

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



---

**Maestría en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Fabricación y caracterización eléctrica de microdiodos  
Schottky transparentes de películas delgadas de  $ZnO_x$**

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

Presenta:

**Angel Regalado Contreras**

Ensenada, Baja California, México  
2020

Tesis defendida por  
**Angel Regalado Contreras**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Wencel José De La Cruz Hernández**  
Director de tesis

**Dr. Mario Humberto Farías Sánchez**

**Dra. María del Carmen Maya Sánchez**



---

**Dr. Sergio Fuentes Moyado**  
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**  
Directora de Estudios de Posgrado

*Angel Regalado Contreras © 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 **Angel Regalado Contreras** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias

### **Fabricación y caracterización eléctrica de microdiodos Schottky transparentes de películas delgadas de ZnO<sub>x</sub>**

Resumen aprobado por:

---

**Dr. Wencil José De La Cruz Hernández**  
Director de tesis

En el presente trabajo se aborda la fabricación de microdiodos Schottky transparentes, realizando la unión de una película delgada de óxido de zinc (ZnO<sub>x</sub>) con una película delgada de óxido de indio dopado con estaño (ITO), la primera es usada como semiconductor y la segunda, como el metal (o contacto eléctrico). La fabricación de los diodos se lleva a cabo mediante la técnica de fotolitografía. Las películas de ZnO<sub>x</sub> se preparan por medio de la técnica de ablación láser sobre sustratos de vidrio, en ambiente reactivo de O<sub>2</sub> y a temperatura ambiente. Las películas de ITO y de cromo que se usan en este trabajo se crecen por la técnica de pulverización catódica. En este trabajo de tesis también se estudian las características eléctricas de las películas depositadas de ZnO<sub>x</sub> a diferentes presiones de trabajo de O<sub>2</sub>. Las películas delgadas de ZnO<sub>x</sub> depositadas a una presión de trabajo de 15 mTorr muestran características que se consideran adecuadas para la fabricación de un diodo Schottky ( $n_i = -5.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ;  $\rho = 0.06 \text{ } \Omega\text{cm}$ ;  $\mu = 2.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Tales películas son analizadas por UV-Vis, obteniendo valores de transmitancia promedio de 85 % y un ancho de banda de energía prohibida de 3.65 eV. También se muestran las concentraciones atómicas relativas de las películas depositadas en este trabajo, obtenidas por medio de la técnica de espectroscopia de electrones fotoemitidos. Para el caso de la película de ZnO<sub>x</sub> de interés (depositada 15 mTorr de presión de trabajo), las concentraciones atómicas calculadas son 37.7 % de Zn y 62.3 % de O. Se analiza el comportamiento eléctrico de uno de los dispositivos fabricados con electrodos de ITO, y se implementa un modelo reportado en la literatura que reproduce con precisión aceptable las mediciones realizadas, obteniendo parámetros equivalentes a un diodo Schottky con  $n = 66.68$ ,  $J_0 = 177156.17 \text{ A/m}^2$  y  $\phi_{S_n} = 0.28 \text{ eV}$ . También, se muestra el comportamiento eléctrico de un dispositivo, reemplazando los electrodos de ITO por cromo, y se observa un comportamiento típico de contacto óhmico con el ZnO<sub>x</sub>.

**Palabras clave:** Diodo Schottky, ZnO<sub>x</sub>, películas delgadas, xps.

Abstract of the thesis presented by **Angel Regalado Contreras** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanociencias.

### **Fabrication and electrical characterization of transparent ZnOx-based Schottky diode**

Abstract approved by:

---

**Dr. Wencel José De La Cruz Hernández**  
Thesis Advisor

Fabrication of transparent Schottky microdiodes is investigated, making a zinc oxide (ZnOx) thin film-ITO thin-film union; the first of them is used as a semiconductor and the second one, as the electrode. The fabrication process was by means of photolithography. ZnOx films were grown on glass substrates by laser ablation technique, in a room temperature-reactive O<sub>2</sub> environment; electrical characteristics of ZnO<sub>x</sub> deposited films at different O<sub>2</sub> working pressures also were studied. ZnOx thin films used on diode fabrication were deposited on 15 mTorr working pressure and show electrical characteristics:  $n_i = 5.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ;  $\rho = 0.06 \text{ } \Omega\text{cm}$ ;  $\mu = 2.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , which are considered suitable for its implementation in a Schottky diode. Such films are analyzed by UV-Vis, obtaining average transmittance values of 85% and an optical Energy Gap of 3.65 eV. Relative atomic concentrations of thin films deposited also were obtained by X-ray Photoelectron Spectroscopy technique. In ZnOx film deposited at 15 mTorr working pressure, the atomic concentrations were 37.7% Zn and 62.3% O. The electrical behavior of ITO electrodes Schottky diode is analyzed considering a literature reported based model, which can reproduce the electrical measurements with acceptable precision, obtaining Schottky diode parameters  $n = 66.68$ ,  $J_0 = 177156.17 \text{ A/m}^2$  and  $\phi_{Sn} = 0.28 \text{ eV}$ . Another electrical characterization of this device is also shown, replacing ITO electrodes by chromium electrodes, and a typical behavior of ohmic contact with ZnOx film is observed.

**Keywords: Schottky diode, ZnOx, Thin film, XPS.**

## **Dedicatoria**

### **A la condición humana.**

**De las innumerables formas en que se manifiesta, estructura, y organiza la materia, que agradable coincidencia la de existir precisamente en esta; tan misteriosa, tan efímera, tan contradictoria...**

**Es un deleite saberse vivo, es un orgullo sentirse HUMANO.**

## Agradecimientos

A todos los individuos que directa o indirectamente, de forma voluntaria o coercitiva, contribuyen con el pago oportuno de sus impuestos al incremento de los activos presupuestarios que conforman el erario del Estado Mexicano, de cuyos fondos, las autoridades administrativas del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología han destinado recursos económicos para:

- A) La creación y operación de los centros de investigación involucrados en mi formación: Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada (CICESE) y Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la U.N.A.M., instituciones a las cuales también manifiesto un profundo agradecimiento.
- B) Otorgarme la beca de manutención, con CVU: 843112, por cuyo monto he podido subsistir para realizar con dedicación exclusiva el proyecto de maestría que se presenta en este manuscrito.

Enfatizando el agradecimiento de tales contribuciones tributarias a las procedentes de los mexicanos cuyas condiciones de desigualdad y marginación, les impiden tener una vida digna y feliz, libre de los estragos de la ignorancia y la miseria, a cuyo pesar se construye el país en el que vivimos, y en contra de la cual lucha indirectamente todo desarrollo científico y tecnológico que como especie se pueda lograr.

Al Dr. Wencil José de la Cruz Hernández, por haberme tolerado con paciencia en cada muestra perdida y en cada equipo averiado, siendo mi mentor en el extenso campo de la micro fabricación. A los miembros de mi comité de tesis, al Dr. Mario Humberto Farías Sánchez y la Dra. María del Carmen Maya Sánchez, por el valioso tiempo y disposición para reuniones, y por su tiempo invertido en realizar oportunos comentarios y correcciones que me ayudaron a llevar a buen término este trabajo de grado.

A mis profesores de asignatura del posgrado, por haber contribuido con sus enseñanzas a desecharme ideas falsas, a adquirir nuevas habilidades académicas, y a refinar mi visión del mundo. Al grupo de trabajo NANODID, por hacer que las cosas en el laboratorio fueran más fáciles; a los compañeros de la Universidad de Sonora Miguel y Guillermo, por su apoyo en experimentos y mediciones. Al todo el personal técnico de

la UNAFAB del C.N.Y.N., en especial, el Dr. Harvi A. Castillo; así como a todo el personal administrativo y de intendencia del C.N.Y.N. y del CICESE, en especial a Laura Rebeca Pineda, por estar siempre pendiente del bienestar estudiantil de todos mis compañeros del CICESE.

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

A mis padres, Angel y Rosa, por haberme criado con tanto amor como les fue posible, que no he tenido más remedio que tratar de convertirme en un ciudadano de provecho, eligiendo para ello el camino de la formación científica. A Mary, mi puchipú, por haberme acompañado con tanto cariño en este proceso de vida. Al grupo de música del CICESE, por ser el nicho en donde se sanaron algunas de mis frustraciones, en los momentos más necesarios, en especial a mi amigo Roihli. A mis amigos Lalo y Mara que me acompañan a la distancia y que llevo en el corazón.

A los héroes anónimos que desinteresadamente comparten clases, tutoriales y blogs sobre tópicos científicos al respecto de los cuales solo hay un puñado de personas expertas en todo el mundo, y de donde aprendí mucho.

## Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tablas.....	xii
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
1.1 Antecedentes.....	1
1.1.1. Materiales semiconductores.....	1
1.1.2. Electrónica flexible y transparente.....	2
1.1.3. Diodos para EFT.....	4
1.2 Hipótesis.....	9
1.3 Objetivos.....	9
1.3.1 Objetivo general .....	9
1.3.2 Objetivos específico.....	9
<b>Capítulo 2. Metodología</b>	
2.1. Depósito de películas delgadas.....	10
2.1.1 Pulverización catódica.....	10
2.1.2. Depósito por ablación láser.....	11
2.1.3. Depósito por descomposición química de vapores.....	14
2.2. Fotolitografía.....	16
2.3. Evaluación de parámetros físicos de las películas delgadas.....	20
2.3.1. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS).....	20
2.3.2. Propiedades eléctricas de las películas delgadas.....	21
2.3.3. Espesores, transmitancia y $E_g$ .....	22
2.4. Mediciones eléctricas del diodo.....	23
<b>Capítulo 3. Resultados y discusiones</b>	
3.1 Películas delgadas de $ZnO_x$ .....	25



3.1.1. Caracterización química.....	25
3.1.2. Propiedades eléctricas.....	31
3.1.3. Transmitancia y $E_g$ .....	33
3.1.4. Tasa de depósito.....	35
3.2. Películas delgadas de ITO.....	37
3.2.1. Caracterización química.....	37
3.2.2. Propiedades eléctricas.....	40
3.2.3. Tasa de depósito.....	41
3.3. Fabricación.....	42
3.4. Mediciones eléctricas del dispositivo.....	46
3.5. Perspectivas.....	52
<b>Capítulo 4. Conclusiones.....</b>	<b>54</b>
<b>Literatura citada.....</b>	<b>56</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b>	Curvas I-V de un diodo ideal (azul) vs un diodo real (negro). (Boylestad y Nashelsky, 2009)(Imagen editada).....	4
<b>Figura 2.</b>	Diagrama de la interacción de las bandas de energía del metal y del semiconductor tipo n para formar una barrera Schottky A)Antes del contacto físico, y B) en contacto físico.....	6
<b>Figura 3.</b>	Arreglo experimental de pulverización catódica con magnetrón y fuente de corriente alterna.....	11
<b>Figura 4.</b>	Arreglo experimental de ablación láser en ambiente reactivo.....	12
<b>Figura 5.</b>	Proceso CVD asumiendo dos reactantes en fase gaseosa. Los números indican el paso descrito previamente.....	15
<b>Figura 6.</b>	Diagrama de flujo del proceso de fotolitografía asistido con fotomáscaras.....	18
<b>Figura 7.</b>	Ilustración de los pasos seguidos en el proceso de fabricación del diodo.....	19
<b>Figura 8.</b>	Fotoelectrón producido por la incidencia de una onda electromagnética.....	20
<b>Figura 9.</b>	Medición de resistividad (lado izquierdo) y de Voltaje Hall (Lado derecho) por la técnica de Van der Pauw.....	22
<b>Figura 10.</b>	ConFiguración básica de un elipsómetro. Se omiten detalles técnicos.....	22
<b>Figura 11.</b>	A) Fotografía de la estación de trabajo empleada para las mediciones eléctricas. B) Fotografía de la medición eléctrica sobre un dispositivo terminado.....	24
<b>Figura 12.</b>	Espectros de baja resolución de las películas de ZnOx depositadas a diferentes presiones de trabajo de oxígeno. Las líneas verticales a lo largo del eje X, son las señales identificadas siendo las líneas negras correspondientes a las señales XPS, y las líneas azules a las señales y rojas a las señales Auger.....	25
<b>Figura 13.</b>	Ajuste exponencial del comportamiento de las intensidades de las especies de Zinc detectadas en los espectros XPS de baja resolución, equivalente a la función transmisión del equipo de medición.....	28
<b>Figura 14.</b>	Espectros XPS de alta resolución en las regiones correspondientes al Zn 2p, de las películas de ZnOx.....	29

- Figura 15.** Espectros XPS de alta resolución en las regiones correspondientes al O 1s, de las películas de ZnOx depositadas a diferentes presiones de trabajo. La descomposición de los picos permite distinguir solo dos componentes en cada espectro.....30
- Figura 16.** Concentración de portadores mayoritarios, movilidad y resistividad de películas delgadas de ZnOx depositadas a diferentes presiones de trabajo.....32
- Figura 17.** Transmitancia y absorbanza de la película delgada de ZnOx depositada a 15mTorr.....33
- Figura 18.** Gráfico de Tauc para obtener el Eg de la película de ZnOx crecida a 15mTorr.....34
- Figura 19.** Gráfico de dispersión del espesor de las películas de ZnOx con su respectivo tiempo de depósito; los cuadros representan la intersección entre parámetros, y la línea roja es un ajuste lineal de la pendiente de los puntos obtenidos. La etiqueta numérica un lado del cuadro corresponde al espesor de la película en nm.....36
- Figura 20.** Izquierda, esquema de los puntos medidos y las interpolaciones. Derecha, perfil de espesores.....38
- Figura 21.** Identificación de los picos de los elementos presentes en la película delgada de ITO analizada por XPS. La línea roja es la medición, las líneas negras y azules son las posiciones en el eje x de los picos identificados.....38
- Figura 22.** Espectros XPS de alta resolución de películas de ITO para realizar cuantificación. A) corresponde a la señal de O 1S, B corresponde a la señal In 3d5/2, y C) corresponde a la señal Sn 3d5/2.....40
- Figura 23.** Gráfico de dispersión del espesor de las películas de ITO con su respectivo tiempo de depósito; los cuadrados representa la intersección entre parámetros, y la línea roja es un ajuste lineal por software de la pendiente de los puntos obtenidos. La etiqueta numérica debajo del cuadrado corresponde al espesor de la muestra en nm.....42
- Figura 24.** Patrón de fotolitografía en películas delgadas de ITO sobre vidrio, cuyo decapado fue realizado mediante una variación de las técnicas reportadas Bradshaw y Hughes.....43
- Figura 25.** Espesor de una película de ZnOx cuando es sometido a un ataque químico en función del tiempo de decapado. La línea roja representa el ajuste lineal de los puntos, los cuadrados representa la intersección entre parámetros.....44
- Figura 26.** A1) Fotografía y A2) Ilustración, donde se observa la muestra con el patrón de fotoresina revelado, pero antes del ataque químico; B1) Fotografía y B2) Ilustración, después de realizar el ataque y de haber retirado la fotoresina restante, lo que implica haber finalizado el proceso de fabricación del dispositivo.....45

- Figura 27.** Izquierda, mediciones eléctricas a 2 dispositivos de diferentes dimensiones, fabricados con electrodos de ITO. Derecha, mediciones para 2 dispositivos fabricados con electrodos de cromo.....46
- Figura 28.** A) Circuito eléctrico del dispositivo completo B) Circuito eléctrico reducido.....47
- Figura 29.** Modelos del comportamiento eléctrico del diodo fabricado, a partir de los datos obtenidos mediante el análisis de las mediciones realizadas (también graficadas) empleando la metodología reportada por Bennet.....50

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b>	Propiedades físicas generales del ZnO, reportadas por Sumit Vyas (2020).....	7
<b>Tabla 2.</b>	Parámetros experimentales para los depósitos de las películas delgadas de ITO.....	11
<b>Tabla 3.</b>	Señales XPS identificadas en todos los espectros de baja resolución de las diferentes películas de ZnOx.....	26
<b>Tabla 4.</b>	Cuantificación porcentual de Zn y O en las películas de ZnOx, según la presión de depósito.....	30
<b>Tabla 5.</b>	Especies identificadas en todos los espectros XPS de baja resolución de ITO.....	39
<b>Tabla 6.</b>	Cuantificación de las películas delgadas de ITO, y parámetros utilizados.....	39
<b>Tabla 7.</b>	Propiedades eléctricas de las películas delgadas de ITO y de ZnOx (con contactos de ITO).....	41
<b>Tabla 8.</b>	Materiales y espesores correspondientes a las etapas de los dispositivos fabricados DS y DO.....	45
<b>Tabla 9.</b>	Parámetros obtenidos por el método de Bennet para el análisis de las mediciones eléctricas del dispositivo .....	50

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1. Antecedentes

La revolución científica cambió radical y vertiginosamente la forma en que vivimos, comprendemos y nos adaptamos al entorno. La especie humana ha experimentado un acondicionamiento tecnológico tal, que incluso los aspectos más triviales de nuestra actividad diaria están desde asistidos, hasta eminentemente dirigidos por algún dispositivo o sistema artificial. La banca digital en la que se operan las economías del mundo, los sistemas de salud basados en fármacos, y el transporte de bajo consumo impulsado por energías limpias, son algunos ejemplos de ello.

Pero los avances gracias a los cuales son posibles las comodidades tecnológicas cotidianas en la vida del ser humano promedio, se deben fundamentalmente al desarrollo e industrialización acelerada de la disciplina ingenieril conocida como electrónica. A su vez, esta se edifica sobre una variedad de invenciones basadas en materiales semiconductores. De tan amplia gama de dispositivos, hay algunos que destacan por su extraordinaria utilidad individual, así como por la inmensa diversidad de funciones que emergen de la interconexión de varios de ellos en un mismo circuito. El presente trabajo versa precisamente sobre el proceso de fabricación de uno de los tantos dispositivos electrónicos: el diodo.

### 1.1.1. Materiales semiconductores

En palabras simples, los materiales semiconductores son todos aquellos que en determinadas condiciones se comportan como buenos conductores de electricidad, pero en otras condiciones no conducen nada de electricidad. Empero, siendo capaces de reproducir el mismo comportamiento, para las mismas condiciones aplicadas, por supuesto, dentro del rango de operatividad que no altera la integridad química y estructural del material.

En términos de las propiedades de transporte electrónico, los materiales en estado sólido se pueden clasificar en tres grupos fundamentales: conductores, aislantes y semiconductores. La característica más importante en ese sentido es la conductividad eléctrica, que se refiere a la cantidad de densidad electrónica que fluye a través de un material. Así, los conductores permiten mucho de este tránsito; los

aislantes no lo permiten; y los semiconductores, en determinadas condiciones se comportan como conductores, y en otras como aislantes (Pech-Canul y Ravindra, 2019).

La teoría de bandas del estado sólido explica la naturaleza de tal comportamiento esquematizando la densidad electrónica que constituye el material, como bandas de energía. Se atribuyen los enlaces moleculares a la denominada banda de valencia y se postula a la denominada banda de conducción como un nivel energético de fluctuación de densidad electrónica que es proporcional a la intensidad de la diferencia del potencial eléctrico que le produce y a la temperatura (Quinn y Soo Yi, 2018).

En los semiconductores, la banda de valencia y de conducción están separadas por una brecha energética, conocida como banda de energía prohibida (Eg, del inglés *Energy Gap*) con valores aproximados de entre 1eV y 4 eV. Cuando un electrón es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción, produce un estado desocupado en la banda de valencia que se asume como una cuasi partícula de carga positiva, denominada hueco. Electrones y huecos (con carga negativa y positiva, respectivamente) se conocen como portadores de carga (Grundmann, 2016).

En virtud del tipo de portadores de carga que propician su conductividad, los semiconductores son llamados tipo p, si los portadores mayoritarios son los huecos, y tipo n si los portadores mayoritarios son los electrones. Adicional a este hecho, son denominados intrínsecos si su conductividad es inherente a las especies químicas propias del material, o extrínsecos si su conductividad se mejora al insertar una cantidad de átomos de otras especies, denominadas impurezas; tal modificación se denomina dopaje (Sirdeshmukh et al, 2014). Así, existen configuraciones de semiconductores intrínsecos tipo n, como el ZnO.

### **1.1.2. Electrónica flexible y transparente**

Actualmente el Silicio, el Germanio, el Nitruro de Galio y el Arseniuro de Galio son los materiales semiconductores que aún lideran el mercado de los dispositivos electrónicos de alto desempeño y alta escala de integración. No obstante, algunos compuestos conocidos como óxidos metálicos conductores (OMC), dentro de los que también hay semiconductores, han tomado mucha relevancia en el campo de la electrónica, en la última década.

Los OMC presentan buena conductividad (similar al silicio o superior), alta movilidad de portadores de carga, alta transmitancia en el espectro de luz visible, preservación de sus propiedades eléctricas incluso siendo amorfos, o ante deformaciones mecánicas, y es posible sintetizarlos con técnicas de depósito a bajas temperaturas y aún a temperatura ambiente. (Kamiya y Hosono, 2010).

Estas características permiten que se puedan fabricar dispositivos de OMC sobre sustratos transparentes como los vidrios, o hasta flexibles, como el PET u otros polímeros, pues el sustrato solo requiere ser un soporte mecánico, sin tener un rol relevante en el desempeño eléctrico, dando como resultado un campo de oportunidad reciente en la electrónica, conocido como electrónica flexible y transparente (EFT).

Se considera que la EFT surge a partir de la publicación de la síntesis del primer óxido semiconductor transparente de movilidad tipo p, el óxido de cobre y aluminio ( $\text{CuAlO}_2$ ) (Kawazoe et al., 1997). Puesto que la capacidad de producir materiales transparentes tipo p abrió la posibilidad de fabricar dispositivos transparentes funcionales, como los diodos emisores de luz (LED). Uno de los primeros diodos emisores de luz transparentes fue fabricado en homounión de ZnO (Xin-Li Guo et al., 2001).

Desarrollar dispositivos para EFT implica, en forma ideal, la convergencia de tres características físicas aparentemente excluyentes entre sí, en el mismo material (Wager et al., 2008). Primero, que sean diáfanos en el espectro electromagnético perceptible por el ojo humano, es decir, con longitud de onda entre los 400 nm y 700 nm aprox. Segundo, ser capaces de controlar el fenómeno de transporte de portadores de carga, manteniéndose clara la delimitación en alguna de las categorías que conocemos como conductores, semiconductores o aislantes. Tercero, un límite elástico tan alto como fuese posible, o incluso mecánicamente plásticos (Wong y Salleo, 2009).

Así pues, la fabricación de dispositivos para EFT es un paradigma cognoscitivo bastante prometedor, porque involucra el estudio de nuevos materiales compatibles con dicha tecnología, arrastrando consigo la inherente comprensión y confirmación de fenómenos físicos relacionados a la nanotecnología. También es de vital importancia el estudio de procesos de fabricación y técnicas de depósito eficientes para la producción a nivel industrial, pues la relación Costo-Desempeño-Escalabilidad (CDE), juega un rol determinante en qué tipo de materiales y dispositivos trascienden las barreras de los laboratorios.

Algunos de los inventos de la EFT ya están a la venta y al alcance del individuo promedio, entre los que se encuentran las pantallas OLED transparentes y los teléfonos celulares flexibles. Los dispositivos electrónicos fundamentales en la EFT (diodos, transistores, capacitores, resistores, etc.) pueden ser usados



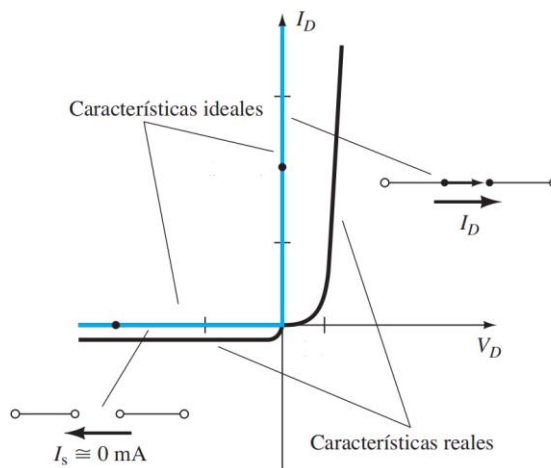
en electrónica de consumo si la relación CDE es adecuada, por lo que éstas innovaciones generan grandes ganancias económicas. El mercado internacional para la electrónica flexible y transparente está proyectado para alcanzar los 87,200 millones de dólares anuales, hacia el 2025. (Baraquita et al, 2012).

### 1.1.3. Diodos para EFT

El diodo es un dispositivo de transporte electrónico, de estado sólido, de dos terminales. Al aplicarse una diferencia de potencial eléctrico entre esas terminales, el diodo permite el transporte electrónico en un sentido (a lo que se llama polarización directa), pero lo obstruye en el otro (a lo que se le conoce como polarización inversa) (Boylestad y Nashelsky, 2009).

Los estados de polarización en un diodo ideal, serían análogos a los estados de un interruptor eléctrico: en polarización directa, se comporta como un circuito cerrado sin resistencia, permitiendo todo el flujo electrónico que sea posible; y en polarización inversa, actúa como un circuito abierto, sin permitir paso de corriente eléctrica.

El diodo real en cambio, requiere que se le aplique un voltaje mínimo para dar paso a corriente eléctrica en polarización directa, debido a la resistencia intrínseca inherente a los materiales que le componen; y en la polarización inversa, sí se produce una pequeña corriente (corriente de fuga) a través del diodo. La Figura 1 ilustra la respuesta Voltaje-Corriente de tales comportamientos.



**Figura 1.** Curvas I-V de un diodo ideal (azul) vs un diodo real (negro). (Boylestad y Nashelsky, 2009)(Imagen editada)

El diodo más simple es la unión de un material semiconductor tipo p con otro material semiconductor tipo n. Hay una inmensa variedad de diodos, pero uno de los más importantes que existen en la electrónica convencional, es el diodo Schottky (que de ahora en adelante lo denominaré por las letras DSH), que consiste en la unión de un metal con un material semiconductor, siempre que en tal unión se produzca el fenómeno físico conocido como barrera Schottky.

Para el caso de un semiconductor tipo n, dicha barrera tiene lugar cuando la energía necesaria para eyectar un electrón inmediatamente fuera de la superficie del sólido (función trabajo,  $\phi_m$ ) en el metal, es mayor a la energía requerida para introducir un electrón (afinidad electrónica,  $x_s$ ) en el material semiconductor, como se expresa de forma simple en los términos de la ecuación (1):

$$\phi_m > x_s \quad (1)$$

Dicho esto, también se puede definir el alto de la barrera Schottky, en forma ideal, como la diferencia entre esos dos valores energéticos, que para la unión metal-semiconductor tipo n, se puede representar como en la ecuación 2:

$$\phi_{sn} = \phi_m - x_s \quad (2)$$

Los diodos Schottky son de suma importancia en la electrónica convencional, porque el voltaje requerido para su polarización directa es considerablemente menor que los diodos de unión p-n, por lo cual se emplea en electrónica de altas frecuencias, en circuitos integrados que requieren alta velocidad de conmutación, como los TTL (de sus siglas en inglés de *Transistor Transistor Logic*), y en electrónica de bajo consumo.

Dado que la condición principal para fabricar DSH es la expresada en la ecuación 1, resulta posible fabricar DSH con películas delgadas de óxidos metálicos conductores (que denominaré con las letra DSHOM), recordando que dichos materiales además pueden ser transparentes, por lo que el desarrollo de diferentes conFiguraciones de DSHOM, más eficientes y con mayor rango de operatividad es una de las líneas de exploración de la EFT. La Figura 2 ilustra gráficamente la formación de una barrera Schottky.



El ZnO también se destaca por: la facilidad con la que se pueden depositar nanoestructuras que pueden emitir luz y detectar transporte de carga eficientemente, motivo por el cual es usado para fabricar detectores de gas; la abundancia relativa del Zn en comparación con otros metales que pueden formar compuestos con propiedades similares, como el Ga; la posibilidad de implementar patrones por decapado vía húmeda; su compatibilidad para posibles aplicaciones biomédicas, entre otras. (Leonard J. Brillson y Yicheng Lu, 2011). La Tabla 1 resume algunas características importantes del ZnO.

**Tabla 1.** Propiedades físicas generales del ZnO, reportadas por Sumit Vyas (2020)

Propiedad física	Valor
$E_g$	3.4 eV
Densidad	5.606 g cm <sup>-3</sup>
Estructura cristalina	Wurtzita (estable a 300 K), sal de roca y zinc blenda
Concentración de portadores intrínseca	10 <sup>16</sup> a 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>
Masa efectiva del electrón	0.24 m <sub>n</sub>
Constantes de red (a 300 K)	a = 0.32495 nm, c = 0.52069 nm
Excitón de energía de unión	60 meV
Voltaje de corte	5.0×10 <sup>6</sup> V cm <sup>-1</sup>
Movilidad Hall máxima	200 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

El ZnO ya se ha usado de forma exitosa y eficiente para fabricar DSHOM y otros dispositivos de barrera Schottky (M. Nakano et al., 2008). Desde la revisión en donde se detallan los metales empleados para fabricar contactos óhmicos y contactos de barrera Schottky para el ZnO (K. Ip et al., 2005) y de la aparente dependencia del alto de la barrera Schottky en las vacancias de oxígeno en la interfaz de contacto ZnO-metal (M. W. Allen y S. M. Durbin, 2008) se han probado diversas metodologías para tratar de mejorar la altura de la barrera Schottky en el ZnO con su respectivo metal de contacto.

Una de las técnicas empleadas, ha sido el depósito de contactos sobre superficies preferenciales polares del ZnO (M. W. Allen et al., 2006). Así mismo, se ha explorado la modificación de la superficie del ZnO ya sea con ambientes en plasma de oxígeno (Ren-Hao Chang et al., 2015) o por tratamientos con peróxido de hidrógeno (Hsin-Yen Lee et al., 2013).

De la revisión más reciente donde analizan diferentes metales de contacto para generar la barrera Schottky en ZnO depositado por ablación láser a temperatura ambiente (Stefan Muller et al., 2014), y de

los anteriores reportes, se infiere que si bien el alto de la barrera Schottky de un diodo real no necesariamente obedece a la idealidad señalada en la ecuación (2), siempre que la función trabajo del metal sea mayor a la afinidad electrónica del semiconductor, es posible que se forme una barrera Schottky entre ellos. Así, tomando en cuenta valores de la función trabajo del ITO de 4.4 eV (Park et al.,1996), y el valor de afinidad electrónica del óxido de Zinc, de 4.1 eV (H. von Wenckstern et al., 2004); se puede plantear que la unión de tales materiales formaría un alto de barrera Schottky de aproximadamente 0.3 eV, suficiente para fabricar un diodo Schottky.

## **1.2 Hipótesis**

Es posible fabricar un micro diodo Schottky transparente usando óxido de Indio dopado con Estaño (ITO) como electrodos de contacto y  $ZnO_x$  crecido por ablación láser en forma reactiva como material semiconductor tipo n.

## **1.3. Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo general**

Fabricar un micro diodo Schottky usando películas delgadas de  $ZnO_x$  como material semiconductor tipo n y películas delgadas de ITO como contactos de la fuente y drenador, sobre sustratos de vidrio.

### **1.3.2. Objetivos específicos**

- 1) Sintetizar, de forma controlada y reproducible, películas delgadas de óxido de zinc ( $ZnO_x$ ) por el método de ablación láser, a temperatura ambiente.
- 2) Depositar, de forma controlada y reproducible, películas delgadas de ITO ( $In_2O_3:SnO_2/90\%:10\%$ ) por el método de pulverización catódica, a temperatura ambiente.

- 3) Caracterizar químicamente y eléctricamente las películas depositadas
- 4) Fabricar un micro diodo Schottky usando la técnica de fotolitografía usando las películas delgadas de  $\text{ZnO}_x$  e ITO.
- 5) Caracterizar eléctricamente el diodo fabricado.

## Capítulo 2. Metodología

---

### 2.1. Depósito de películas delgadas

#### 2.1.1 Pulverización catódica

La técnica consiste en la erosión de un blanco sólido como resultado del bombardeo de iones generados a partir de un plasma, dentro de una cámara de vacío. Se aplica una diferencia de potencial entre el cátodo (el blanco) y el ánodo (el resto de la cámara), a manera de circuito eléctrico, conectando las terminales de una fuente de Voltaje a las partes correspondientes en la cámara de vacío. Al no haber un medio físico conductor entre el cátodo y el ánodo, se producirá el equivalente a un circuito abierto, sin continuidad de corriente eléctrica. No obstante, si se introduce un flujo de gas inerte, los átomos/moléculas de dicho gas estarán de hecho físicamente en contacto con el cátodo, el ánodo y el interior del sistema.

Si la diferencia de potencial eléctrico es mayor a la energía de ionización del gas, y si el flujo de tal gas es adecuado, la diferencia de potencial modificará la distribución de densidad electrónica del gas, generándose el equivalente a un circuito eléctrico cerrado. Esto produce, como consecuencia del arreglo, una corriente eléctrica y átomos ionizados del gas, que al quedar cargados positivamente, y en busca de estabilidad electrónica, serán atraídos hacia la fuente electronegativa inmediata que encuentren, que en este caso, será el blanco, por estar conectado como ánodo del sistema.

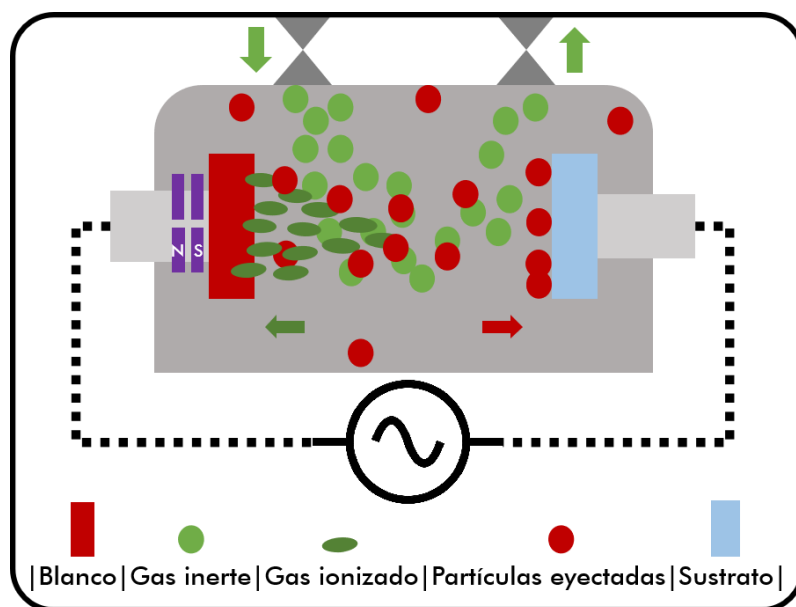
Además, cuando la energía cinética de los iones al impactarse con el blanco es mucho mayor a la energía reticular del compuesto que constituye el blanco, se desprenderán partículas del material hacia todas las direcciones del interior de la cámara, depositándose una parte del material eyectado en el sustrato convenientemente ubicado. Se suele añadir un arreglo de imanes, denominado magnetrón, cuyo campo magnético es perpendicular al campo eléctrico producido por la fuente de voltaje.

Partiendo de los parámetros experimentales previamente reportados (Aldrin Antony et al., 2003) se depositaron películas delgadas de ITO, a temperatura ambiente, sobre sustratos de vidrio, mediante la erosión de un blanco de ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3$ -90%/SnO<sub>2</sub>-10%) al 99.99% de pureza, del fabricante Kurt J. Lesker. Tal montaje experimental se realizó en una cámara con magnetrón, operando el proceso con una fuente de voltaje de corriente alterna de 13.65 MHz, empleando Argón de ultra alta pureza (99.999 %) para la generación del plasma. La distancia de blanco a sustrato fue de aproximadamente 4 cm. Las condiciones

óptimas determinadas experimentalmente para depositar películas delgadas de ITO a temperatura ambiente, se presentan en la Tabla 2. La Figura 3 ilustra la técnica.

**Tabla 2.** Parámetros experimentales para los depósitos de las películas delgadas de ITO

	Limpieza del blanco de ITO	Depósito de película de ITO
<b>Flujo de Argón</b>	5 sccm	5 sccm
<b>Presión de trabajo</b>	13.6 mTorr	13 mTorr
<b>Potencia de la fuente RF</b>	70 W	70 W
<b>Tiempo</b>	5 minutos	VARIABLE (Entre 0.5 y 5 minutos)



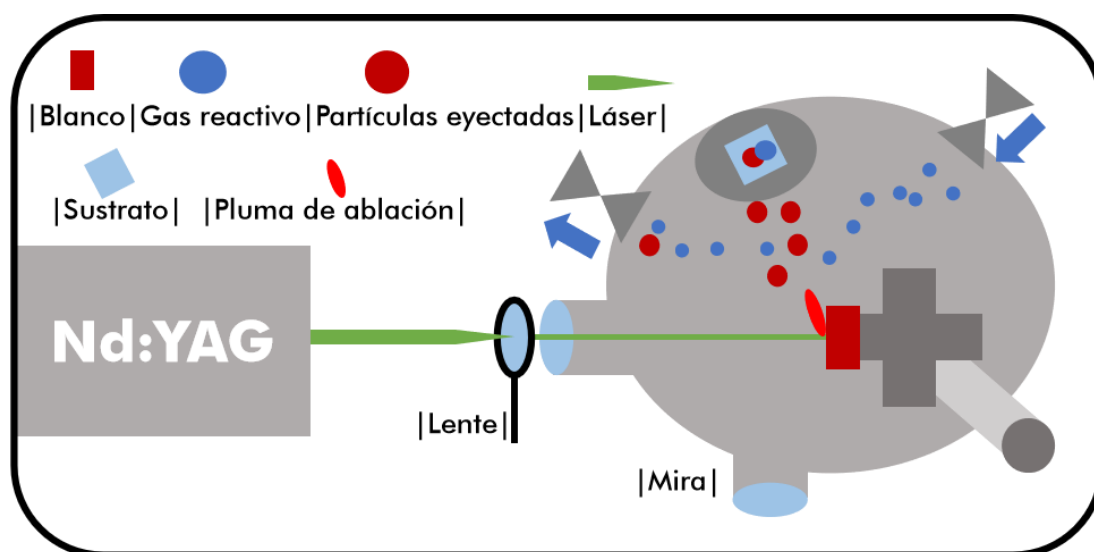
**Figura 3.** Arreglo experimental de pulverización catódica con magnetrón y fuente de corriente alterna.

### 2.1.2. Depósito por ablación láser

La técnica consiste en la erosión de un blanco con un láser que es enfocado mediante un arreglo óptico, donde debido a las condiciones energéticas del láser y termodinámicas del ambiente, se produce una



región de evaporación fotoinducida del blanco, denomina pluma de ablación, que eyecta material. Dependiendo de las condiciones experimentales, la técnica suele emplearse para producir nanopartículas, cuando la pluma ocurre en un fluido inerte (Amendola y Meneghetti, 2013); películas delgadas puras, cuando la pluma se genera en condiciones de vacío; o películas delgadas de compuestos, cuando además del vacío se introduce una atmósfera reactiva (Lorenz, 2010).



**Figura 4.** Arreglo experimental de ablación láser en ambiente reactivo.

En este trabajo se depositaron películas delgadas de Óxido de Zinc usando un sistema RIBER LDM-32, en un arreglo experimental parecido al de la Figura 4, mediante la ablación de un blanco metálico de Zinc (Zn) al 99.99 % de pureza, del fabricante Kurt J. Lesker, en una atmósfera reactiva de Oxígeno ( $O_2$ ) cuyos valores de presión de trabajo fueron 3 mTorr, 5 mTorr, 10 mTorr y 15 mTorr. Se empleó un láser pulsado a 7 Hz *Continuum Surelite* de NdYAG a 1064 nm, el cual está acondicionado para proporcionar una salida de 266 nm, y fue enfocado con una lente de 16 mm. La potencia de salida que se logró en el láser fue de 55mW, y se asumió que todos los depósitos se realizaron a esa potencia. La distancia de blanco a sustrato fue de aproximadamente 6 cm. Los tiempos de depósito fueron variables (entre 60 min. y 240 min.). El tiempo de limpieza del blanco siempre fue de 9 minutos. La temperatura del sustrato fue la del ambiente.

El sistema de ablación láser empleado en el presente trabajo es un sistema de 3 cámaras de ultra alto vacío: una cámara de depósito, una cámara de análisis por XPS, conectadas entre sí por medio de una cámara de

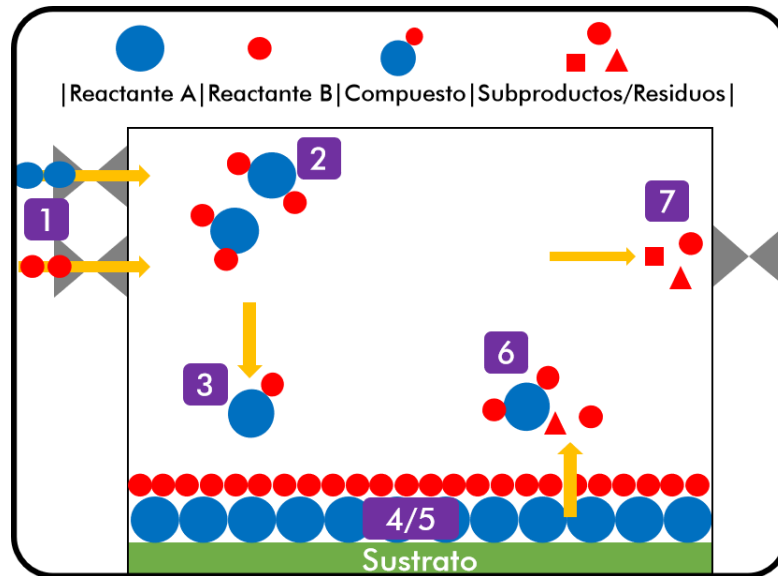
introducción, pero debidamente aisladas por compuertas mecánicas, pudiéndose realizar procesos simultáneos. Para cada depósito en el sistema, se procedió como sigue:

- 1) Se fija el sustrato (S) en el portasustratos (PS) con una cinta adhesiva especial. Tanto el S como el PS debieron ser limpiados adecuadamente.
- 2) Se iguala la presión de la cámara de introducción a la presión atmosférica (se venteó), lo cual se hace inyectando  $N_2$  a dicha cámara, de forma lenta y controlada. Hay una serie de consideraciones pertinentes al cuidado y protección de las bombas y medidores de vacío que se deben respetar en todo momento, que aquí se omiten por la extensión.
- 3) Se introduce rápidamente la muestra y se fija al brazo mecánico giratorio dispuesto para ello.
- 4) Se recupera el ultra alto vacío con los bombas mecánica, turbomolecular e iónica que están instaladas para tal fin, proceso que tarda varias horas. Se omiten detalles procedimentales.
- 5) Una vez que la presión de la cámara de introducción alcance aproximadamente el mismo orden de magnitud de la presión que hay en la cámara de depósito, se comunican las cámaras, abriendo la compuerta mecánica que las mantenía aisladas.
- 6) Se usa un brazo mecánico móvil para trasladar manualmente la muestra desde la cámara de introducción a la cámara de depósito, con el cuidado pertinente, pues se corre el riesgo de desprender y perder la muestra si la pericia del usuario que realiza el movimiento no es adecuada.
- 7) Se coloca la muestra en la rejilla mecánica prevista para ello de la cámara de depósito, y se cubre la muestra con el obturador del sistema.
- 8) Se devuelve el brazo mecánico a su posición inicial y se vuelve a cerrar la compuerta mecánica que aísla las cámaras, la cual fue abierta en el paso 5.
- 9) Se enciende la fuente del láser y se selecciona la opción de disparo manual. Esta opción produce un disparo de láser por cada vez que se presiona el interruptor eléctrico que se tiene para ello.
- 10) Se selecciona el blanco a ablacionar rotando el brazo mecánico donde se encuentran los blancos, y se ajusta su posición en los ejes X e Y con los motores eléctricos correspondientes.

- 11) Se verifica que el láser sí incida sobre el área del blanco, y no sobre la pieza metálica que lo sostiene. Para ello, se pulsa el botón de inicio de disparo de la lámpara del láser, se abren los obturadores del láser y se pulsa manualmente el interruptor, al tiempo que se verifica la incidencia de cada disparo. Acto seguido, se apaga el botón de disparo la lámpara.
- 12) Se selecciona en el láser la opción de disparo continuo, y se realiza la limpieza del blanco, la cual consiste en dejar ablacionando el mismo durante al menos 9 minutos.
- 13) Se ajusta la presión de trabajo en el sistema abriendo a conveniencia la válvula para introducir O<sub>2</sub>.
- 14) Se destapa la muestra que había sido cubierta con el obturador en el paso 7, dando así inicio el depósito de la película, pues el sustrato ha quedado expuesto al compuesto que se genera en el proceso de ablación.

### **2.1.3. Depósito por descomposición química de vapores**

La técnica consiste en introducir simultáneamente a una cámara de vacío, reactantes en fase gaseosa, de manera que interactúen en el ambiente de la cámara en un complejo proceso fisicoquímico, y se generan los compuestos que se depositan en la superficie del sustrato. Se describe como un proceso de 7 pasos: primero, se introducen el o los reactantes en fase gaseosa a una cámara de vacío; segundo, ocurren reacciones en la atmósfera de la cámara; tercero, esos primeros productos caen a la superficie del sustrato; cuarto, se absorben los productos en la superficie; quinto, hay difusión y reacomodo de las especies en la superficie, produciendo reacciones químicas nuevamente; sexto, se desorben subproductos del sólido; séptimo, se expulsan los subproductos gracias al sistema de vacío. El proceso se ilustra en la Figura 5.



**Figura 5.** Proceso CVD asumiendo dos reactantes en fase gaseosa. Los números indican el paso descrito previamente

Se realizaron depósitos de parileno-c, empleando el equipo *SCS Labcoter® 2 (PDS 2010)*, el cual es un sistema automatizado que no permite modificar drásticamente los parámetros de depósito, por lo cual se emplearon los parámetros predeterminados del sistema. El sistema consta de un horno de evaporación del polímero, una región de descomposición a monómeros del parileno (vaporizador), la cámara de depósito, y una bomba mecánica de vacío, a la cual se le adapta una trampa con Nitrógeno líquido. Dicho esto, los pasos usados para realizar un depósito de parileno en la Unidad de Nanofabricación del CNYN, fueron:

- 1) Se consiguió un tanque (adecuado para ello) lleno con al menos 15 litros de Nitrógeno líquido y se conectó a la trampa del sistema con las medidas de seguridad inherentes a ello.
- 2) Se pesaron 150 mg de parileno. Se obtuvo una película de parileno de 190 nm de espesor (al final del proceso).
- 3) Se colocó el parileno pesado en una canoa hecha de papel aluminio y se introdujo en el horno del sistema.

- 4) Se activaron los interruptores del sistema para alcanzar los parámetros predefinidos: temperatura del horno de 690 °C; temperatura de la cámara de 135 °C; temperatura del vaporizador de 175°C; presión de trabajo de 35 mTorr.
- 5) Se esperó que el proceso finalizara. El sistema automáticamente da por terminado el depósito cuando ya no se detectan cambios significativos en la presión de la cámara.

El propósito de este depósito fue proteger al material semiconductor de contaminaciones no deseadas en el resto del proceso de fabricación.

## 2.2. Fotolitografía

La técnica consiste en producir patrones de relieve a un material, utilizando una resina fotosensible (llamada fotoresina), la cual además tiene cierto grado de resistencia a ataques químicos y físicos. Una forma habitual de producir los patrones en la fotoresina es mediante una fotomáscara, que es un sustrato transparente recubierto casi en su totalidad con un material opaco, excepto en ciertos retículos por donde logra pasar la luz en correspondencia al patrón que se pretende transferir.

El proceso de fotolitografía que se empleó de forma iterativa para realizar la fabricación de nuestro diodo, se describe en los siguientes cinco pasos:

- 1) Se aplica una resina fotosensible en la superficie de la muestra y se evaporan los solventes que la mantenían en estado líquido, poniendo la muestra en una plancha térmica el tiempo requerido.
- 2) Se procede a la transferencia de un patrón, la cual consiste en copiar el patrón de la fotomáscara sobre la muestra con fotoresina, para lo cual se irradia la misma con luz ultravioleta.
- 3) Se realiza el revelado, el cual consiste en sumergir la muestra en una solución alcalina (llamada revelador) durante cierto tiempo, para remover la fotoresina que fue irradiada, con lo que quedan expuestas las regiones deseadas de la muestra.

- 4) Se erosiona el material que quedó sin la protección de la fotoresina, hasta removerlo por completo, mediante un ataque químico o físico.
- 5) Se retira la fotoresina restante enjuagando la muestra con solvente.

Los pasos dos y cuatro pueden someterse a una evaluación visual al microscopio óptico, en aras de concluir el proceso correctamente, repitiendo los pasos que sean necesarios.

Para el presente proyecto, se empleó una fotoresina positiva comercial Microposit S1813TM. Se usó un paquete de fotomáscaras de cuarzo de 5x5 pulgadas, recubiertas con bicapa de cromo y óxido de Cromo, con patrones de exposición correspondientes a las etapas de fabricación del diodo, basado en el diseño de Guzmán-Caballero et al (2018). Se empleó el revelador comercial Microposit MF 319 Developer, y alcohol isopropílico y acetona como solventes. Todo el proceso fue realizado en la Unidad de Nanofabricación del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) de la UNAM, unidad que cuenta con iluminación que evita que se degrade la fotoresina durante el proceso, así como toda la instrumentación adecuada para la fotolitografía.

Para la alineación-exposición, se empleó la alineadora de máscaras Midas MDA-400M, la cual cuenta con una lámpara de luz ultravioleta de 364 nm de longitud de onda. Los tiempos de exposición para todas las muestras fueron de entre 9 s y 9.3 s. El secado de la fotoresina se realizó a 115 °C en una plancha térmica Hot Plate AS ONE Corporation. El revelado de fotoresina se realizó sumergiendo la muestra en el revelador durante 60 segundos. La revisión de los patrones transferidos se realizó con un microscopio óptico Leica XLM3. El lavado de máscaras se realizó en el equipo PicoTrack PCT-200 RRE MC. Para los decapados químicos y asistencia del proceso de fabricación, se emplearon las campanas de ácidos, bases y solventes de la UNaFaB.

Para el decapado vía seca, se empleó el equipo PE50 Plasma Etch Inc, operado a 50 Watts y un flujo de 25 sccm de O<sub>2</sub> de ultra alta pureza, con tiempos variables. Así, para decapar la película delgada del parileno en los dispositivos, se procedió como sigue:

- 1) Se encienden la fuente R.F. del PE-50, y se activa el interruptor de inicio del equipo
- 2) Se inicia un proceso de plasma, sin ninguna muestra, con el propósito de prefijar los parámetros requeridos, y verificar que éstos permanecen estables. Se recomienda un tiempo de 1 minuto.

- 3) Se introduce uno de los testigos de parileno, modificando el tiempo de plasma a lo que corresponda según el espesor de la película. Se verifica la erosión completa por elipsometría.
- 4) Se introduce la muestra del dispositivo a decapar. Para el caso de los dispositivos fabricados, se estimó un tiempo necesario de 5 minutos y 12 segundos, que se redondearon a 5 minutos y 30 segundos.

Todo el proceso de fotolitografía se esquematiza en el diagrama de flujo de la Figura 6.

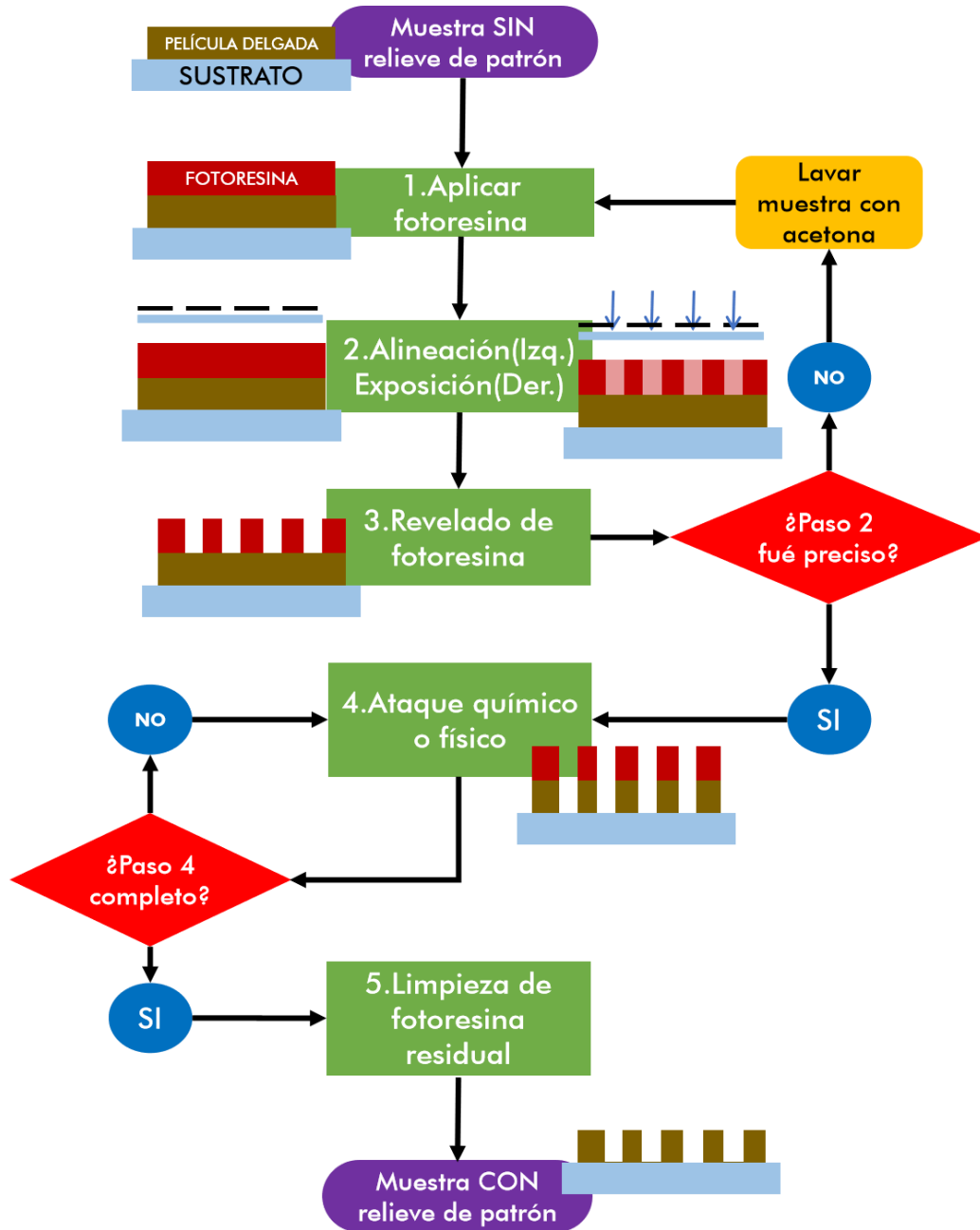
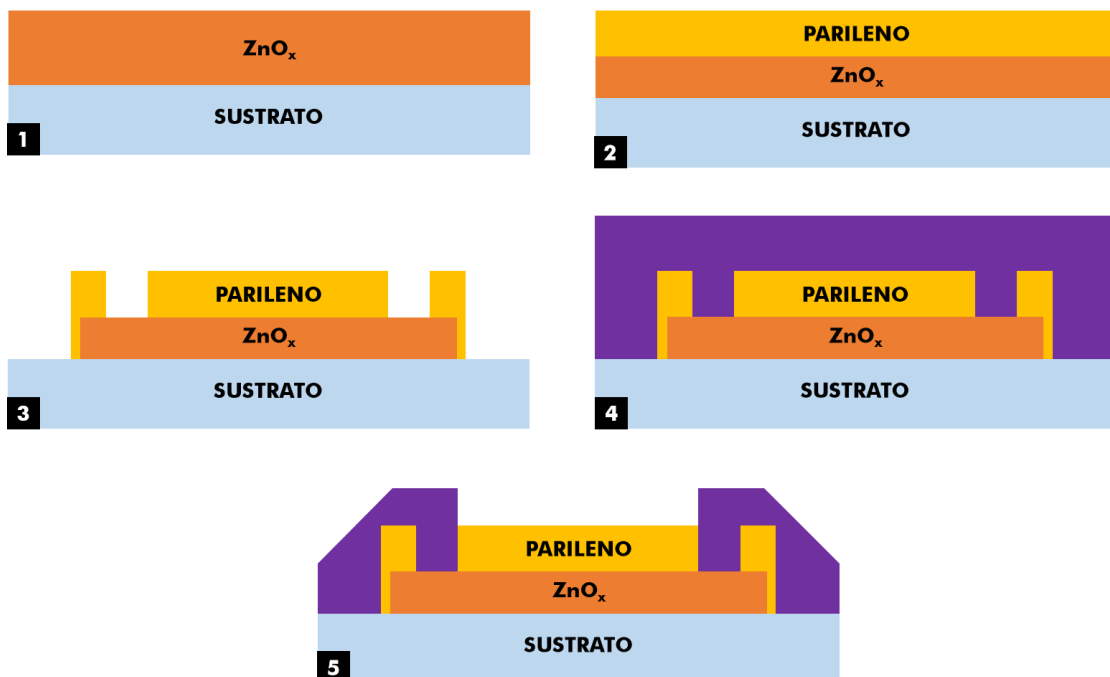


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de fotolitografía asistido con fotomáscaras.

Para fabricar el diodo del presente trabajo, la metodología empleada se describe a continuación:

1. Se depositó de una película delgada de  $ZnO_x$  sobre el sustrato.
2. Se depositó una película de parileno sobre el semiconductor depositado en el paso anterior.
3. Se realizó el proceso de fotolitografía para delimitar las dimensiones del dispositivo, decapando el parileno por plasma de oxígeno y el  $ZnO_x$  por método químico. También se abren vías al parileno para llegar al  $ZnO_x$ .
4. Se depositó la película delgada que fungió como el metal de contacto (ITO).
5. Se realizó el proceso de fotolitografía para definir los electrodos. El proceso finalizado se ilustra en la Figura 7.



**Figura 7.** Ilustración de los pasos seguidos en el proceso de fabricación del diodo.

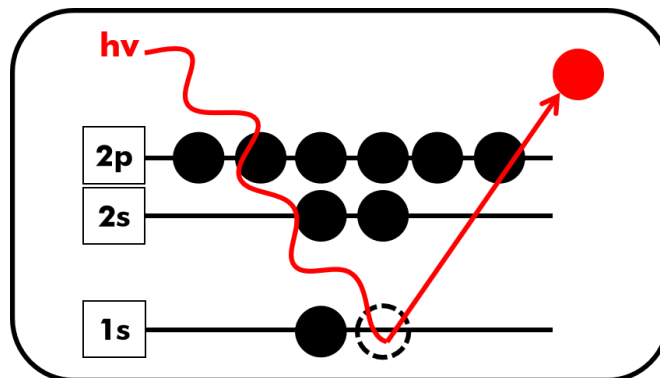


## 2.3. Evaluación de parámetros físicos de las películas delgadas

### 2.3.1. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS)

La técnica consiste en incidir rayos-x sobre una muestra, los cuales, por efecto fotoeléctrico, producen la eyección de algunos de los electrones provenientes mayoritariamente de la superficie del sólido, cuya energía cinética puede ser medida por un detector lo suficientemente sensible y convenientemente dispuesto y ser asociada unívocamente a los enlaces químicos de procedencia. El arreglo experimental para realizar mediciones adecuadas, requiere varias consideraciones instrumentales y metodológicas (Bartolo-Pérez et al., 1997).

La técnica proporciona información, en las mejores condiciones experimentales, de los primeros 10 nanómetros medidos a partir de la superficie de la muestra. Teniendo en cuenta lo anterior y con la certeza de que las películas delgadas que se depositaron podían presumirse homogéneas, XPS se estimó como una técnica adecuada para determinar cualitativa y cuantitativamente la composición química de las mismas, con las consideraciones pertinentes. La Figura 8 ilustra el principio físico de la fotoemisión.



**Figura 8.** Fotoelectrón producido por la incidencia de una onda electromagnética.

Para las mediciones, se empleó una fuente de rayos X monocromática *SPECS XR 50* operada con un controlador *SPECS UXC 1000*, así como un analizador de electrones *Phoibos*, con un detector 1 DLD, del mismo fabricante. Las películas se depositaron y analizaron sobre vidrio, que es un material aislante; para poder realizar correctamente las mediciones de las películas delgadas de  $ZnO_x$  se empleó un compensador de carga *SPECS FG 500-A* para contrarrestar efectos de carga en la superficie de la muestra, evitando con

cierto grado de precisión el corrimiento y deterioro de las señales características. La corriente de emisión del compensador de carga fue ajustada a 2.071 mA, determinados experimentalmente.

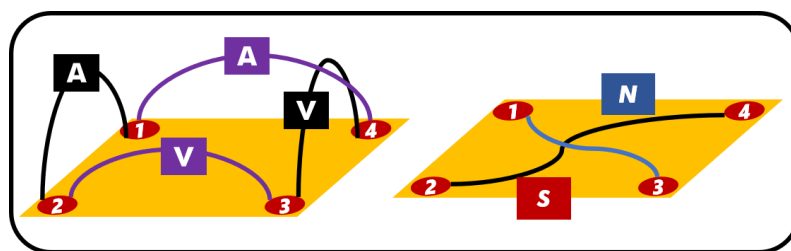
Para medir la película delgada de ITO se emplearon los pasos del 1 al 8 descritos en la sección 2.1.2, pero la muestra fue trasladada hacia la cámara de análisis. Las mediciones de las películas de ZnO<sub>x</sub> se realizaron *in situ*, pues se depositaron en el mismo sistema de vacío, por lo que solo fue necesario trasladar las muestras de la cámara de depósito a la cámara de introducción, y de ésta a la de análisis.

Los espectros XPS tomados en este trabajo fueron de dos clases, uno es llamado de baja resolución y el otro de alta resolución. Para los espectros de alta resolución se hicieron 10 barridos en energía de enlace de 0 a 1,486.6 eV con puntos de adquisición separados en 1 eV, y una energía de paso de 100 eV. Para los espectros de alta resolución se hicieron 15 barridos, de energía de enlace específica a las ventanas de las especies de interés, con puntos de adquisición separados en 0.1 eV, y energía de paso de 20 eV. El tiempo total de la adquisición fue máximo 20 minutos para ambos tipos de espectros. Los parámetros de la lente usados fueron: apertura de la lente: área media; diámetro del iris de 50mm; apertura de entrada: 5:0.2x20s; apertura de salida: B:Open.

### **2.3.2. Propiedades eléctricas de las películas delgadas**

Para caracterizar las películas eléctricamente se empleó el método de Van der Pauw (Van der Pauw, 1958), el cual se basa en el teorema de reciprocidad en cuadripolos como se explica a continuación: teniendo 4 puntos de contacto en la superficie de la muestra, se aplica un voltaje entre 2 de ellos, y se mide la corriente entre los 2 restantes y viceversa para las configuraciones posibles; dichos contactos deben estar en las esquinas de la muestra para evitar errores de medición (Oliver Bierwagen et al., 2008). Es posible obtener la resistividad de la película, siempre y cuando se sepa el espesor de la misma, incluso aunque la película tenga cierto grado de imperfecciones.

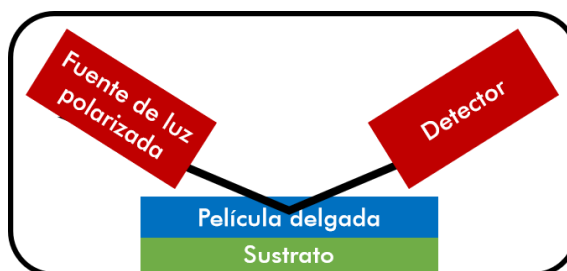
Además, en ese mismo arreglo de 4 puntas, aplicando un campo magnético de intensidad constante, se puede medir directamente el Voltaje Hall, por efecto Hall, de donde se determinan indirectamente otros parámetros, como la concentración de portadores mayoritarios y la movilidad de los mismos. Se empleó el equipo *HMS-5000 Hall Effect Measurement System*, con mediciones a temperatura ambiente. La Figura 9 muestra el arreglo experimental básico para mediciones por la técnica mencionada.



**Figura 9.** Medición de resistividad (lado izquierdo) y de Voltaje Hall (Lado derecho) por la técnica de Van der Pauw

### 2.3.3. Espesores, transmitancia y $E_g$

El espesor de todas las muestras depositadas fue estimado mediante elipsometría espectroscópica. La técnica consiste en medir el cambio de polarización de un haz de luz de características conocidas, cuando se hace incidir con cierto ángulo sobre una muestra, y se refleja; los parámetros ópticos resultantes se pueden contrastar con los reportados en la literatura para el mismo material, de forma que estableciendo cierto un modelo matemático que emule tales parámetros, es posible determinar el espesor de los materiales, entre otras características ópticas (Hiroyuki Fujiwara, 2018). Se empleó el elipsómetro *Woollam Alpha SE* con un ángulo de incidencia de  $75^\circ$  y los espectros fueron tomados en longitudes de ondas ( $\lambda$ ) entre 300 nm y 900 nm. La configuración básica se ilustra en la Figura 10.



**Figura 10.** Configuración básica de un elipsómetro. Se omiten detalles técnicos.

Asimismo, se midió la transmitancia de las muestras depositadas sobre vidrio comercial en el rango de  $\lambda$  entre 200 nm y 900 nm, de donde se puede obtener el coeficiente de absorción de las películas ( $\alpha$ ) (Muth et al., 1997), lo cual a su vez permite obtener el  $E_g$  mediante la extrapolación lineal de la primera pendiente

que resulta de graficar  $(\alpha h\nu)^2$  contra la energía de la longitud de onda de incidencia  $(h\nu)$ ; el cruce de tal extrapolación en el eje  $(h\nu)$  será el valor del  $E_g$  de la película y es conocido popularmente como el gráfico de Tauc. Para las mediciones de transmitancia se usó un espectrofotómetro *Perkin Elmer Hitachi 330*.

## 2.4. Mediciones eléctricas del diodo

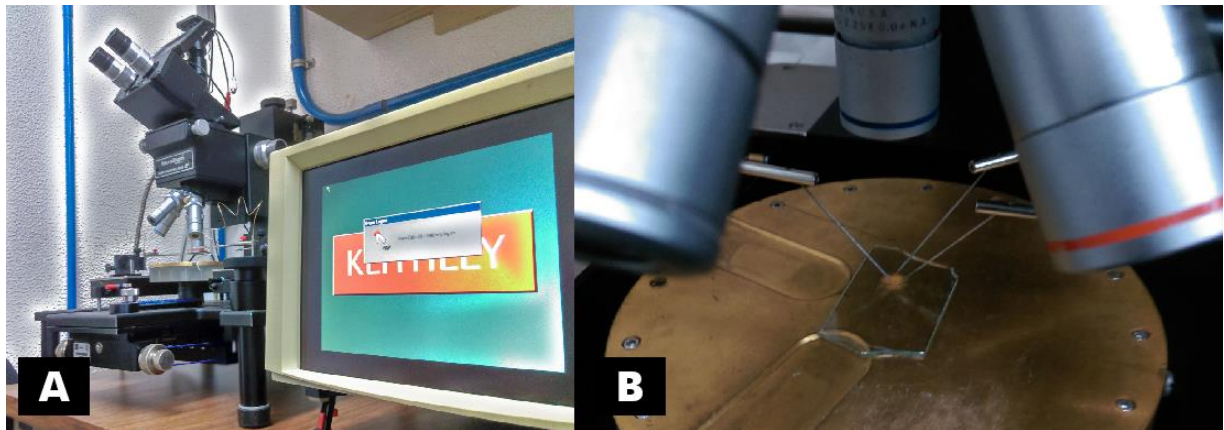
Se realizaron mediciones eléctricas del diodo en polarización directa de 0V a 6V, empleando un equipo de mediciones eléctricas *Keithley 4200 SCS* para aplicar el voltaje entre la fuente y el drenador, conectado a una estación eléctrica asistida por micromanipuladores mecánicos con puntas de Tungsteno de 10 micrómetros para poder acceder a los electrodos del dispositivo. Las mediciones del diodo realizadas en el presente trabajo, pueden generalizarse como sigue:

- 1) Media hora antes de comenzar el proceso, a sugerencia del fabricante, es necesario prender la unidad de medición *Keithley*, para evitar errores en la medida. Así mismo, se requiere encender la bomba de vacío para sujetar la muestra durante las mediciones. También se debe verificar que el sensor CCD, su respectivo monitor, y la lámpara del microscopio estén debidamente conectadas.
- 2) Se conectan las terminales etiquetadas como *SMU1* y *SMU2* ubicadas en la parte posterior del *Keithley*, a los respectivos puertos en la estación eléctrica.
- 3) Se coloca la muestra y se activa el interruptor de vacío, verificando que la muestra quede sujeta.
- 4) Despegar manualmente los micromanipuladores que sostienen las puntas y reubicarlos a una posición tan cercana entre ellas como se logre, procurando que las puntas nunca se toquen.
- 5) Ajustar los tornillos posicionadores de los ejes X e Y de los micromanipuladores, guiándose esta vez con el microscopio, hasta posicionar adecuadamente las puntas sobre los electrodos del diodo a medir. Es conveniente que el arreglo quede visible y centrado en el monitor del CCD.
- 6) Abrir en el *Keithley* el proyecto del software para la medición. Leer el manual "Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System Reference Manual" (puede ser consultado en <https://www.tek.com>) para detalles técnicos.

7) Se baja la palanca mecánica de la estación de pruebas, ubicada del lado izquierdo de la misma, la cual desplaza la muestra hacia abajo en el eje Z. En este paso las puntas no deben hacer contacto físico con la muestra; si éste fuera el caso, es necesario levantar inmediatamente la palanca y retirar las puntas usando el eje Z de los micromanipuladores hasta una distancia que no permita que las puntas toquen la muestra.

8) Superado el paso 7, se ajustan los posicionadores del eje Z de los micromanipuladores, hasta que las puntas toquen los electrodos; se considera que éstas hacen contacto en el instante en que comienzan a derrapar (rayar) sobre el plano XY de la muestra, lo cual se observa desde el monitor del CCD.

9) En el software del *Keithley*, se inicia el programa correspondiente a la medición, y una vez terminada la misma, se guardan los datos en el disco duro, cuidando de no guardar los cambios en el proyecto, si es que los hubiere. Para medir otro diodo, se levanta la palanca del paso 7 y una vez despegadas las puntas de la muestra, se reajustan en el plano XY de la muestra (de preferencia no tocar los micromanipuladores) para posicionarlos sobre los electrodos de otro diodo. Se repite el paso 8 si se considera necesario.



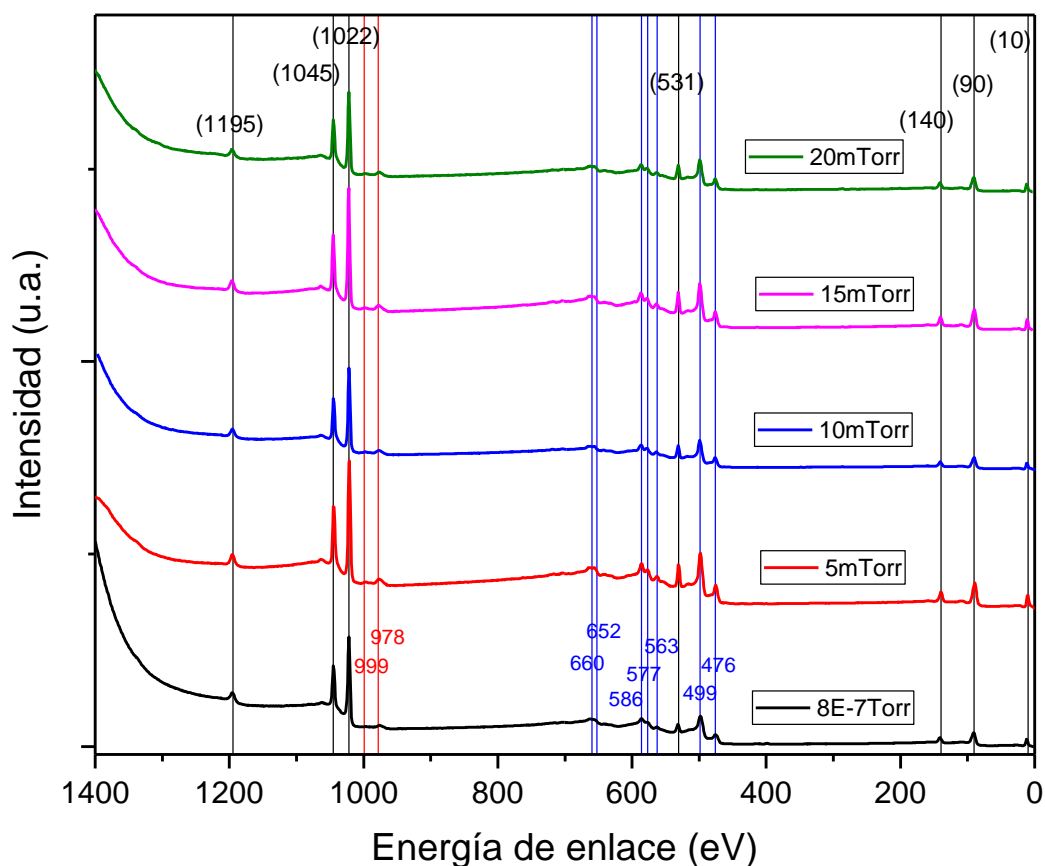
**Figura 11.** A) Fotografía de la estación de trabajo empleada para las mediciones eléctricas. B) Fotografía de la medición eléctrica sobre un dispositivo terminado.

## Capítulo 3. Resultados y discusiones

### 3.1. Películas delgadas de ZnO<sub>x</sub>

#### 3.1.1. Caracterización química

Las mediciones de los espectros de baja resolución, obtenidas por espectroscopía de fotoelectrones de rayos x, son típicamente utilizadas para determinar las especies químicas presentes en las muestras. Los espectros de baja resolución obtenidos de las muestras depositadas en este trabajo a presiones de trabajo de 8E-7 Torr, 5 mTorr, 10 mTorr, 15 mTorr y 20 mTorr de ppO<sub>2</sub>, se muestran en la Figura 12. Como análisis cualitativo, se identificaron las posiciones de las energías de enlace correspondientes a los picos presentes en los espectros de baja resolución, tal como se muestra en la Figura 12.



**Figura 12.** Espectros de baja resolución de las películas de ZnO<sub>x</sub> depositadas a diferentes presiones de trabajo de Oxígeno. Las líneas verticales a lo largo del eje X, son las señales identificadas siendo las líneas negras correspondientes a las señales XPS, y las líneas azules y rojas a las señales Auger.

Considerando lo reportado por J. F. Moulder et al. (1979), referencia que en lo sucesivo se mencionará como el manual, se deduce que en la Figura 12, las señales en todas las películas corresponden exclusivamente a Oxígeno y a Zinc. Si bien es cierto que es probable la presencia de carbono en la superficie de la película, no fue posible detectarlo en los espectros de baja resolución; este hecho, aunado a que las películas fueron medidas *in-situ* en un ambiente de ultra alto vacío, permite asumir que hay una cantidad de carbono en la superficie tan pequeña, que puede considerarse depreciable para efectos de cuantificación de los picos. Las señales XPS identificadas usando los espectros de baja resolución se encuentran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Señales identificadas en todos los espectros de baja resolución de las diferentes películas de ZnO<sub>x</sub>

<b>Energía del pico (eV):</b>	1195	1045	1022	999	978	660	652	586
<b>Especie:</b>	Zn 2s	Zn 2p <sub>1/2</sub>	Zn 2p <sub>3/2</sub>	O KL <sub>1</sub> L <sub>23</sub>	O KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub>	Zn L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	Zn L <sub>2</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	Zn L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub> ( <sup>1</sup> P)
<b>Energía del pico (eV):</b>	577	563	531	499	476	140	90	10
<b>Especie:</b>	Zn L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub> ( <sup>3</sup> P)	Zn L <sub>2</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub> ( <sup>1</sup> P)	O 1s	Zn L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	Zn L <sub>2</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	Zn 3s	Zn 3p	Zn 3d

Con la referencia de los picos XPS identificados en la Figura 12, se realizaron mediciones en espectros de alta resolución, esta vez sólo en ciertas regiones de energía (a las señales más intensas de cada especie), en aras de realizar un análisis cuantitativo de las muestras, con precisión aceptable. Dicha cuantificación relative porcentual se obtiene con el cálculo de las áreas de los picos que sean de interés, como se establece a continuación:

$$X_i = \frac{AN_i}{\sum_{i=1}^n AN_i} * 100 \% \quad (3)$$

Donde X<sub>i</sub> es la concentración atómica relativa del elemento i-ésimo, AN<sub>i</sub> es el área normalizada (con respecto a factores que se describirán a continuación) de la señal en el espectro XPS del elemento i-ésimo y n es el número total de elementos considerados para la cuantificación. Hay una serie de factores que

hay que considerar para calcular correctamente las concentraciones atómicas relativas, como se señala en el manual. Para este proyecto, se emplearon los factores que se señalan en la siguiente ecuación:

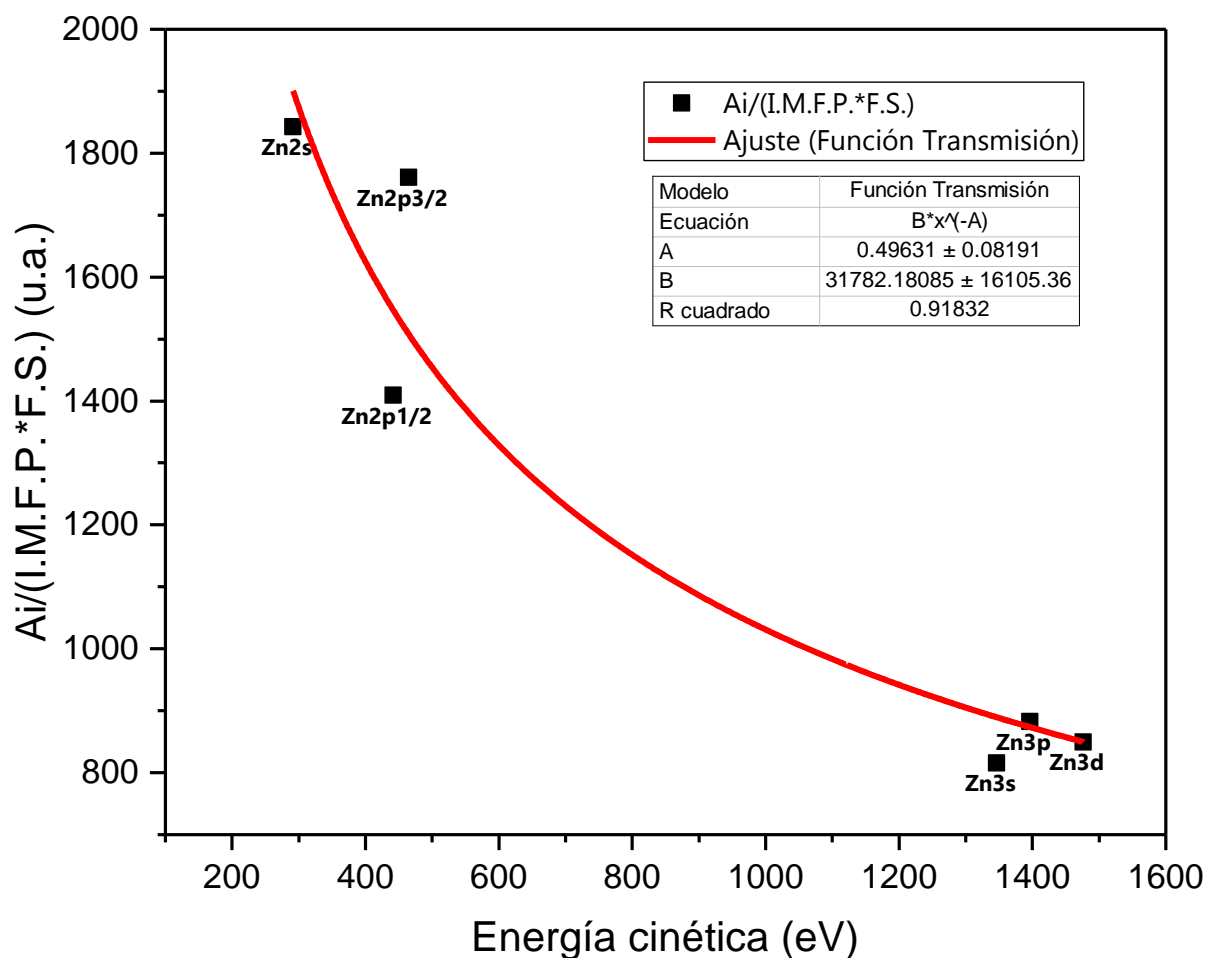
$$AN_i = \frac{A_i}{(F.S.) * (I.M.F.P.) * (K.E.)^{F.T.}} \quad (4)$$

Donde  $A_i$  es el área obtenida del pico XPS del elemento  $i$ -ésimo (medida arriba de la señal de fondo), F.T. es el factor transmisión del equipo de medición, I.M.F.P. es el promedio del camino libre medio inelástico de los electrones para cada elemento que escapa del sólido, K.E. es la energía cinética de los electrones que dan origen a una señal, y F.S. la probabilidad de que ocurra el efecto fotoeléctrico (Scofield, 1975). Para calcular adecuadamente el área neta de la señal de XPS, fue necesario introducir la corrección de fondo desarrollada por Tougaard (Tougaard y Jansson, 1992). Los I.M.F.P. se obtuvieron mediante un software de uso libre producido por la compañía Quasses (2016) que evalúa tales valores usando la metodología reportada por Tanuma (Tanuma et al., 1987) para cada especie.

Por otro lado, se usó un F.T. = -0.496, el cual fue determinado experimentalmente usando un análisis de los espectros de baja resolución obtenidos y los detalles se dan a continuación. Se estimó el área neta de todos los picos XPS ( $A_i$ ) detectables para el Zinc en el espectro de baja resolución para la muestra depositada a  $8 \times 10^{-7}$  Torr, y se les aplicaron los factores de corrección F.S. e I.M.F.P.; se graficaron las intensidades obtenidas, contra su respectiva energía cinética. A la gráfica obtenida se le realizó un ajuste exponencial tal que coincidiera con el comportamiento las intensidades de los picos, con el menor error posible, asumiendo que el valor del exponente de dicho ajuste puede ser entendido como la función respuesta del equipo usado en este trabajo. La metodología correcta para obtener tal valor, es la reportada por Trigueiro et al. (2018).

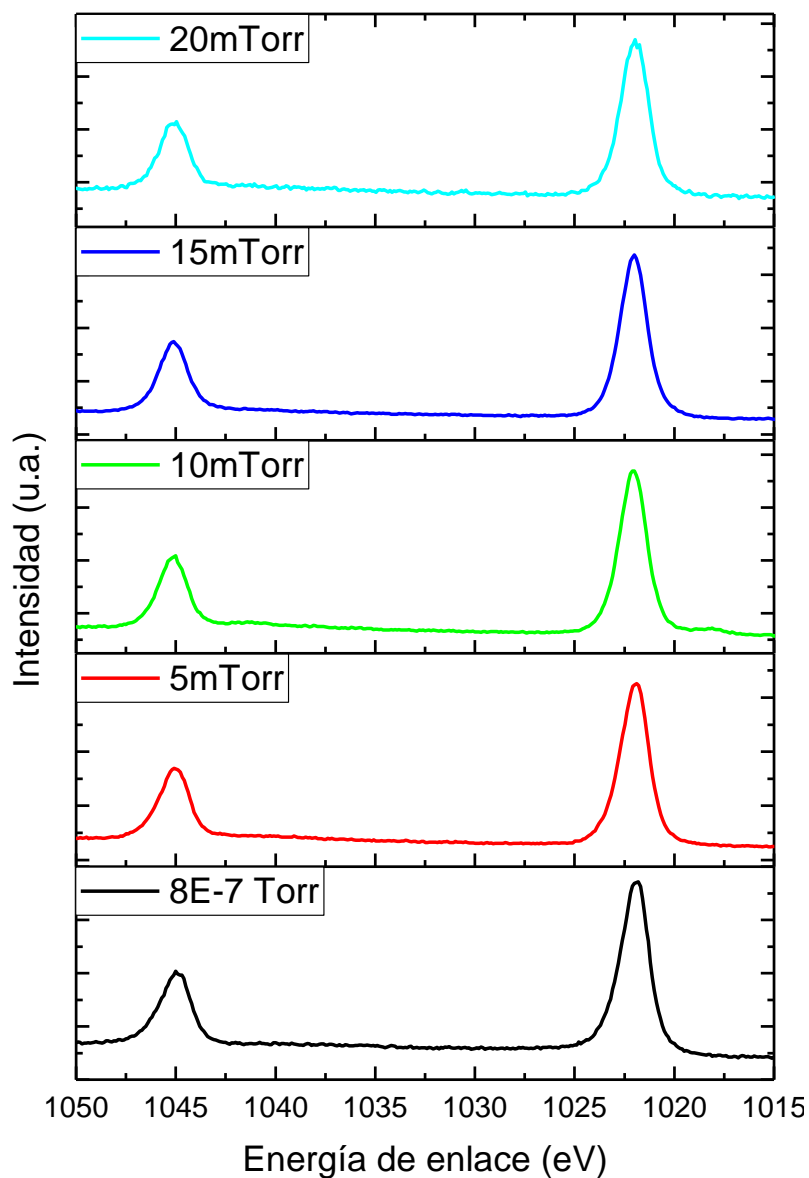
Es de vital importancia señalar que el valor obtenido, F.T. = -0.496, es una estimación válida exclusivamente para condiciones experimentales idénticas a las ya mencionadas en la metodología, y que si bien es una aproximación que no cumple con el rigor absoluto de la metodología de Trigueiro, es un valor que contribuye a disminuir significativamente el error en la cuantificación de los picos, y que además, se encuentra dentro del rango de los valores típicos para equipos de características similares. Cualquier alteración en los parámetros de medición, por mínima que sea, modificará el valor F.T. = -0.496. La gráfica de donde se obtiene tal valor, se aprecia en la Figura 13.





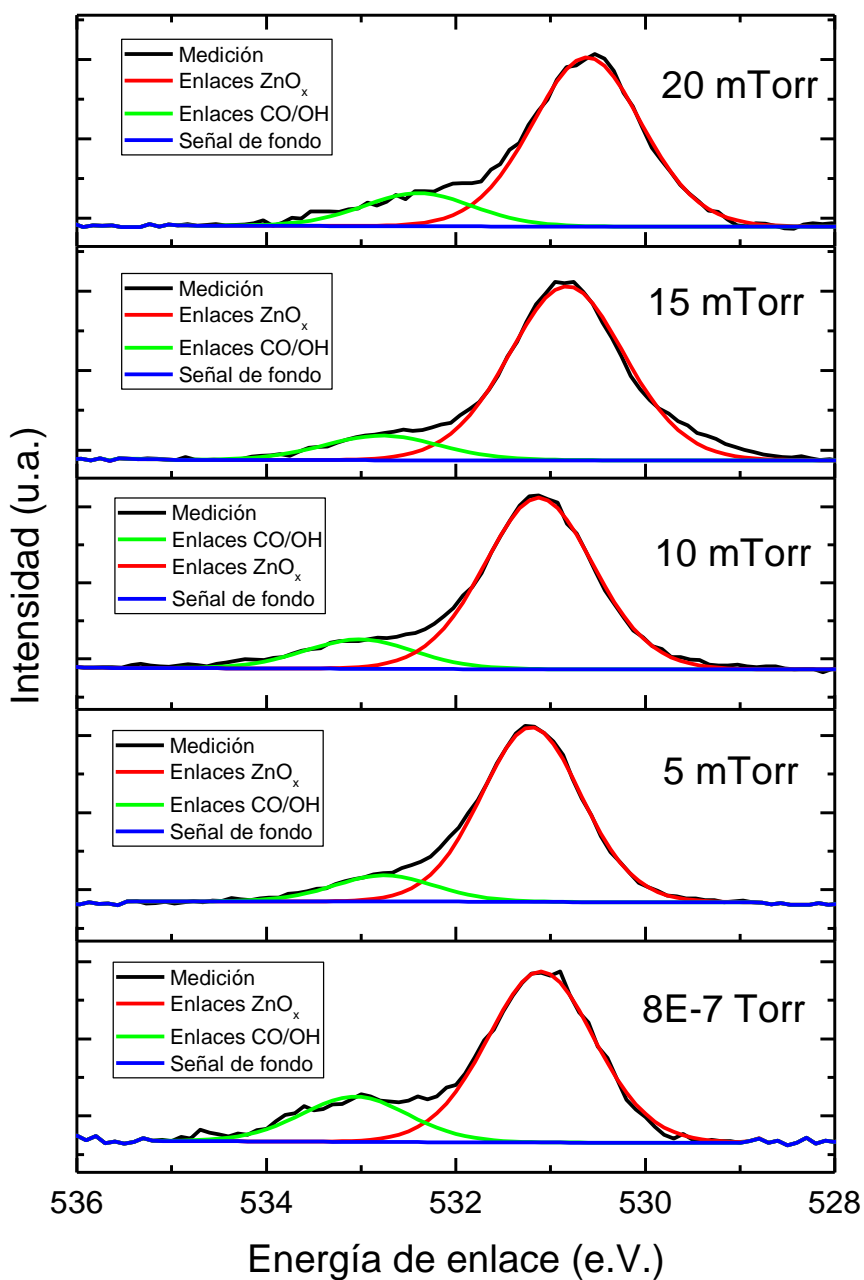
**Figura 13.** Ajuste exponencial del comportamiento de las intensidades de las especies de Zinc detectadas en los espectros XPS de baja resolución, equivalente a la función transmisión del equipo de medición.

Continuando con lo referente a las muestras de ZnO, los espectros de alta resolución del Zinc y del Oxígeno se grafican en las Figuras 14 y 15. En la Figura 14 se observa que las señales del Zn para todas las mediciones son detectadas siempre en las mismas posiciones en el eje x, las cuales son 1021.00 eV y 1045.00 eV que corresponden a las señales de  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ , respectivamente. No hubo necesidad de descomponer la señal de Zn  $2p_{3/2}$ , ya que la señal se puede representar con una sola gaussiana, pues la resolución lograda con las condiciones señaladas en la metodología fué óptima.



**Figura 14.** Espectros XPS de alta resolución en las regiones correspondientes al Zn 2p, de las películas de ZnO<sub>x</sub>.

En la Figura 15 se muestran las señales de O 1s obtenidas para las diferentes muestras. Las señales fueron descompuestas (o deconvolucionadas) en 2 gaussianas, una correspondiente al oxígeno que forma el compuesto (línea roja) y una señal cuya procedencia es atribuible al oxígeno proveniente de los enlaces con el carbono o hidrógeno. También se puede observar una línea azul, correspondiente a la señal de fondo obtenida después de aplicar la metodología de Tougaard. Las posiciones del oxígeno perteneciente al ZnO fue de 531.00 eV, el cual coincide muy bien con lo reportado por el manual. Los resultados de la cuantificación de las muestras, se mencionan en la Tabla 4.



**Figura 15.** Espectros XPS de alta resolución en las regiones correspondientes al O 1s, de las películas de ZnO<sub>x</sub> depositadas a diferentes presiones de trabajo. La descomposición de los picos permite distinguir solo dos componentes en cada espectro.

**Tabla 4.** Cuantificación porcentual de Zn y O en las películas de ZnO<sub>x</sub>, según la presión de depósito.

Presión de trabajo:	8E-7 Torr	5 mTorr	10 mTorr	15 mTorr	20 mTorr
%Zn	72.4	57.7	44.3	37.7	36.5
%O	27.6	42.3	55.7	62.3	63.5

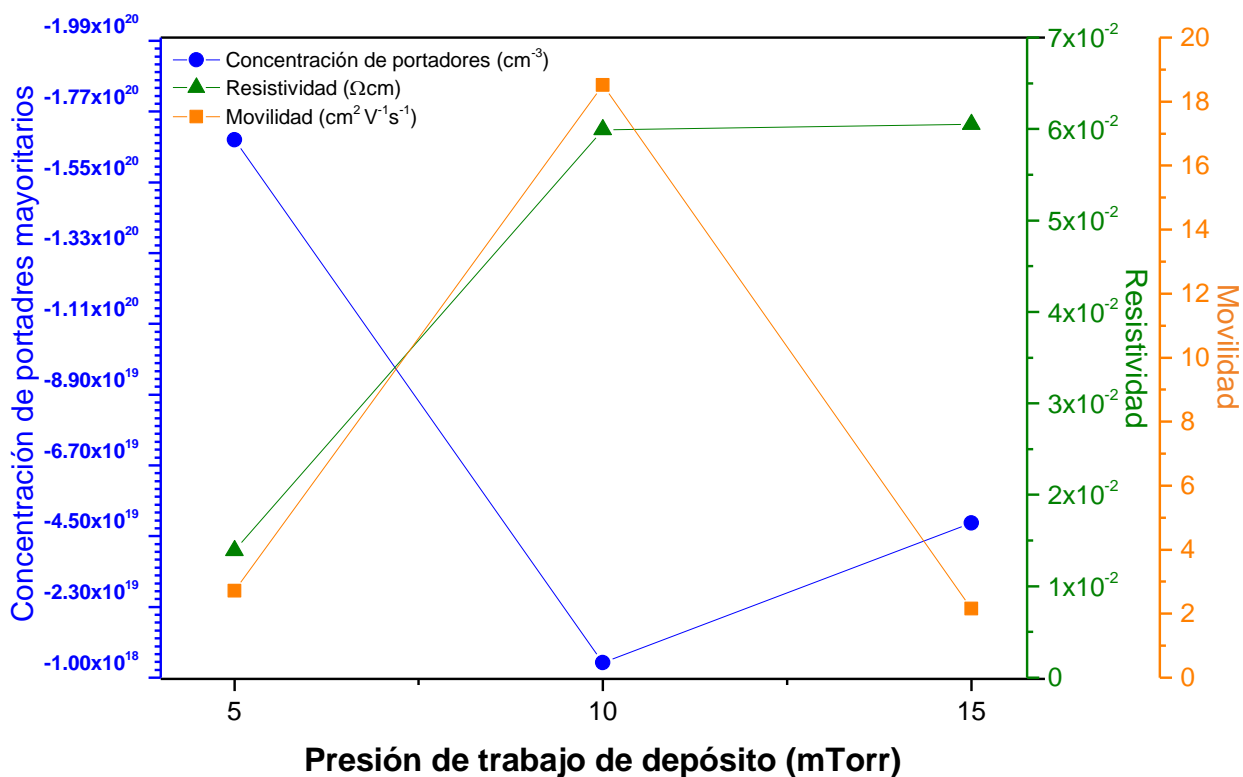
Es importante señalar que para la cuantificación, sólo se tomaron en cuenta los picos correspondientes al Zn  $2p_{3/2}$  y la señal de O 1s etiquetada en la Figura 15 como “enlaces ZnO<sub>x</sub>”; la segunda componente en la señal de oxígeno se considera despreciable, pues se asume que se encuentran sólo en la superficie y puede provenir de contaminación con el escaso gas residual, que es común, durante el lapso entre preparación de la muestra y la medición. Se asumió que el valor F.T = -0.496, obtenido a partir del análisis en los espectros de baja resolución, es el mismo para los espectros de alta resolución.

En la Tabla 4 se observa también una tendencia clara de cómo se incrementa la composición porcentual de oxígeno en las películas de ZnO<sub>x</sub>, a medida que se incrementa la cantidad de oxígeno (y a su vez la presión de trabajo) en la cámara donde se realizaron los depósitos. Si bien en el presente trabajo no se exploró todo el espectro posible de concentraciones, es evidente que la proporción varía desde una película de 100% Zn(ZnO<sub>0</sub>), hasta un máximo grado de incorporación de Oxígeno en las películas, que ascendería al 66.6%, correspondiéndose con el compuesto peróxido de Zinc (ZnO<sub>2</sub>).

Esta misma tendencia de que a medida que al incrementar la presión producida por la especie gaseosa reactiva, es más probable su incorporación en la película depositada, se observa también en otros compuestos (no sólo en óxidos), como los nitruros, que usualmente se depositan en ambientes reactivos de N<sub>2</sub>, erosionando blancos metálicos (Garzón-Fontecha et al. 2018; Zhou et al. 2009; Kim et al., 2011). El control de la composición química de las especies de las películas depositadas es de gran utilidad cuando se pretende modular las propiedades físicas de las mismas, si el grado de reproducibilidad es adecuado, tal y como se logró en este proyecto.

### **3.1.2. Propiedades eléctricas**

Se determinaron las propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnOx depositadas sobre diferentes sustratos de vidrio de 1 cm x 1cm, a presiones de trabajo de 5 mTorr, 10 mTorr y 15 mTorr. Las películas obtenidas en esas presiones presentaron conductividad tipo n, es decir, que sus portadores mayoritarios fueron electrones. En la Figura 16 se presentan graficados los valores obtenidos de movilidad (cuadros), concentraciones de portadores (círculos) y de resistividad (triángulos). Aunque los puntos son muy pocos, se puede apreciar que a medida que se aumenta la concentración de oxígeno en la muestra, la resistividad aumenta, la concentración de portadores disminuye y la movilidad presenta un máximo.



**Figura 16.** Concentración de portadores mayoritarios, movilidad y resistividad de películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes presiones de trabajo.

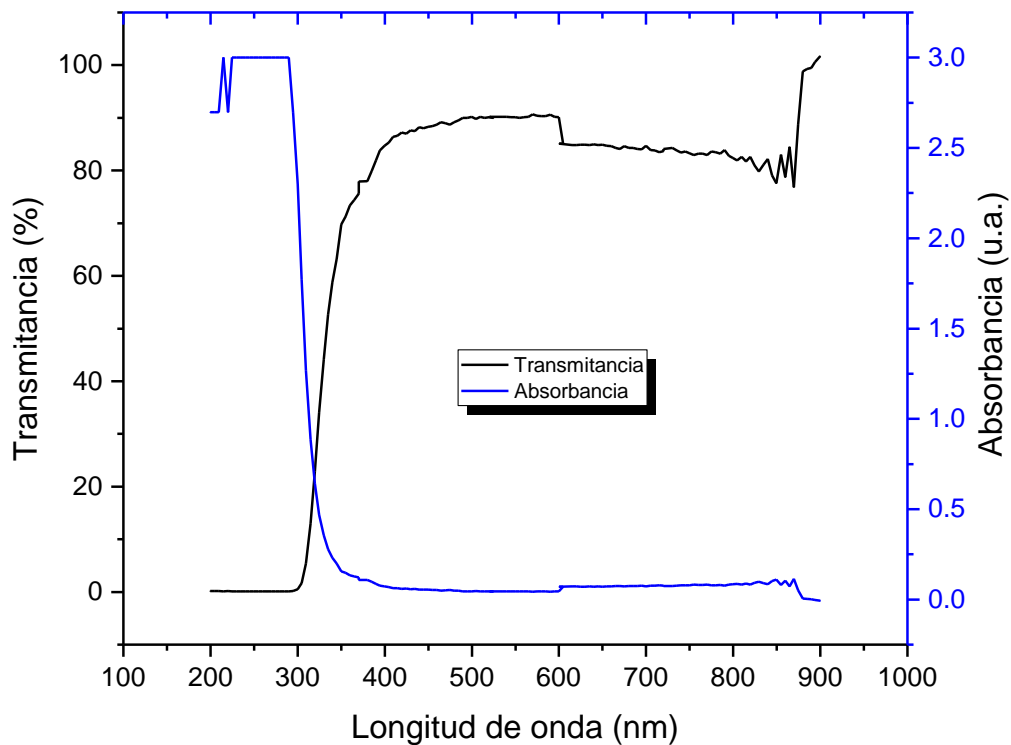
De los resultados obtenidos, es evidente que la película depositada a 10 mTorr destacó por mostrar un alto valor de su movilidad ( $18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Esta muestra fue repetida 5 veces obteniendo el mismo valor de movilidad. Considerando la concentración de portadores en el orden de  $1 \times 10^{18}$  y baja resistividad, esta película depositada a 10 mTorr parece ser óptima para la fabricación de transistores de películas delgadas. Se han reportado transistores de películas delgadas usando ZnO de semiconductor activo, como parte de la circuitería de pantallas LCD (Takashi Hirao et al., 2006); cuyo canal muestra una resistividad incluso más pobre (de  $1 \times 10^8 \text{ } \Omega\text{cm}$ ) que la obtenida para la película de 10 mTorr aquí presentada (de  $6 \times 10^{-2} \text{ } \Omega\text{cm}$ ).

En contraste, la película depositada a 5 mTorr es la que exhibe una concentración de portadores intrínsecos notablemente mayor ( $n \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), hecho que le hace lucir como un material susceptible de dopaje, con Al para obtener electrodos transparentes (Ka Eun Lee et al., 2009); con Mn para aplicaciones en semiconductores magnéticos diluidos, en vista de la aparente reducción en la concentración de portadores de carga conforme se incrementa el dopado (Rouchdi et al., 2017); o con metales que propicien conductividad tipo p, como As (Ryu et al., 2000).

Finalmente, se ponderó que el equilibrio de las propiedades eléctricas en las películas depositadas a 15 mTorr era el adecuado para fabricar diodos, destacando su alta pero no excesiva concentración de portadores mayoritarios, pues esa densidad electrónica se traduce en un mayor rendimiento de corriente eléctrica en el material, ampliando al mismo tiempo los umbrales típicos del efecto de ruptura.

### 3.1.3. Transmitancia y $E_g$

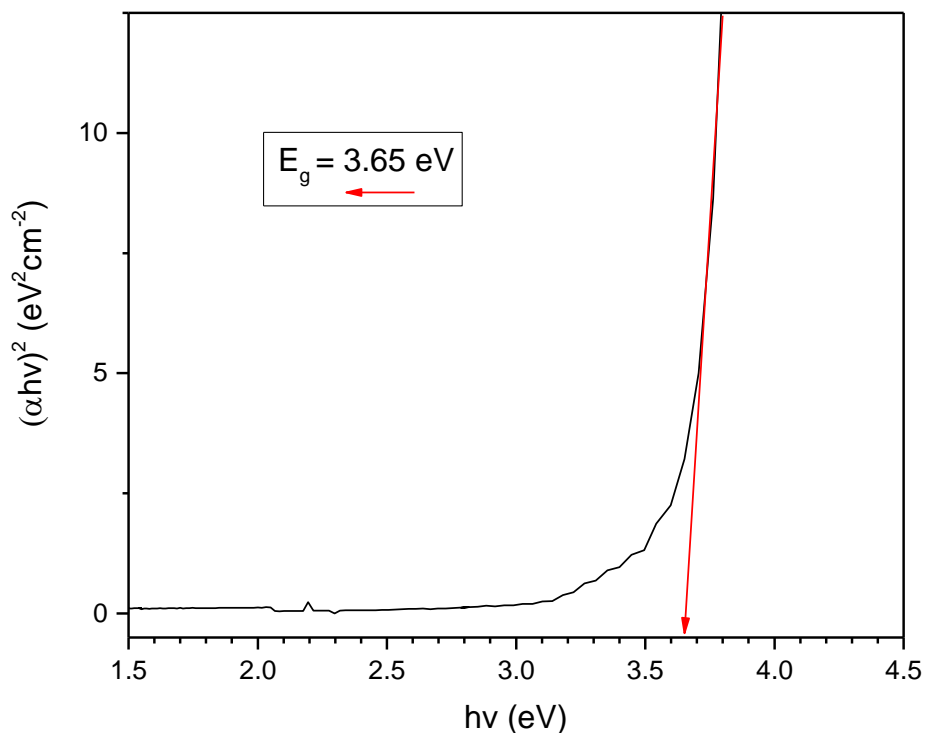
Se midió la transmitancia de la película delgada de  $ZnO_x$  depositada sobre vidrio a 15mTorr, con la cual fue posible calcular la absorbancia de la muestra. En la Figura 17 se grafican los resultados obtenidos. La línea negra corresponde a la transmitancia medida, donde se observa que inicia en valores de cero para longitudes de onda bajas y alrededor de 300 nm empieza a incrementar el valor de la transmitancia hasta valores de 80% aproximadamente.



**Figura 17.** Transmitancia y absorbancia de la película delgada de  $ZnO_x$  depositada a 15mTorr.

Las oscilaciones que se observan en los espectros de transmitancia, en longitudes de onda de 600 nm y 900 nm (aproximadamente) son ruidos producidos por el cambio de lámpara que realiza el equipo durante

la medición. La línea azul corresponde a la absorbancia y es posible observar un comportamiento inverso a la transmitancia. El promedio de la transmitancia de esta película en el espectro de luz visible fue del 85%. Con estas mismas mediciones fue posible obtener el ancho de banda de energía prohibida ( $E_g$ ) usando el método del gráfico de Tauc ya descrito en la metodología, y graficado en la Figura 18.



**Figura 18.** Gráfico de Tauc para obtener el  $E_g$  de la película de ZnOx crecida a 15mTorr

En la Figura 18 se observa una intersección de la línea roja con el x; dicha intersección es el  $E_g$ , que para esta muestra fué de 3.65 eV. Si bien es cierto que este resultado difiere ligeramente de lo típicamente reportado para el óxido de Zinc (valores de entre 3.2 eV y 3.4 eV), es preciso señalar que generalmente, esas mediciones y cálculos se han obtenido para ZnO depositado en condiciones experimentales “idóneas”, como en películas delgadas depositadas sobre sustratos con orientación cristalina preferencial, y tratadas térmicamente; o monocristales de ZnO. En ambos casos, películas casi estequiométricas.

Las películas analizadas aquí por transmitancia, contienen una mayor concentración de oxígeno que de Zinc, de acuerdo a lo obtenido en la cuantificación por XPS. Es preciso recordar también que las películas fueron depositadas a temperatura ambiente, y sobre sustratos “amorfos”. En suma, dado que las

condiciones experimentales de los depósitos de las películas analizadas en este proyecto fueron distintas a las típicamente reportadas, es razonable esperar que los valores para algunos parámetros no sean precisamente idénticos a los ya conocidos, hecho que también se observó en las propiedades eléctricas.

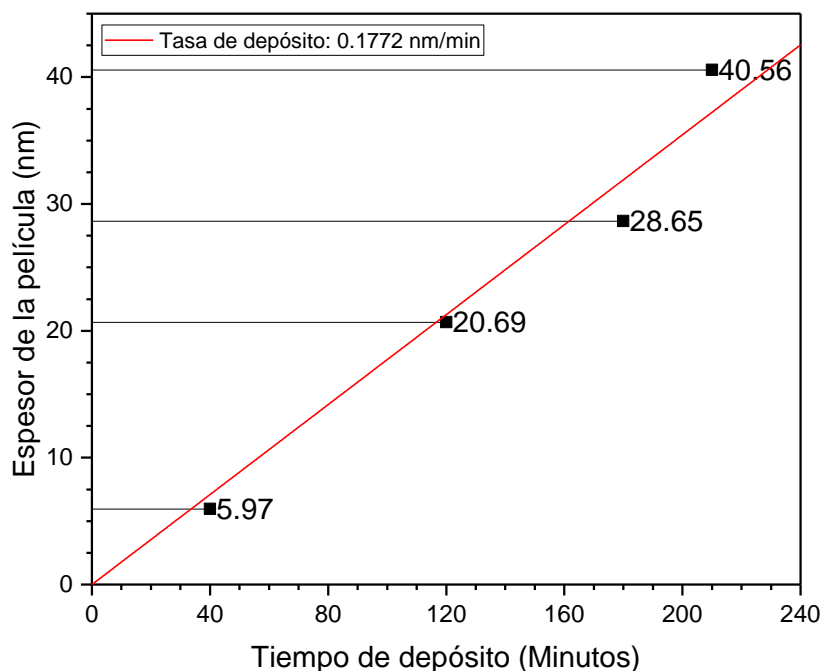
Murray et al. (2000) estudiaron profundamente materiales metálicos y semiconductores constituidos por nanocristales, relacionando sus propiedades físicas macroscópicas con el tamaño de los nanocristales que les componen. Dicho efecto fue observado por Kuo-Feng Lin et al (2006), quienes analizaron la dependencia del  $E_g$  en el tamaño de películas de ZnO compuestas de nanocristales, en una relación inversamente proporcional (mayores valores de  $E_g$  asociados a menores diámetros de nanocristales). Teniendo en cuenta lo anterior, no es aventurado sospechar que las películas depositadas en este proyecto se estructuraron en forma de nanocristales de ZnOx, y que el haber obtenido un valor de  $E_g$  que excede ligeramente al valor típico podría ser atribuible a dicho fenómeno. Se requieren estudios de difracción de rayos x y de SEM/TEM para sostener tal conjetura.

#### **3.1.4. Tasa de depósito**

Con la finalidad de tener el control en los espesores de las películas depositadas, se obtuvo la tasa de depósito para las películas crecidas a 15 mTorr, con los parámetros previamente señalados, pero variando el tiempo de ablación. Todos los depósitos se realizaron a una presión base en la cámara crecimiento menor que  $1 \times 10^{-8}$  Torr. Los espesores se obtuvieron mediante elipsometría.

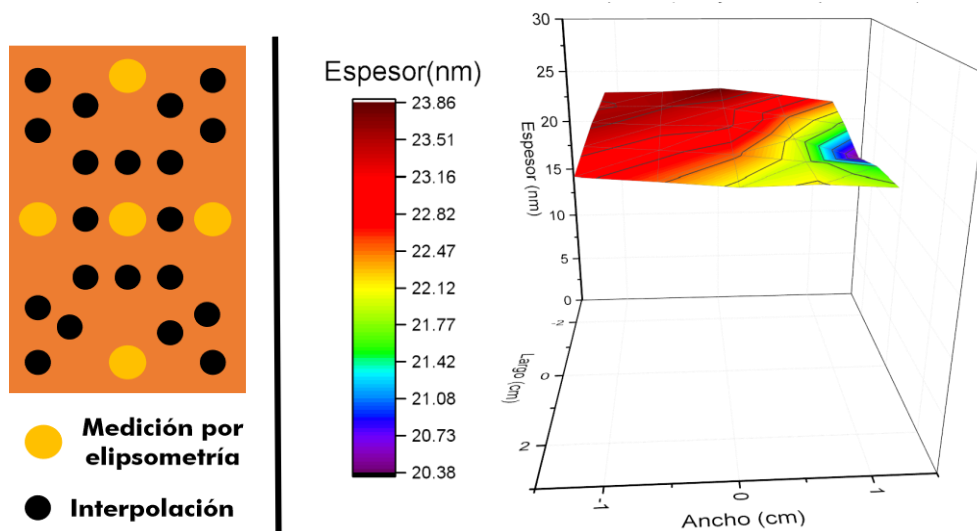
Los datos obtenidos pudieron ser ajustados a una línea recta, obteniendo como pendiente el valor de 0.17 nm/min, con un error de 0.01 nm/min, siendo dicha pendiente la tasa de depósito para la película crecida a 15 mTorr. No fue posible encontrar valores y parámetros de referencia en la literatura científica, para condiciones experimentales similares a las usadas en este proyecto (en la mayoría de los trabajos reportados usan un blanco de ZnO para ablacionar y en este trabajo se usó uno de Zn metálico). La Figura 19 ilustra los espesores de las diferentes muestras sintetizadas para la obtención de la tasa de depósito.





**Figura 19.** Gráfico del espesor de las películas de ZnO<sub>x</sub> en función del tiempo de depósito; los cuadros representan la intersección entre parámetros, y la línea roja es un ajuste lineal de la pendiente de los puntos obtenidos. La etiqueta numérica a un lado del cuadro corresponde al espesor de la película en nm.

Tampoco se encontraron reportes de la homogeneidad en el espesor en películas depositadas por ablación láser, por lo que, teniendo en cuenta que no se calentó el sustrato durante el depósito, que la síntesis se llevó a cabo en un ambiente reactivo por la oxidación del zinc evaporado, y que el material sería implementado en un dispositivo, se verificó que el espesor fuera el mismo en toda la muestra. Se realizó un depósito en un sustrato de aproximadamente 1x2 pulgadas, y se tomaron mediciones de espesores en 5 puntos; uno el del centro, y cuatros tan próximos a los bordes como fuera posible. Se realizó un perfil de espesores en la muestra, con interpolaciones por mínimos cuadrados a partir de esos 5 puntos de medición, y dicho se muestra en la Figura 20.



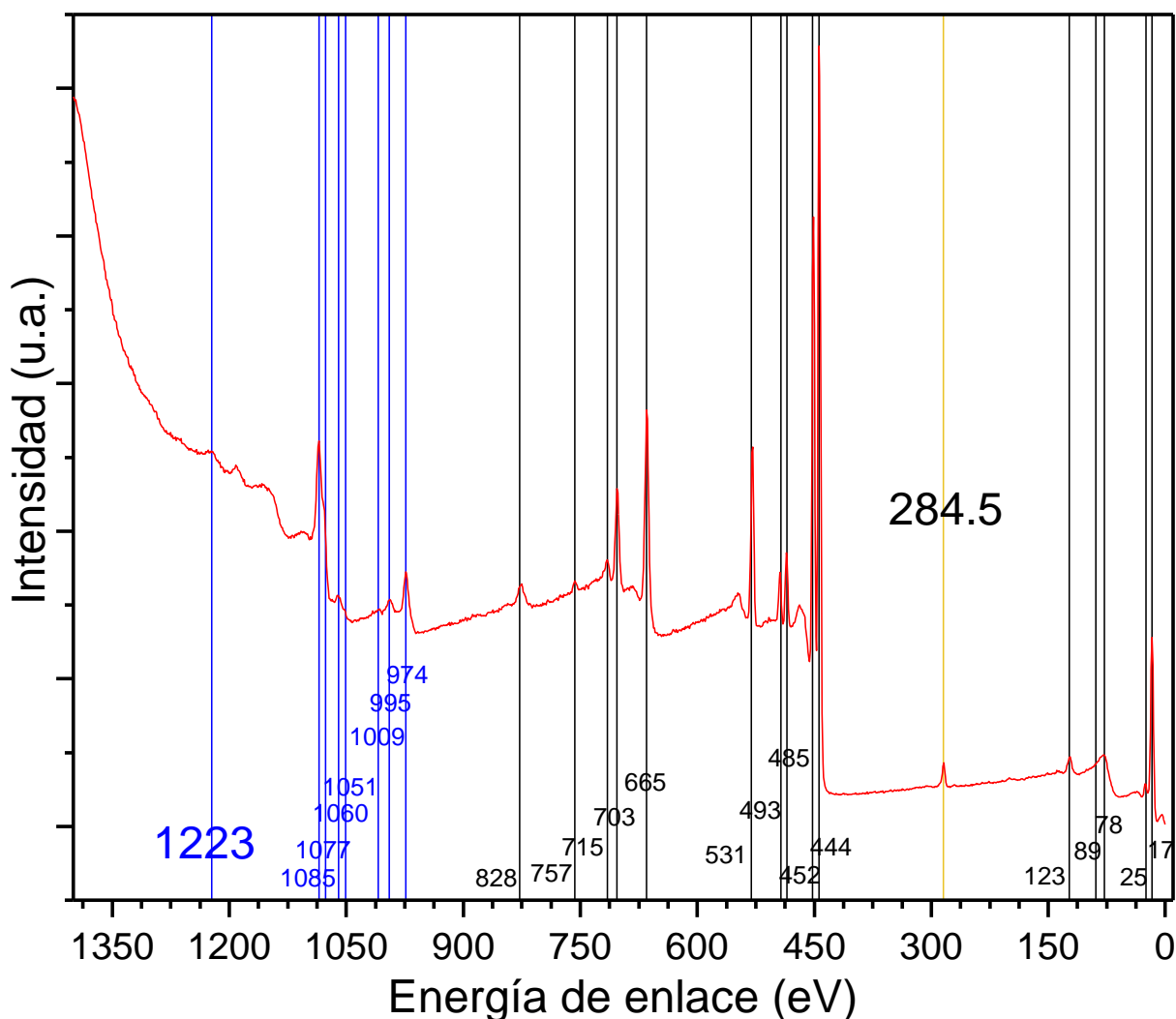
**Figura 20.** Izquierda, esquema de los puntos medidos y las interpolaciones. Derecha, perfil de espesores.

Del perfil de espesores, se puede asumir que la muestra es lo suficientemente homogénea en ese sentido, permitiendo a su vez asumir que todos los dispositivos fabricados tuvieron el mismo espesor. Si bien es cierto que hay una pequeña región en donde se puede identificar la presencia de un “valle”, la diferencia entre los puntos de mayor y menor espesor es de apenas 3 nm, lo cual puede deberse a errores en la medición.

## 3.2. Películas delgadas de ITO

### 3.2.1. Caracterización química

Se realizaron mediciones en una sola muestra de vidrio de 1cm x 1 cm recubierta con una película delgada de ITO de aproximadamente 100 nm de espesor. Como primer paso, se procedió a identificar todas las señales XPS de los elementos presentes en el espectro de baja resolución. Tal identificación se señala colocando líneas negras (XPS) y azules (señales Auger) en el espectro de baja resolución de la Figura 21.



**Figura 21.** Identificación de los picos de los elementos presentes en la película delgada de ITO analizada por XPS. La línea roja es la medición, las líneas negras y azules son las posiciones en el eje x de los picos identificados.

Como ya se dijo, el ITO tiene una composición exclusiva de Estaño, Indio y Oxígeno. No obstante, al tratarse de películas depositadas en un sistema distinto al sistema de medición, y al exponerse al medio ambiente, es normal que se logren detectar señales XPS de los contaminantes de otras especies presentes en la superficie de la película, fundamentalmente de carbono (señal XPS identificada en la Figura 21 con la línea amarilla). Otra especie que se ve incrementada a nivel superficial es el Oxígeno, por la cantidad de compuestos que pueden formar con especies como el carbono o el Hidrógeno. La identificación de todas las especies detectadas de acuerdo a lo reportado en el manual, se menciona puntualmente en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Especies identificadas en todos los espectros XPS de baja resolución de ITO

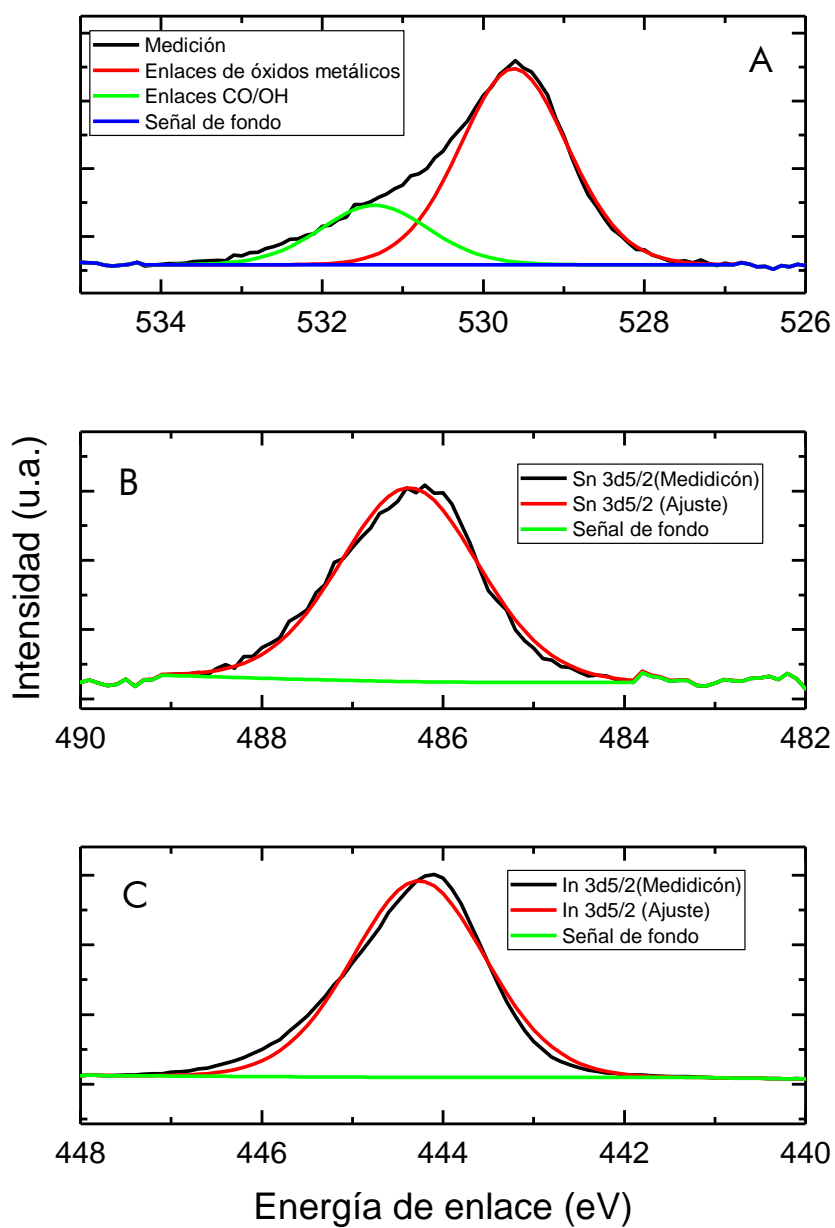
Energía del pico (eV)	1223	1085	1077	1060	1051	1009	995	974	828	757	715	703
Especie	C KV	In M <sub>5</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub>	In M <sub>4</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub>	Sn M <sub>5</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub>	Sn M <sub>4</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub>	O KL <sub>1</sub> L <sub>1</sub>	O KL <sub>1</sub> L <sub>23</sub>	O KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub>	In 3s	Sn 3p <sub>1/2</sub>	Sn 3p <sub>3/2</sub>	In 3p <sub>1/2</sub>
Energía del pico (eV)	665	531	493	485	452	444	284.5	123	89	78	25	17
Especie	In 3p <sub>3/2</sub>	O 1s	Sn 3d <sub>3/2</sub>	Sn 3d <sub>5/2</sub>	In 3d <sub>3/2</sub>	In 3d <sub>5/2</sub>	C 1s	In 4s	Sn 4p	In 4p	Sn 4d	In 4d

No resultó de interés determinar el grado de contaminación de las películas de ITO, por lo que se asumió que, todas aquellas especies de Carbono, o de Oxígeno que no pudiera ser asociado a los enlaces reportados en el manual como óxidos metálicos, corresponden a los contaminantes superficiales, y no fueron tomados en cuenta.

Los resultados de la cuantificación, se muestran en la Tabla 6, empleándose para ello la misma metodología que para el ZnOx. Los espectros de alta resolución considerados para el cálculo, se realizaron en las ventanas del O 1s, In 3d<sub>5/2</sub> y Sn 3d<sub>5/2</sub>, y se pueden apreciar en la Figura 22, en la que se grafican las mediciones de las especies, con sus respectivos ajustes por gaussianas después de haber hecho la corrección de fondo tipo Tougaard; para el caso del Oxígeno la descomposición en gaussianas muestra 2 especies que, de forma análoga a lo que planteó para el ZnOx, pueden ser atribuibles, una a los óxidos metálicos, y la otra a las procedentes de los enlaces con los contaminantes de la superficie.

**Tabla 6.** Cuantificación de las películas delgadas de ITO, y parámetros utilizados.

Especie	Posición pico	K.E.	F.S.	I.M.F.P.	F.T.	%Especie
<b>O 1s</b>	529.8	956.8	2.93	23.27	-0.496	46.5
<b>In 3d<sub>5/2</sub></b>	444.0	1042.6	13.32	24.85	-0.496	48.5
<b>Sn 2p<sub>3/2</sub></b>	485.0	1001.6	14.80	24.14	-0.496	5.0



**Figura 22.** Espectros XPS de alta resolución de películas de ITO para realizar cuantificación. A) Corresponde a la señal de O 1s, B) corresponde a la señal In 3d<sub>5/2</sub>, y C) corresponde a la señal Sn 3d<sub>5/2</sub>.

### 3.2.2. Propiedades eléctricas

Se realizaron mediciones por la técnica de Van der Pauw en muestras de vidrio de 1 cm x 1 cm, con películas delgadas de ITO de 100 nm; asimismo, se realizó una medida en muestras de películas delgadas de ZnO<sub>x</sub>.

depositado a 15 mTorr, usando pequeños puntos de ITO como contacto eléctrico en las esquinas de la película, para los cuales se usaron plantillas perforadas. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

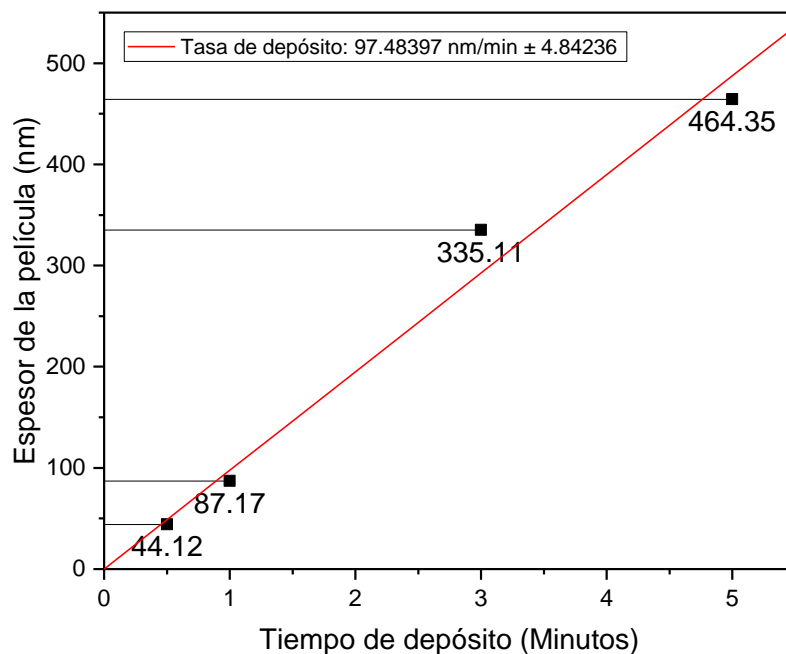
**Tabla 7.** Propiedades eléctricas de las películas delgadas de ITO y de ZnO<sub>x</sub> (con contactos de ITO)

	Concentración de portadores (cm <sup>-3</sup> )	Resistividad (10 <sup>-3</sup> Ωcm)	Movilidad (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>ITO</b>	-1.7x10 <sup>21</sup>	4.6	0.9
<b>ZnO<sub>x</sub></b>	-5.0x10 <sup>19</sup>	49.6	2.2

Así pues, se verificó que las películas delgadas de ITO tuvieran una conductividad tipo n, y que la concentración de portadores fuera lo suficientemente alta para usarse como electrodos. La medición sobre película de ZnO<sub>x</sub>, tiene propiedades eléctricas macroscópicas idénticas a las películas delgadas de ZnO<sub>x</sub> medidas sin contactos, debido a que el método elimina detalles como la resistencia de contacto.

### 3.2.3. Tasa de depósito

Se depositaron películas delgadas de ITO sobre muestras de vidrio distintas, con tiempos de depósito de 0.5, 1, 3 y 5 minutos, manteniendo las mismas condiciones descritas en la metodología, alcanzando siempre presiones base menores que 1x10<sup>-6</sup> Torr. De las mediciones en las películas depositadas, es evidente la dependencia lineal entre el espesor de la película y el tiempo de depósito, al menos en el espectro de condiciones experimentales utilizadas, lo cual indica el buen grado de control y reproducibilidad de las películas. Los resultados se aprecian en la Figura 23.



**Figura 23.** Gráfico del espesor de las películas de ITO con su respectivo tiempo de depósito; la línea roja es el ajuste lineal. La etiqueta numérica debajo del cuadrado corresponde al espesor de la muestra en nm.

### 3.3. Fabricación

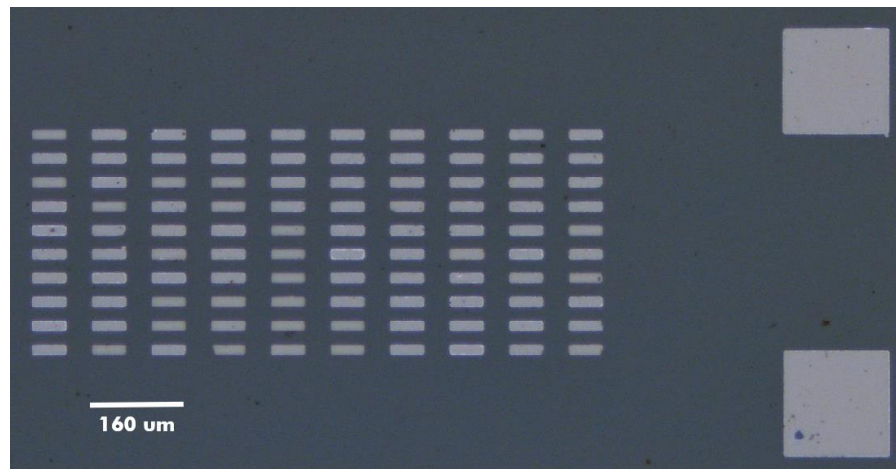
Como parte fundamental del proceso de fabricación de un dispositivo, es necesario conocer el tipo de ataque que se realizará a las diferentes películas que integran el dispositivo, así como la velocidad del ataque químico o físico que corresponda, planificando una estrategia logística de los decapados en las diferentes etapas. Es importante señalar que cambios ligeros en los parámetros de depósito en el material, pueden influir significativamente en la interacción del material, alterando el proceso de decapado previsto; más aún, ligeros cambios en los parámetros del decapado, pueden arruinar por completo las etapas previas del dispositivo. Ahí estriba la importancia de tal experimento.

Para el decapado de las películas de ITO, se empleó una variación de una de las técnicas reportadas por Bradshaw y Hughes (1976), con las ventajas que destacan. Se empleó una solución de ácido clorhídrico con agua desionizada, en proporción 1:100. (HCl:H<sub>2</sub>O/1:100) y zinc en polvo. La metodología se describe a continuación:

- 1) Se espolvorea la superficie de la muestra con Zn en polvo, esparciendo homogéneamente con un hisopo, cuidando de no rayarlo o aplicar demasiada presión.
- 2) Se sumerge la muestra unos segundos en una solución de 1:100 de HCl:H<sub>2</sub>O.
- 3) Se espera a que ocurra la reacción de superficie, oscureciéndose la muestra.
- 4) Se saca la muestra, se enjuaga y se seca con una pistola de N<sub>2</sub>.
- 5) Repetir el proceso tantas veces como sea necesario para decapar toda la película de ITO.

Si bien es cierto no hay un tiempo exacto durante el cual se debe sumergir la muestra en la solución debido a las subjetividades inherentes al usuario, la eficacia de la técnica depende fundamentalmente del espesor del material, notándose que para películas de más de 500 nm de ITO, se comienzan a depositar partículas de Zinc sobre el sustrato.

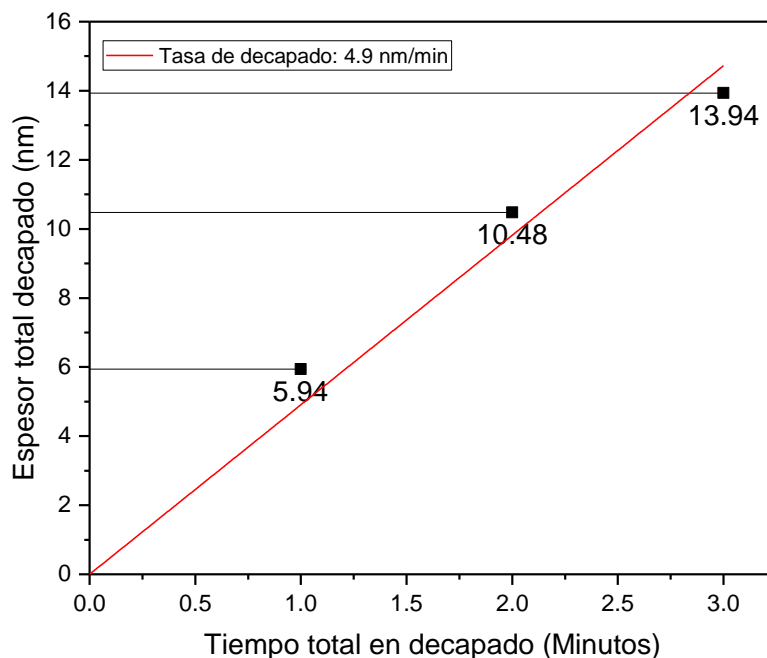
Previo a la fabricación del diodo, se ensayó exitosamente este decapado con películas delgadas de ITO de 100 nm, se usaron patrones correspondientes a otro proceso de fabricación, pero dimensiones con una resolución prácticamente idénticas al diodo que se pretendía fabricar. La Figura 11 muestra una fotografía de microscopio de un patrón correctamente transferido por esta técnica.



**Figura 24.** Patrón de fotolitografía en películas delgadas de ITO sobre vidrio, cuyo decapado fue realizado mediante una variación de las técnicas reportadas Bradshaw y Hughes.



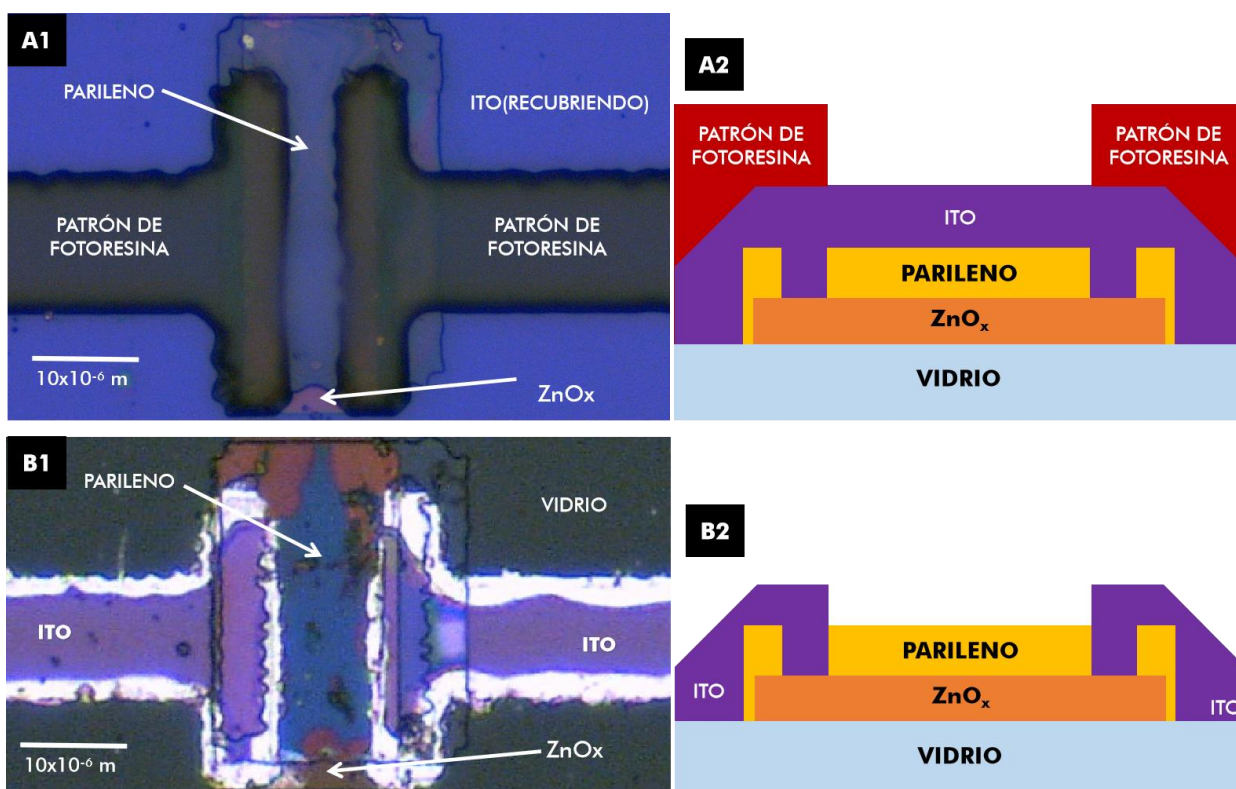
Para el decapado de las películas delgadas de  $ZnO_x$ , se probaron diversas soluciones ácidas, resultando que la solución de  $HCl:H_2O$  en relación 1:20,000 proporcionaba un control con una resolución en tiempo lo suficientemente ventajosa para que posibles errores en la manipulación no dieran pie a algún posible sobredecapado en las muestras. Se estudió y ensayó el proceso en una misma muestra a intervalos constantes de 1 minuto de ataque químico, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 25.



**Figura 25.** Espesor de una película de  $ZnO_x$  cuando es sometido a un ataque químico en función del tiempo de decapado. La línea roja representa el ajuste lineal de los puntos, los cuadrados representa la intersección entre parámetros.

Con respecto a la Figura 25, cabe destacar que para garantizar que la película fuera decapada con suficiente control, se sumergía la muestra durante 1 minuto, se retiraba la muestra de la solución, se enjuagaba con agua deionizada, se secaba, y se medía el espesor. Se encontró que el decapado se mantiene aproximadamente lineal para intervalos de 1 minuto sobre una misma muestra de  $ZnO_x$ . Para erosionar la película protectora de parileno, ya se disponía de una tasa de decapado por vía seca con plasma de Oxígeno ( $O_2$ ), en el equipo PE-50, que es de aproximadamente 36.5 nm/min, con los parámetros ya señalados en la metodología. La estrategia que se planteó fue fabricar un dispositivo con sus dos electrodos de ITO (que llamaremos DS), y otro dispositivo con sus dos electrodos de cromo (que llamaremos DO), que si bien no es un metal transparente, sirvió para corroborar que es posible hacer

contacto óhmico con el  $ZnO_x$  seleccionado. Se siguió el mismo proceso de fabricación descrito en la metodología. Para cada depósito de película delgada, se colocó una muestra de vidrio (de aprox. 1.5 x 1.5 pulgadas) en donde se realizarían los patrones, así como 2 muestras limpias de vidrio (de aprox. 1cm x 1 cm) que servirían de “testigos” de la etapa correspondiente. La etapa final del proceso se ilustra en la Figura 26. Se midió por elipsometría y se promediaron los espesores de los testigos de cada etapa, obteniéndose dispositivos con los espesores señalados en la Tabla 8.



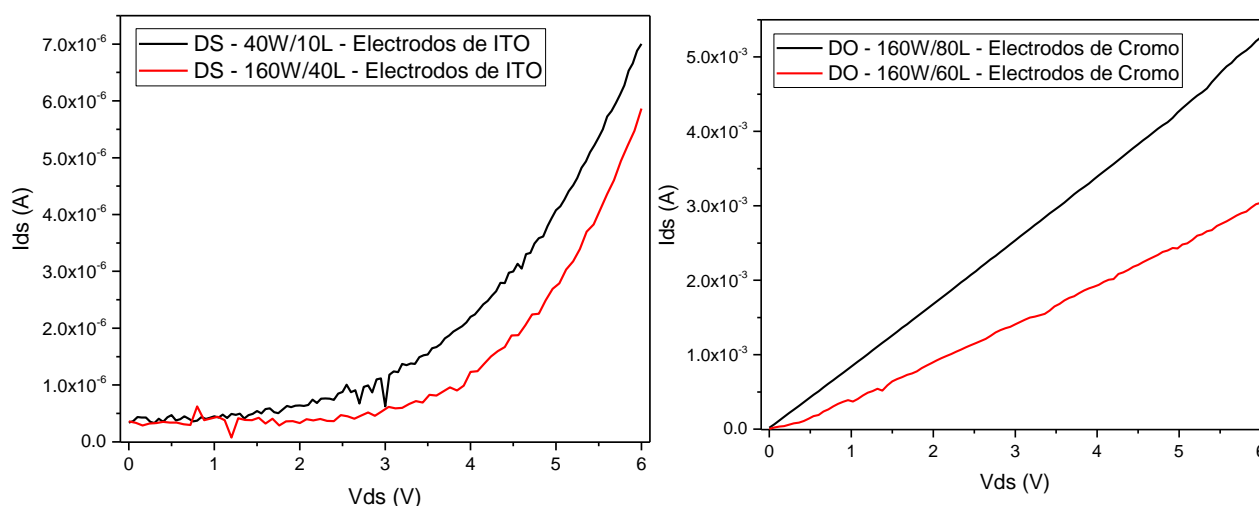
**Figura 26.** A1) Fotografía y A2) Ilustración, donde se observa la muestra con el patrón de fotoresina revelado, pero antes del ataque químico; B1) Fotografía y B2) Ilustración, después de realizar el ataque y de haber retirado la fotoresina restante, lo que implica haber finalizado el proceso de fabricación del dispositivo.

**Tabla 8.** Materiales y espesores correspondientes a las etapas de los dispositivos fabricados DS y DO.

	Dispositivo DS	Dispositivo DO
<b>Electrodos:</b>	ITO – 245 nm	Cromo – 190 nm
<b>Capa de protección:</b>	Parileno – 190 nm	Parileno – 190 nm
<b>Semiconductor:</b>	$ZnO_x$ – 33 nm	$ZnO_x$ – 33 nm

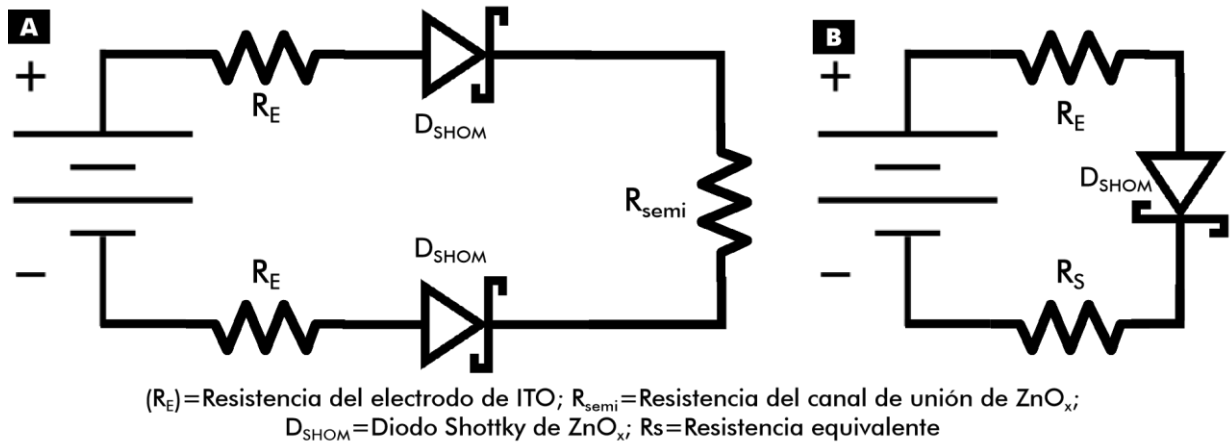
### 3.4. Mediciones eléctricas del dispositivo

Se realizaron mediciones eléctricas de 0 a 6V en una muestra con dispositivos de electrodos de ITO y en otra muestra con electrodos de Cromo, teniendo los resultados que se muestran en la Figura 27. Para obtener las curvas de la Figura 27 se varió el voltaje entre las dos terminales de contacto ( $V_{ds}$ ) midiendo la corriente suministrada por la fuente ( $I_{ds}$ ). También se puede observar en la Figura 27 una notación en la parte superior de las gráficas que indica las dimensiones de todo el canal semiconductor, las cuales fueron definidas en el proceso de fabricación, siendo W el ancho y L el largo del canal, el valor numérico indica su tamaño en micrómetros. Es evidente que las mediciones del dispositivo con contactos de ITO tienen un comportamiento exponencial (típico de un diodo Schottky), mientras que el dispositivo con contacto de cromo tiene un comportamiento lineal (típico de un dispositivo meramente resistivo).



**Figura 27.** Izquierda, mediciones eléctricas a 2 dispositivos de diferentes dimensiones fabricados con electrodos de ITO. Derecha, mediciones para 2 dispositivos fabricados con electrodos de cromo.

Si se tiene en cuenta la estructura física del dispositivo fabricado (ver Figura 26B2), se puede observar que consta de 2 diodos Schottky conectados en serie por un canal semiconductor, lo que constituye en estricto sentido el circuito eléctrico que se muestra en la Figura 28A. La naturaleza del arreglo implica que cuando uno de los diodos esté polarizado en directa, el otro diodo actuará como un componente pasivo, y viceversa, por lo que realmente la medición realizada es la respuesta producida por un circuito eléctrico reducido, como el que se esquematiza en la Figura 28B.



**Figura 28.** A) Circuito eléctrico del dispositivo completo B) Circuito eléctrico reducido

La resistencia  $R_E$  mostrada en la Figura 28 es la debida a los electrodos, teniendo en cuenta las líneas de ITO que hacen contacto físico con el semiconductor, así como las dimensiones de las mismas. Los valores de  $R_E$  calculados a partir de la resistividad del ITO y de las longitudes usadas para los contactos, tienen un valor de aproximado  $380 \Omega$ , para cada línea. La resistencia  $R_{semi}$  es la resistencia que presenta el material semiconductor ( $ZnO_x$ ) cuando se hace circular corriente de un contacto a otro, es decir, es la unión física de ambos diodos (ver Figura 28A), y el valor estimado para dicha resistencia es del orden de  $4.5 \text{ k}\Omega$ . Finalmente,  $R_s$  se asume como la suma de  $R_E$  y  $R_{semi}$ ; esta última es la resistencia producida por el diodo que no se encuentra polarizado en forma directa, y que durante la medición se comporta como una resistencia más, en serie.

Finalmente, de la Figura 26A es evidente que en cada diodo, la sección transversal por donde circula la corriente sería la equivalente al área de contacto metal-semiconductor. Empero, la medición eléctrica se realiza para el dispositivo completo, por lo que la sección transversal efectiva para el circuito de la Figura 26B, será el ancho del canal semiconductor que conecta los diodos, por el espesor del mismo.

Tal planteamiento eléctrico puede ser corroborado por un modelo que describa la corriente producida en el dispositivo completo, como si fuera un solo diodo Schottky, por las razones que ya se mencionaron. De acuerdo a la ecuación ideal del Diodo Schottky, los parámetros que determinan su comportamiento corriente-voltaje en polarización directa pueden escribirse en términos de la densidad de corriente como:

$$J = J_0 \left[ e^{\frac{qV_a}{k_b T}} - 1 \right] \quad (5)$$

Donde  $V_a$  es el voltaje de polarización directa,  $K_b$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $q$  es la carga del electrón,  $J$  es la densidad de corriente, y donde a su vez,

$$J_0 = A^* T^2 \left[ e^{-\frac{q\phi_{Sn}}{nk_b T}} \right] \quad (6)$$

Teniendo que  $n$  es el factor de idealidad del diodo,  $\phi_{Sn}$  es el alto de la barrera Schottky,  $A^*$  = constante efectiva de Richardson =  $4\pi m_n^* q (k_b)^2 / h^3$ ; considerándose para el presente trabajo, una masa efectiva del electrón ( $m_n^*$ ) de  $0.24m_n$  de acuerdo a los parámetros mencionados anteriormente para el ZnO.

La ecuación 5 y 6 permiten ver con claridad dependencias exponenciales típicamente conocidas para los materiales semiconductores, por ejemplo, entre la corriente del dispositivo y su temperatura, produciendo una el incremento de la otra. Si la temperatura o la corriente son lo suficientemente altas, llegará un punto en que la densidad electrónica disponible en el canal semiconductor ya no será capaz de responder al estímulo de la diferencia de potencial externa aplicada, y la dispersión fonónica en el material será tal que se producirán cambios estructurales y químicos en el mismo, hasta el punto de descohesionarlo atómicamente, llegando literalmente a quemarse.

Todos son valores que explican el comportamiento eléctrico del diodo son conocidos, excepto el factor de idealidad, que básicamente es un término al que no se llega de forma analítica, pero que se añade como una consideración física de las imperfecciones que pueden existir en un diodo real, que van desde la rugosidad en la superficie de los materiales semiconductor y metal, hasta el acoplamiento de la interfaz en términos energéticos, que para este caso, es la altura de la barrera Schottky. El factor de idealidad, que para diodos en la electrónica convencional es prácticamente 1, tiene también una fuerte dependencia del alto de la barrera Schottky, que, como se observa en la ecuación (6), mientras mayor sea, propiciarán respuestas I-V más eficientes y un comportamiento rectificador de mejor desempeño.

Con las mediciones realizadas es posible obtener el valor  $n$  y  $J_0$ , e indirectamente determinar el alto de la barrera Schottky haciendo uso y adecuación del análisis por mínimos cuadrados para los valores I-V en un

diodo Schottky que reportó Bennet (1986), y cuya explicación se omite por la extensión, pero que ha demostrado ser efectivo incluso para obtener parámetros del diodo en modelos equivalentes de pequeña señal de transistores FET, como lo hicieron Reynoso-Hernández et al., 1996.

Tomando el desarrollo planteado por Bennet (1986) y combinándolo con el trabajo de Reynoso-Hernández se puede proponer la ecuación (7) para llegar al sistema matricial de las ecuaciones 8-11.

$$V_{ds} = R(I_{ds}) + a \ln(I_{ds}) + b \quad (7)$$

$$A \cdot B = C \quad (8)$$

$$A = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^m (I_{ds_i})^2 & \sum_{i=1}^m (I_{ds_i})(\ln(I_{ds_i})) & \sum_{i=1}^m (I_{ds_i}) \\ \sum_{i=1}^m (I_{ds_i})(\ln(I_{ds_i})) & \sum_{i=1}^m (\ln(I_{ds_i}))^2 & \sum_{i=1}^m (\ln(I_{ds_i})) \\ \sum_{i=1}^m (I_{ds_i}) & \sum_{i=1}^m (\ln(I_{ds_i})) & m \end{bmatrix} \quad (9)$$

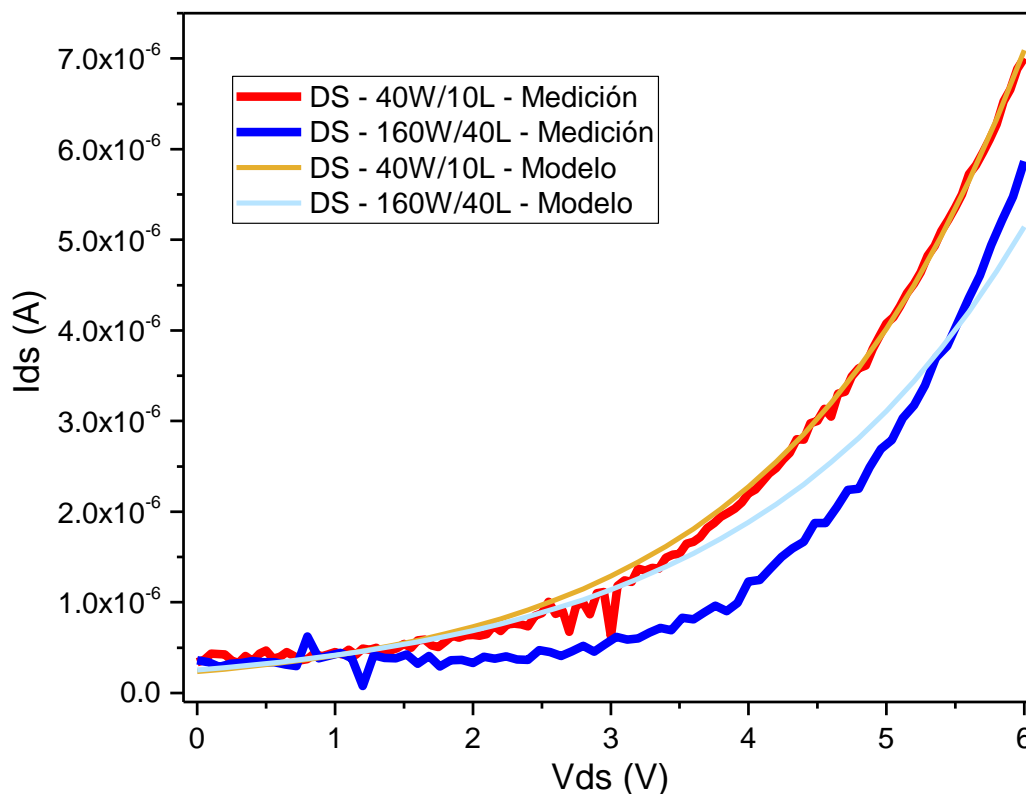
$$B^T = [R \quad a \quad b] \quad (10)$$

$$C^T = \left[ \sum_{i=1}^m (I_{ds_i})(V_{ds_i}) \quad \sum_{i=1}^m (\ln(I_{ds_i})) (V_{ds_i}) \quad \sum_{i=1}^m (V_{ds_i}) \right] \quad (11)$$

$$n = \frac{a}{k_B T/q} \quad (12)$$

En este trabajo se ha resuelto el sistema matricial propuesto en la ecuación (8) con la ayuda del software MATLAB para todos los puntos medidos en los dispositivos 40W/10L y 160W/40L de la muestra DS. Los resultados obtenidos se sustituyeron en la ecuación (12) obteniendo así el factor de idealidad de los dispositivos mediante la metodología de Bennet, permitiendo los valores encontrados para la ecuación

(10) reproducir el comportamiento eléctrico del dispositivo. Sustituyendo los datos obtenidos en la ecuación (5), a intervalos de 0.2 V, se obtiene la corriente para cada dispositivo que se ilustran en la Figura 29, en la cual se ven contrastadas las mediciones eléctricas con sus respectivos valores para el modelo aquí planteado. Finalmente, es posible despejar en la ecuación (6) el alto aproximado de la barrera Schottky. Los valores  $n$ ,  $J_0$  y  $\phi_{Sn}$  para cada dispositivo, se mencionan en la Tabla 9.



**Figura 29.** Modelos del comportamiento eléctrico del dispositivo fabricado, a partir de los datos obtenidos mediante el análisis de las mediciones realizadas (también graficadas) empleando la metodología reportada por Bennet.

**Tabla 9.** Parámetros obtenidos por el método de Bennet para el análisis de las mediciones eléctricas del dispositivo.

	$N$	$J_0$ (A/m <sup>2</sup> )	$\phi_{Sn}$ (eV)
<b>DS – 40W/10L</b>	66.68	177156.17	0.2823
<b>DS – 160W/40L</b>	76.92	28837.87	0.2352

La Tabla 10 muestra una discrepancia en las densidades de corriente ( $J_0$ ). No hay que perder de vista que el modelo aplicado al dispositivo de mayores dimensiones se ajusta pobremente a la medición realizada,

por lo que podría asumirse que el valor de densidad de corriente del dispositivo no es representativo. También se puede observar en la misma Tabla que la altura de la barrera para estos diodos son de 0.21 eV y 0.25 eV, lo cual es comparable y cercano a los valores para otros diodos basados en ZnO reportados en la literatura (0.21 eV, Yadav et al., 2020; 0.4eV, Choe et al., 2020), y concuerda con el planteamiento inicial del valor “ideal” (0.3 eV) considerado en la introducción, a partir de la ecuación (2).

Por otro lado, se fabricó un dispositivo de contacto óhmico en el semiconductor, con electrodos de cromo. En este caso, el valor de la función trabajo reportado para el cromo es más confiable por tratarse de un metal puro, el cual es de 4.5 eV (Hözl y Schulte, 1979). Se tiene así, que el valor de afinidad electrónica para el  $ZnO_x$  debe replantearse puesto que su valor es mayor al de la función trabajo del cromo, de lo contrario no existiría contacto óhmico. Se asumirá que para el  $ZnO_x$  usado en el presente trabajo tiene un valor de al menos 4.51 eV, y que a su vez, la  $\phi_m$  del ITO es de al menos  $4.51 \text{ eV} + 0.28 \text{ eV} = 4.79 \text{ eV}$ .

El modelo del comportamiento eléctrico del dispositivo DS 160W/40L no tiene un grado de ajuste aceptable, por razones diversas. En primer lugar, porque la metodología que se usó, fue pensada por sus autores para modelar diodos Schottky típicos, es decir, construidos con uno de los electrodos en contacto óhmico, y el otro, en contacto tipo barrera Schottky. En segundo lugar, por los posibles defectos en las etapas de fabricación. Entre los defectos de fabricación presentes en este trabajo, podemos especular que se encuentren los siguientes:

- Que la capa de protección de parileno para el dispositivo DS – 160W/40L no haya sido totalmente removida en el decapado vía seca, pudiendo haber quedado residuos tanto en ciertas regiones en el plano superficial, disminuyendo el área efectiva de contacto de los electrodos; o incluso que haya quedado una película tan espesa que obstruye el paso de la corriente eléctrica por debajo de ciertos Voltajes, pero suficientemente delgada para permitir corriente por efecto Túnel, siendo tal corriente detectable al superarse ese umbral. Esto explicaría por qué no existe una respuesta “inmediata” de corriente, sino a partir de 2V aplicados, como se aprecia en la Figura 27A.
- Que en el proceso de depósito del ITO, el material no haya “rellenado” completamente la vía por donde hace contacto con el semiconductor, produciendo un mal contacto físico.
- Que el decapado para producir los electrodos de ITO haya causado daños en el material semiconductor, reduciendo las dimensiones efectivas del canal, por lo cual se hace notoria la



discrepancia entre la medición, que corresponde a la dimensión física real del dispositivo, y los órdenes de magnitud de corriente supuestos, calculados con las dimensiones esperadas.

- Que el decapado del  $\text{ZnO}_x$  no haya sido óptimo, dejando residuos que, con un mecanismo análogo al punto anterior, modificaran los órdenes de magnitud de corriente esperados.

### 3.5. Perspectivas

El presente trabajo está focalizado en los paradigmas cognoscitivos inherentes al proceso de fabricación de dispositivos para electrónica flexible y transparente, aprovechando la instrumentación dispuesta de la recientemente habilitada UNAFAB del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM. Lo anterior, con la perspectiva de consolidar un sólido bagaje heurístico y empírico en las técnicas instrumentales inherentes, con miras al posible desarrollo de proyectos de fabricación de dispositivos electrónicos de alto impacto tecnológico e interés científico, tanto en el contexto académico, como de la iniciativa privada.

El proceso estuvo orientado en materializar la fabricación de algún dispositivo de transporte electrónico, basado en algún material de reciente interés en la EFT. Se seleccionó el diodo Schottky por los desafiantes retos que supone dentro de las perspectivas de la nueva electrónica, en términos del control de la barrera Schottky. Asimismo, se consideró que el  $\text{ZnO}_x$  es un material que, a pesar de haber sido ampliamente estudiado, aún existen muchas áreas de oportunidad en cuanto al procesamiento y a la síntesis del material y, sobre todo, a la implementación de dispositivos eficientes y aptos para su producción en masa, motivo por el que se planteó como material semiconductor para utilizar en el presente trabajo, obteniendo resultados significativos, útiles para emplearse en diseños futuros.

Se encontró que la técnica de ablación láser, por ablación de blanco metálico de Zinc, en ambiente oxidante de  $\text{O}_2$ , y a temperatura ambiente, resulta muy efectiva para lograr un control fino, tanto de la concentración química del  $\text{ZnO}_x$ , como de la modulación de sus propiedades ópticas y eléctricas, resultando éstas últimas con altos valores de magnitud, comparable a películas reportadas en la literatura a las que se les incorpora dopaje. Lo anterior permite suponer que en el rango de las condiciones experimentales exploradas en el presente proyecto, también se pueden encontrar interesantes propiedades termoeléctricas, magnéticas, luminiscentes, morfológicas y estructurales, con los estudios correspondientes, que son sugeridos como trabajo a futuro.

Como parte de la cuantificación por medio de la técnica XPS, se empleó una metodología inspirada en la de Trigueiro, para obtener el valor de la función transmisión del detector en el que se tomaron las mediciones, dando lugar a una cuantificación menos errónea, y proporcionando un valor de función transmisión de ese equipo que sirva de referencia para futuros trabajos que pretendan realizar mediciones XPS en ese sistema en particular, con condiciones idénticas a las señaladas; o como precedente para quienes deseen estudiar a la obtención del parámetro experimental mencionado, con la profundidad y el rigor metodológico requeridos, abarcando todo el espectro de los parámetros variables de medición.

## 4. Conclusiones

---

En este trabajo de tesis fue posible fabricar microdiodos transparentes tipo Schottky a partir de la unión de una película delgada de  $\text{ZnO}_x$  y una de ITO, la primera fue usada como semiconductor y la segunda como metal (o contacto eléctrico). Las películas delgadas de  $\text{ZnO}_x$  fueron sintetizadas por el método de ablación láser a temperatura ambiente en ambiente de Oxígeno.

Las presiones de trabajo utilizadas para crecer las películas delgadas de  $\text{ZnO}_x$  fueron  $8 \times 10^{-7}$  Torr, 5 mTorr, 10 mTorr, 15 mTorr y 20 mTorr. La tasa de depósito obtenida para las películas de  $\text{ZnO}_x$  depositadas a 15 mTorr (0.18 nm/min) resultaron ser atractivas para su implementación en procesos de manufactura aditiva. Las películas delgadas de ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2/90\%:10\%$ ) fueron depositadas por el método de pulverización catódica, a temperatura ambiente cuya tasa de depósito fue 97.5 nm/min. Dichas tasas de depósito demuestran el grado de reproducibilidad y control que se tuvo durante el crecimiento de las mismas.

La técnica usada para la fabricación del diodo en tamaño micrométrico fue la de fotolitografía, misma que es usada ampliamente en la industria electrónica para la fabricación de dispositivos electrónicos. La implementación de esta técnica de fabricación llevó al desarrollo de metodologías que permitieron el decapado, con cierto grado de precisión, de los materiales de interés. Además, para este trabajo fueron implementados los decapados tanto por vía húmeda (usando ciertos ácidos) como por vía seca (usando plasma de oxígeno).

Las concentraciones atómicas relativas de las películas delgadas depositadas fueron obtenidas por medio de la espectroscopia de electrones fotoemitidos. Así mismo, gracias a la incorporación de la función transmisión del sistema utilizado (la cual se obtuvo a partir de los espectros XPS de baja resolución) fue posible obtener, con una alta confiabilidad, la concentración atómica relativa de las muestras. Las concentraciones atómicas relativas de Zn y O (en las películas de  $\text{ZnO}_x$ ) varió de 72.4 % a 36.5 % para el Zn y de 27.6 % a 63.5 % para el O, cuando la presión en la cámara de crecimiento varió de  $5 \times 10^{-5}$  a 15 mTorr. Por último, las concentraciones atómicas relativas de la película delgada de ITO fueron de 46.5 %, 48.5% y 5.0 % para el O, In y Sn, respectivamente.

Las caracterizaciones eléctricas mostraron que todas las películas delgadas de  $\text{ZnO}_x$  y de ITO fueron tipo n, es decir, que sus portadores mayoritarios fueron electrones. Además, las películas delgadas de  $\text{ZnO}_x$  mostraron cambios significativos en sus valores de resistividad eléctrica, concentración de portadores y

movilidad de portadores mayoritarios, para los diferentes valores de presión de trabajo en el depósito. El máximo valor de movilidad obtenido en este trabajo para la película de ZnO<sub>x</sub> fue de 18 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> y se obtuvo cuando la presión de trabajo fue 10 mTorr. Por otro lado, la película delgada de ITO mostró un valor de movilidad de portadores de 0.9 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, pero un alto valor de concentración de portadores (1.7x10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>) y un bajo valor de resistividad, permitiendo su uso como electrodo.

La caracterización eléctrica del microdiodo formado por la película delgada de ZnO<sub>x</sub> y de ITO mostró un comportamiento típico de diodo Schottky. De la caracterización de dicho diodo se obtuvo un factor de idealidad entre 66 y 76 y altura de la barrera Schottky entre 0.23 eV y 0.28 eV. También se caracterizó la fabricación de la unión entre una película delgada de ZnO<sub>x</sub> y una de Cromo, obteniendo una línea recta en la curva I-V medida, típica de un contacto óhmico. En suma, se observa que las películas de ZnO<sub>x</sub> depositadas en este trabajo son versátiles para fabricar una amplia variedad de dispositivos electrónicos.

## Literatura citada

---

- Allen, M. W., Alkaisi, M. M., Durbin, S. M. 2006. Metal Schottky diodes on Zn-polar and O-polar bulk ZnO. *Applied Physics Letters*, 89(10), 1–4. doi:10.1063/1.2346137
- Allen, M. W., Durbin, S. M. 2008. Influence of oxygen vacancies on Schottky contacts to ZnO. *Applied Physics Letters*, 92(12), 15–18. doi:10.1063/1.2894568
- Amendola, V., Meneghetti, M. 2013. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9), 3027–3046. doi:10.1039/c2cp42895d
- Antony, A., Nisha, M., Manoj, R., Jayaraj, M. K. 2004. Influence of target to substrate spacing on the properties of ITO thin films. *Applied Surface Science*, 225(1–4), 294–301. doi:10.1016/j.apsusc.2003.10.017
- Array, A., Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H. 1997. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO<sub>2</sub>. *Nature*, 389(6654), 939–942. doi:10.1038/40087
- Bartolo-Pérez, P., Peña, J. L., Farías, M. H. 1998. El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X. *Revista Mexicana de Física*, 44(1), 9–23.
- Bennet, R. J. 1987. Interpretation of Forward Bias Behavior of Schottky Barriers, *IEEE transactions on electron devices*, 34(April). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Bierwagen, O., Iye, T., Van De Walle, C. G., Speck, J. S. 2008. Causes of incorrect carrier-type identification in van der Pauw-Hall measurements. *Applied Physics Letters*, 93(24). doi:10.1063/1.3052930
- Boylestad, R. y Nashelsky, L. (2009). *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*. (10<sup>a</sup> ed.). Pearson educación. México. doi:10: 0-8400-5444-0
- Bradshaw, G., Hughes, A. J. 1976. Etching methods for indium oxide/tin oxide films. *Thin Solid Films*, 33(2), L5. doi:10.1016/0040-6090(76)90087-0
- Brillson, L. J., Lu, Y. 2011. ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. *Journal of Applied Physics*, 109(12). doi:10.1063/1.3581173
- Brotherton, S. D. 2013. *Introduction to Thin Film Transistors*. Springer International Publishing. Suiza. doi:10.1007/978-3-319-00002-2
- Chang, R. H., Yang, K. C., Chen, T. H., Lai, L. W., Lee, T. H., Yao, S. L., Liu, D. S. 2013. Surface modification on the sputtering-deposited ZnO layer for ZnO-based Schottky diode. *Journal of Nanomaterials*, 2013. doi:10.1155/2013/560542
- Chen, C. H., Chang, S. J., Su, Y. K., Chi, G. C., Chi, J. Y., Chang, C. A., Sheu, J. K., Chen, J. F. 2001. GaN metal-Semiconductor-Metal ultraviolet photodetectors with transparent indium-tin-oxide Schottky contacts. *IEEE Photonics Technology Letters*, 13(8), 848–850. doi:10.1109/68.935824

- Fujiwara, H., Collins, R. W. 2018. Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics Volume 1: Fundamental Principles and Solar Cell Characterization. Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics (Vol. 1). doi.org/10.1007/978-3-319-95138-6
- Garzon-Fontecha, A., Castillo, H. A., Restrepo-Parra, E., De La Cruz, W. 2018. The role of the nitrogen flow rate on the transport properties of CrN thin films produced by DC magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology, 334(April 2017), 98–104. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.009
- Grundmann, M. (2016). The Physics of Semiconductors. An Introduction Including Nanophysics and Applications. 3ª edición. Springer International Publishing. Suiza. doi: 10.1007/978-3-319-23880-7
- Guo, X. L., Choi, J. H., Tabata, H., Kawai, T. 2001. Fabrication and optoelectronic properties of a transparent ZnO homostructural light-emitting diode. Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, 40(3 A). doi:10.1143/jjap.40.l177
- Guzmán-Caballero, D. E., Quevedo-López, M. A., De La Cruz, W., Ramírez-Bon, R. 2018. Fully patterned p-channel SnO TFTs using transparent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate insulator and ITO as source and drain contacts. Semiconductor Science and Technology, 33(3). doi:10.1088/1361-6641/aaa7a6
- Hirao, T., Furuta, M., Furuta, H., Matsuda, T., Hiramatsu, T., Hokari, H., Yoshida, M., Ishii, H., Kakegawa, M. 2007. Novel top-gate zinc oxide thin-film transistors (ZnO TFTs) for AMLCDs. Journal of the Society for Information Display, 15(1), 17. doi:10.1889/1.2451545
- Hölzl, J., Schulte, F. K. 1979. Work function of metals. Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, 319–326. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.11420-9
- Ip, K., Thaler, G. T., Yang, H., Han, S. Y., Li, Y., Norton, D. P., Pearton, S. J., Jang, S., Ren, F. 2006. Contacts to ZnO. Journal of Crystal Growth, 287(1), 149–156. doi:10.1016/j.jcrysgr.2005.10.059
- Kamiya, T., Hosono, H. 2010. Material characteristics and applications of transparent amorphous oxide semiconductors. NPG Asia Materials, 2(1), 15–22. doi:10.1038/asiamat.2010.5
- Kim, Y., Kim, G., Lee, S. 2011. Influence of the N<sub>2</sub> partial pressure on the characteristics of CrZrN coatings synthesized using a segment CrZr target. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11(10), 8792–8797. doi:10.1166/jnn.2011.3509
- Lee, H. Y., Wu, B. K., Chern, M. Y. 2014. Study on the formation of zinc peroxide on zinc oxide with hydrogen peroxide treatment using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Electronic Materials Letters, 10(1), 51–55. doi: 10.1007/s13391-013-2244-x
- Lee, K. E., Wang, M., Kim, E. J., Hahn, S. H. 2009. Structural, electrical and optical properties of sol-gel AZO thin films. Current Applied Physics, 9(3), 683–687. doi:10.1016/j.cap.2008.06.006
- Lin, K. F., Cheng, H. M., Hsu, H. C., Lin, L. J., Hsieh, W. F. 2005. Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method. Chemical Physics Letters, 409(4–6), 208–211. doi:10.1016/j.cplett.2005.05.027

- Moulder, J. F., Wanger, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Muilenberg, G. E. 1979. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA. doi:10.1002/sia.740030412
- Müller, S., Von Wenckstern, H., Schmidt, F., Splith, D., Heinhold, R., Allen, M., Grundmann, M. 2014. Method of choice for fabrication of high-quality ZnO-based Schottky diodes. *Journal of Applied Physics*, 116(19). doi:10.1063/1.4901637
- Murray, C. B., Kagan, R., and B. M. G. 2006. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30(June), 545–610.
- Muth, J. F., Lee, J. H., Shmagin, I. K., Kolbas, R. M., Casey, H. C., Keller, B. P., Mishra, U. K., DenBaars, S. P. 1997. Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements. *Applied Physics Letters*, 71(18), 2572–2574. doi:10.1063/1.120191
- Nakano, M., Makino, T., Tsukazaki, A., Ueno, K., Ohtomo, A., Fukumura, T., Yuji, H., Akasaka, S., Tamura, K., Nakahara, K., Tanabe, T., Kamisawa, A., Kawasaki, M. 2008. Transparent polymer Schottky contact for a high performance visible-blind ultraviolet photodiode based on ZnO. *Applied Physics Letters*, 93(12), 98–101. doi:10.1063/1.2989125
- Nomura, K., Ohta, H., Takagi, A., Kamiya, T., Hirano, M., Hosono, H. 2004. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. *Nature*, 432(November), 488.
- Park, Y., Choong, V., Gao, Y., Hsieh, B. R., Tang, C. W. 1996. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 68(19), 2699–2701. doi:10.1063/1.116313
- Pech-canul, M. I., y Ravindra M. R. (Eds.) (2019). *Semiconductors. Synthesis, properties and applications.* Springer Nature Switzerland AG. Suiza.
- Quinn, J. J. y Yi, K. 2018. *Physics Solid State Physics. Principles and Modern Applications.* (2nd ed.) Springer International Publishing AG. Berlín.
- Reynoso-Hernandez, J. A., Rangel-Patiio, F. E., Perdomo, J. 1996. Full RF Characterization for Extracting the Small-Signal Equivalent Circuit in Microwave FET' s. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 44(12), 2625-2633. doi: 10.1109/22.554613
- Rouchdi, M., Salmani, E., Fares, B., Hassanain, N., Mzerd, A. 2017. Synthesis and characteristics of Mg doped ZnO thin films: Experimental and ab-initio study. *Results in Physics*, 7, 620–627. doi:10.1016/j.rinp.2017.01.023
- Scofield, J. H. 1975. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 8(2), 129-137. doi: 10.1016/0368-2048(76)80015-1
- Singh, B., Ghosh, S. 2015. Highly Conducting Gallium-Doped ZnO Thin Film as Transparent Schottky Contact for Organic- Semiconductor-Based Schottky Diodes. *Journal of Electronic Materials*, 44(8), 2663–2669. doi:10.1007/s11664-015-3783-8

- Sirdeshmukh, D. B., Sirdeshmukh, L., Subhadra, K. G., Sunandana, C. S. 2016. Erratum to: Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids. doi:10.1007/978-3-319-09985-9\_14
- Srikant, V., Clarke, D. R. 1998. On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83(10), 5447–5451. doi:10.1063/1.367375
- Tanuma, S., Powell, C.J., Penn, D.R. 1987. Proposed formula for electron inelastic mean free paths based on calculations for 31 materials. 192(1), 849 – 857. doi: 10.1016/0167-2584(87)90829-2
- Tchoe, Y., Song, M. S., Kim, H., Baek, H., Park, J. Y., Oh, H., Lee, K., Chung, K., Hyun, J. K., Yi, G. C. 2020. Individually addressable, high-density vertical nanotube Schottky diode crossbar array. *Nano Energy*, 76, 104955. doi:10.1016/j.nanoen.2020.104955
- Tougaard, S., Jansson, C. 1992. Background correction in XPS: Comparison of validity of different methods. *Surface and Interface Analysis*, 171-174. doi.org/10.1002/sia.740190133
- Trigueiro, J., Lima, W., Bundaleski, N., Teodoro, O. M. N. D. 2018. XPS spectrometer transmission function optimization by the differential evolution algorithm. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 222, 122–132. doi:10.1016/j.elspec.2017.07.004
- Tripathi, S., Choudhary, R. J., Tripathi, A., Baranwa, V., Pandey, A. C., Gerlach, J. W., Dar, C., Kanjilal, D. 2008. Studies of effect of deposition parameters on the ZnO films prepared by PLD. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(8), 1533–1536. doi:10.1016/j.nimb.2008.01.064
- Van der Pau, L. J. 1958. A method of measuring specific resistivity and hall effect of lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review* 20: 220-224.
- Viswanatha, R., Sapra, S., Satpati, B., Satyam, P. V., Dev, B. N., Sarma, D. D. 2004. Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 661–668. doi:10.1039/b310404d
- Von Wenckstern, H., Kaidashev, E. M., Lorenz, M., Hochmuth, H., Biehne, G., Lenzner, J., Gottschalch, V., Pickenhain, R., Grundmann, M. 2004. Lateral homogeneity of Schottky contacts on n-type ZnO. *Applied Physics Letters*, 84(1), 79–81. doi:10.1063/1.1638898
- Vyas, S. 2020. A Short Review on Properties and Applications of ZnO based Thin Film and Devices. *Johnson Matthey Technology Review*, (2), 202–218. doi:10.1595/205651320x15694993568524
- Wager, J. F., Keszler, D. A., y Presley, R. E. (2008). *Transparent Electronics*. Springer Science+Business Media. Nueva York. ISBN 978-0-387-72341-9
- Watts, J. F. 1994. X-ray photoelectron spectroscopy. *Vacuum*, 45(6–7), 653–671. doi:10.1016/0042-207X(94)90107-4
- Wong, W. S., Salleo, A., 2009. *Flexible Electronics: Materials and Applications*. Springer Science+Business Media. Nueva York. doi: 10.1007/978-0-387-74363-9



- Yadav, V. K. S., Raveesh, S., Daniel, T. T., Paily, R. 2020. Microcantilever Printed Back-to-Back ZnO Single-Nanowire Schottky Diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1–6. doi:10.1109/ted.2020.3002733
- Zhou, T., Nie, P., Cai, X., Chu, P. K. 2009. Influence of N<sub>2</sub> partial pressure on mechanical properties of (Ti,Al)N films deposited by reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 83(7), 1057–1059. doi:10.1016/j.vacuum.2009.01.001