se encuentra en equilibrio, como se mencionó anteriormente. Cuando se aplica un potencial externo a la unión ocurren cambios, como se muestra en la figura 10b y c. En el caso de la polarización directa (figura 10b), si la zona P se somete a un potencial positivo respecto a la zona N, la energía de la unión decrece un valor de qV_F . Debido a que el ancho de la zona de agotamiento es influenciado por el voltaje al que esté sometida la unión, con la polarización positiva el ancho se hace menor. Si este ancho disminuye, la corriente de difusión predomina y los portadores mayoritarios pueden pasar a través de la unión. La figura 10c muestra el comportamiento para polarización inversa, es decir, la zona N se somete a un potencial (V_R) positivo con respecto a la zona P. Ahora el desnivel de energía en la unión aumenta qV_R y esto aumenta el ancho de la zona de agotamiento. En consecuencia, durante la polarización inversa habrá un aumento del campo eléctrico y la corriente de difusión se verá afectada, por lo que solo existirá una corriente inversa de arrastre.

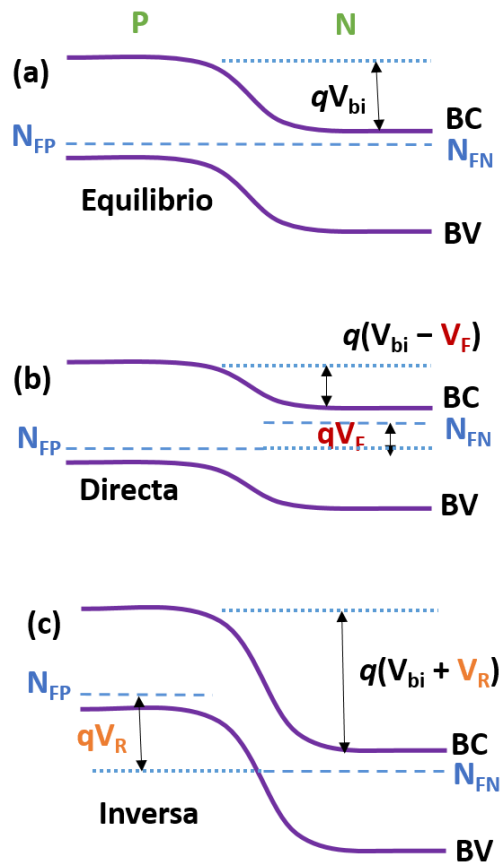


Figura 10. Diagrama de bandas de energía de la unión p-n bajo distintas condiciones de polarización. (a) En equilibrio térmico (b) En polarización directa (N_F : nivel de fermi, V_F : voltaje de polarización directa) (c) En polarización inversa (V_R : voltaje de polarización inversa).

Las curvas características I-V para una unión p-n se muestran en la figura 11. En el caso de polarización directa el comportamiento es exponencial. Se observa que la corriente I_D está en función del voltaje V_D a través de la expresión de la Ecuación (2).

$$I_D = I_s \left(e^{\frac{V_D}{V_T}} - 1 \right) \quad (2)$$

donde I_D es la corriente del diodo, I_s corriente inversa y V_T es el voltaje térmico dado por nKT/q , siendo n el factor de idealidad, K la constante de Boltzmann y T la temperatura en escala Kelvin. Si V_D es positivo (polarización directa), la corriente depende en forma no lineal del voltaje a través de las terminales del diodo. El resultado es la curva característica observada en el cuadrante positivo de la figura 11a. Cuando la polarización es inversa, V_D es negativo y la exponencial de la ecuación 2 tiende a cero. Entonces, la

corriente del diodo es $-I_s$. El voltaje V_{on} corresponde al valor al cual los portadores se pueden mover a través de la unión y se puede extraer extrapolando la región lineal de la curva de corriente directa. La figura 11b muestra la curva I-V en escala semilogarítmica y usando siempre el valor absoluto de la corriente. A partir de esta gráfica se puede obtener el valor de rectificación del diodo, que es la relación entre la corriente directa y la corriente inversa del diodo en funcionamiento.

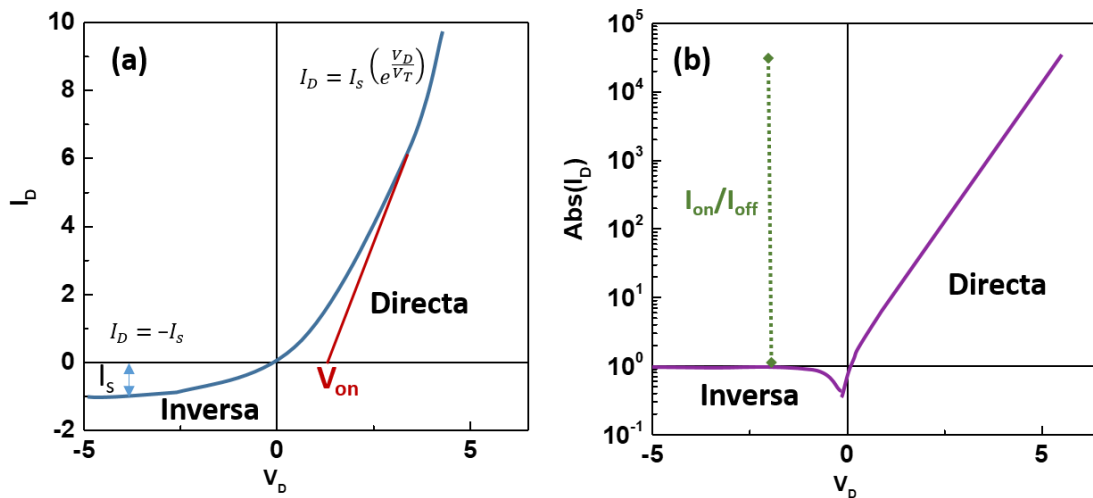


Figura 11. Curvas característica corriente-voltaje de un diodo (a) con ejes lineales, (b) logarítmica en el eje de la corriente (tomada siempre positiva).

Otra característica importante de los diodos es su factor de idealidad y se utiliza para evaluar qué tan cercano es el comportamiento del diodo frente al diodo ideal. El factor de idealidad en un diodo convencional, generalmente, se encuentra entre 1 y 2. Este factor es definido por la Ecuación (3) y puede ser determinado a partir de la pendiente (m) entre $\ln I_D$ vs. V en operación directa durante una medición tomada en oscuro, y sustituyéndola en la Ecuación (4) (Z. Wang, 2018).

$$n = \frac{q}{KT} \left(\frac{\partial \ln I}{\partial V} \right)^{-1} \quad (3)$$

$$\ln I_D = \ln I_s + \frac{1}{n} \left(\frac{qV}{KT} \right)$$

$$m = \frac{1}{n} \left(\frac{q}{KT} \right) \quad (4)$$

2.4 Fabricación y caracterización de diodos de película delgada

2.4.1 Fotolitografía

La fotolitografía es un proceso que permite transferir un patrón sobre una película delgada utilizando una fotomáscara, los detalles de la técnica se pueden consultar en las referencias (Feldman, 2014; Okoroanyanwu, 2011). La figura 12 muestra un esquema del proceso de fotolitografía. Primero se dispone de un sustrato con un depósito de una película delgada, posteriormente se aplica una capa de fotoresina que es fijada mediante un calentamiento a 110 °C. La fotoresina se expone a luz ultravioleta utilizando una fotomáscara con patrones previamente grabados de cromo. Después de la exposición, el patrón se revela. Si la fotoresina es positiva, en los espacios donde interaccionó la luz es removida, si es negativa, sucede el efecto contrario. Posteriormente, se realiza la transferencia del patrón de fotoresina a la película delgada, a través de un proceso de decapado en las películas delgadas, ya sea por vía húmeda o vía seca. Para no producir defectos de los dispositivos por fabricación, es necesario conocer la razón de decapado del material de interés en el proceso. Finalmente, se elimina cualquier residuo de fotoresina en la película delgada utilizando solventes, en nuestro caso usamos acetona.

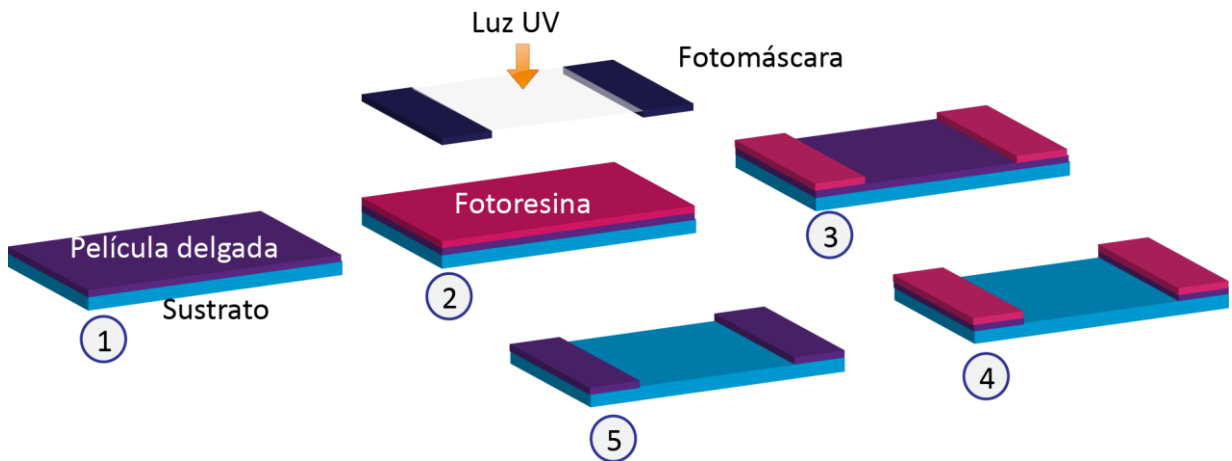


Figura 12. Proceso de fotolitografía. 1. Película delgada sobre un sustrato, 2. Aplicación de la fotoresina y exposición, 3. Revelado del patrón, 4. Transferencia del patrón hacia la película delgada y 5. Limpieza de la fotoresina.

Una variante del proceso de fotolitografía es conocida como fotolitografía por *lift-off*. A diferencia del proceso estándar, se evita el paso del decapado de la película delgada, es decir, que el dispositivo tiene menos interacciones con reactivos. La figura 13 muestra un esquema del proceso, donde se observa que el primer paso es aplicar la capa de fotoresina. La fotoresina se expone a luz ultravioleta utilizando una

fotomáscara con patrones definidos, como se muestra en el paso 2 de la imagen. Después de la exposición, el patrón se revela. Luego, se realiza el depósito de la película delgada y se remueve la fotoresina utilizando solventes. Las secciones de la película delgada que están sobre la fotoresina se remueven junto con la fotoresina y el resultado es el inverso del patrón que se había definido durante la transferencia hacia la fotoresina.

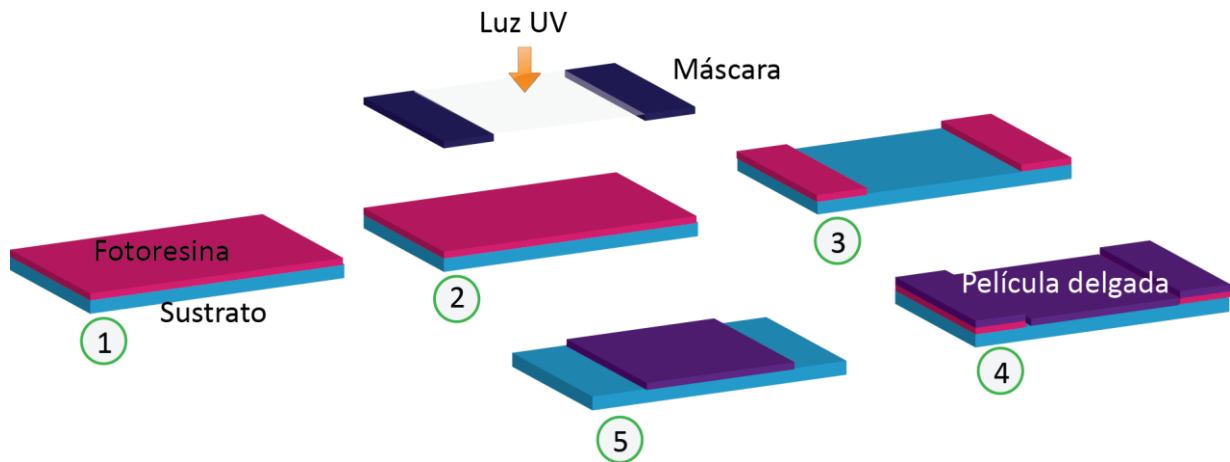


Figura 13. Proceso de fotolitografía por *lift-off*. 1. Aplicación de la fotoresina, 2. Exposición, 3. Revelado del patrón, 4. Síntesis de la película delgada sobre el patrón de fotoresina y 5. Limpieza de la fotoresina obteniendo el inverso del patrón transferido inicialmente en la película delgada.

2.4.2 Fabricación de las fotomáscaras

Las fotomáscaras que se utilizan típicamente en los procesos de fotolitografía se componen de un sustrato de vidrio (soda lime o cuarzo) y una bicapa de película antirreflectora sobre una reflectora, en la que se dibujará un patrón de figuras. Sobre la bicapa, en este caso $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$, se aplica la fotoresina y se calienta a 110°C para evaporar cualquier residuo de solvente que quede sobre el sustrato. Posteriormente, se utiliza un láser con una longitud de onda en la región UV (250–450 nm) para dibujar el patrón de figuras. El propósito de la exposición al láser es modificar la química de la fotoresina. En el proceso de revelado, la fotoresina positiva que fue expuesta al láser se solubiliza dejando un patrón, como se muestra en el paso 2 de la figura 14. Posteriormente, se realiza el decajado del $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ y se limpia la fotoresina (Feldman, 2014).

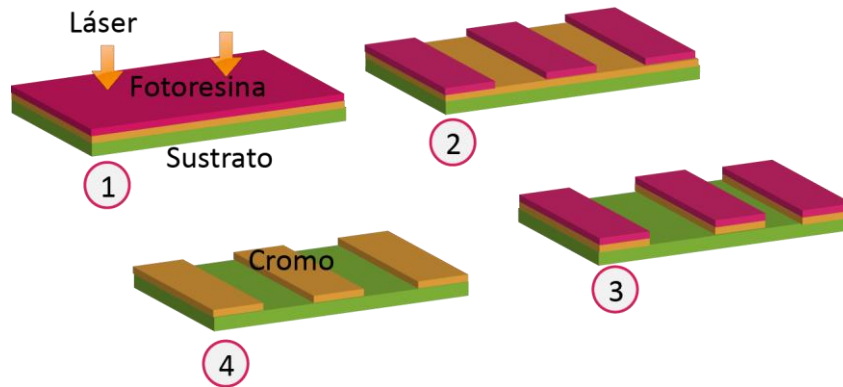


Figura 14. Proceso de fabricación de fotomáscaras. 1. Aplicación de la fotoresina sobre una película de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ y exposición al láser, 2. Revelado del patrón, 3. Decapado del $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ y 4. Limpieza de la fotoresina.

El diseño de los patrones para la fabricación del diodo se realizó con el software CleWin 5, como se muestra en la figura 15. Posteriormente, estos dibujos se transfirieron sobre sustratos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ /cuarzo comercial de 5×5 pulgadas utilizando una escritora láser MicroWriter ML[®]3. La fabricación del diodo comprende 6 fotomáscaras, una fotomáscara para cada etapa de fabricación del diodo.

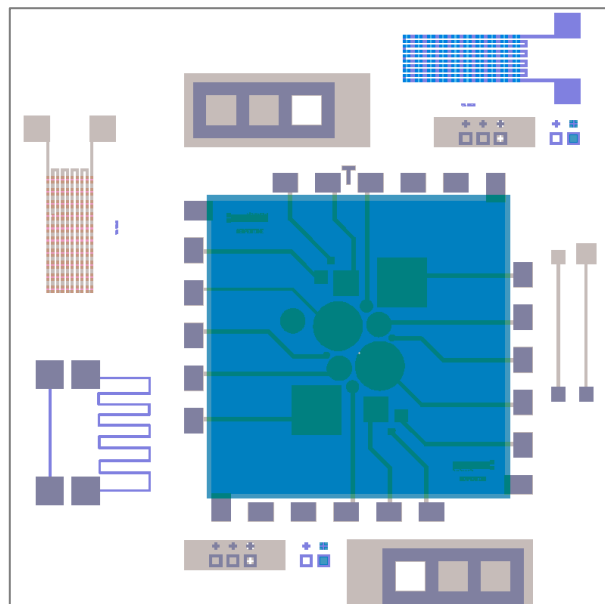


Figura 15. Dispositivo y dispositivo de prueba.

La figura 16 muestra una serie de fotografías de ciertas secciones de las fotomáscaras utilizadas para la fabricación del dispositivo. La figura 16a contiene la fotografía de un patrón para usarse como contacto inferior. Esta fotomáscara tiene la primera parte de un dispositivo de prueba para monitorear el contacto óhmico con el semiconductor, el cual se deposita inmediatamente después de esta primera fotomáscara. También, se puede observar en la figura 16a un dibujo en forma de serpentín que fue nuestro dispositivo utilizado para medir la resistencia eléctrica del material que se usa como el contacto inferior. La fotografía de la figura 16b nos muestra un patrón que fue utilizado para recubrir con un metal las marcas de alineación, que, debido a la transparencia de los materiales, resaltar las marcas de alineación facilita el proceso. En la figura 16c se observa una fotografía del patrón que completa el dispositivo de prueba que se utilizó para monitorear si el semiconductor y su contacto eléctrico tienen un comportamiento óhmico. El patrón de esta fotomáscara se transfirió antes de hacer el depósito de los semiconductores para, posteriormente, remover la fotoresina (proceso *lift-off*). La Figura 16d es la fotografía que corresponde a la fotomáscara utilizada para transferir el siguiente semiconductor, de acuerdo con el mismo proceso de la fotomáscara anterior. Habiéndose depositado las películas delgadas de los semiconductores, se utilizó la fotomáscara cuya fotografía aparece en la figura 16e y fue utilizada para abrir vías cuando se utiliza una capa pasiva de algún dieléctrico. Por último, se utilizó la fotomáscara de la fotografía mostrada en la figura 16f, la cual definió los patrones que tuvieron los contactos superiores.

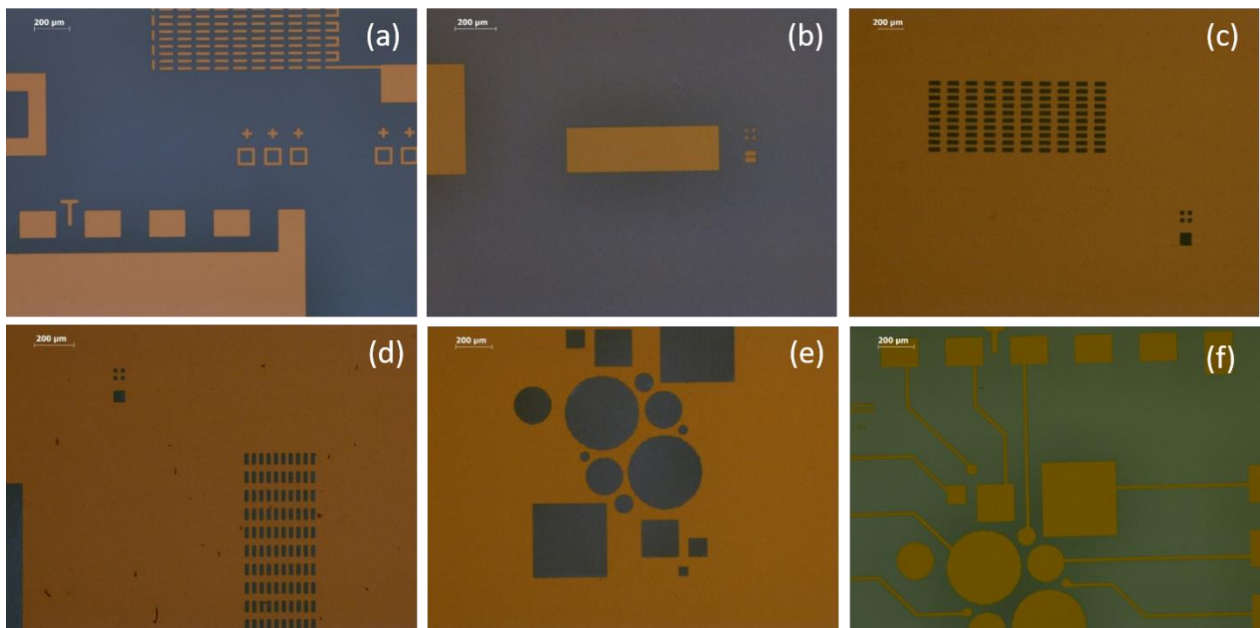


Figura 16. Fotografías de las fotomáscaras para la fabricación del dispositivo basado en películas delgadas de SnO_x (a) contacto inferior (b) para resaltar marcas de alineación (c) primer semiconductor (d) segundo semiconductor (e) abrir vías hacia el semiconductor y (f) contacto superior.

2.4.3 Fabricación del dispositivo

Con las condiciones establecidas para obtener películas delgadas de SnO_x se fabricó una unión p-n transparente de SnO_x sobre un sustrato de vidrio y otra sobre un sustrato flexible, siguiendo la secuencia mostrada en la figura 17. Se utilizaron películas delgadas de ITO y Ti como contactos eléctricos, cuyas funciones de trabajo están en el rango de 4.6–4.8 eV y 4.3–4.4 eV, respectivamente. El contacto de ITO se depositó por pulverización catódica con magnetrón RF, mientras que el de Ti se depositó por pulverización catódica con magnetrón DC. Las condiciones de depósito, tanto para el ITO, como Ti y Cr se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de depósito para películas delgadas de ITO, Ti y Cr

Contacto	ITO	Ti	Cr
Corriente	RF	DC	DC
Potencia (W)	70	50	50
Distancia-blanco sustrato (cm)	4	14	14
Tiempo depósito (min)	2	32	11.25
Presión de trabajo (mTorr)	13.6	5.0	8.5
Presión base (torr)	2×10^{-6}	4×10^{-6}	4×10^{-6}
Flujo de Ar	5	3	4

El diodo se fabricó utilizando la técnica de fotolitografía. El proceso se inició con la limpieza del sustrato, lavando con agua y jabón neutro en ultrasonido durante 10 min; los residuos fueron removidos con agua destilada. Posteriormente, se colocaron los sustratos en acetona por otros 10 min en ultrasonido. Luego, se sumergieron en alcohol isopropílico (IPA) y se sonicaron por otros 10 min. Finalmente, los sustratos se secaron con pistolas de N₂. Sobre el sustrato se depositaron 150 nm de Ti y en la capa siguiente se crecieron 30 nm de SnO_x tipo n por pulverización catódica DC. Luego, se realizó un tratamiento térmico a 180 °C en aire durante 30 min. Posteriormente, se sometieron a limpieza con plasma de oxígeno por 30 s, para eliminar las especies adsorbidas. Sobre el semiconductor tipo n se depositó una película de 30 nm de SnO_x tipo p y se realizó el tratamiento térmico bajo las mismas condiciones del paso anterior. Enseguida, se depositó una película de Al₂O₃ (capa pasiva) de 100 nm por ALD para proteger la superficie del semiconductor tipo p. Posteriormente, se abrieron vías hacia el semiconductor tipo p y se colocaron los contactos de ITO (150 nm). Las uniones p-n de SnO_x se fabricaron sobre un sustrato de vidrio y también sobre un sustrato flexible (poli-imida). En el caso del dispositivo fabricado sobre la poli-imida se utilizó un

contacto de Cr en lugar de Ti. Antes de depositar los contactos se realizó la limpieza de la capa de SnO_x tipo p para eliminar las especies adsorbidas de OH y CO. Los espesores de las películas delgadas para los contactos (ITO, Ti y Cr) se eligieron de 150 nm para aumentar la resistencia al rayado de las puntas del micromanipulador. Por otro lado, el espesor de las películas delgadas de SnO_x fue de 30 nm en el dispositivo debido a que las condiciones y tiempos de tratamiento térmico encontradas promueve que toda la película se oxide, es decir que entre menor el espesor mayor es la confiabilidad de que las películas sean homogéneas en profundidad.

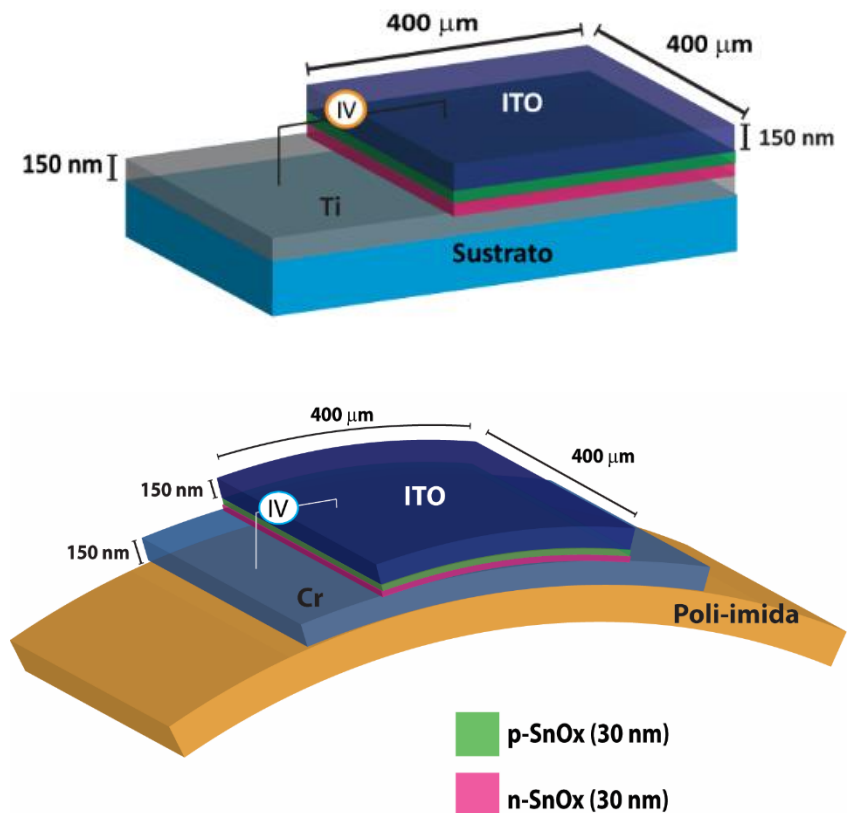


Figura 17. Esquema del dispositivo fabricado sobre vidrio y poli-imida.

2.4.4 Caracterización del dispositivo

El diodo se caracterizó utilizando un sistema Keithley 4200-SCS y un micromanipulador MicroZoom de Wentworth Labs. El primero fue utilizado para obtener, de forma automática, los datos que representan las curvas I-V del diodo y el segundo, para poder observar, manipular y tocar con puntas especiales los contactos eléctricos de las muestras a caracterizar. Las uniones p-n de películas de SnO_x se midieron sobre

vidrio y poli-imida para dispositivos de diámetros de 50, 100, 200 y 400 μm . En el caso de los dispositivos en poli-imida se realizó la medición en plano y posteriormente se flexionó hasta tener un radio de curvatura de 2.7 cm y de 1 cm. El dispositivo sobre poli-imida fue medido en plano después de ser flexionado para compararlo con las propiedades eléctricas obtenidas inicialmente. El arreglo para la medición del diodo sobre el sustrato flexible se muestra en la figura 18, en la parte inferior de la figura se muestra una representación del cálculo del radio de curvatura en el arreglo. La transmitancia del dispositivo se midió con un espectrómetro UV-vis PerkinElmer 300 en la región de longitud de onda de 300 a 1000 nm.

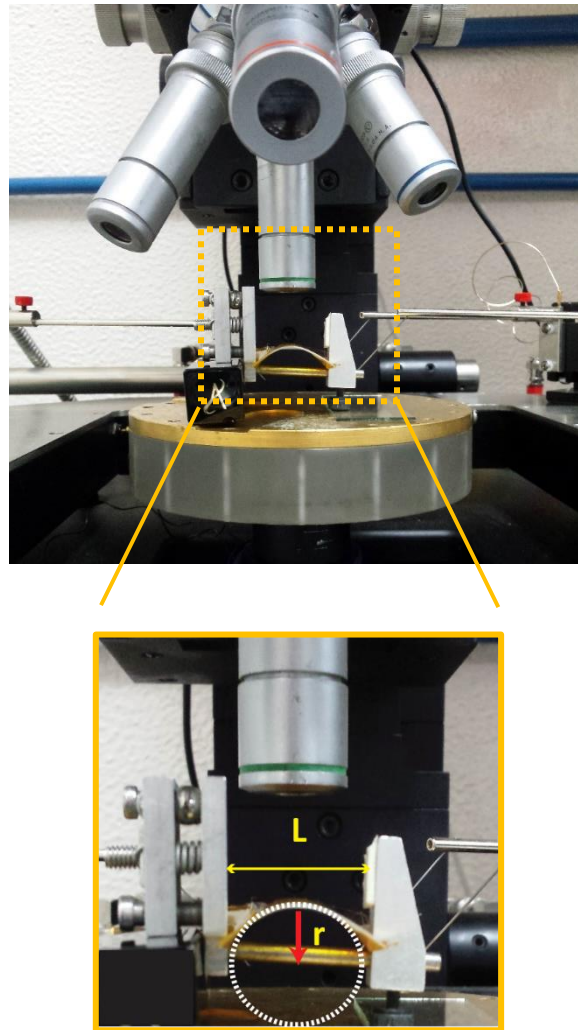


Figura 18. Arreglo experimental para la caracterización del dispositivo.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de películas delgadas de SnO_x

Se obtuvieron películas delgadas de SnO_x por la técnica de pulverización catódica DC variando la presión parcial relativa de oxígeno (ppO₂) en el rango 4.8–18.5 % a una presión de trabajo entre 1.8–2.5 mTorr. El comportamiento tipo p en las películas se favoreció a ppO₂ entre 4.8 % y 9.5 % después del tratamiento térmico a 180 °C durante 30 min en aire. Los valores de la ppO₂ a los cuales se logró crecer películas delgadas de SnO_x con portadores tipo p concuerdan con los reportes de Caraveo-Frescas *et al.* (2013) y Fortunato *et al.* (2010). La Tabla 2 muestra los resultados de la caracterización eléctrica de las películas delgadas de SnO_x después del tratamiento térmico. En general, la resistividad de las películas delgadas de SnO_x tipo p disminuyó cuando aumentó la ppO₂ hasta un cierto valor, dando lugar a una resistividad más baja para las películas de SnO_x tipo p a una ppO₂ de 9.5 %. Además, el valor de la movilidad y de la concentración de los portadores aumentaron junto con la ppO₂. Este comportamiento se puede deber a que el valor de la movilidad está directamente influenciada por la presencia de oxígeno intersticial y vacantes de estaño (Bogusz *et al.*, 2014; Skjærvø *et al.*, 2016).

Tabla 2. Mediciones en el sistema Hall para las películas delgadas de SnO_x variando la presión parcial relativa de oxígeno.

ppO ₂ (%)	Presión de trabajo (mTorr)	Resistividad (Ω·cm)	Movilidad (cm ² /Vs)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Tipo de conductividad
4.8	1.8	36.5	0.21	8.1×10 ¹⁷	p
6.4		46.3	0.41	4.7×10 ¹⁷	
7.4		54.4	0.48	3.7×10 ¹⁷	
8.0		9.2	1.10	5.6×10 ¹⁷	
9.5		13.8	1.02	5.0×10 ¹⁷	
15.3	2.5	24.2	1.6	-1.6×10 ¹⁷	n
17.8		0.06	8.16	-1.3×10 ¹⁹	
18.5		0.002	22.2	-1.7×10 ²⁰	

Las películas delgadas obtenidas entre 9.5 % y 15.3 % presentaron alta resistividad ($\sim 1 \times 10^5$ Ω·cm) y las mediciones en nuestro sistema Hall no pudieron ser obtenidas, debido a que este sistema no es sensible en ese intervalo de resistividades. Un comportamiento similar para este rango de ppO₂ fue obtenido por Han *et al.* (2016) y Lee *et al.* (2018). Por otro lado, a ppO₂ mayores de 15.3 %, las películas delgadas de

SnO_x presentaron comportamiento tipo n, lo cual puede ser causado por la formación de fases cristalinas de SnO_2 (Batzill y Diebold, 2005). También, es importante notar que a medida que la ppO_2 se incrementó de 4.8 a 18.5 %, el tipo de portadores cambió de p a n.

La Tabla 3 muestra los resultados del comportamiento eléctrico de varias películas delgadas de SnO_x obtenidas a una misma ppO_2 de 8.2 % pero a diferentes presiones de trabajo. El valor de la movilidad de portadores en las películas delgadas de SnO_x aumentó a medida que la presión de trabajo se incrementó. Por otra parte, la resistividad eléctrica mostró una tendencia a disminuir cuando aumentó la presión de trabajo. Las películas delgadas de SnO_x a ppO_2 de 8.2 % presentaron un comportamiento tipo p a pesar de que la presión de trabajo se aumentó a 2.5 %. Además, la concentración de portadores se mantuvo en 10^{17} cm^{-3} , pero con una tendencia a disminuir conforme se aumentó la presión de trabajo (manteniendo la ppO_2 a 8.2 %).

Tabla 3. Mediciones en el sistema Hall de las películas delgadas de SnO_x con ppO_2 de 8.2 %.

Presión de trabajo (mTorr)	Movilidad (cm^2/Vs)	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Concentración de portadores (cm^{-3})
1.6	0.5	19.2	6.9×10^{17}
1.8	0.9	14.8	4.7×10^{17}
2.5	1.4	13.3	3.4×10^{17}

A partir de aquí se nombrará p- SnO_x a las películas que tienen comportamiento tipo p y n- SnO_x a las películas que presentaron comportamiento tipo n. La figura 19a muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de p- SnO_x variando la ppO_2 . Antes del tratamiento térmico, las películas de SnO_x depositadas en un intervalo de ppO_2 de 4.8 a 9.5 % (que muestran conductividad de tipo p después del tratamiento térmico) exhibieron una fase Sn metálica con planos de la estructura tetragonal correspondiente al ICDD # 04-0673. Después del tratamiento a la temperatura de 180 °C en aire, las películas exhibieron mezclas de fases cristalinas de $\alpha\text{-Sn}$ y $\beta\text{-SnO}$. Por ejemplo, antes del tratamiento, la película de p- SnO_x a una ppO_2 de 7.4 % presentó una estructura tetragonal de la fase $\alpha\text{-Sn}$ y, después del tratamiento, la misma película mostró una mezcla de las fases cristalinas de $\alpha\text{-Sn}$ y $\beta\text{-SnO}$. Los picos de los difractogramas de esa misma película (ppO_2 de 7.4 %) en las posiciones en 2θ de 29.8° y 33.3° corresponden a los planos (101) y (110) de la fase $\beta\text{-SnO}$ con estructura tetragonal, ICDD # 06-0395. Es importante tener en cuenta que las trazas de la fase $\alpha\text{-Sn}$ disminuyeron junto con la ppO_2 , pero no

desaparecieron completamente. Según la literatura, las trazas de Sn causan la presencia de estados aceptores en la película delgada de SnO_x , lo que mejora su movilidad tipo p (Eqbal et al., 2019; Garzon-Fontecha et al., 2017; Saji et al., 2016). En la figura 19a también se muestran los difractogramas de varias películas delgadas de p- SnO_x crecidas a ppO_2 de 8.0 % después de haber sido sometidas a los siguientes tratamientos térmicos: 160, 180 y 200 °C. Estos tres difractogramas presentaron una mezcla de fases de $\alpha\text{-Sn}$ y $\beta\text{-SnO}_x$. Sin embargo, las películas de p- SnO_x con tratamiento térmico a 160 °C presentan un pico en 44.9°, que sugiere que dicha película presenta trazas de Sn mayores a las otras dos películas. En la película con tratamiento a 200 °C, la intensidad de los picos de SnO_x disminuyó, y la intensidad del pico principal (110) aumentó en comparación con la intensidad del pico (101). Este cambio de intensidad puede atribuirse a un proceso de conversión de la fase SnO en la fase SnO_2 en algunos cristales dentro de la película delgada (In-Tak et al., 2014).

Las películas delgadas de SnO_x fueron sometidas a tratamientos térmicos de 160, 180 y 200 °C debido a que en trabajos previos reportan que a temperaturas menores de 200 °C es posible la obtención de monóxido de estaño en su mayoría en lugar de dióxido de estaño. Lo anterior se debe a que la energía de formación del SnO es menor que la requerida para formar el SnO_2 . La energía de formación del SnO es de 61 kcal/mol y la del SnO_2 tiene un valor de 124 kcal/mol. Esto significa que se necesitaría mayor tiempo de tratamiento térmico o mayor temperatura para obtener películas delgadas de SnO_2 (Sen et al., 1981).

La Figura 19b muestra los patrones XRD de películas delgadas de n- SnO_x depositadas en un intervalo de ppO_2 entre 15.3 % y 18.5 %. La película de ppO_2 de 15.3 % presentó una fase amorfa antes del tratamiento térmico; este resultado concordó con lo reportado por Caraveo-Frescas et al. (2013). Sin embargo, cuando esas películas delgadas se recocieron a 180 °C en aire, las depositadas a ppO_2 de 17.8 % y 18.5 % presentaron una estructura tetragonal, que puede asociarse con el ICDD # 77-0452. La nueva estructura tetragonal es diferente a la exhibida por las películas p- SnO_x en el número del grupo espacial (cambió de 129 a 136) y en sus constantes de red, las cuales cambiaron de $a = b = 3.8020 \text{ \AA}$ y $c = 4.8360 \text{ \AA}$ a los siguientes valores $a = b = 4.7552 \text{ \AA}$ y $c = 3.1992 \text{ \AA}$. Este cambio en las constantes de red significó un cambio del 3.47 % en el volumen de la celda.

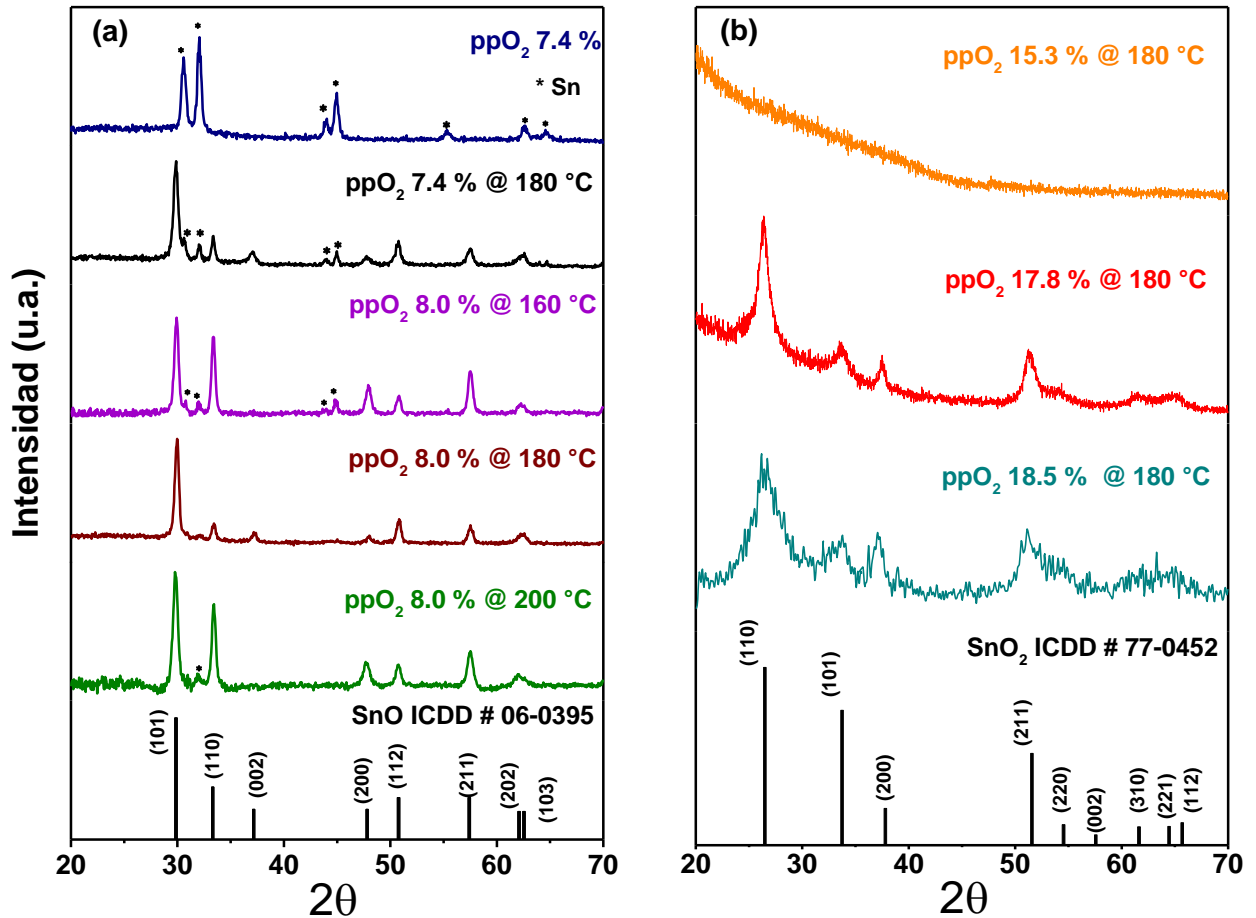


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X para películas delgadas de SnO_x antes y después del tratamiento térmico (indicando la temperatura con el símbolo @) (a) p-SnO_x variando la presión parcial relativa y variando la temperatura tratamiento térmico (b) n-SnO_x variando la presión parcial relativa.

Para determinar la influencia del tiempo de tratamiento térmico en las propiedades de las películas de SnO_x se evaluó el valor de la movilidad respecto al tiempo de tratamiento térmico (ver Tabla 4). El tiempo de tratamiento térmico se varió entre 10 y 30 min. Para las películas de SnO_x con tratamiento térmico a 160 °C, conforme aumentó el tiempo de tratamiento, el valor de la movilidad aumentó (0.6 a 1.4 cm²/Vs). Cuando la temperatura se aumentó a 180 °C, el valor de la movilidad en las películas de SnO_x incrementó con respecto a las de 160 °C. Sin embargo, no se observó una tendencia lineal conforme aumentó el tiempo. El valor mayor de movilidad para este grupo de películas se obtuvo a los 20 min (1.8 cm²/Vs). Pasado este tiempo, el valor de la movilidad bajó a 1.3 cm²/Vs, que es similar al obtenido a los 160 °C durante 30 min. Para las películas con tratamiento a 200 °C, el valor de la movilidad aumentó hasta 1.1

cm²/Vs en los primeros 20 min y después de este tiempo empieza a disminuir su valor. En este caso (200 °C y 30 min) se observa que hay un cambio importante, tanto en el valor de la movilidad como en la cristalinidad (ver figura 19a).

Tabla 4. Valores de movilidad de películas delgadas de p-SnO_x crecidas a ppO₂ de 8.0 % y tratadas térmicamente a diferentes tiempos y a temperaturas de 160, 180 y 200 °C.

Tiempo (min)	Movilidad (cm ² /Vs)		
	160 °C	180 °C	200 °C
10	0.6	1.4	0.4
15	0.5	1.6	0.5
20	0.6	1.8	0.6
25	0.7	1.2	1.1
30	1.4	1.3	0.7

La fase tetragonal de las películas delgadas de SnO_x se obtuvo a temperaturas menores de 200 °C, lo que le confirió 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 dispositivos sobre sustratos flexibles (Brotherton, 2013). Recordando que la estructura tetragonal implicó un material transparente y que la temperatura fue adecuada para trabajar sobre sustratos flexibles, podemos decir que fue posible sintetizar un material con comportamiento ya sea tipo p o tipo n, y que dicho material puede ser usado en la fabricación de dispositivos flexibles, como por ejemplo uniones p-n para formar diodos.

Por otro lado, se realizó un análisis por espectroscopía Auger para conocer la composición química de la superficie de las películas delgadas de SnO_x sintetizadas a ppO₂ de 8.0 %, 10.0 % y 18.5 % (ver figura 20). Los espectros han sido organizados en 3 columnas (una por cada ppO₂) y 3 filas (cada una representa una etapa del experimento). Los espectros de la primera fila fueron adquiridos *in-situ* inmediatamente después de realizar el depósito de la película delgadas de SnO_x (ver espectros de línea azul). Se observa que a medida que aumenta la ppO₂ el contenido de oxígeno aumenta en la película delgada y se obtiene una película de SnO estequiométrica a una ppO₂ de 18.5 % (ver el primer espectro de la columna 3). Los espectros de la segunda fila (línea morada) fueron tomados después de realizar el tratamiento térmico a 180 °C por 30 min, y en dichos espectros se observa un aumento del porcentaje de oxígeno para la primera columna, pero una disminución para las otras dos ppO₂. Después se le realizó una limpieza con iones de argón (hasta que desapareció la señal de carbono) y se volvieron a tomar los espectros, mostrados en la tercera fila (ver líneas rojas). En los espectros de la tercera fila se puede observar la señal de oxígeno y

estaño sin la contaminación de la superficie debida al ambiente. En la película delgada de SnO_x a una ppO_2 de 18.5 %, el contenido de oxígeno no varía significativamente con el tratamiento térmico comparado con el efecto que tuvo sobre las películas de ppO_2 de 8.0 y 10.0 %. Aunque algunos autores han reportado que la interacción de los iones de argón con las películas delgadas de SnO_x podría generar corrimientos hacia energías del pico menores no hay evidencia de este fenómeno en los espectros obtenidos en este trabajo. (Sen et al., 1981).

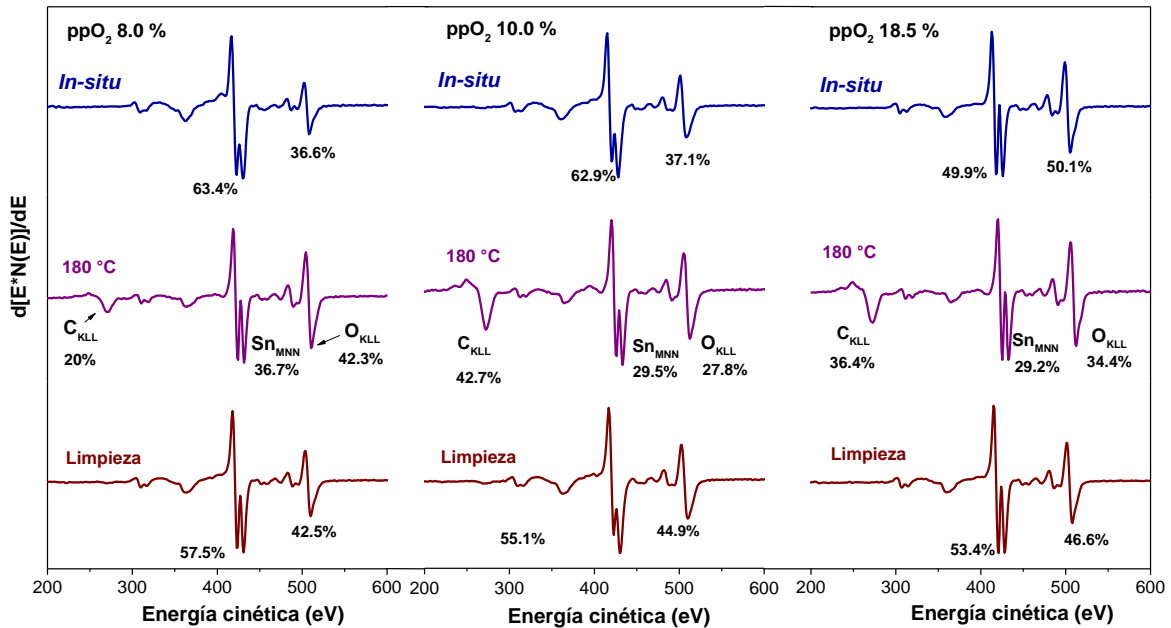


Figura 20. Espectros Auger para películas delgadas de SnO_x medidas *in-situ*, después del tratamiento térmico y limpieza con iones de Ar a una ppO_2 de (a) 8.0 % (b) 10.0 % (c) 18.5 %.

La figura 21 muestra los espectros XPS de alta resolución que se usaron para inferir los estados de oxidación de las especies de Sn presentes en las películas delgadas de SnO_x , antes (línea morada) y después del tratamiento térmico a 180 °C (línea verde). En las películas de SnO_x antes del tratamiento térmico, se observó que la energía de enlace aumentó de 481.1 a 485.7 eV en el pico $\text{Sn } 3d_{5/2}$ cuando la ppO_2 aumentó. Este desplazamiento indica que la oxidación aumentó con el incremento de ppO_2 en las películas delgadas de SnO_x . También se observó una variación entre las películas después del tratamiento térmico, por ejemplo, sin tratamiento térmico, la película delgada de SnO_x a ppO_2 de 6.2 % presentó una señal en 484.1 eV que se desplazó hacia 485.9 eV después del tratamiento térmico, indicando una mayor contribución del Sn^{2+} y la disminución del Sn^0 . En el caso de la película delgada a ppO_2 de 7.4 % se pudo apreciar una contribución del Sn^{2+} en 485.8 eV y una contribución del Sn^0 en 484.7 eV. Este último, disminuyó después

del tratamiento térmico, indicando que el Sn en la película se ha enlazado al oxígeno formándose el Sn^{2+} . En los espectros de la película de SnO_x a ppO_2 de 11.6 % no se apreció un cambio significativo en el desplazamiento de los picos.

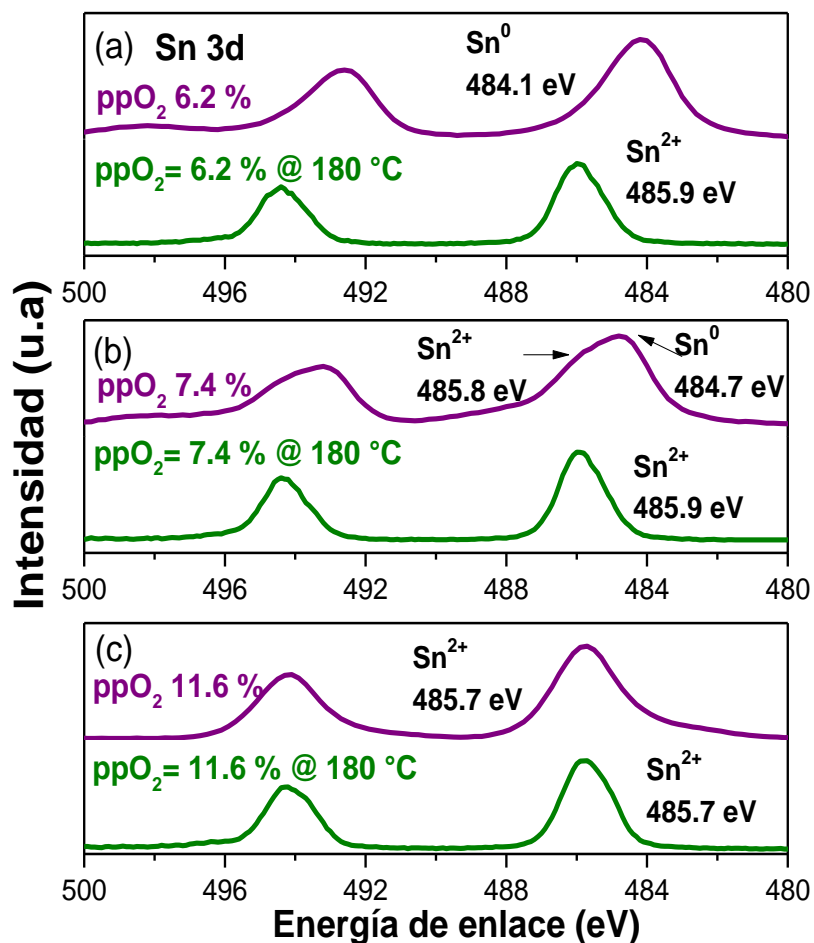


Figura 21. Espectros XPS de alta resolución para las películas delgadas de SnO_x tipo p antes (línea morada) y después del tratamiento térmico (línea verde) a 180 °C (indicado con el símbolo @) para ppO_2 de (a) 6.2 % (b) 7.4 % (c) 11.6 %.

Un análisis detallado de XPS de las películas delgadas de SnO_x obtenidas a ppO_2 de 8.0 %, 15.3 % y 18.5 % se muestra en las figuras 22 a 24. La figura 22 muestra los espectros de alta resolución del Sn 3d y O 1s de la película delgada de p- SnO_x a ppO_2 de 8.0 % antes y después del tratamiento térmico. Antes del tratamiento térmico, el pico Sn $3d_{5/2}$ presentó dos contribuciones, la del Sn^{2+} en 486.0 eV y Sn^0 en 484.5 eV (Batzill y Diebold, 2005). Después del tratamiento en el aire, el pico de Sn^{2+} se desplazó de 486.0 eV a 486.5 eV, lo que se correlacionó con la disminución en la concentración relativa de Sn^{2+} del 77 % al 47 %

en la película delgada. Nótese que el Sn^0 permaneció en la película después del tratamiento térmico, con una concentración atómica relativa al Sn total de la película de aproximadamente el 3 %, quedando un 97 % para el Sn^{2+} . Este resultado de Sn^0 después del tratamiento térmico fue también evidenciado en las mediciones de difracción de rayos X. El pico a 530.5 eV en los espectros XPS se atribuyó al O 1s (figura 22b), lo que representa una concentración atómica relativa del 23 % antes del tratamiento térmico. Después del tratamiento en el aire, la señal de O 1s mostró dos picos, uno con energía de enlace a 530.5 eV correspondiente al oxígeno de la red (Sn-O) y otro a 532.3 eV correspondiente al oxígeno adsorbido en la superficie de la película delgada. Además, la concentración de oxígeno asociada al estaño (pico a 530.5 eV) aumentó del 23 % al 53 %. La presencia de Sn^0 y otros elementos adsorbidos en la superficie de las películas delgadas (oxígeno y carbono) después del tratamiento no se tuvieron en cuenta para el cálculo de las concentraciones atómicas relativas de Sn^{2+} y O en las muestras.

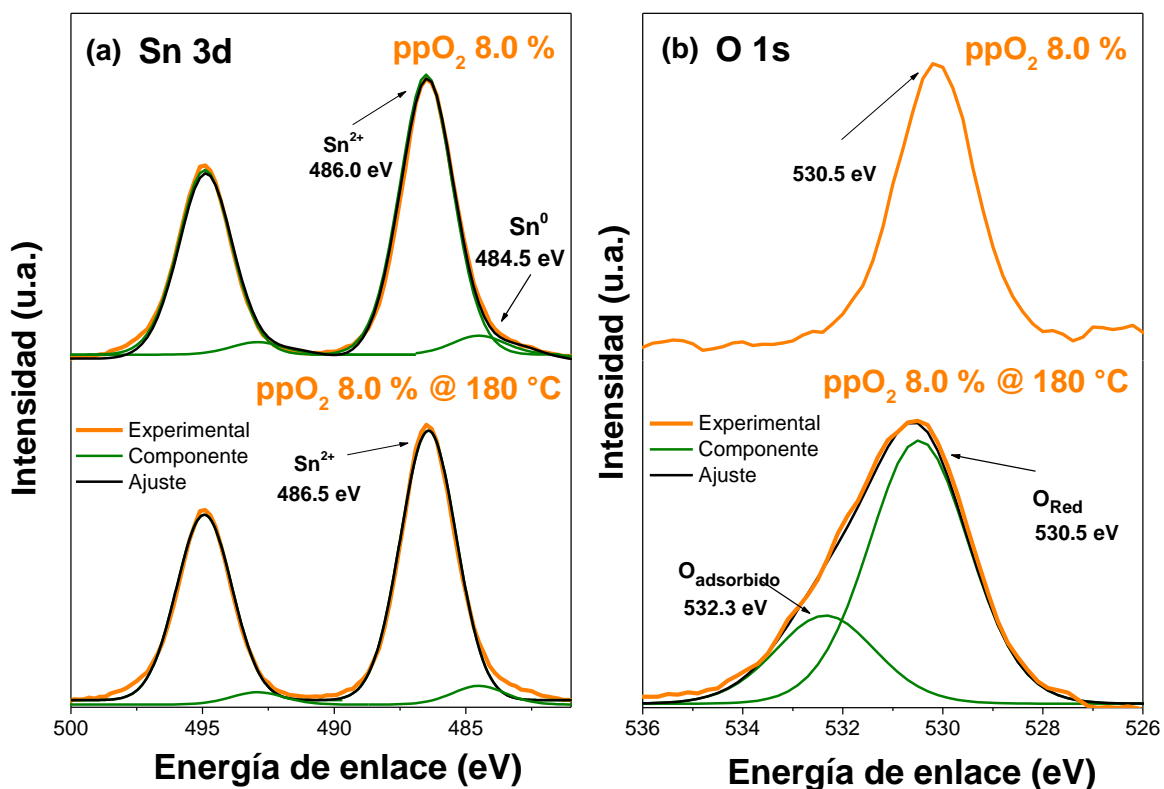


Figura 22. Espectros XPS de alta resolución para las películas delgadas de SnO_x obtenidas a una ppO_2 de 8.0 % (a) Sn 3d (b) O 1s, antes y después del tratamiento térmico.

Para las películas delgadas de $n\text{-SnO}_x$ a ppO_2 de 15.3 %, el pico del Sn $3d_{5/2}$ presentó una contribución a 486.3 eV que corresponde al Sn^{2+} . Después del tratamiento térmico, el pico Sn $3d_{5/2}$ se desplazó a 486.6

eV (figura 23a). Además, el contenido de Sn^{2+} disminuyó de 66.8 % a 59.0 %. Por otra parte, la figura 23b muestra los espectros XPS de O 1s antes y después del tratamiento térmico para la misma película. En la película delgada antes del tratamiento térmico, el O 1s presentó un pico con una energía de 530 eV, el cual se desplazó a 530.4 eV, después del tratamiento térmico. El comportamiento del oxígeno en la película a ppO_2 de 15.3 % fue similar al de la película obtenida a ppO_2 de 8.0 % porque el contenido de oxígeno aumentó en los dos casos después del tratamiento térmico. En este caso, la concentración atómica de oxígeno aumentó de 33.2 % a 41.0 %.

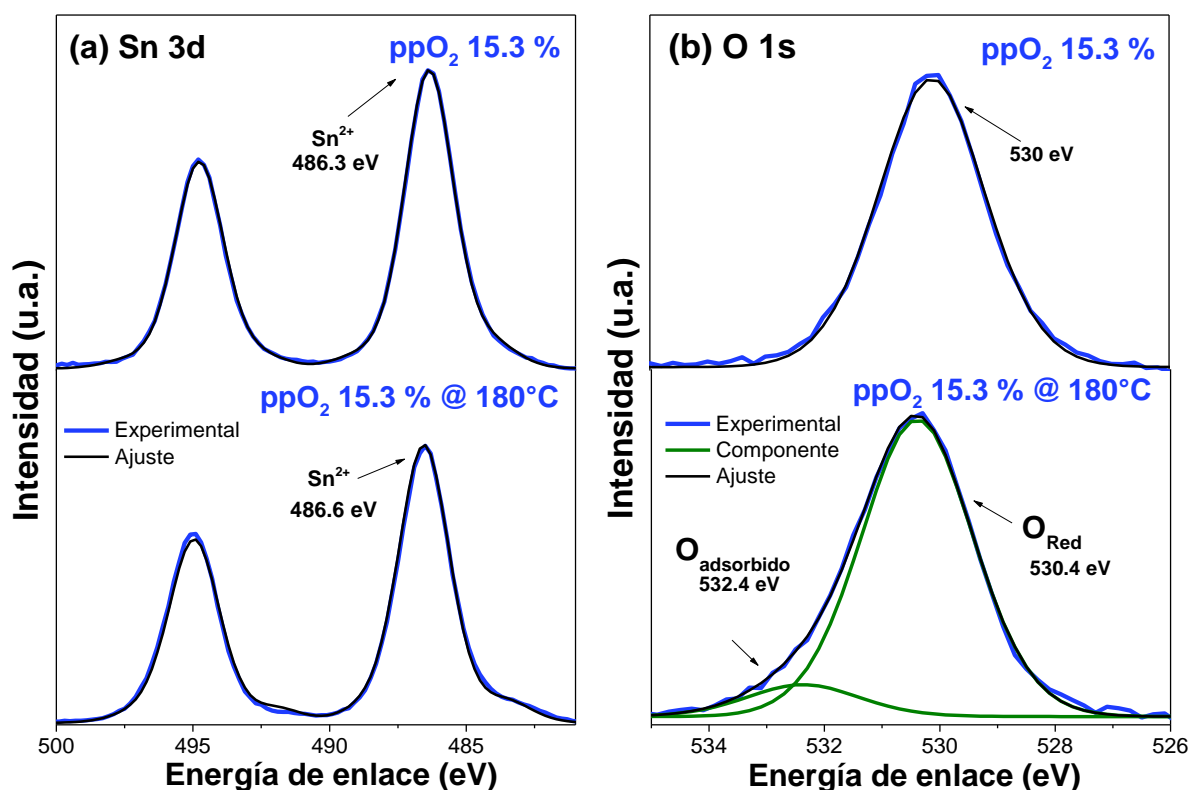


Figura 23. Espectros XPS de alta resolución para las películas delgadas de SnO_x obtenidas a una ppO_2 de 15.3 %. (a) Sn 3d (b) O 1s, antes y después del tratamiento térmico.

Para la película delgada de $n\text{-SnO}_x$ a ppO_2 de 18.5 %, el pico Sn $3d_{5/2}$ mostró dos contribuciones correspondientes a 486.0 eV (Sn^{2+}) y 484.5 eV (Sn^0) (ver figura 24a). Después del tratamiento térmico, el contenido de Sn^{2+} varió de 45 % a 47 %. Además, el contenido de Sn^0 en la película delgada depositada a ppO_2 de 18.5 % fue similar al de la película delgada a ppO_2 de 8.0 % antes y después del tratamiento térmico en aire. La Figura 24b muestra los espectros XPS de O 1s antes y después del tratamiento para la película a ppO_2 de 18.5 %. En dicha película delgada antes del tratamiento, el pico del O 1s presentó una

energía de enlace de 530.0 eV. Se puede ver que después del tratamiento, el comportamiento de la señal de oxígeno en la película delgada depositada en ppO_2 de 18.5 % fue similar al de la película delgada depositada en ppO_2 de 8.0 %, pero la concentración atómica de oxígeno varió de 55 % a 53 %.

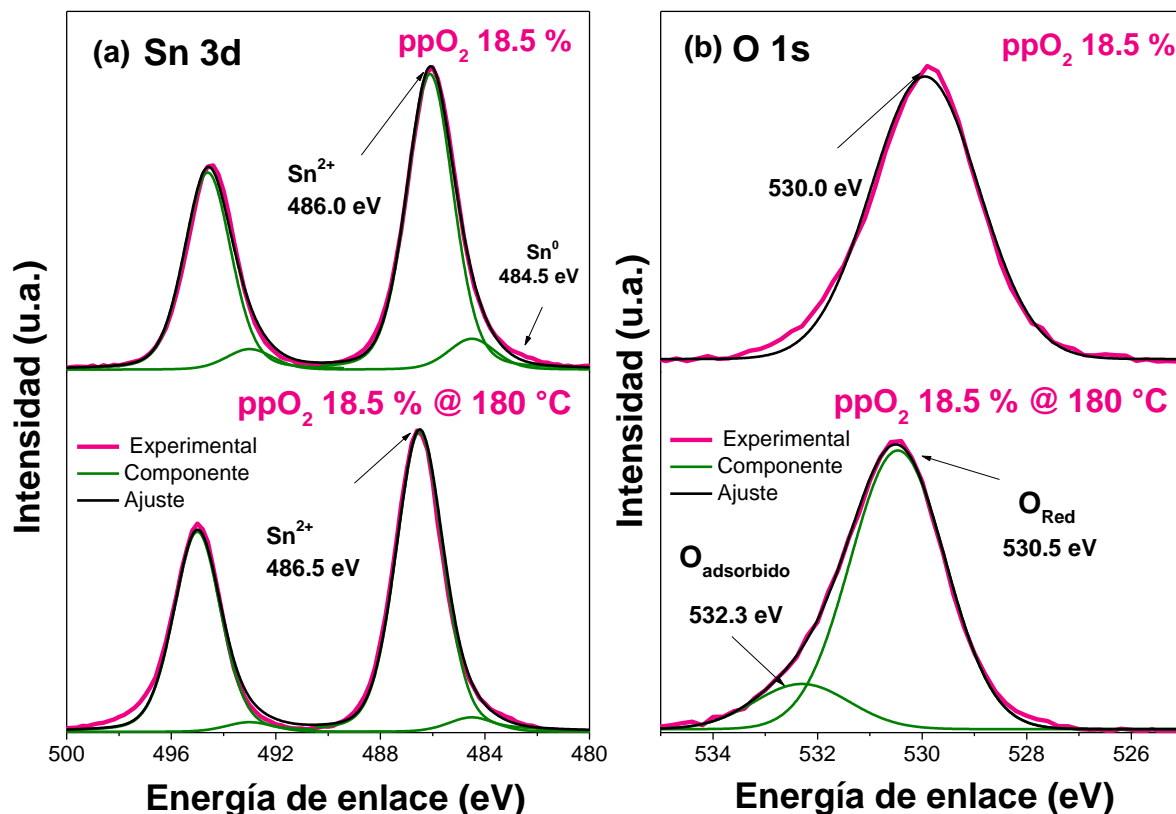


Figura 24. Espectros XPS de alta resolución para películas delgadas de SnO_x obtenidas a ppO_2 de 18.5 %. (a) Sn 3d (b) O 1s, antes y después del tratamiento térmico.

Comparando los resultados de XPS, para las dos películas delgadas de SnO_x correspondientes a ppO_2 de 8.0 % y ppO_2 de 18.5 % después del tratamiento térmico, se observa que sus concentraciones atómicas relativas fueron las mismas (53 % de Sn^{2+} y 47 % de O, con estequiometría de $SnO_{1.12}$). Las dos muestras anteriores tuvieron, después del recocido, la misma estructura cristalina pero distintas fases. Estos resultados indican que a medida que la ppO_2 variaba de 8.0 % a 18.5 %, la estructura tetragonal cambió de fase, se mantuvo la misma proporción de átomos Sn^{2+}/O en la película y el tipo de portadores mayoritarios cambió de huecos a electrones. Este comportamiento puede interpretarse como un exceso de estaño en la muestra de tipo p y una deficiencia de oxígeno en la muestra de tipo n, acorde con su estructura cristalina.

Para comparar los picos principales de XPS de las películas delgadas de ppO_2 a 8.0 % y a 18.5 % se graficaron los espectros en alta resolución después de haberle sustraído la señal de fondo, los cuales se muestran superpuestos en la figura 25. En la figura 25a se tiene un espectro del pico Sn 3d para una película delgada de solo estaño, donde se observa que la energía de enlace aparece en 484.5 eV. También se puede observar que el pico del estaño (Sn^{2+}) en las dos películas de SnO_x aparece en 486.0 eV. Después del tratamiento térmico la posición en energía del Sn^{2+} se mantuvo, pero la intensidad del pico disminuyó para las dos películas de SnO_x como se muestra en la figura 25b. La medición de la película de Sn fue tomada *in situ* por lo que no aparece señal de C y O adsorbido. La intensidad del pico del O 1s se mantuvo aproximadamente igual en la película delgada de SnO_x de ppO_2 a 18.5 % antes y después del tratamiento térmico, lo cual evidencia que la concentración del oxígeno no varió significativamente, como ya fue discutido anteriormente. En el caso de la película de SnO_x a ppO_2 de 8.0 %, el aumento de la intensidad fue notable, tal como se observa en las figuras 25 c y d.

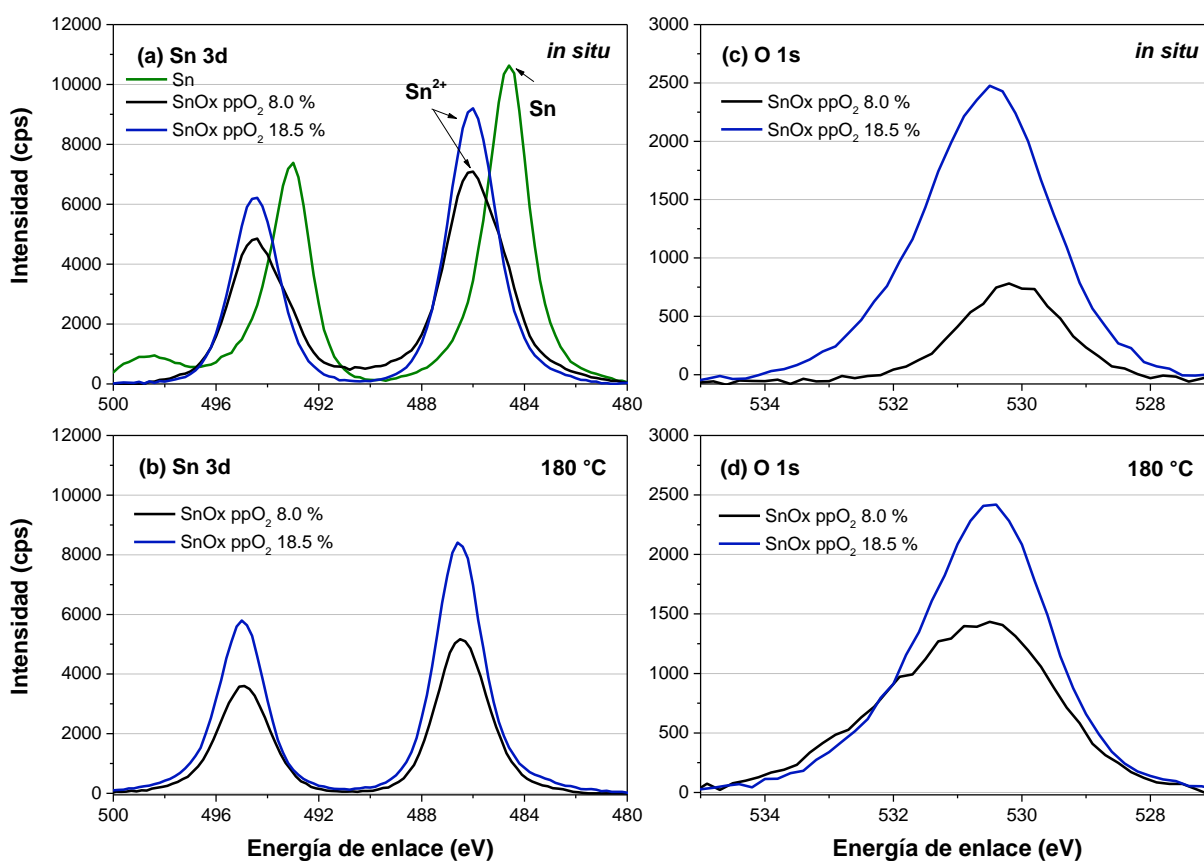


Figura 25. Espectros XPS de alta resolución para películas delgadas de SnO_x obtenidas a ppO_2 de 8.0 % y 18.5 % (a) Sn 3d *in situ*, (b) Sn 3d después del tratamiento térmico, (c) O 1s *in situ* y (d) O 1s después del tratamiento térmico.

La figura 26 muestra el porcentaje atómico relativo de oxígeno y estaño en función de la ppO_2 antes y después del tratamiento térmico. Las películas delgadas de SnO_x fueron medidas por XPS *in situ* (antes del tratamiento térmico) y se observó que a medida que la ppO_2 aumentaba para las diferentes muestras, lo hacía también la concentración atómica de oxígeno en las muestras, pero la concentración atómica del estaño disminuía. Conforme la ppO_2 es mayor, la oxidación producida por el tratamiento térmico tiende a ser menor. Este comportamiento también fue observado en los resultados de las mediciones por espectroscopia Auger. Si se observa en la figura 26 la tendencia de los valores de las concentraciones atómicas relativas de las películas delgadas con tratamiento térmico, vemos que no hay una tendencia clara, es decir, que oscila alrededor de 50 %. Cabe resaltar que las películas delgadas a ppO_2 de 8.0, 15.3 y de 18.5 % tienen la misma concentración atómica relativa de Sn y O.

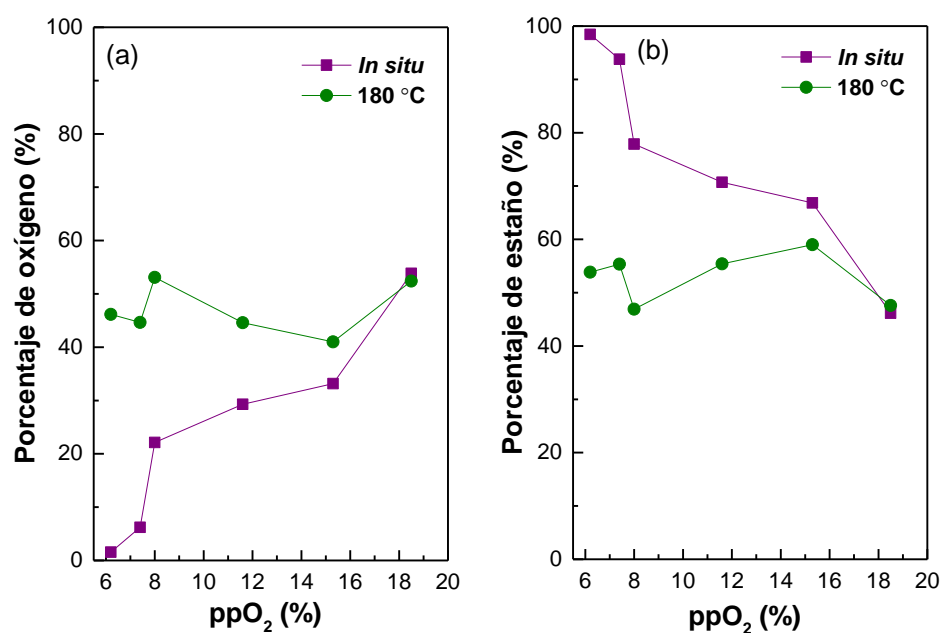


Figura 26. Composición química de las películas delgadas de SnO_x tipo p antes y después del tratamiento térmico a 180 °C por 30 min a) oxígeno b) estaño.

Por otro lado, si se desea observar la presencia de los diferentes estados de oxidación del Sn en las películas delgadas de SnO_x , hay que tener presente que la energía de enlace entre el estado Sn^{2+} y Sn^{4+} se encuentra en una diferencia de 0.5–0.7 eV, por lo que se tendría que descomponer la señal principal de Sn en componentes para justificar la presencia de cada estado (Batzill y Diebold, 2005). Una forma sencilla de observar la presencia de los estados de oxidación del Sn en las películas delgadas de SnO_x , usando la

técnica de XPS, es comparando los espectros adquiridos en la región de la banda de valencia. La banda de valencia en los espectros XPS de las películas delgadas de óxido de estaño está conformada por los picos Sn 5s, Sn 5p y O 2p, presentando esos picos intensidades muy parecidas, pero sobresaliendo la señal O 2p frente a las de Sn 5s y 5p (Nikiforov et al., 2020). En la figura 27 se puede observar, principalmente, las señales del Sn 5s, Sn 5p y O 2p. Recordemos que los orbitales 5s del estaño y 2p del oxígeno son los responsables de la conductividad por huecos (Granato et al., 2013; Togo et al., 2006) en las muestras p-SnO_x y además recordemos que a medida que se aumenta el porcentaje atómico del oxígeno en las muestras, la señal O 2p también tiene que aumentar en intensidad. El espectro de la banda de valencia del SnO_x a una ppO₂ de 8.0 % (ver figura 27a) presenta una contribución entre 0 y 3 eV que corresponde a una hibridación de los estados 5s y 5p del estaño que, además, pueden generar estados aceptores en las películas delgadas de SnO_x (Saji et al., 2016). Por otra parte, de los espectros de XPS de la banda de valencia se puede obtener el valor del borde de la banda de valencia en relación al nivel de Fermi, extrapolando la parte lineal del intervalo 0–3 eV (Nikiforov et al., 2020; Ogo et al., 2009). Estos valores serán de utilidad más adelante para determinar la diferencia entre la banda de valencia ($\Delta E_v = E_{v(p)} - E_{v(n)}$) del p-SnO_x y n-SnO_x al formarse la unión, así como la diferencia en la banda de conducción (conociendo los valores de energía de banda prohibida, E_g) de las películas delgadas de SnO_x ($\Delta E_c = E_{g(p)} - E_{g(n)} + \Delta E_v$).

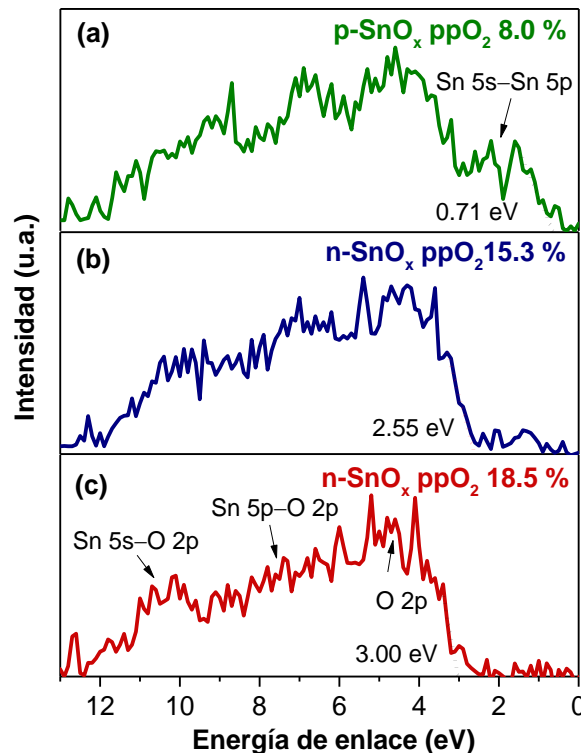


Figura 27. Espectros de XPS de la banda de valencia de las películas delgadas de SnO_x a ppO₂ de (a) 8.0 %, (b) 15.3 % y (c) 18.5 %.

Después del tratamiento térmico, las películas delgadas de SnO_x presentaron especies adsorbidas en su superficie como grupos OH, C y CO. Esto se pudo evidenciar con los espectros de alta resolución para el C 1s que se muestran en la figura 28. El carbono 1s presenta un pico en 284.5 eV que corresponde a enlace C–C y un pico en 288 eV para el enlace C=O. La adsorción de las especies de carbono tendió a disminuir cuando la muestra fue sintetizada a mayor ppO₂. Estas especies pueden interferir en el momento de la fabricación de una unión p-n, por lo que esta capa se intentó remover con un plasma de oxígeno. Los iones de oxígeno remueven las especies adsorbidas sin afectar el estaño y el oxígeno de la película. Recordemos que las películas delgadas de SnO_x fueron depositadas y medidas por XPS *in situ*, por lo cual no hay picos de carbono antes del tratamiento térmico.

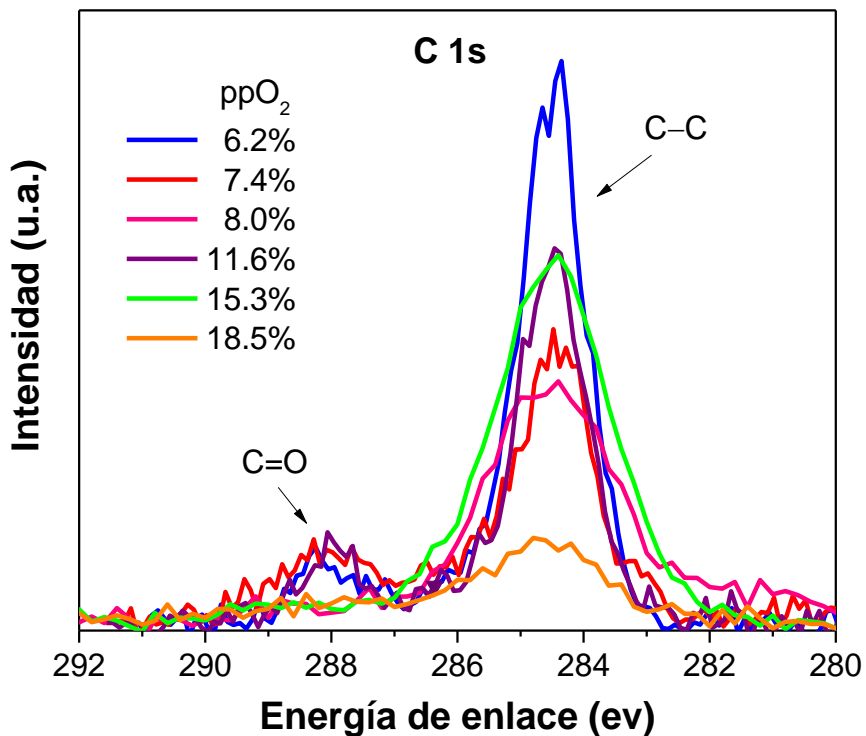


Figura 28. Espectros de XPS de alta resolución para el C 1s de las películas de SnO_x después del tratamiento térmico.

Una caracterización importante realizada a las muestras de SnO_x fue en relación a sus propiedades ópticas. El estudio de las propiedades ópticas se realizó a las películas delgadas con las mismas condiciones de las que fueron analizadas por difracción de rayos X (Figura 19). Sin embargo, las películas para la

caracterización por UV-vis fueron de un espesor de 25 nm. En la Figura 29 se muestran los espectros de transmitancia óptica para películas delgadas SnO_x antes y después del tratamiento térmico. La transmitancia en las películas delgadas de SnO_x a una longitud de onda de 550 nm aumentó de 25.0 % a 30.4 %, cuando la ppO_2 se cambió de 7.4 % a 8.0 %. Antes del tratamiento térmico, las películas de SnO_x de ppO_2 de 7.4 % y 8.0 % presentaron baja transmitancia en todo el espectro, teniendo esas muestras un aspecto visual de metálicas en vez de un óxido metálico transparente. Recordemos que la presencia de Sn metálico fue evidenciada en las películas (antes del tratamiento térmico) con las caracterizaciones de XPS y XRD, y tal vez ese Sn sea el responsable de la baja transmitancia de las películas antes del tratamiento térmico. La transmitancia de todas las películas delgadas de SnO_x depositadas en este trabajo tienen un valor alrededor de 80.0 %, después de haber sido sometidas al tratamiento térmico de 180 °C en aire por 30 minutos. Aunque en la figura 29 se muestra el efecto del tratamiento térmico en la transmitancia para las películas a una ppO_2 de 7.4 % y 8.0 %, el aumento de la transmitancia se dio en todas las películas. No está demás comentar que el efecto del tratamiento térmico es diferente en las películas delgadas de SnO_x que dieron origen a las tipo n que las que dieron origen a las tipo p, ya que las n- SnO_x (depositadas a ppO_2 de 15.3 % y 18.5 %) presentaron valores de transmitancia de 66.8 % y 75.4 %, respectivamente (antes del tratamiento térmico) y valores de transmitancia entre 85 % y 87 %, después del tratamiento térmico.

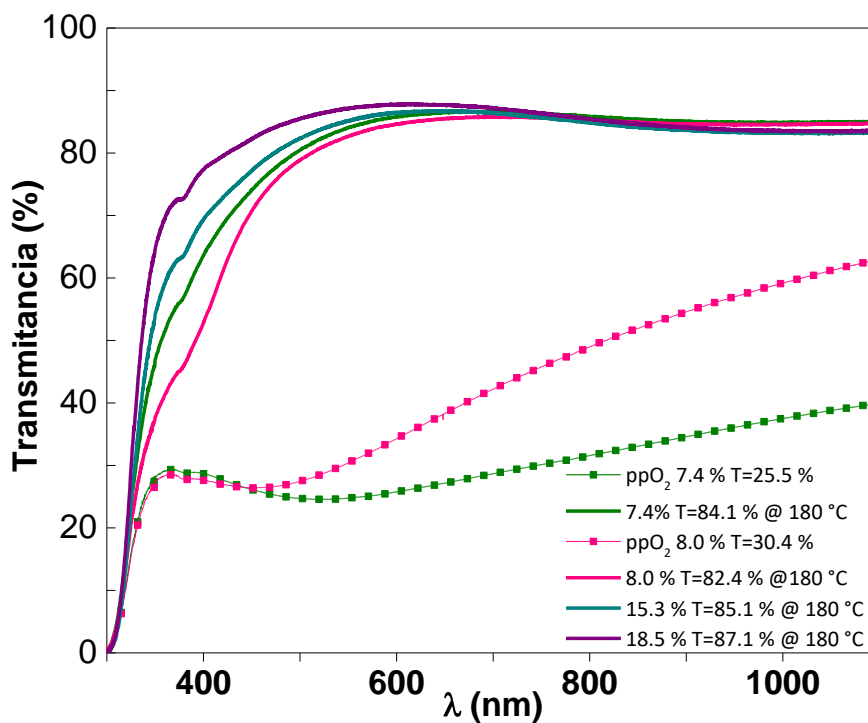


Figura 29. Espectro de transmitancia para películas delgadas de SnO_x .

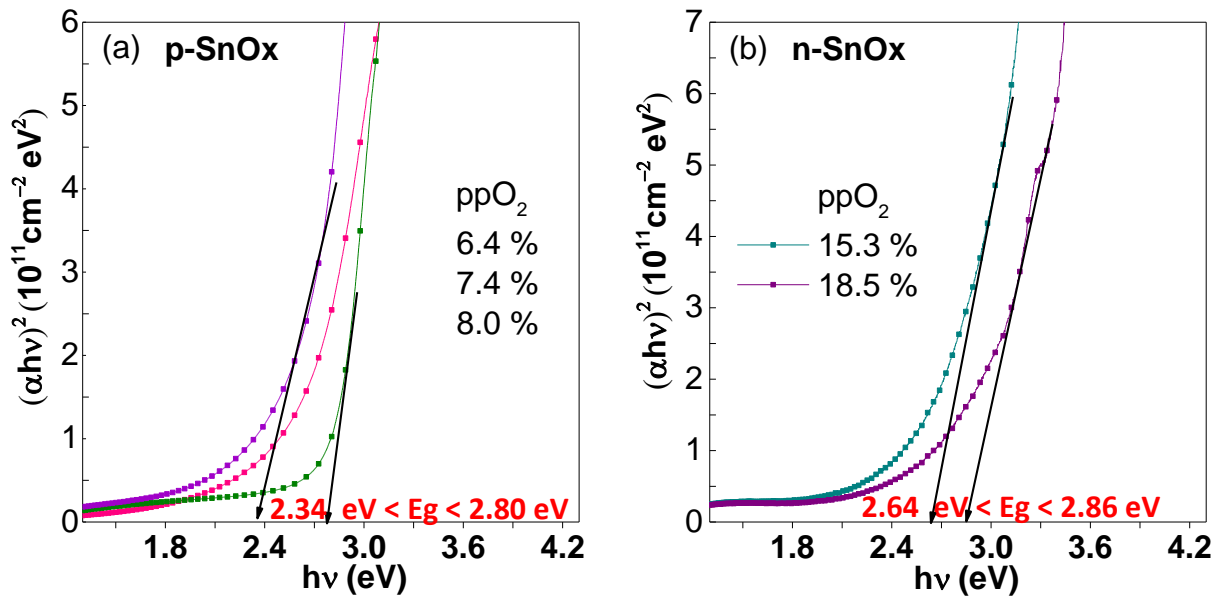


Figura 30. (a) Gráfica de Tauc para obtener el valor de E_g en las películas p-SnO_x y (b) gráfica de Tauc para obtener el valor de E_g en las películas n-SnO_x.

El SnO exhibe valores de banda prohibida directa e indirecta (Allen et al., 2013; Liu et al., 2010). Para fines comparativos, se calcularon los valores de energía de la banda prohibida directa de las películas delgadas de SnO_x a partir de la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón ($h\nu$) donde α es el coeficiente de absorción. A partir de esta información se determinó el valor de la energía de la banda prohibida por extrapolación lineal de la curva de $(\alpha h\nu)^2$ al eje horizontal como se muestra en la figura 30a y 30b. Todas las películas delgadas de p-SnO_x mostraron un comportamiento similar. Los valores de energía de la banda prohibida para las películas delgadas p-SnO_x variaron de 2.34 eV a 2.80 eV y fueron similares a los valores de banda prohibida de las películas n-SnO_x (de 2.64 eV a 2.86 eV, ver figura 30c). La semejanza de los valores de energía de la banda prohibida entre las películas tipo p y tipo n puede ser debida a que ellas presentaron propiedades estructurales similares (ver resultados de XRD), además, las películas delgadas también presentaron estequiometrías similares (ver resultados de XPS). El valor de energía de la banda prohibida fue un poco diferente para la película delgada de SnO_x depositada en una ppO₂ de 18.5 % (2.86 eV), pero el resto de las películas tipo n mostraron un valor de energía de la banda prohibida en el rango obtenido para las muestras de tipo p. Cabe destacar que esos valores de energía de la banda prohibida

son indicativos de una alta transparencia en las películas delgadas SnO_x tipo p y n, lo que permite la fabricación de uniones p-n transparentes (El-Gendy, 2017).

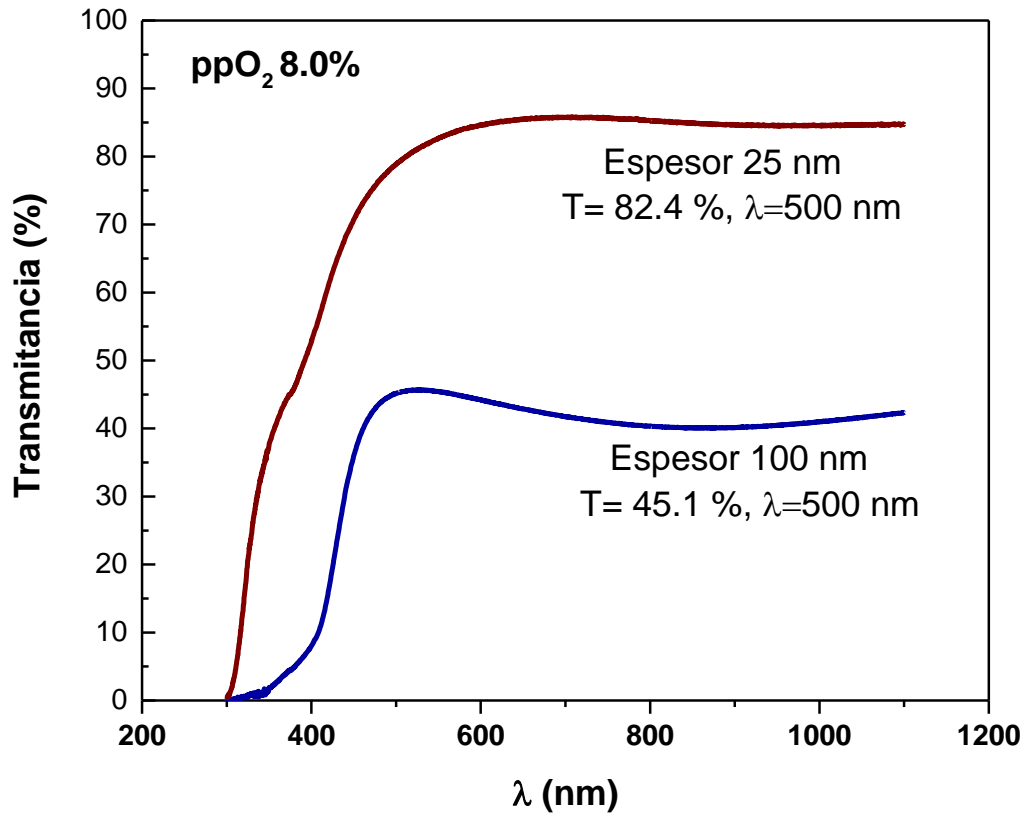


Figura 31. Transmitancia para las películas delgadas de SnO_x de 100 nm y 25 nm.

Las mediciones de transmitancia de la figura 29 fueron tomadas para películas de 25 nm y debido al efecto del espesor no se aprecia el valor del arranque. Para ver este efecto se muestra en la figura 31 una comparación entre la transmitancia de dos películas de SnO_x a una ppO₂ de 8.0%, una de 25 nm respecto a la de 100 nm después del tratamiento térmico. En el caso de la película de 25 nm, la luz que debe ser absorbida en parte se transmite por efecto del grosor (Wang et al., 2013). Sin embargo, el valor de la energía de la banda prohibida se mantiene en 2.8 eV, debido a que se toma el primer arranque para la extrapolación al eje horizontal en la gráfica de Tauc. El valor de la transmitancia de las películas delgadas de SnO_x es mayor para un espesor de 25 nm, se ha conservado el espesor alrededor de este valor para que el tiempo (30 min) y la temperatura de tratamiento térmico (180 °C) garanticen la reproducibilidad de las películas de SnO_x.

La Tabla 5 muestra el espesor, obtenido por la técnica de elipsometría, de las películas delgadas de SnO_x con tiempo de depósito de 3 min y después del tratamiento térmico a 180 °C en aire. Se puede observar que el espesor de las películas de SnO_x disminuyó a medida que aumentó la ppO₂, lo cual puede ser debido a que la cantidad de oxígeno aumentó en la cámara de crecimiento, produciendo una disminución en la tasa de erosión. La Tabla 5 también muestra el índice de refracción para las películas de SnO_x a una longitud de onda de 550 nm. La película delgada de SnO_x a una ppO₂ de 4.8 % exhibió el valor de índice de refracción más alto, tal vez debido a su mayor concentración de estaño en comparación con las otras. Los índices de refracción para las películas delgadas de SnO_x tipo p y tipo n con los valores de movilidad más alta (es decir la película delgada de ppO₂ de 8.0 % y 18.5 %) están cerca de los reportados en la literatura para las películas de SnO, los cuales están en el intervalo de 1.8 a 2.2 (Liang et al., 2010; Liu et al., 2010).

Tabla 5. Espesor e índice de refracción de las películas delgadas de SnO_x después de un tratamiento térmico a 180 °C.

ppO ₂ (%)	Espesor (nm)	Índice de refracción 550 nm
4.8	280.6±0.08	2.30
6.4	244.0±0.30	1.79
7.4	202.9 ±0.20	1.77
8.0	132.9±0.10	1.98
9.5	91.8 ±0.03	1.98
15.3	51.7±0.40	2.02
17.8	45.6±0.04	2.20
18.5	44.6±0.04	2.21

Para tener un control en el espesor de las películas delgadas de SnO_x se calculó la tasa de crecimiento a partir de una gráfica del espesor en función del tiempo. Este procedimiento se realizó para las películas a ppO₂ de 8.0 % y de 18.5 %, debido a que esas condiciones de ppO₂ fueron utilizadas para la fabricación de una unión p-n (ver sección 3.4). La figura 32 muestra la tendencia del crecimiento de las películas de ppO₂ de 18.5 %. A partir de esta grafica se calculó la tasa de depósito para estas películas, la cual fue de 14.9 nm/min. En el caso de las películas a ppO₂ de 8.0 % la tasa de depósito fue de 44.3 nm/min.

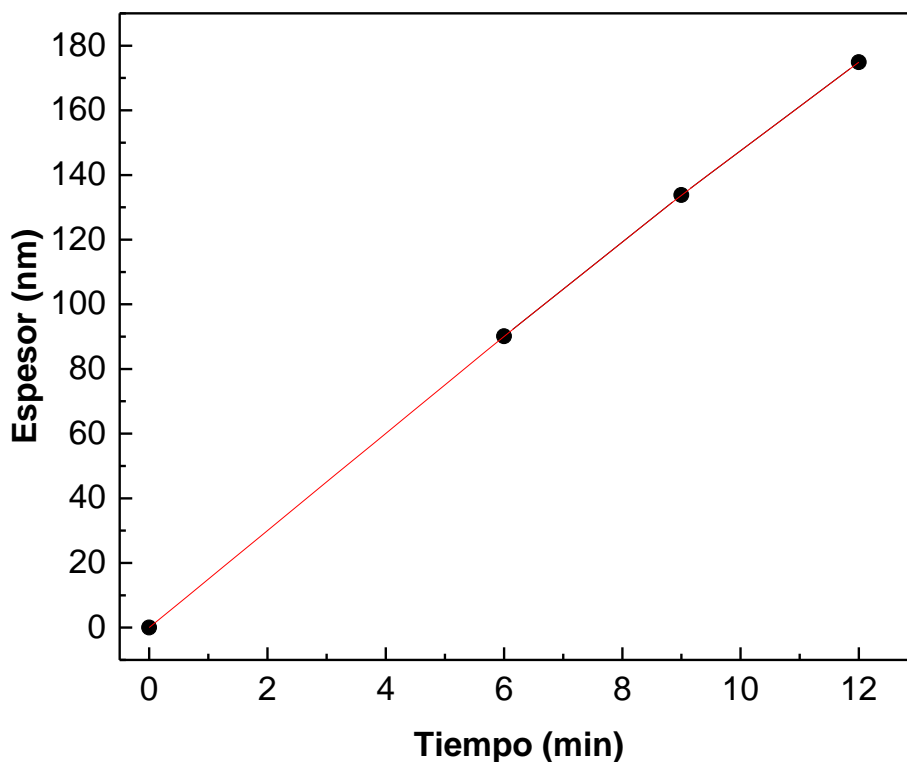


Figura 32. Espesor en función del tiempo de las películas delgadas de $n\text{-SnO}_x$ para ppO_2 de 18.5%.

3.2 Reproducibilidad de las películas de SnO_x

Se realizaron pruebas para demostrar la reproducibilidad de las películas delgadas de SnO_x antes y después del tratamiento térmico. Se utilizaron los parámetros de depósito de la película delgada de $p\text{-SnO}_x$ a ppO_2 de 8.0 % y se realizaron cinco muestras con dichos parámetros, y fueron caracterizadas mediante AES y XPS *in situ*. En la figura 33 se muestran los espectros AES *in situ* de las cinco muestras depositadas bajo las mismas condiciones. Los espectros son similares entre ellos, tanto en la forma como en la intensidad relativa entre los picos de estaño y de oxígeno. También se determinó el porcentaje de oxígeno y estaño utilizando la intensidad de los picos de O_{KLL} y Sn_{MNN} y los factores de sensibilidad reportados en el manual de *Auger Electron Spectroscopy* (Davis et al., 1976). Las cinco películas delgadas de $p\text{-SnO}_x$ depositadas a una ppO_2 de 8.0 % presentaron estequiometrias similares, obteniendo un valor promedio de 63.6 % para el estaño y 36.4 % para el oxígeno con una desviación estándar de 0.74 %. La tabla 6 muestra los porcentajes obtenidos para cada película. Por lo cual, se puede afirmar que las condiciones utilizadas generan películas reproducibles durante los depósitos.

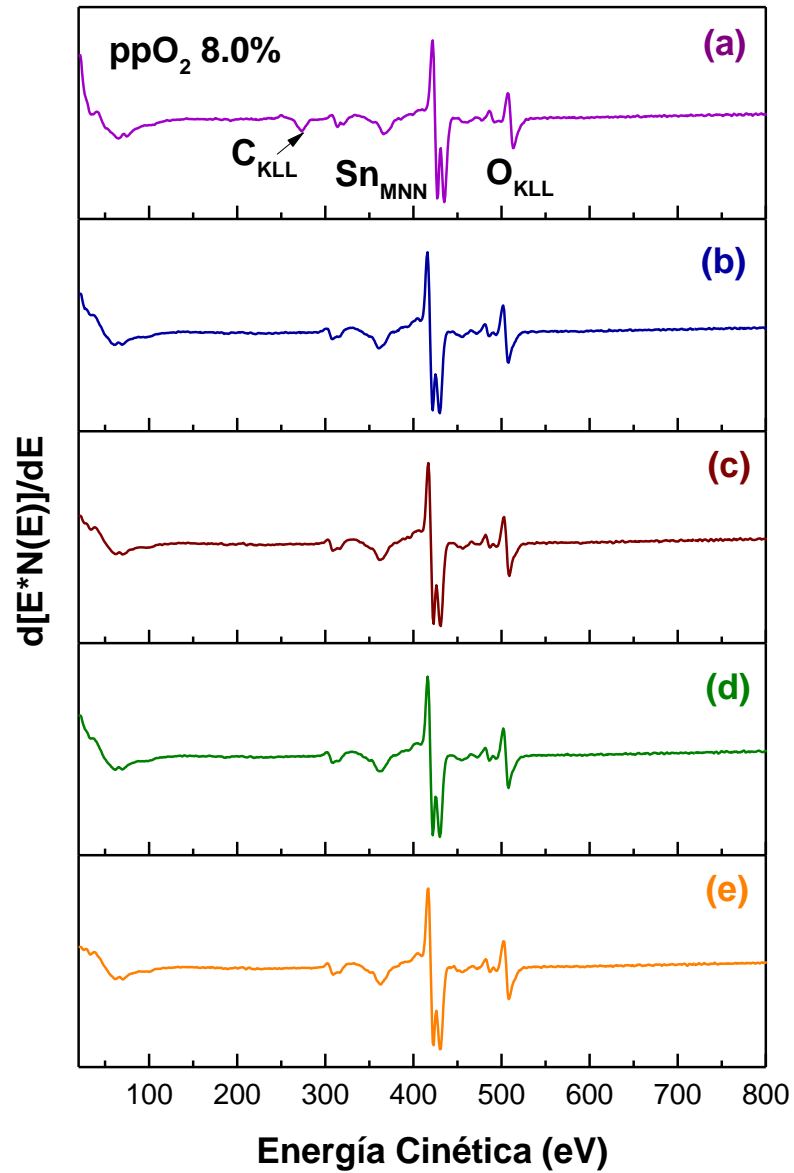


Figura 33. Espectros AES de cinco películas delgadas de p-SnO_x crecidas a una ppO₂ de 8.0 %.

La figura 34 muestra los espectros de alta resolución de XPS para el Sn 3d de las cinco películas delgadas de SnO_x con ppO₂ de 8.0 % y crecidas bajo con los mismos parámetros de depósito. El pico 3d_{5/2} tiene una contribución en 486 eV, que se reproduce en las demás películas. El porcentaje atómico entre las películas es similar, mostrando un valor promedio de 74.8 % para el estaño y 25.2 % para el oxígeno. Con los valores de la Tabla 7 se determinó la desviación estándar (1.28 %), que indica poca variación entre el porcentaje atómico obtenido para cada muestra. La diferencia entre los valores de concentraciones atómicas relativas

obtenidas por XPS y AES puede deberse a los factores de sensibilidad usados, los cuales han sido obtenidos para los elementos puros y no para los elementos formando un compuesto.

Tabla 6. Porcentaje atómico relativo, obtenido por AES, de cinco películas delgadas de SnO_x crecidas bajo mismas condiciones y con una ppO₂ de 8.0 %.

Muestra	Sn (%)	O (%)
a	64.8	35.5
b	63.7	36.3
c	63.4	36.6
d	62.7	37.3
e	63.4	36.6

Tabla 7. Porcentaje atómico relativos, obtenidos por XPS, de cinco películas delgadas de SnO_x depositadas bajo las mismas condiciones experimentales y usando una ppO₂ de 8.0 %.

Muestra	Sn (%)	O (%)
a	73.5	26.5
b	75.6	24.4
c	76.5	23.5
d	73.7	26.3
e	74.5	25.5

Así como se realizaron pruebas para estudiar la reproducibilidad de las películas de SnO_x inmediatamente después de ser depositadas, también se realizaron algunas caracterizaciones después del tratamiento térmico. La Tabla 8 muestra los valores de movilidad, resistividad eléctrica y concentración de portadores para cuatro películas delgadas de p-SnO_x, crecidas bajo los mismos parámetros de depósito, usando una ppO₂ de 8.0 % y tratamiento térmico a 180 °C por 30 min. El promedio del valor de la movilidad para estas películas fue 1.17 cm²/Vs, con una desviación estándar baja (0.095 cm²/Vs). Se observa en la Tabla 8 que la resistividad eléctrica y la concentración de portadores se mantienen aproximadamente constantes en las diferentes películas.

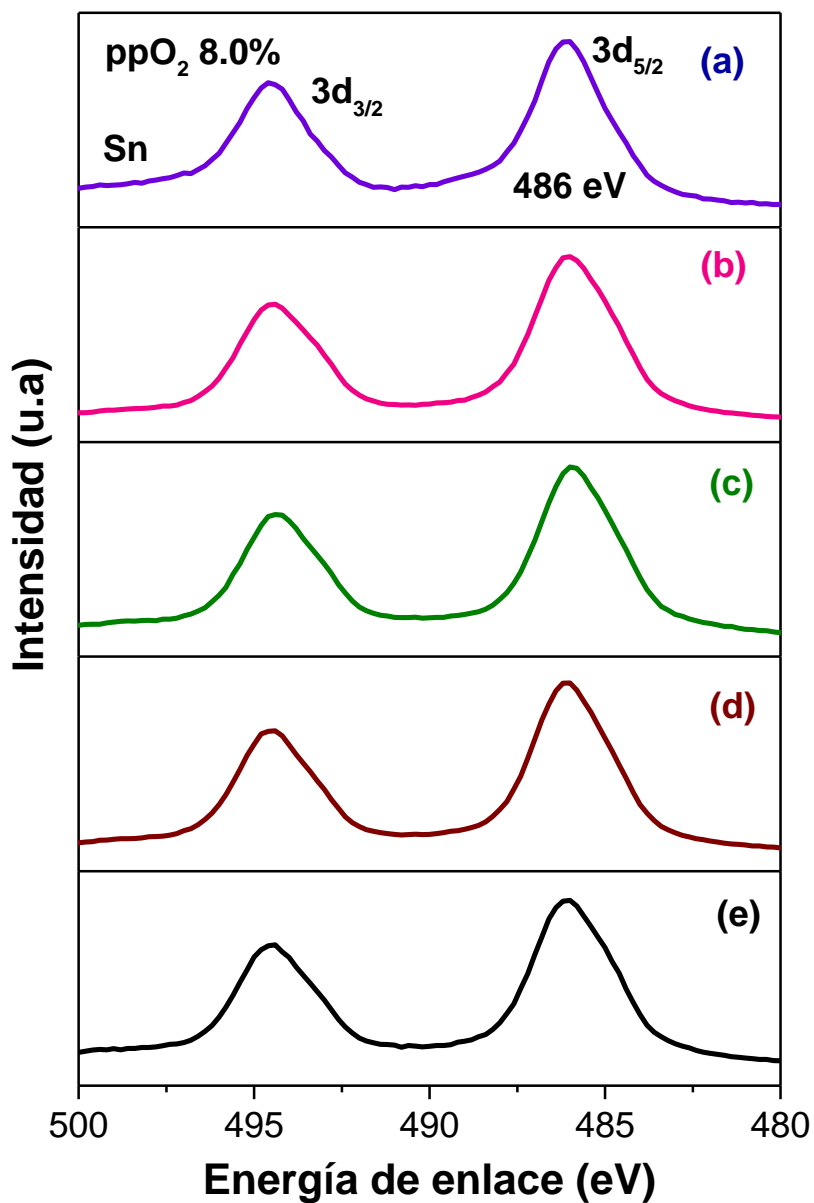


Figura 34. Espectros XPS del Sn 3d para cinco películas delgadas de p-SnO_x depositadas bajo las mismas condiciones experimentales y usando una ppO₂ de 8.0 %.

Tabla 8. Valores de movilidad, resistividad eléctrica y concentración de portadores para cuatro películas delgadas de p-SnO_x crecidas bajo los mismos parámetros de depósito a una ppO₂ de 8.0 %.

SnO _x ppO ₂ 8.0 %	M1	M2	M3	M4
Movilidad (cm ² /Vs)	1.3	1.1	1.2	1.1
Resistividad (Ω·cm)	14.2	15.7	17.2	18.6
Concentración de portadores (cm ⁻³)	5.1×10 ¹⁷	3.5×10 ¹⁷	3.0×10 ¹⁷	3.0×10 ¹⁷

Las cuatro películas delgadas de p-SnO_x depositadas a una ppO₂ de 8.0 %, cuyos resultados se muestran en la Tabla 8, se midieron nuevamente después de tres meses para observar si no tenían algún tipo de deterioro por efecto del tiempo. No está demás mencionar que las muestras fueron almacenadas en un recipiente estándar en atmosfera de aire a presión atmosférica. La Tabla 9 muestra los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica a las cuatro muestras después de los tres meses, y se puede observar que no hay un cambio significativo en los valores reportados.

Tabla 9. Valores de movilidad, resistividad eléctrica y concentración de portadores de cuatro películas delgadas de p-SnO_x crecidas con los mismos parámetros de depósito a una ppO₂ de 8.0 % y tratadas térmicamente. Mediciones hechas después de haber almacenado las muestras por tres meses.

SnO _x ppO ₂ 8.0 %	M1	M2	M3	M4
Movilidad (cm ² /Vs)	1.2	1.1	1.2	1.2
Resistividad (Ω·cm)	13.7	17.7	16.3	17.7
Concentración de portadores (cm ⁻³)	4.0×10 ¹⁷	6.9×10 ¹⁷	3.9×10 ¹⁷	4.4×10 ¹⁷

Por otro lado, también fueron obtenidos los valores de movilidad, resistividad eléctrica y concentración de portadores a películas delgadas de n-SnO_x crecidas bajo los mismos parámetros de depósito y una ppO₂ de 18.5 % sometidas a tratamiento térmico, 180 °C por 30 min. Los resultados entre estas dos películas se muestran en la Tabla 10, los valores de movilidad, resistividad y concentración de portadores son similares entre ellos. Esto indica que las metodologías desarrolladas para sintetizar nuestras muestras fueron bastantes reproducibles.

Tabla 10. Valores de movilidad, resistividad eléctrica y concentración de portadores de dos películas delgadas de n-SnO_x crecidas bajo los mismos parámetros de depósito y usando una ppO₂ de 18.5 %.

SnO _x ppO ₂ 18.5 %	M1	M2
Movilidad (cm ² /Vs)	22.2	23.8
Resistividad (ohm cm)	1.6×10 ⁻³	1.5×10 ⁻³
Concentración de portadores (cm ⁻³)	-1.70×10 ²⁰	-1.72×10 ²⁰

3.3 Contactos eléctricos para las películas delgadas de SnO_x

Debido a que se desea que las películas delgadas de SnO_x depositadas en este trabajo tengan cierta aplicabilidad en la industria electrónica, se estudió qué materiales podrían funcionar como contactos eléctricos en nuestras películas, después de haber sido sintetizadas. Teniendo en cuenta que la selección

del material a utilizar como contacto eléctrico debe cumplir el requisito de que su función trabajo al tipo de portadores mayoritarios del semiconductor, se ensayaron los siguientes materiales: ITO, Ti y Cr. Los valores de las funciones de trabajo de los materiales se muestran en la Tabla 11, siendo la del ITO para las películas delgadas de p-SnO_x y el cromo y el titanio para probarse como contacto en las películas delgadas de n-SnO_x. Los materiales fueron depositados por pulverización catódica (usando mascarillas) recubriendo solamente 4 pequeñas regiones circulares (1 mm² de área) sobre las esquinas de nuestras muestras cuadradas, para que fungieran como contactos eléctricos y posteriormente fueron caracterizadas por la técnica de Van der Pauw. Se utilizó una película delgada de ITO como contactos eléctricos para las películas delgadas de p-SnO_x y películas delgadas de Ti y de Cr para las películas delgadas de n-SnO_x. La Tabla 11 muestra los valores de movilidad de las películas de SnO_x crecidas a una ppO₂ de 7.4 % con contactos de ITO, así como los valores de movilidad para películas con ppO₂ de 17.8 % con contactos eléctricos de Ti y de Cr. Estos contactos afectaron un poco el valor de la movilidad de las películas a ppO₂ de 17.8 %, presentando una movilidad un poco mayor cuando se utilizan contactos de Cr. El valor de movilidad puede variar dependiendo del tipo de material que es usado como contacto. Este mismo comportamiento ha sido reportado en trabajos en los que se han fabricado dispositivos (Caraveo-Frescas, 2013). La diferencia entre los valores puede deberse a la resistencia de contacto entre la película delgada de óxido de estaño y la película usada como contacto eléctrico, también puede deberse a suciedad en la interface de la película delgada de SnO_x y el metal. Como medida de precaución se intentó obtener una interfaz lo más pura posible entre la película de SnO_x y el contacto, utilizando un proceso de limpieza con plasma de oxígeno antes de depositar el contacto sobre el semiconductor.

Tabla 11. Valores de función trabajo y de movilidad en las películas de SnO_x en función del material utilizado como contacto eléctrico.

Contacto	Función trabajo (eV)	ppO ₂ (%) usada para obtener el SnO _x	Valores de movilidad del SnO _x (cm ² /Vs)
ITO	4.6–4.8	7.4	0.48
Ti	4.3–4.4	17.8	8.16
Cr	4.5	17.8	10.38

3.4 Aplicaciones del SnO_x como diodos transparentes

Utilizando las condiciones para obtener películas delgadas de SnO_x tanto con comportamiento tipo n como con comportamiento tipo p, se fabricó un diodo a partir de la una unión p-n de nuestro óxido de estaño,

es decir, se creció una película delgada usando una ppO_2 de 8.0 % (tipo p) sobre una película delgada de $n-SnO_x$ previamente sintetizada (crecida usando una ppO_2 de 18.5 %). La figura 35a muestra una fotografía de un conjunto de dispositivos fabricados sobre un sustrato de vidrio, que tenían como contacto eléctrico una película delgada de Ti para la película de $n-SnO_x$ y para la película delgada $p-SnO_x$ se tenía una película delgada de ITO. En el caso del sustrato de poli-imida, a diferencia del sustrato de vidrio, se utilizó una película delgada de Cr como contacto eléctrico para la película de $n-SnO_x$. La fotografía de este conjunto de dispositivos se muestra en la figura 3.5b.

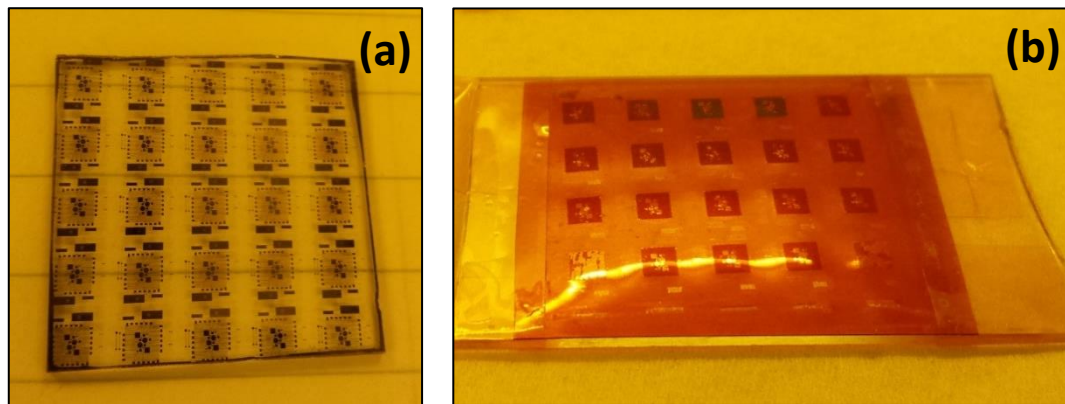


Figura 35. Fotografías de (a) Dispositivo sobre vidrio (b) Dispositivo sobre poli-imida.

Los dispositivos basados en SnO_x se caracterizaron eléctrica y ópticamente. La figura 36 muestra la curva típica de la característica I-V de la unión p-n fabricada sobre el sustrato de vidrio, pudiéndose observar que dicha unión ($p-SnO_x/n-SnO_x$) mostró un voltaje de encendido (V_{on}) de 4.7 V. El caso particular mostrado en la figura 36 corresponde a un diodo de área cuadrada de $400 \mu m$. El valor de voltaje encontrado a partir de la figura 36 está dentro del rango reportado para las uniones de película delgada de óxidos semiconductores (Ginley y Perkins, 2011; Sanal y Jayaraj, 2013). También se puede observar en la figura 36 que la unión $p-SnO_x /n-SnO_x$ presentó una corriente inversa de 1.3×10^{-7} A y por tanto la relación encendido/apagado fue de un orden de magnitud (10^1).

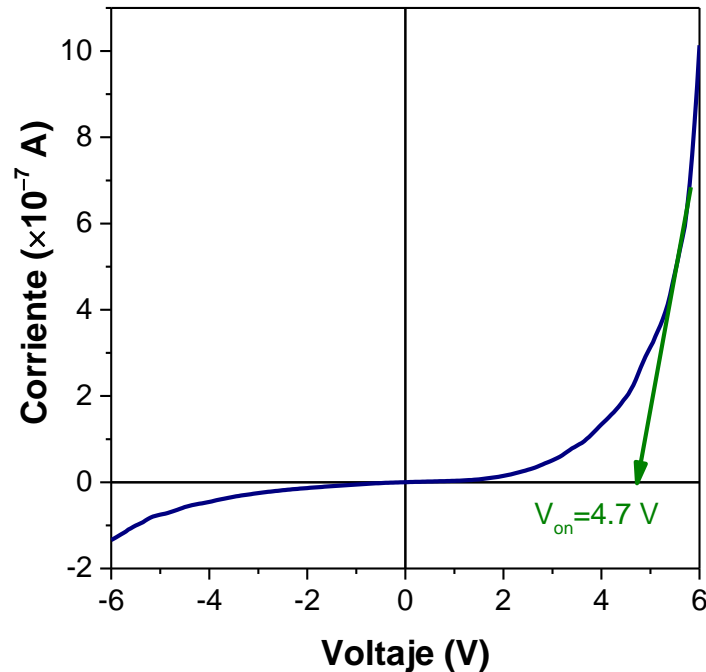


Figura 36. Curva característica I-V para el dispositivo con estructura ITO/p-SnO_x/n-SnO_x/Ti/vidrio.

Por otro lado, también se caracterizaron los dispositivos de pruebas que fueron diseñados para obtener información de cómo es el contacto entre nuestro semiconductor y el material usado como contacto eléctrico (ver figura 16c). La figura 37a muestra las características I-V del contacto formado entre la película delgada de ITO y nuestra película delgada de p-SnO_x y el contacto formado entre la película delgada de Ti y nuestra película delgada de n-SnO_x se muestra en la figura 37b. Las dos curvas mostradas en la figura 37 tienen un comportamiento lineal, indicándonos que se tuvo un comportamiento óhmico entre nuestros semiconductores y los materiales utilizados como contactos eléctricos. Para que se forme un contacto óhmico entre un metal y un semiconductor se debe tener presente que la función trabajo del material usado como contacto eléctrico debe ser mayor a la función trabajo del semiconductor tipo p, y para el caso del semiconductor tipo n la función trabajo debe ser menor. Como se mostró en la Tabla 11 el ITO tiene una función trabajo entre 4.6 y 4.8 eV, esto significa que puede ser usado como contacto óhmico para las películas de p-SnO_x (función trabajo: 4.7 eV), como se observa en la figura 37a. De igual forma, el titanio tiene una función trabajo de 4.3 eV lo que le permitió ser usado como contacto óhmico para las películas de n-SnO_x (ver figura 37b). Es decir, que los electrones pueden fluir del ITO o del Ti a la banda de conducción hasta que se alcanza un equilibrio térmico. Lo anterior ocasiona una caída del

potencial en el SnO_x y una acumulación de cargas negativas en la interface. Sin embargo, como no se forma ninguna barrera para la circulación de los electrones, estos pueden continuar su trayectoria.

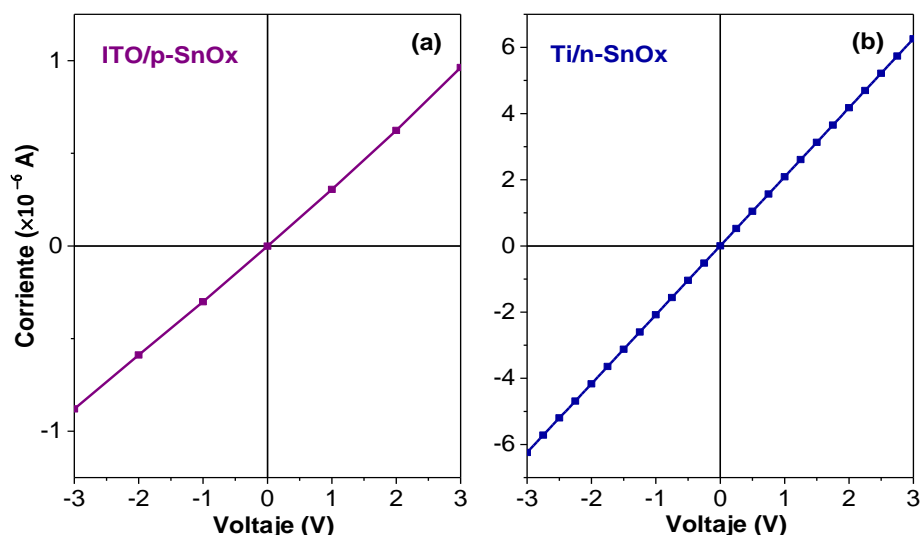


Figura 37. Curva característica I–V para contactos entre (a) ITO/p-SnO_x y (b) n-SnO_x/Ti.

Volviendo al caso de los dispositivos fabricados sobre el sustrato de poli-imida, en la figura 38 se muestra las curvas características I–V obtenidas cuando el dispositivo se encontraba plano (sin deformación, ver línea roja), así como en el instante en que el dispositivo se encontraba deformado, a diferentes radios de curvatura (ver línea azul y línea verde). En la figura 38 se observa un comportamiento rectificador en todas las mediciones y que la curva I–V cambia a un voltaje de encendido menor cuando disminuye el radio de curvatura, es decir, el dispositivo es sometido a una mayor deformación. El voltaje de encendido se determinó tomando el valor de la intersección al eje x, cuando es extrapolada la parte lineal de la curva I–V en polarización directa. Los valores de V_{on} para las diferentes deformaciones se observan en la Tabla 12.

Tabla 12. Voltaje de encendido de la unión p-SnO_x/n-SnO_x para diferentes radios de curvaturas.

Radio de curvatura (cm)	V_{on} (V)
plano	2.24
2.7	1.88
1.0	1.50

En la figura 38 también se puede apreciar que cuando el dispositivo es sometido a una deformación usando un radio de curvatura de un 1.0 cm, él presenta una corriente de fuga de -1.5×10^{-6} A. Por otra parte, a medida que aumenta la deformación en el dispositivo, haciendo disminuir el radio de curvatura, la corriente del dispositivo en polarización directa es menor. La corriente medida en polarización directa a 3 V cuando el dispositivo estaba sometido a una deformación con radio de curvatura de 1.0 cm, fue un orden de magnitud menor con respecto a la medición en plano. Este cambio en los valores de corriente en polarización directa podría ser causado por un mal contacto entre las puntas del micromanipulador mientras el dispositivo estaba doblado o también podría ser ocasionado por daños, causados por la misma deformación, en los materiales más gruesos (contactos eléctricos). Este fenómeno se ha reportado en la literatura cuando realizan pruebas en dispositivos flexibles (Y. Zhang et al., 2016). La unión p-n sobre sustrato de poli-mida medida en plano presentó un valor de encendido/apagado de 10^2 . Este es el valor más alto obtenido en este trabajo y se encuentra en el mismo orden de magnitud obtenido por Yang et al. (2015).

El dispositivo flexionado se devolvió a su forma original y se tomó nuevamente una curva I-V, el resultado se muestra en la figura 39. Para este caso, el voltaje de encendido se mantiene en relación a la primera medición. Sin embargo, la corriente en polarización directa disminuyó utilizando el mismo voltaje (3 V), además la corriente inversa aumentó a -5.6×10^{-6} A con respecto a la medición en plano en el mismo dispositivo.

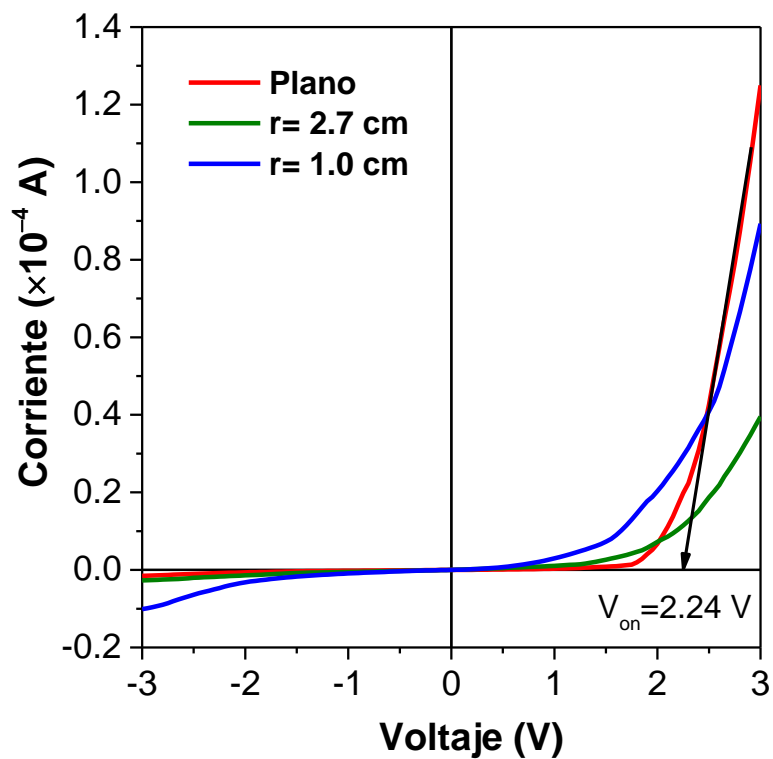


Figura 38. Curva característica I-V del dispositivo ITO/p-SnO_x/n-SnO_x/Cr/poli-imida cuando es sometido a varios radios de curvatura provocando deformaciones en él.

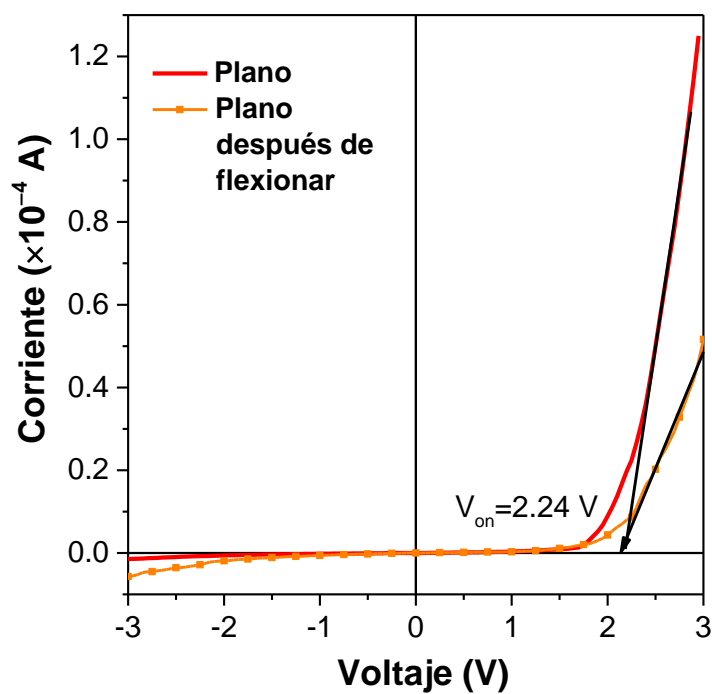


Figura 39. Curva característica I-V para unión p-n de ITO/p-SnO_x/n-SnO_x/Cr/poli-imida antes y después de flexionar el dispositivo

La figura 40 muestra las mediciones en el dispositivo de prueba fabricado para monitorear el contacto entre el metal y los semiconductores (ITO/p-SnO_x y Cr/n-SnO_x). El cromo presenta una función trabajo de 4.5 eV, por lo que pudo ser usado para formar un contacto óhmico con las películas de n-SnO_x, como se muestra en la figura 40a.

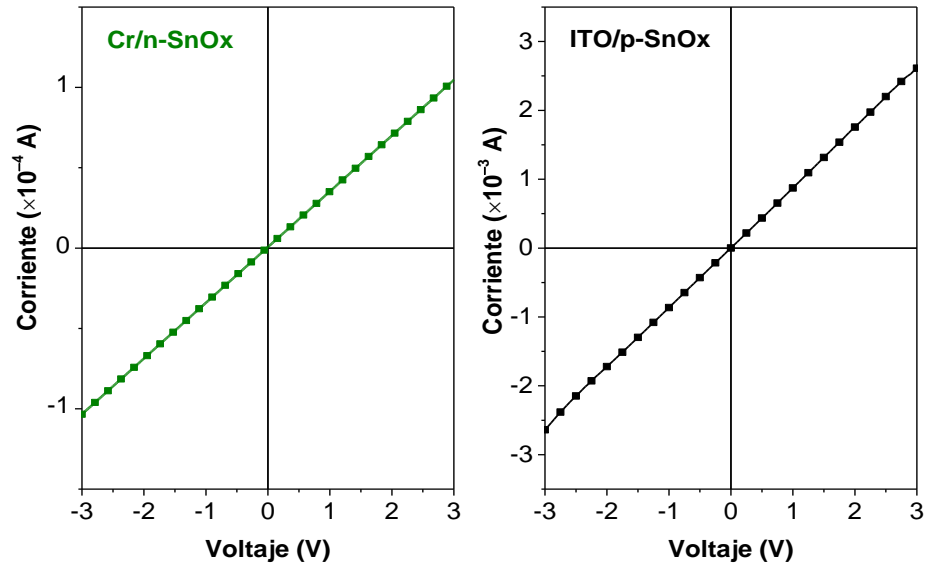


Figura 40. Curva característica I-V para contactos entre (a) Cr/n-SnO_x y (b) ITO/p-SnO_x.

Se determinaron los factores de idealidad para el dispositivo sobre vidrio y sobre poli-imida, en este último a diferentes radios de curvatura. El factor se extrajo de la pendiente de la gráfica $\ln I_D$ vs V y los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Factor de idealidad de los dispositivos fabricados.

Sustrato	Radio de curvatura (cm)	Factor de idealidad (n)
Vidrio	plano	3.02
Poli-imida	plano	2.60
	2.7	1.48
	1.0	2.44

Los valores del factor de idealidad (n) están en el intervalo de los convencionales obtenidos para la unión de p-SnO/n-SnO₂. Por ejemplo, en el trabajo de Eqbal et al. (2019) se reporta un valor de $n= 2.75$ para la unión entre p-SnO/n-SnO₂ y en el trabajo de Wang at al. (2015) el valor de n fue de 3.31 para el diodo de

p-SnO/n-SnO₂ medido a 25 °C. La variación en los factores de idealidad se puede deber a varios factores, entre ellos que exista algún fenómeno de recombinación y generación de portadores en la zona de agotamiento. También, puede deberse a efectos de superficie de los semiconductores o a presencia de impurezas en la interface. Además, para obtener este resultado estamos despreciando la resistencia en serie, la cual puede ser otro factor en el comportamiento del diodo (Sathyamoorthy et al., 2014).

En relación a la transparencia de los dispositivos fabricados, se realizó una caracterización óptica a la multicapa de vidrio/ITO/p-SnO_x/n-SnO_x para determinar el porcentaje de transmitancia. La figura 41 muestra los valores de transmitancia obtenidos para el dispositivo y, en específico, se puede decir que presentó un valor 85 % a una longitud de onda de 550 nm, que era de esperarse ya que los materiales utilizados para fabricar el dispositivo tienen un valor de transmitancia bastante altos para esa longitud de onda.

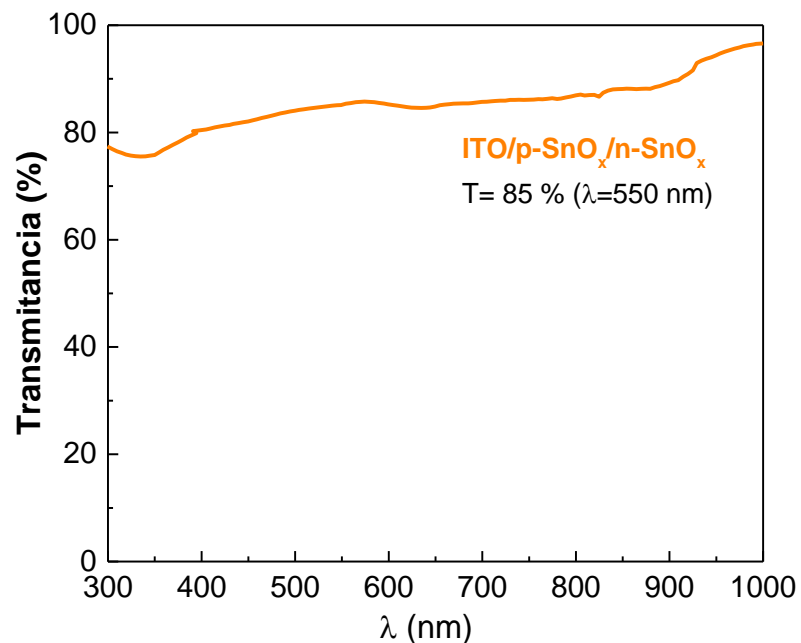


Figura 41. Transmitancia del apilamiento ITO/p-SnO_x/n-SnO_x.

La Tabla 14 compara algunas características tanto de los materiales usados, así como de las uniones p-n fabricadas en este trabajo, en relación a algunas uniones y materiales usados para la fabricación de dispositivos basados en SnO tipo p a partir de 2011. Se puede resaltar que Um y Kim (2014) lograron

obtener una unión p-SnO/n-SnO₂ con una rectificación (relación de corriente de encendido sobre corriente de apagado) de 17, similar a la que obtuvimos en la unión fabricada p-SnO_x/n-SnO_x sobre vidrio. Sin embargo, en nuestro trabajo se obtuvo una unión p-n de p-SnO_x/n-SnO_x a partir de una película delgada de p-SnO_x con mayores movilidades a las mostradas en el trabajo de Um y Kim. Otro trabajo comparable es el de la unión p-SnO/n-SnO₂ fabricada por Wang et al. (2015), aunque ellos lograron obtener el valor de encendido/apagado más alto. Hasta el momento, para estos materiales, su voltaje de encendido está por encima del que logramos obtener en este trabajo para el dispositivo fabricado sobre poli-imida ($V_{on}=2.24$ V). El voltaje de encendido está relacionado con el cambio de concentración de portadores entre el semiconductor tipo n y el tipo p, que es controlado por la posición relativa del nivel de Fermi y los bodes de la banda de valencia o de conducción. Si la diferencia de energía de la banda prohibida es grande entre los dos semiconductores, el voltaje de encendido será mayor (Z. Wang, 2018). En los dispositivos fabricados en este trabajo los valores de energía de la banda prohibida son similares entre n-SnO_x (2.80 eV) y p-SnO_x (2.86 eV), por lo que el valor de voltaje de encendido es menor al reportado por Wang (2018). Este comportamiento también se puede explicar a través de un diagrama de bandas de energía.

Tabla 14. Algunas características de materiales y de uniones p-n utilizando películas delgadas de SnO_x tipo p.

Materiales		Método	T _{dep} (°C)	Sustrato	μ_{Hall} cm ² /V s	N (cm ⁻³)	I ₀ /I _s	V	V _{on} (V)	Ref.
p	n									
SnO	SnO:Sb	PLD	550	YSZ	2.4	2.5×10 ¹⁷	-	±2.2	0.7	(Hosono et al., 2011)
SnO	ZnO	RFMS	RT	Vidrio	-	2.0×10 ¹⁸	12	±4.5	3.0	(Sanal y Jayaraj, 2013)
SnO	SnO ₂	TE	300	Vidrio	-	-	-	±10	3.5	(Sathyamoorthy et al., 2014)
SnO	SnO ₂	RFMS	100	Vidrio	0.13	7.3×10 ¹⁸	17	±7	2.3	(Um y Kim, 2014)
SnO	Si	EBE	RT	Si	-	1.0×10 ¹⁷	58	±2	1.1	(X. Li et al., 2015)
SnO	SnO ₂ :Sb	RFMS	200	Cuarzo	3.34	2.3×10 ¹⁸	510	±6	2.9	(Yang et al., 2015)
SnO	SnO ₂	DCMS	RT	Vidrio	5.27	1.9×10 ¹⁷	10 ³	±3	3.27	(Z. Wang et al., 2015)
SnO	SnO ₂	CSP	350	Vidrio	7.8	6.8×10 ¹⁸	-	±1	0.57	(Eqbal et al., 2019)
SnO _x	SnO _x	DCMS	RT	Vidrio	1.1	3.5×10 ¹⁷	10 ¹	±6	4.7	Este trabajo
SnO _x	SnO _x	DCMS	RT	Poli-imida	1.1	3.5×10 ¹⁷	10 ²	±3	2.2	Este trabajo

RFMS: Pulverización catódica RF, TE: Evaporación térmica, EBE: Evaporación por haz de electrones, CSP: Spray pirolisis y YSZ: Óxido de zirconio estabilizado con itrio

En la figura 42 se muestra un diagrama de bandas de energía correspondiente a la unión del p-SnO_x/n-SnO_x basado en datos experimentales obtenidos en este trabajo y en datos reportados en la literatura (Neville, 1995; Ogo et al., 2009; Z. Wang et al., 2015). Los valores de las barreras de energía para electrones (ΔE_c) y huecos (ΔE_v) se calcularon a partir de los valores experimentales de los XPS de la banda de valencia y de los valores de energía de la banda prohibida que se obtuvieron de la gráfica de Tauc (ver sección 3.1). La barrera de la banda de valencia es 2.29 eV ($\Delta E_v = E_{v(n)} - E_{v(p)} = 3.00 - 0.71 = 2.29$ eV). Este valor se refiere a la barrera de energía (ΔE_v) para la inyección de huecos y está cerca de nuestro valor de encendido medido para el dispositivo en plano (2.24 V) fabricado sobre poli-imida. La barrera de la banda de conducción se calculó con la relación $\Delta E_c = E_{g(p)} - E_{g(n)} + \Delta E_v = 2.23$ eV. Debido a que la energía de la banda prohibida es similar entre el p-SnO_x y el n-SnO_x, la energía de las barreras también es similar. Los valores de afinidad electrónica (χ) se tomaron de la literatura y corresponden a 4.3 eV para n-SnO_x y 5.1 eV para p-SnO_x. No está de más resaltar que el diagrama de bandas de energía de la figura 42 nos permitió explicar el valor de voltaje de encendido del diodo fabricado en este trabajo.

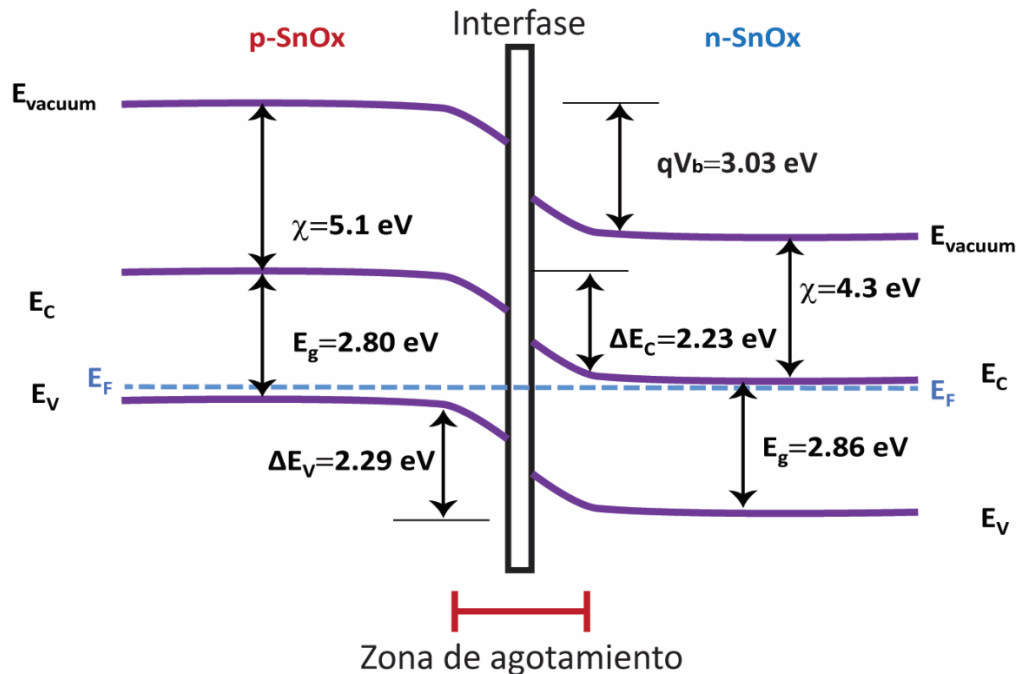


Figura 42. Diagrama de bandas de energía para una unión p-SnO_x/n-SnO_x dibujada a partir de los datos de este trabajo y de la afinidad electrónica reportada en la literatura.

Capítulo 4. Conclusiones

Fue posible ajustar el tipo de portador de las películas delgadas de SnO_x, cuando se varían las condiciones de depósito utilizando la técnica de pulverización catódica reactiva DC. Las películas delgadas de SnO_x mostraron un comportamiento de tipo p en el intervalo de ppO₂ de 4.8 a 9.5 % después de un tratamiento térmico a 180 °C en aire durante 30 min. Las películas delgadas SnO_x depositadas a ppO₂ entre 15.3 % y 18.5 % exhibieron un comportamiento de tipo n. El mayor valor de movilidad Hall tipo p fue obtenido para las películas delgadas de SnO_x crecidas a ppO₂ de 8.0 % con un valor 1.1 cm²/Vs, mientras que el valor más alto obtenido para las tipo n fue de 22.2 cm²/Vs cuando las películas delgadas de SnO_x son crecidas a una ppO₂ de 18.5 %, siendo estos valores de movilidad similares a los reportados en la literatura.

La metodología desarrollada en este trabajo permitió la obtención de películas de SnO_x tipo p y tipo n con mezcla de fases de estructura tetragonal de α-Sn y β-SnO_x para las películas p-SnO_x, y una sola fase para las películas de n-SnO_x, todo esto después de ser sometidas a un tratamiento térmico a 180 °C en aire. En las películas de p-SnO_x la cantidad de Sn⁰ disminuyó con la presión parcial de oxígeno, sin embargo, el Sn⁰ no desapareció completamente de la estructura. Estas trazas de Sn⁰ formaron, posiblemente, los estados aceptores en la estructura del p-SnO_x responsable de la conductividad tipo p. Por otra parte, la transmitancia aumentó para todas las películas de SnO_x en un intervalo de 84.1 a 87 % y la energía de la banda prohibida fue similar entre las películas delgadas tipo n y tipo p después del tratamiento térmico. La energía de los valores de energía de la banda prohibida fue de 2.80 eV y 2.86 eV para la película a una ppO₂ de 8.0 % y 18.5 %, respectivamente.

Las películas delgadas de SnO_x a ppO₂ de 8.0 % y ppO₂ de 18.5 % después del tratamiento térmico mostraron concentraciones atómicas relativas iguales a 53 % de Sn²⁺ y 47 % de O, con estequiometría de SnO_{1.12}, pero con una fase diferente en la estructura cristalina. De lo anterior podemos decir que la variación de la ppO₂ de 8.0 % a 18.5 %, produjo cambios en las películas delgadas de SnO_x después del tratamiento térmico, en relación al tipo de portadores mayoritarios y la fase de la estructura tetragonal, pero no hubo cambios en la proporción de átomos Sn²⁺/O.

Los resultados obtenidos hicieron viable la aplicación de las películas delgadas de SnO_x tipo n y tipo p en electrónica transparente y flexible sobre sustratos poliméricos debido a la baja temperatura de tratamiento térmico (menor de 200 °C). Debido a lo anterior, fue posible evaluar las propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas de p-SnO_x y n-SnO_x como parte de una unión p-n, utilizando películas

delgadas de ITO, Cr y Ti como contactos eléctricos. La caracterización eléctrica demostró que las uniones p-n sobre vidrio tienen características rectificadoras con un voltaje de encendido de 4.7 V, cuando se usa películas delgadas de Ti como contacto eléctrico. Esta unión presentó un valor de transmitancia de 85 % para el apilamiento conformado por vidrio/ITO/p-SnO_x/n-SnO_x. Las uniones de SnO_x sobre poli-imida exhiben características rectificadoras I-V con un voltaje de encendido de 2.24 V cuando se usa contacto de Cr. Se observó que al disminuir el radio de curvatura el voltaje de encendido disminuye al igual que la corriente que se rectifica.

Literatura citada

- Akinwande, D., Petrone, N., Hone, J. 2014. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature Communications*, 5, 1–12. doi:10.1038/ncomms6678
- Allen, J. P., Scanlon, D. O., Piper, L. F. J., Watson, G. W. 2013. Understanding the defect chemistry of tin monoxide. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(48), 8194–8208. doi:10.1039/C3TC31863J
- Banerjee, A. N., Chattopadhyay, K. K. 2005. Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 50(1–3), 52–105. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2005.10.001
- Barquinha, P., Martins, R., Pereira, L., Fortunato, E. 2012. *Transparent oxide electronics: from materials to devices* (1st ed). John Wiley & Sons.
- Barquinha, P., Pereira, L., Gonçalves, G., Martins, R., Fortunato, E. 2009. Toward High-Performance Amorphous GIZO TFTs. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(3), H161–H168. doi:10.1149/1.3049819
- Batzill, M., Diebold, U. 2005. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in surface science*, 79(2), 47–154. doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002
- Bogusz, A., Müller, A. D., Blaschke, D., Skorupa, I., Bürger, D., Scholz, A., Schmidt, O. G., Schmidt, H. 2014. Resistive switching in polycrystalline YMnO_3 thin films. *AIP Advances*, 4(10), 107135. doi:10.1063/1.4899188
- Brotherton, S. D. 2013. *Introduction to Thin Film Transistors* (1st Ed). doi:10.1007/978-3-319-00002-2_3
- Caraveo-Frescas. 2013. *Transparent oxide semiconductors for emerging electronics*. 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., Alshareef, H. N. 2013. Record mobility in transparent p-type tin monoxide films and devices by phase engineering. *ACS Nano*, 7(6), 5160–5167. doi:10.1021/nn400852r
- D. A. Fraser. 1986. *The Physics of Semiconductor Devices* (4a ed.). Oxford Physics Series: New York.
- Das, R., He, X., Ghaffarzadeh, K. 2018. *Flexible, Printed and Organic Electronics 2019–2029: Forecasts, Players & Opportunities*. Recuperado el 31-06-2020 de <https://www.idtechex.com/en/research-report/flexible-printed-and-organic-electronics-2019-2029-forecasts-players-and-opportunities/639>
- Davis, L., MacDonald, N., Palmberg, P., Riach, G., Weber, R. 1976. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Division, Perkin elmer Corporation.
- El-Gendy, Y. A. 2017. Effects of film thickness on the linear and nonlinear refractive index of p-type SnO films deposited by e-beam evaporation process. *Physica B: Condensed Matter*, 526, 59–63. doi:10.1016/j.physb.2017.06.006

- Eqbal, E., Raphael, R., Saji, K. J., Anila, E. I. 2019. Fabrication of p-SnO/n-SnO₂ transparent p-n junction diode by spray pyrolysis and extraction of device's intrinsic parameters. *Materials Letters*, 247, 211–214. doi:10.1016/j.matlet.2019.03.122
- Facchetti, A., Marks, T. 2010. *Transparent electronics: from synthesis to applications* (1st ed). John Wiley & Sons.
- Feldman, M. 2014. *Nanolithography The Art of Fabricating Nanoelectronic and Nanophotonic Devices and Systems* (1st ed). Woodhead Publishing.
- Fortunato, E., Barquinha, P., Martins, R. 2012. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. *Advanced Materials*, 24(22), 2945–2986. doi:10.1002/adma.201103228
- Fortunato, E., Barros, R., Barquinha, P., Figueiredo, V., Park, S.-H. K., Hwang, C.-S., 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. doi:10.1063/1.3469939
- Franklin, A. D. 2015. Nanomaterials in transistors: From high-performance to thin-film applications. *Science*, 349(6249), 2750.
- Garzon-Fontecha, A. 2016. Síntesis y caracterización de películas delgadas de SnO:N tipo p para aplicaciones en electrónica flexible. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 68 pp.
- Garzon-Fontecha, De La Cruz, W., Quevedo, M. 2017. Electrical, optical, and structural characterization of p-type N-doped SnO thin films prepared by thermal oxidation of sputtered SnN_x thin films. *Surface and Interface Analysis*, 49(12), 1225–1231. doi:10.1002/sia.6313
- Ginley, D. S., Perkins, J. D. 2011. Transparent Conductors. En D. S. Ginley (Ed.), *Handbook of Transparent Conductors*. doi:10.1007/978-1-4419-1638-9
- Granato, D. B., Caraveo-Frescas, J. A., Alshareef, H. N., Schwingenschlögl, U. 2013. Enhancement of p-type mobility in tin monoxide by native defects. *Applied Physics Letters*, 102(21), 212105. doi:10.1063/1.4808382
- Han, S. J., Kim, S., Ahn, J., Jeong, J. K., Yang, H., Kim, H. J. 2016. Composition-dependent structural and electrical properties of p-type SnO_x thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering: Effects of oxygen pressure and heat treatment. *RSC Advances*, 6, 71757. doi:10.1039/c6ra08726d
- Hosono, H., Ogo, Y., Yanagi, H., Kamiya, T. 2011. Bipolar Conduction in SnO Thin Films. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14(1), H13–H16. doi:10.1149/1.3505288
- In-Tak, C., Myeonghun, U., Sang-Hun, S., Jong-Ho, L., 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. doi:10.1088/0268-1242/29/4/045001
- Jeong, C.-Y., Lee, D., Han, Y.-J., Choi, Y.-J., Kwon, H.-I. 2015. Subgap states in p-channel tin monoxide thin-film transistors from temperature-dependent field-effect characteristics. *Semiconductor Science and Technology*, 30(8), 085004. doi:10.1088/0268-1242/30/8/085004

- Khan, S., Lorenzelli, L., Dahiya, R. S. 2015. Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review. *IEEE Sensors Journal*, 15(6), 3164–3185. doi:10.1109/JSEN.2014.2375203
- Lee, M.-J., Seo, S., Kim, D.-C., Ahn, S.-E., Seo, D. H., Yoo, I.-K., Baek, I.-G., Kim, D.-S., Byun, I.-S., Kim, S.-H., Hwang, I.-R., Kim, J.-S., Jeon, S.-H., Park, B. H. 2007. A Low-Temperature-Grown Oxide Diode as a New Switch Element for High-Density, Nonvolatile Memories. *Advanced Materials*, 19(1), 73–76. doi:10.1002/adma.200601025
- Lee, S. J., Jang, Y., Kim, H. J., Hwang, E. S., Jeon, S. M., Kim, J. S., Moon, T., Jang, K.-T., Joo, Y.-C., Cho, D.-Y., Hwang, C. S. 2018. Composition, microstructure, and electrical performance of sputtered SnO thin films for p-type oxide semiconductor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(4), 3810–3821. doi:10.1021/acsami.7b17906
- Li, R.-W., Liu, G. 2020. *Flexible and Stretchable Electronics: Materials, Design, and Devices* (R.-W. Li, G. Liu, Eds.). Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd.
- Li, X., Liang, L., Cao, H., Qin, R., Zhang, H., Gao, J., Zhuge, F. 2015. Determination of some basic physical parameters of SnO based on SnO/Si pn heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 106, 132102. doi:10.1063/1.4916664
- Liang, L. Y., Liu, Z. M., Cao, H. T., Yu, Z., Shi, Y. Y., Chen, A. H., Zhang, H. Z., Fang, Y. Q., 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. doi:10.1149/1.3385390
- Lin, S.-S., Tsai, Y.-S., Bai, K.-R. 2016. Structural and physical properties of tin oxide thin films for optoelectronic applications. *Applied Surface Science*, 380, 203–209. doi:10.1016/J.APSUSC.2016.01.188
- Liu, Q. J., Liu, Z. T., Feng, L. P. 2010. First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of tetragonal SnO₂ and SnO. *Computational Materials Science*, 47(4), 1016–1022. doi:10.1016/j.commatsci.2009.11.038
- Moulder, J. F., Chastain, J. 1992. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.
- Nathan, A., Ahnood, A., Cole, M. T., Sungsik, L., Suzuki, Y., Hiralal, P., Bonaccorso, F., Hasan, T., Garcia-Gancedo, L., Dyadyusha, A., Haque, S., Andrew, P., Hofmann, S., Moultrie, J., Daping, C., Flewitt, A. J., Ferrari, A. C., Kelly, M. J., ... Milne, W. I. 2012. Flexible electronics: The next ubiquitous platform. *Proceedings of the IEEE*, 100, 1486–1517. doi:10.1109/JPROC.2012.2190168
- Neville, R. C. 1995. Chapter V - Basic Theoretical Performance. En R. C. Neville (Ed.), *Solar Energy Conversion* (2nd Ed). doi:10.1016/B978-044489818-0/50005-3
- Nguyen, A. H.-T., Nguyen, M.-C., Choi, J., Han, S., Kim, J., Choi, R. 2017. Electrical performance enhancement of p-type tin oxide channel thin film transistor using aluminum doping. *Thin Solid Films*, 641, 24–27. doi:10.1016/J.TSF.2017.01.032

- Nikiforov, A., Timofeev, V., Mashanov, V., Azarov, I., Loshkarev, I., Volodin, V., Gulyaev, D., Chetyrin, I., Korolkov, I. 2020. Formation of SnO and SnO₂ phases during the annealing of SnO(x) films obtained by molecular beam epitaxy. *Applied Surface Science*, 512, 145735. doi:10.1016/j.apsusc.2020.145735
- Ogo, Y., Hiramatsu, H., Nomura, K., Yanagi, H., Kamiya, T., Kimura, M., Hirano, M., 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. doi:10.1002/pssa.200881792.
- Okoroanyanwu, U. 2011. *Chemistry and Lithography*. SPIE Press.
- Pan, S. S., Wang, S., Zhang, Y. X., Luo, Y. Y., Kong, F. Y., Xu, S. C., Xu, J. M., Li, G. H. 2012. p-type conduction in nitrogen-doped SnO₂ films grown by thermal processing of tin nitride films. *Applied Physics A*, 109(2), 267–271. doi:10.1007/s00339-012-7288-5
- Petti, L., Münzenrieder, N., Vogt, C., Faber, H., Büthe, L., Cantarella, G., Bottacchi, F., Anthopoulos, T. D., Tröster, G. 2016. Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics. *Applied Physics Reviews*, 3(2), 021303. doi:10.1063/1.4953034
- Saji, K. J., Mary, A. P. R. 2015. Tin oxide based p and n-type thin film transistors developed by RF sputtering. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(9), 101–104. doi:10.1149/2.0091509jss
- Saji, K. J., Venkata Subbaiah, Y. P., Tian, K., 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. doi:10.1149/2.0091509jss
- Sanal, K. C., 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. doi:10.1016/j.mseb.2013.04.007
- Sathyamoorthy, R., Murugavel, A., Bangaru, G., Gautam, S., Chae, K., Kandasami, A. 2014. Fabrication of p-n Junction Diode Using SnO/SnO₂ Thin Films and Its Device Characteristics. *Electronic Materials Letters*, 10, 743–747. doi:10.1007/s13391-013-3297-6
- Sen, S. K., Sen, S., Bauer, C. L. 1981. Determination of the oxidation states of tin by Auger electron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 82(2), 157–164. doi:10.1016/0040-6090(81)90439-9
- Skjærvø, S. H., Wefring, E. T., Nesdal, S. K., Gaukås, N. H., Olsen, G. H., Glaum, J., Tybell, T., Selbach, S. M. 2016. Interstitial oxygen as a source of p-type conductivity in hexagonal manganites. *Nature Communications*, 7, 13745. doi:10.1038/ncomms13745
- Sze, S. M., Ng, K. K. 2006. *Physics of Semiconductor Devices* (3rd Ed). John Wiley & Sons.
- Togo, A., Oba, F., Tanaka, I., Tatsumi, K. 2006. First-principles calculations of native defects in tin monoxide. *Physical Review B*, 74(19), 195128. doi:10.1103/PhysRevB.74.195128
- Tompkins, H., Eugene, I. 2005. *Handbook of Ellipsometry* (1st Ed; H. Tompkins, I. Eugene, Eds.). Science Direct.
- Tsai, F.-S., Wang, S.-J., Tu, Y.-C., Hsu, Y.-W., Kuo, C.-Y., Lin, Z.-S., Ko, R.-M. 2011. Preparation of p-SnO/n-ZnO Heterojunction Nanowire Arrays and Their Optoelectronic Characteristics under UV Illumination. *Applied Physics Express*, 4(2), 25002. doi:10.1143/apex.4.025002

- Um, J., Kim, S. E. 2014. Homo-junction pn diode using p-type SnO and n-type SnO₂ thin films. *ECS Solid State Letters*, 3(8), P94–P98. doi:10.1149/2.0051408ssl
- Wager, J. F., Keszler, D. A., Presley, R. E. 2008. *Transparent Electronics*. Springer New York.
- Wang, F., Wu, M. Z., Wang, Y. Y., Yu, Y. M., Wu, X. M., Zhuge, L. J. 2013. Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films. *Vacuum*, 89(1), 127–131. doi:10.1016/j.vacuum.2012.02.040
- Wang, Z. 2018. *P-type Oxide Semiconductors for Transparent & Energy Efficient Electronics*. King Abdullah University of Science and Technology. 212 pp.
- Wang, Z., Nayak, P. K., Albar, A., Wei, N., Schwingenschlögl, U., Alshareef, H. N. 2015. Transparent SnO-SnO₂ p-n Junction Diodes for Electronic and Sensing Applications. *Advanced Materials Interfaces*, 2(18), 1500374. doi:10.1002/admi.201500374
- Wenckstern, H. von, Splith, D., Lanzinger, S., Schmidt, F., Müller, S., Schlupp, P., Karsthof, R., Grundmann, M. 2015. pn-Heterojunction Diodes with n-Type In₂O₃. *Advanced Electronic Materials*, 1(4), 1400026. doi:10.1002/aelm.201400026
- Yabuta, H., Kaji, N., Hayashi, R., Kumomi, H., Nomura, K., Kamiya, T., Hirano, M., Hosono, H. 2010. Sputtering formation of p-type SnO thin-film transistors on glass toward oxide complimentary circuits. *Applied Physics Letters*, 97(7), 72111. doi:10.1063/1.3478213
- Yang, T., Zhao, J., Li, X., Gao, X., Xue, C., Wu, Y., Tai, R. 2015. Preparation and characterization of p-type transparent conducting SnO thin films. *Materials Letters*, 139, 39–41. doi:10.1016/j.matlet.2014.10.040
- Zhang, K. H. L., Xi, K., Blamire, M. G., Egdell, R. G. 2016. P-type transparent conducting oxides. *Journal of Physics Condensed Matter*, 28(38), 383002. doi:10.1088/0953-8984/28/38/383002
- Zhang, W., Zhang, X., Lu, C., Wang, Y., Deng, Y. 2012. Flexible and Transparent Paper-Based Ionic Diode Fabricated from Oppositely Charged Microfibrillated Cellulose. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(16), 9227–9234. doi:10.1021/jp301924g
- Zhang, Y., Mei, Z., Cui, S., Liang, H., Liu, Y., Du, X. 2016. Flexible Transparent Field-Effect Diodes Fabricated at Low-Temperature with All-Oxide Materials. *Advanced Electronic Materials*, 2(5), 1500486. doi:10.1002/aelm.201500486