

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



**Maestría en Ciencias
Nanociencias**

**Fabricación de un fotodiodo a base de películas delgadas de
ZnO y ZnO:Ag**

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

Presenta:

José Juan Araiza Liera

Ensenada, Baja California, México
2020

Tesis defendida por

José Juan Araiza Liera

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de tesis

Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez

Dr. Anatoly Khomenko

Dr. Ulises Jesús Tamayo Pérez



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

José Juan Araiza Liera © 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 **José Juan Araiza Liera** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Fabricación de un fotodiodo a base de películas delgadas de ZnO y ZnO:Ag

Resumen aprobado por:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de tesis

En este trabajo de tesis, se ha fabricado el prototipo de un fotodiodo basado en la homounión de películas de ZnO. El dispositivo consiste en la unión de una película de ZnO sin dopar y con conductividad tipo *n* crecida por depósito de capa atómica y de una película con conductividad tipo *p* de ZnO dopada con Ag crecida por baño químico. La unión fue fabricada depositando la película de ZnO:Ag sobre la película de ZnO, previamente crecida sobre un sustrato de SiO₂ y recubierta parcialmente con una mascarilla epóxica. Para fabricar este fotodiodo fueron sintetizadas diversas películas de ZnO por ALD variando su espesor, así como varias películas de ZnO:Ag variando la concentración de Ag. Las propiedades topográficas, morfológicas, luminiscentes y eléctricas tanto de las películas individuales como de la homounión ZnO:Ag/ZnO fueron estudiadas usando las técnicas: microcopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, catodoluminiscencia y curvas de corriente voltaje (I-V). La topografía de las películas de ZnO crecidas por ALD utilizada en el fotodiodo mostraron una superficie granular mientras que las películas de ZnO:Ag mostraron estar compuestas por numerosos nanorodillos. Los resultados de CL de las películas tipo *n* exhibieron una emisión de borde de banda (NBE por sus siglas en inglés) centrado en 3.22 eV, además de una emisión de defectos formada por dos componentes centradas en 2.5 y 2.62 eV. Las películas de ZnO:Ag exhibieron una NBE de 3.27 eV y una emisión de defectos puntuales con una única componente centrada en 2.2 eV. El origen de las emisiones de 2.2 y 2.5 eV fue asignado a defectos tipo O_i y V_{Zn}, mientras que la emisión de 2.62 eV fue atribuida a defectos presentes en la interface ZnO/SiO₂. Las medidas de CL sobre la homounión revelaron una NBE centrada en 3.20 eV, y una componente de emisión en alrededor de 2.6 eV. Las curvas I-V adquiridas en ambos tipos de películas por separado mostraron un comportamiento Óhmico. Las curvas I-V del dispositivo bajo oscuridad mostraron el comportamiento rectificante característico de una unión *p-n*, mientras que las curvas I-V adquiridas bajo iluminación UV (365 nm) mostraron una fotocorriente con intensidad 2 veces mayor a la registrada operando el fotodiodo bajo condiciones de oscuridad.

Palabras clave: ZnO, ZnO:Ag, homounión, CBD, ALD, fotocorriente.

Abstract of the thesis presented by **José Juan Araiza Liera** as a partial requirement to obtain the Master of Science in Nanoscience.

Photodiode fabrication based on ZnO and ZnO:Ag thin films

Abstract approved by:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Thesis Director

In this thesis, a photodiode prototype has been fabricated based on the homojunction of ZnO thin films. The device consist in the junction of *n*-type intrinsic ZnO thin film fabricated by atomic layer deposition and a *p*-type ZnO thin film doped with Ag synthesized by chemical bath deposition technique. The homojunction was fabricated by growing ZnO:Ag thin films onto the ZnO, previously synthesized onto a SiO₂ substrate, and half covered with an epoxy mask. In order to fabricate the photodiode many ZnO thin films were synthesized by ALD technique varying its thickness, as well as ZnO:Ag thin films varying its Ag concentration. The topographical, morphological, luminescent, and electric properties of both films as well as the junction of them were studied using the following techniques: scanning electron microscopy, atomic force microscopy, cathodoluminescence and current-voltage curves. The topography of ZnO thin films synthesized by ALD shown a granular surface structure, while the ZnO:Ag films shown a nanorod structure. CL spectra for the *n*-type ZnO show an intense near band edge emission (NBE) centered at 3.22 eV, in addition to a defect emission consisting of two components centered at 2.5 and 2.62 eV. The CL spectra for the ZnO:Ag thin films shown a NBE centered at 3.27 eV and a point defects emission with a single component centered at 2.2 eV. The origin of the 2.2 and 2.5 eV emissions was assigned to O_i and V_{Zn}, respectively, while the 2.62 eV emission was attributed to defects present at the ZnO/SiO₂ interface. CL measurements on the homojunction revealed an NBE centered at 3.20 eV and an associated point-defects emission centered at 2.6 eV. The I-V curves acquired in both type of films separately showed Ohmic behavior. The I-V curves under darkness showed the rectifying behavior characteristic of a p-n junction. In contrast, the I-V curves acquired under UV illumination (365 nm) showed a photocurrent with intensity two times higher than the recorded by operating the photodiode under dark conditions.

Keywords: ZnO, ZnO:Ag, homojunction, CBD, ALD, photocurrent.

Dedicatoria

A mi familia

Agradecimientos

Al Dr. Manuel Herrera Zaldívar, por su apoyo incondicional en mi formación académica y profesional, y por siempre compartir su conocimiento.

A mi comité integrado por el Dr. Hugo A. Borbón Núñez, Dr. Anatoly Khomenko y Dr. Ulises Tamayo Pérez, por las charlas y sus valiosas aportaciones durante la realización de este trabajo.

A mis compañeros M.C. Oscar Arturo Romo y M.I. Jorge Vázquez por su tiempo e incondicional apoyo técnico para la realización de medidas eléctricas. Así como también al Dr. David Domínguez por su apoyo en la realización del análisis de XPS.

A Brandon, Liliana y todos mis compañeros de generación de CICESE y a los compañeros de UABC por las divertidas reuniones y posadas. Sin duda se ha formado una familia científica. Muchas gracias chicos.

A mis padres Juan y Monny por todo su amor, pero sobre todo por la confianza que tienen en mis capacidades, eso me alienta siempre a llegar a cualquier meta. Los amo.

A mis abuelos Cirilo y Julia por siempre estar cuidando de mi bienestar y estar pendientes a mis logros académicos.

A Patricia Verdugo por su paciencia, atención, cuidados, incondicional apoyo y confianza en mí. Contigo puedo llegar a donde sea.

A Manuel Delgado y Daniel Ajás por brindarme su apoyo incondicional a lo largo estos 20 años de amistad. Muchas gracias por todo, los amo hermanos.

A Jorge McCormik por siempre estar pendiente al avance y culminación de esta etapa. Gracias hermano.

A CICESE por darme la oportunidad de realizar un programa de posgrado que enriqueció mi formación académica, profesional y personal, además de proveerme los recursos necesarios para cumplir esta meta.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para la realización de mis estudios de maestría (No. CVU 836172). Al proyecto CONACyT Ciencia Básica (284667).

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	4
1.1.1 Propiedades del ZnO	4
1.1.2 Hetero y Homouniones de ZnO.....	5
1.1.3 Dopaje tipo <i>p</i> en el ZnO.....	6
1.2 Hipótesis.....	8
1.3 Objetivo general.....	8
1.3.1 Objetivos particulares	8
Capítulo 2. Síntesis y técnicas experimentales	10
2.1 Fabricación de películas de ZnO.....	10
2.1.1 Crecimiento de óxido térmico en cristales de Si (100).....	10
2.1.2 Síntesis de películas de ZnO tipo <i>n</i> por depósito de capa atómica (ALD).	10
2.1.3 Fabricación de mascarilla	15
2.1.4 Síntesis de películas de ZnO por el método CBD/Hidrotermal	16
2.1.5 Tratamientos térmicos	19
2.1.6 Depósito de contactos metálicos	19
2.2 Técnicas experimentales	21
2.2.1 Microscopia electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy, SEM</i>).....	21
2.2.2 Espectroscopia de rayos X por energía dispersa (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS</i>)	25
2.2.3 Caracterización óptica de materiales (Catodoluminiscencia, CL)	25
2.2.4 Microscopia de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM)	31
2.2.5 Espectroscopia de absorción UV-visible en modo reflectancia	34

2.2.6	Sistema de mediciones eléctricas	35
2.2.7	Efecto Hall	35
Capítulo 3. Películas de ZnO fabricadas por ALD.....		38
3.1	Composición elemental.....	38
3.2	Topografía	39
3.3	Propiedades luminiscentes	42
3.4	Propiedades eléctricas	46
Capítulo 4. Películas de ZnO sin dopar.....		49
4.1	Composición elemental.....	49
4.2	Morfología.....	49
4.3	Propiedades luminiscentes	50
4.4	Propiedades eléctricas	53
Capítulo 5. Películas de ZnO dopadas con Ag.....		55
5.1	Composición elemental.....	55
5.2	Morfología.....	57
5.3	Propiedades luminiscentes	59
5.4	Propiedades eléctricas	62
Capítulo 6. Homounión de ZnO:Ag/ZnO.....		64
6.1	Topografía	64
6.2	Propiedades luminiscentes	64
6.3	Propiedades eléctricas	65
Capítulo 7. Conclusiones		69
Literatura citada		71
Anexos.....		77

Lista de figuras

Figura 1. División del espectro de radiación ultravioleta.....	2
Figura 2. Esquema de la estructura de los diferentes tipos de fotodetectores (modificado de Monroy et al., 2001).	5
Figura 3. a) Vista de horno tubular conteniendo sustratos de Si (100). b) Esquema de crecimiento de óxido térmico sobre monocristales de Si (100).	10
Figura 4. Esquema de la formación de una monocapa con un ciclo de ALD (modificado de (Puurunen, 2005)).....	11
Figura 5. Representación de las ventajas de la técnica de ALD.	12
Figura 6. Gráficas que muestran cómo cambia la tasa de crecimiento por ciclo a variar a) tiempo de pulso y b) temperatura de depósito.....	13
Figura 7. Equipo Beneq TFS 200 utilizado para la síntesis de ZnO en este trabajo y un diagrama representativo.	14
Figura 8. Representación del crecimiento de ZnO por la técnica de ALD sobre sustratos de SiO ₂	15
Figura 9. Representación de la mascarilla colocada sobre la película de ZnO.	15
Figura 10. a) Esmalte utilizado para crear la mascarilla, b) película ZnO cubierta a la mitad por el esmalte.	16
Figura 11. Arreglo experimental utilizado para la realización de la síntesis hidrotermal: a) antes de introducir el sustrato a la reacción y b) con el sustrato dentro de la reacción.	17
Figura 12. Representación del crecimiento de ZnO:Ag sobre la película ZnO/SiO ₂ /Si(100) y de la unión p-n resultante b) Crecimiento parcial de una película de ZnO:Ag obtenida por CBD una vez removido el esmalte.	18
Figura 13. a) Representación de contactos metálicos con la mascarilla de 0.76 mm de diámetro e b) imagen real de estos vistos a través de la lente de una cámara CCD.....	20
Figura 14. Evaporadora térmica JEOL JEE 400.	20
Figura 15. Señales provocadas por la interacción de un haz de electrones con una muestra.	22
Figura 16. Esquema de los componentes generales de un microscopio electrónico de barrido.	23
Figura 17.- Esquema de los procesos que se llevan a cabo en la interacción de un electrón incidente con un átomo.....	24
Figura 18. Esquema de del proceso de relajación de un átomo ionizado por la liberación de un electrón del orbital K.....	25

Figura 19. Sistema integral de microscopia electrónica JEOL JIB-4500. A) Columna del cañón de electrones, B) Detector de rayos X y C) Monocromador CL.	30
Figura 20. Configuración típica de un sistema AFM.	32
Figura 21. Curva esquemática de la dependencia de las fuerzas de interacción entre punta y muestra en función de la distancia de la punta, es decir, del modo de operación del AFM (Varela y Leite, 2017).	33
Figura 22. Microscopio de fuerza atómica, Park Systems XE-70.	33
Figura 23. Arreglo experimental utilizado para obtener los espesores de las películas.	34
Figura 24.- Equipo de medidas eléctricas.	35
Figura 25. Esquema de las fuerzas que influyen en una medición para obtener el Voltaje Hall.	36
Figura 26. Imagen de los postes de contacto del equipo ECOPIA Hall Effect Measurement System HSM-5000 utilizado para realizar las mediciones en esta tesis.	37
Figura 27. Imágenes típicas de la topografía de las muestras a) A1 recién sintetizada y b) A2 tratada térmicamente a 800° C en condiciones de vacío.	40
Figura 28. Imágenes típicas de la topografía de las muestras de a) A3 recién sintetizada, b) A4 tratada térmicamente a 500° C y c) A5 tratada térmicamente a 800°C.	41
Figura 29.- Espectros de CL de las muestras de ZnO/Si (100) a) recién sintetizada, b) tratada térmicamente a 800°C en condiciones de vacío y c) región del espectro visible de la muestra A2.	43
Figura 30. Espectros de CL y deconvoluciones de la región visible de las siguientes muestras: a) A3, b) región visible de A3, c) A4, d) región visible de A4, e) A5 y f) región visible de A5.	45
Figura 31. a) Gráficas de curvas corriente-voltaje de las muestras A3, A4 y A5 y b) Ampliación de curvas corriente-voltaje de las muestras A4 y A5.	47
Figura 32. Imágenes de SEM de nanorods de ZnO fabricados a diferentes relaciones de concentración entre Zn y HMT.	50
Figura 33.- Espectros de CL y deconvoluciones de la región visible de las siguientes muestras: a) H2, b) región visible de H2, c) H4, d) región visible de H6 y e) H4.	52
Figura 34. Curvas I-V de las muestras H2, H4 y H6.	53
Figura 35. Curvas I-V de la muestra H2 de ZnO sin dopar analizada recién sintetizada y después de ser tratada térmicamente a 500°C en condiciones de bajo vacío.	54
Figura 36. Espectro completo de XPS típico de películas de ZnO:Ag. Los picos están etiquetados en la figura.	56
Figura 37. a) Doblete de picos de Zn 2p _{3/2} y 2p _{1/2} y b) Deconvolución del doblete de picos Ag 3d _{5/2} y 3d _{3/2}	57

- Figura 38.** Imágenes de SEM de las muestras S1, S2 y S3, a diferentes magnificaciones a) S1 x30,000, b) S1 x70,000, c) S2 x30,000, d) S2 x70,000, e) S3 x30,000, f) S3 x70,000. Las muestras S1, S2 y S3 contienen plata en un 0.6%, 0.6% y .10% atómico, respectivamente58
- Figura 39.** Imágenes de SEM de las muestras S4 y S5 a diferentes magnificaciones a) S4 x30,000, b) S4 x70,000, c) S5 x30,000, d) S5 x70,000. Las muestras S4 y S5 contienen plata en un 0.18% y .88% atómico, respectivamente.59
- Figura 40.-** Espectros de CL de las muestras S1-S5 (a-e) donde se muestra la emisión de borde de banda. Todas las muestras presentaron una emisión en la región del visible centrada en 2.2 eV.....61
- Figura 41.** Comparación de curvas I-V de una película de ZnO sin dopar y ZnO:Ag analizadas recién sintetizadas.62
- Figura 42.** Comparación de curvas I-V de a) Películas de ZnO:Ag antes y después de un tratamiento térmico y b) películas de ZnO sin dopar y ZnO:Ag tratadas térmicamente.....63
- Figura 43.** Imagen de AFM del escalón generado entre la unión ZnO:Ag/ZnO.64
- Figura 44.** Espectro de CL de la homounión de ZnO:Ag/ZnO.....65
- Figura 45.** Curva I-V de la homounión ZnO:Ag/ZnO en condiciones de oscuridad y bajo iluminación UV..67
- Figura 46.** Respuesta temporal al apagado y encendido de iluminación UV en el dispositivo.68
- Figura 47.-** Curva de a) decaimiento y b) incremento de la corriente en el fotodiodo bajo iluminación UV.68
- Figura 48.** Curva de calibración para DEZ - H₂O a 200 °C.77

Lista de tablas

Tabla 1. Propiedades más relevantes del ZnO (Morkoç & Özgür, 2009).....	4
Tabla 2. Tabla de variaciones en parámetros de la síntesis de ZnO tipo n por el método CBD/Hidrotermal.	17
Tabla 3. Variaciones de concentración de plata en la solución realizadas en las síntesis de ZnO:Ag.	18
Tabla 4. Tratamientos térmicos realizados a las películas de ZnO y ZnO:Ag.....	19
Tabla 5. Relación del tipo de información que se puede obtener de la interacción de un haz de electrones con una muestra, en función del tipo de colisión y señal producida.	22
Tabla 6. Porcentajes atómicos obtenidos por EDS.	38
Tabla 7. Tamaños de grano de películas de ZnO en relación con el sustrato y tratamiento térmico.	39
Tabla 8. Resumen de resultados de CL de las muestras A1-A5, donde la simbología indica: (•) defecto presente y (X) defecto no presente.	42
Tabla 9. Propiedades eléctricas de películas de ZnO crecidas por ALD sobre diferentes sustratos.....	48
Tabla 10. Porcentajes atómicos obtenidos por EDS.	49
Tabla 11. Resumen de resultados de CL de las muestras H2, H4 y H6 donde la simbología indica: (•) defecto presente y (X) defecto no presente.....	51
Tabla 12. Resultados de efecto Hall.....	54
Tabla 13. Porcentajes atómicos de Zn, O y Ag obtenidos por EDS.	55
Tabla 14. Resumen de resultados de CL de las muestras S1-S5 de ZnO, donde la simbología indica: (•) defecto presente y (X) defecto no presente.....	60

Capítulo 1. Introducción

La radiación ultravioleta (UV) ha sido considerada desde hace tiempo como una componente fundamental de la radiación solar desde su descubrimiento por Johann Ritter en 1801 (Chen et al., 2015). A pesar de que este tipo de radiación solo representa menos del 10% del total de la radiación solar, la radiación UV tiene un gran impacto sobre la vida humana. Por ejemplo, la exposición moderada de la piel a los rayos UV es favorable para la salud, facilita la producción de vitamina D, elimina gérmenes, etc. Por otro lado, una exposición excesiva puede provocar cáncer de piel, quemaduras e incluso acelerar el proceso de envejecimiento de la piel (Mancebo & Wang, 2014; Reads, 2006; Chen et al., 2015)

Debido a que la capa de ozono puede absorber entre el 70% y 90% de la radiación UV, su monitoreo ha tomado importancia desde principios de los años 80's (Reads, 2006; Chen et al., 2015). En los últimos años, debido a la contaminación generada, la concentración de ozono ha decaído de una manera alarmante, y el agujero de la capa de ozono sobre la Antártica se está volviendo cada vez más grande. Además, investigaciones recientes muestran que ha habido un descenso del 1% del volumen de la capa de ozono, lo que ocasionará un incremento del 2% de radiación UV sobre la superficie terrestre, y un incremento del 3% en la incidencia de cáncer de piel, entre otros problemas. Es por esto que el estudio para la fotodetección de radiación UV ha atraído considerablemente la atención para la investigación científica en diferentes áreas (Hongyu Chen et al., 2015).

La figura 1 muestra la división del espectro de la radiación UV según la Comisión internacional de la Iluminación (International Commission on Illumination, CIE). Estas son clasificadas de acuerdo a los efectos biológicos en función de su longitud de onda. La capa de ozono protege a la Tierra de los efectos nocivos de la radiación UV al filtrar casi toda la radiación UVC y casi el 95% de la radiación UVB emitida por el sol. La radiación UVA y UVB se divide a 320 nm debido a las diferencias inherentes en sus actividades fotobiológicas. La radiación UVA, de la cual llega más del 95% a la superficie terrestre, se ha dividido en UVA-I (340-400) y UVA-II (320-340) debido a las similitudes que se han identificado en las propiedades de la luz UVA de longitud de onda corta y la luz UVB. (Hongyu Chen et al., 2015; Mancebo y Wang, 2014).

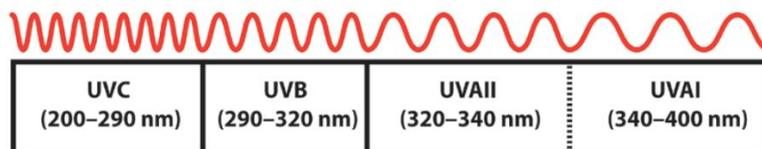


Figura 1. División del espectro de radiación ultravioleta.

Gracias a Albert Einstein y su teoría del efecto fotoeléctrico, que se define como el proceso de conversión de radiación luminosa a corriente eléctrica (Bauer & Westfall, 2011; Eisberg & Resnik, 2000), el conocimiento generado en torno a este fenómeno ha sido notable y en la actualidad el estudio de las propiedades físicas de los semiconductores es todo un campo de investigación. Esto ha propiciado la invención de dispositivos tipo fotodetectores de radiación UV. Estos son dispositivos semiconductores que permiten transformar la radiación UV en una señal eléctrica (Bedia et al., 2014; Hongyu Chen et al., 2015).

Debido a la importancia de la detección de radiación UV en estos últimos años, los fotodetectores de UV se aplican en diferentes áreas, tanto comerciales como militares (Alaie et al., 2015; Bedia et al., 2014; K. J. Chen et al., 2009; K. Liu et al., 2010; Monroy et al., 2001; Shaikh et al., 2016); algunas de las más importantes se pueden resumir en la siguiente lista:

- Sensores químicos y biológicos: monitoreo de ozono, de contaminantes, detectores para tomografía computarizada, monitores de gas en sangre y ensayos inmunológicos.
- Sensores de flamas: alarmas contra incendios, sistemas de alarma de misiles, controles de combustión.
- Comunicaciones ópticas: comunicación segura espacio-espacio.
- Instrumentación: calibradores de medidores de UV, monitoreo de radiación UV solar y estudios astronómicos.

Todas estas aplicaciones requieren dispositivos muy sensibles, con una alta relación señal/ruido, alta velocidad de respuesta y alta selectividad espectral (Bedia et al., 2014; Liu, Sakurai, & Aono, 2010; Monroy et al., 2001), donde claramente la prioridad de estas especificaciones dependerá del campo de aplicación.

Este tipo de tecnología, ha sido establecida, principalmente usando al silicio (Si) como elemento semiconductor principal en los fotodiodos UV, no obstante también se encuentran disponibles de manera comercial fotodiodos de arseniuro de galio (GaAs) y fosfuro de galio arsénico (GaAsP) (Monroy et al., 2001). Ahora bien, los fotodiodos de silicio tienen ciertas limitaciones, como la necesidad de filtros para evitar el paso de fotones de baja energía (luz infrarroja y visible), la degradación del material y la baja eficiencia (fotodetectores de silicio), o la necesidad de un ambiente de alto vacío y fuentes de alto voltaje (fotomultiplicadores). Para evitar estas desventajas, los detectores de UV basados en materiales semiconductores de banda directa, como son el diamante, el carburo de silicio (SiC), y compuestos semiconductores del grupo II-VI, han recibido cada vez más atención debido a su capacidad intrínseca de insensibilidad a la luz visible e infrarroja, y por lo tanto, por no necesitar el uso de filtros. Por otro lado, los semiconductores de banda directa tienen la ventaja de que son química y térmicamente más estables, y los dispositivos fabricados a base de estos materiales, pueden ser operados en diferentes ambientes (Bedia et al., 2014; K. Liu et al., 2010; Monroy et al., 2001; Shaikh et al., 2016).

De todos los materiales mencionados, el óxido de zinc (ZnO), debido a sus propiedades físicas y químicas, se ha convertido en uno de los materiales más estudiados para su uso en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, tales como celdas solares, fotodiodos, transductores piezoeléctricos, sensores de gases, guías de onda, entre otras. Además, recientemente ha sido utilizado en aplicaciones más avanzadas como diodos emisores de luz (LED's), construcción de láseres UV, y en la espintrónica. En consecuencia, el ZnO tiene el potencial de convertirse en el contendiente principal para reemplazar semiconductores tales como el nitruro de galio (GaN), en futuros dispositivos optoelectrónicos (Al-Hardan et al., 2014; Bedia et al., 2014; Hassanpour et al., 2017; K. Liu et al., 2010; Shaikh et al., 2016; Tarwal y Patil, 2011; Urgessa et al., 2012).

Para diseñar y fabricar fotodetectores de UV de alto rendimiento, es esencial entender bien los mecanismos físicos que gobiernan estos dispositivos. Debido a que están construidos por estructuras tipo hetero y homouniones entre semiconductores, uniones $p-n$, uniones Schottky, etc., que complica ubicar cuales son los parámetros de funcionamiento del dispositivo (responsividad, ganancia, eficiencia cuántica, tiempo de respuesta, entre otros) (Chen et al., 2015).

En este trabajo de tesis se propone fabricar un dispositivo tipo fotodiodo, a base de la homounión de películas delgadas de ZnO tipo p y ZnO tipo n , así como determinar las propiedades eléctricas y parámetros de funcionamiento del dispositivo.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Propiedades del ZnO

El ZnO es un semiconductor que presenta unas propiedades físicas (Tabla 1) que hacen que éste sea un material muy luminiscente y estable a altas temperaturas. Debido a sus propiedades presenta un gran interés para ser usado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, tales como fotodetectores UV, diodos emisores de luz (Light Emitting Diode, LED), diodos láser (Laser Diode, LD) y celdas solares. Particularmente, para la fabricación de fotodetectores de radiación UV se han propuesto varias configuraciones (Figura 1), destacando los reportes de diversos para el arreglo metal-semiconductor-metal (MSM) (Çallışkan et al., 2014; K. J. Chen et al., 2009; Shaikh et al., 2016; Shewale et al., 2015).

Tabla 1. Propiedades más relevantes del ZnO (Morkoç & Özgür, 2009).

Formula química	ZnO
Masa molar	81.68 g/mol
Densidad	5.606 g/cm ³
Punto de fusión	2248 K
Banda prohibida	3.44 eV (directa)
Energía de enlace de excitón	60 meV
Masa efectiva	0.24 m _e ^{*+} (electrón), 0.59 m _e ^{*+} (hueco)
Movilidad	100-200 cm ² /Vs (electrón) 5-50 cm ² /Vs (hueco)
Grupo espacial	C_{6v}^4 o $P6_3mc$
Parámetros de red (300 k)	$a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.2 \text{ \AA}$
Geometría de coordinación	Tetraédrica

⁺m_e^{*} = 9.109x10⁻³¹ kg.

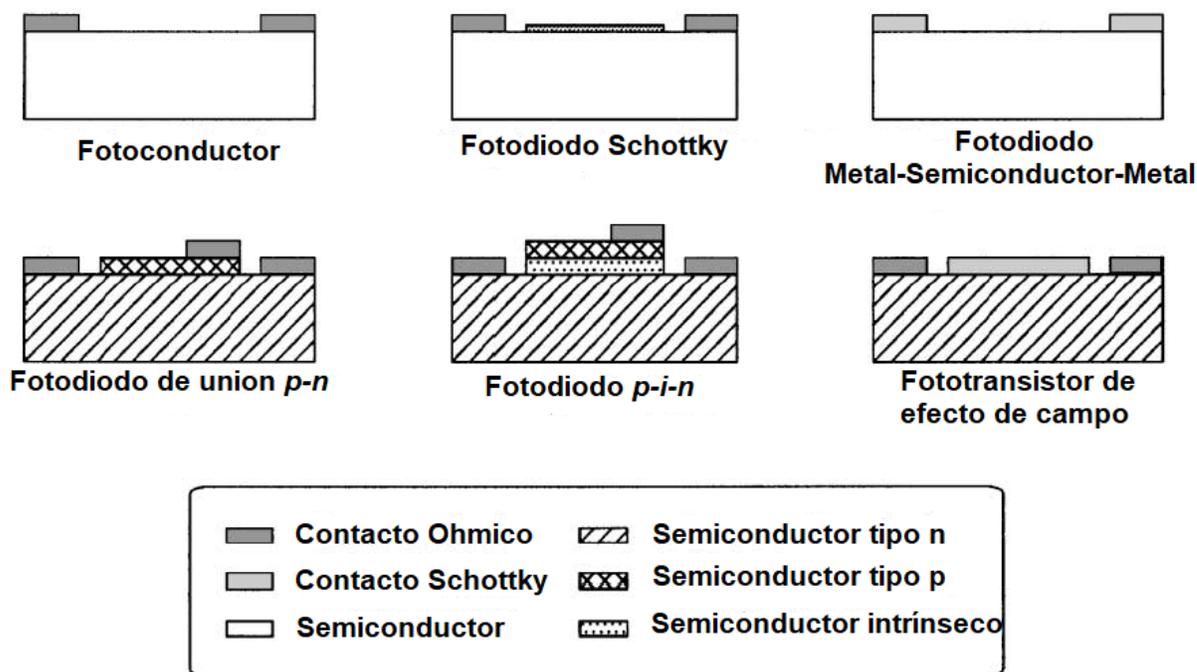


Figura 2. Esquema de la estructura de los diferentes tipos de fotodetectores (modificado de Monroy et al., 2001).

1.1.2 Hetero y Homouniones de ZnO

Se ha reportado la construcción de fotodiodos basados en heterouniones de ZnO tipo n sobre otros semiconductores tipo p , tales como nitruro de galio (GaN), silicio (Si), polidiotilfluoreno (PFO), carburo de silicio (SiC) y arseniuro de galio (GaAs) (Chebil et al., 2015; Orak, 2016; Shen et al., 2013; Urgessa et al., 2012). Además se ha demostrado que las heterouniones de n -ZnO/ p -Si son una buena opción para la construcción de fotodetectores de UV (Al-Hardan et al., 2014; Chebil et al., 2015; Orak, 2016). Sin embargo, hay estudios que indican que estos dispositivos resultan no ser tan eficientes debido a la gran diferencia en las propiedades físicas de los materiales que constituyen la heterounión. Esto ocasiona que existan ciertas desventajas, tales como la formación de imperfecciones estructurales y defectos cristalinos (Ji-shan Liu et al., 2013; Shen et al., 2013), así como diferencias en parámetros de red, diferencias químicas y cristalográficas entre los materiales, así como dislocaciones en la interface. Como consecuencia, la eficiencia interna del dispositivo se ve reducida. Además, en la interface de una heterounión se forman barreras de potencial abruptas, las cuales bloquean el paso de los portadores de carga entre los materiales que la forman. Así mismo, las diferencias en las propiedades térmicas entre los materiales de la heterounión generan inestabilidad en el funcionamiento de dispositivo (Al-Hardan et al., 2014; Chebil et al., 2015; Kaushik et al., 2017).

Por otro lado, se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar y fabricar homouniones $p-n$ de ZnO (He et al., 2013; Ji-shan Liu et al., 2013; Shen et al., 2013) y $n-n^+$ (Kaushik et al., 2017) para superar las deficiencias que presentan las heterouniones. La motivación detrás de la investigación y fabricación de dispositivos tipo homounión $p-n$ de ZnO, es aprovechar al máximo las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de este material, lo cual representará un avance significativo en el campo de dispositivos electrónicos transparentes (Kaushik et al., 2017).

1.1.3 Dopaje tipo p en el ZnO

Para construir dispositivos nanoestructurados de ZnO, es necesario fabricar películas delgadas nanométricas de alta calidad cristalina tanto con conductividad tipo n como tipo p (Thangavel y Chang, 2012). Sin embargo, uno de los principales problemas que se presentan al crecer ZnO es su dopaje. Este problema ocurre cuando al doparlo con una impureza para obtener una conductividad (por ejemplo tipo n) el proceso es muy sencillo, mientras que para obtener el otro tipo de conductividad (en este caso tipo p) es bastante complicado de lograr (Klingshirn, 2007).

El crecimiento estable y reproducible de ZnO tipo p , con alta conductividad y movilidad electrónica es complicado de obtener debido a efectos de autocompensación de carga eléctrica y a la baja solubilidad de los dopantes. Estos efectos pueden ser causados por diversos mecanismos, tales como la baja energía de formación de vacancias de oxígeno (V_o), y del zinc intersticial (Zn_i), que promueve la formación de estos defectos de naturaleza donadora durante la síntesis de ZnO, lo que induce un efecto de autocompensación de carga eléctrica al promover la formación de huecos mediante la incorporación de impurezas aceptoras. Es importante remarcar que dichos defectos cristalinos causan que el ZnO posea una conductividad tipo n (Al-Hardan et al., 2014; Balakrishnan et al., 2011; Singh y Tripathi, 2018; Thangavel y Chang, 2012; Ylmaz et al., 2012).

Se ha reportado que las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas de películas delgadas de ZnO son gobernadas por los parámetros de depósito, el post-tratamiento de la muestra y el material dopante que se elija. Es por esto que la selección adecuada de elementos dopantes es crucial para establecer las propiedades fundamentales deseadas en el ZnO (Tarwal y Patil, 2011).

Las propiedades ópticas y eléctricas de películas o nanohilos de ZnO pueden ser potenciadas por la adición de elementos dopantes del grupo IA, IIIA y VIIA, así como también del IB, algunos elementos que

destacan son el Potasio (K), Sodio (Na), Litio (Li), Aluminio (Al), Boro (B), Indio (In), Galio (Ga), Iodo (Y), Manganeso (Mn), Cobre (Cu) y Plata (Ag) entre otros. Se sabe que estos materiales pueden ser aceptores e incrementarían la conducción por huecos del semiconductor.

En los últimos años se ha reportado y confirmado que es posible obtener una conductividad tipo *p* en el ZnO (Arunachalam et al., 2017; He et al., 2013; D. R. Sahu, 2007; Sun et al., 2011; Tarwal y Patil, 2011; Thangavel y Chang, 2012; Thomas et al., 2012). Estos esfuerzos han permitido la construcción de algunos dispositivos tipo fotodiodos a base de homouniones *p-n* de ZnO (Duan et al., 2015; Li et al., 2003; Shen et al., 2013; Singh y Tripathi, 2018; Sun et al., 2011; Yu et al., 2013). Yu y colaboradores en 2013, fabricaron una homounión de ZnO:Li/ZnO sobre un sustrato de vidrio conductor. Las medidas eléctricas realizadas en las películas de ZnO:Li revelaron que presentaban una gran resistencia eléctrica y una baja movilidad electrónica, sin embargo exhibía una conducción por huecos con una densidad de portadores de $12.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Por otro lado, estos autores realizaron estudios de transmitancia encontrando un porcentaje de transmitancia a la luz visible de aproximadamente 92%, demostrando que las homouniones de ZnO tienen la propiedad de ser transparentes en el rango visible

Recientemente Singh y colaboradores en 2018, lograron fabricar una homounión de ZnO:Bi/ZnO por el método de recubrimiento por rotación (spin coating) sobre un sustrato de silicio. Confirmaron que la película de ZnO:Bi exhibía una conductividad tipo *p* además de una gran densidad de huecos la cual fue de $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La curva I-V de este dispositivo mostró un voltaje umbral de 2.81 V. Además, realizaron estudios de reflectancia que revelaron que el porcentaje de reflectancia en el UV era muy bajo, mientras que en el visible era considerablemente alto. Sin embargo, estudios de fotoluminiscencia indicaron que la emisión de borde de banda del ZnO:Bi, fue atenuada en comparación a la del ZnO sin dopar, y provocó una fuerte emisión de defectos en el rango espectral de 570-625 nm, por lo que concluyeron que este dispositivo podría ser utilizado en aplicaciones en el visible, como emisor de luz blanca.

A pesar de que existen casos de éxito fabricando homouniones de ZnO/*p*- ZnO con diferentes elementos dopantes, diversos estudios sugieren que otras impurezas pudieran generar, además de una conducción por huecos, una buena respuesta fotovoltaica en el ZnO, como lo es el caso de la plata.

Thomas y colaboradores en el 2012, determinaron en un estudio teórico-experimental, que entre los tres posibles estados dopantes de la plata dentro de la red del ZnO: plata sustitucional en sitios de zinc (Ag_{Zn}), plata intersticial (Ag_i) y óxido de plata (AgO), el estado dopante con menor energía de formación y que causa menor distorsión en los parámetros de red es el sustitucional Ag_{Zn} , el cual inhibe la formación

de defectos donadores solucionando así los problemas de auto compensación de carga del ZnO (Duan et al., 2015). Otro estudio por Thangavel y colaboradores en el 2012, sobre la comparación de medidas eléctricas de nanohilos de ZnO sin dopar, dopados con potasio (K) y con plata (Ag) crecidos por el método hidrotermal, revela que el mejor comportamiento Óhmico, menor resistividad y mayor movilidad electrónica la presentan los nanohilos de ZnO dopados con Ag; los cuales poseen una conductividad tipo p . Recientemente Arunachalam y colaboradores en 2017 lograron depositar películas de ZnO:Ag con diferentes concentraciones de Ag por el método de rocío pirolítico. Al realizar medidas eléctricas obtuvieron resistividades bajas del orden de $10^{-3} \Omega\text{-cm}$, y una gran densidad de huecos, del orden de 10^{20}cm^{-3} , demostrando que la conducción tipo p , y reportando además que su mejor resultado lo obtuvieron para una película de ZnO dopada con 6% atómico de plata. Por otro lado, los espectros de transmitancia de las películas de ZnO:Ag revelaron un bajo porcentaje de transmisión en la región del UV, y conforme se incrementó la longitud de onda hacia el visible e infrarrojo el porcentaje de transmitancia aumentó abruptamente, hasta llegar a un promedio de 85%, demostrando con ello la propiedad del ZnO de ser transparente en el visible.

1.2 Hipótesis

Es posible obtener una unión p - n al depositar una película de ZnO:Ag tipo p sobre una película de ZnO con conductividad tipo n generada por defectos nativos tipo donadores.

1.3 Objetivo general

Fabricar un fotodiodo a base de la unión p - n formada entre películas delgadas de ZnO:Ag y ZnO.

1.3.1 Objetivos particulares

- Sintetizar películas delgadas de ZnO por la técnica de depósito de capa atómica (ALD) sobre sustratos de SiO_2 .
- Sintetizar películas de ZnO dopadas con plata (ZnO:Ag) por el método hidrotermal sobre sustratos

de ZnO/SiO₂.

- Determinar la morfología, estructura cristalina, composición atómica, defectos cristalinos y conductividad eléctrica de las películas de ZnO y ZnO:Ag.
- Evaluar las propiedades eléctricas de las películas de ZnO y ZnO:Ag mediante curvas corriente voltaje (I-V) y efecto Hall.
- Fabricar un fotodiodo a través de la homounión ZnO:Ag/ZnO y evaluar su sensibilidad mediante la adquisición de curvas I-V bajo iluminación UV (365 nm).

Capítulo 2. Síntesis y técnicas experimentales

2.1 Fabricación de películas de ZnO

2.1.1 Crecimiento de óxido térmico en cristales de Si (100)

Debido a que todo dispositivo electrónico debe fabricarse sobre una superficie dieléctrica, ya que de otra forma presentaría pérdidas de corriente eléctrica; para la síntesis de nuestro dispositivo primeramente se creció una capa aislante de óxido de silicio (SiO_2) colocando un sustrato de silicio monocristalino (100) en el interior de un horno tubular operado a 1000°C en una atmósfera de aire durante 2 horas (Figura 3a).

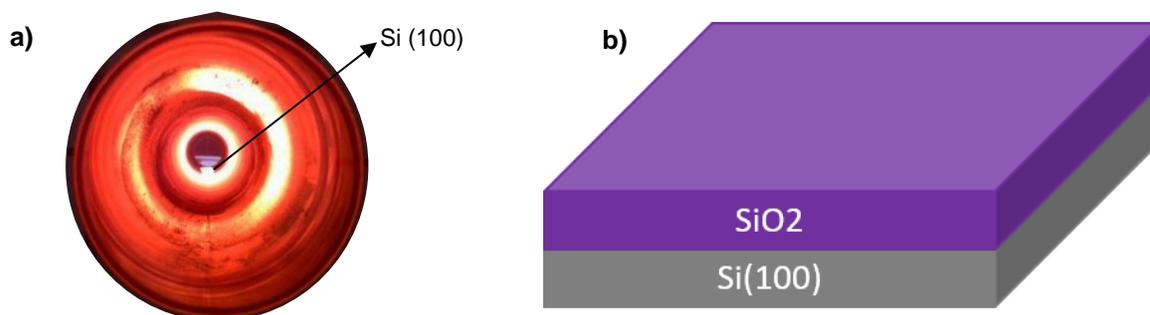


Figura 3. a) Vista de horno tubular conteniendo sustratos de Si (100). b) Esquema de crecimiento de óxido térmico sobre monocristales de Si (100).

2.1.2 Síntesis de películas de ZnO tipo *n* por depósito de capa atómica (ALD).

La técnica ALD es definida como una técnica auto limitante basada en la reacción secuencial de precursores en estado gaseoso sobre un sustrato sólido. El proceso consiste en cuatro etapas que constituyen un ciclo completo de ALD las cuales son: (etapa #1) la exposición de un primer reactante (A) hasta la saturación de la superficie del sustrato. Una vez saturada la superficie, se realiza una purga con gas inerte (etapa #2) para remover el exceso del primer reactante de la superficie. Posteriormente, se vuelve a saturar la superficie con un gas reactante (B) (etapa #3). Finalmente, se vuelve a purgar (etapa #4) para evacuar del exceso de gas y los subproductos de reacción. Estas etapas dejan como resultado una monocapa del material deseado sobre toda la superficie del sustrato. Un esquema del ciclo de ALD es presentado en la figura 4 (Puurunen, 2005).

1 ciclo de ALD

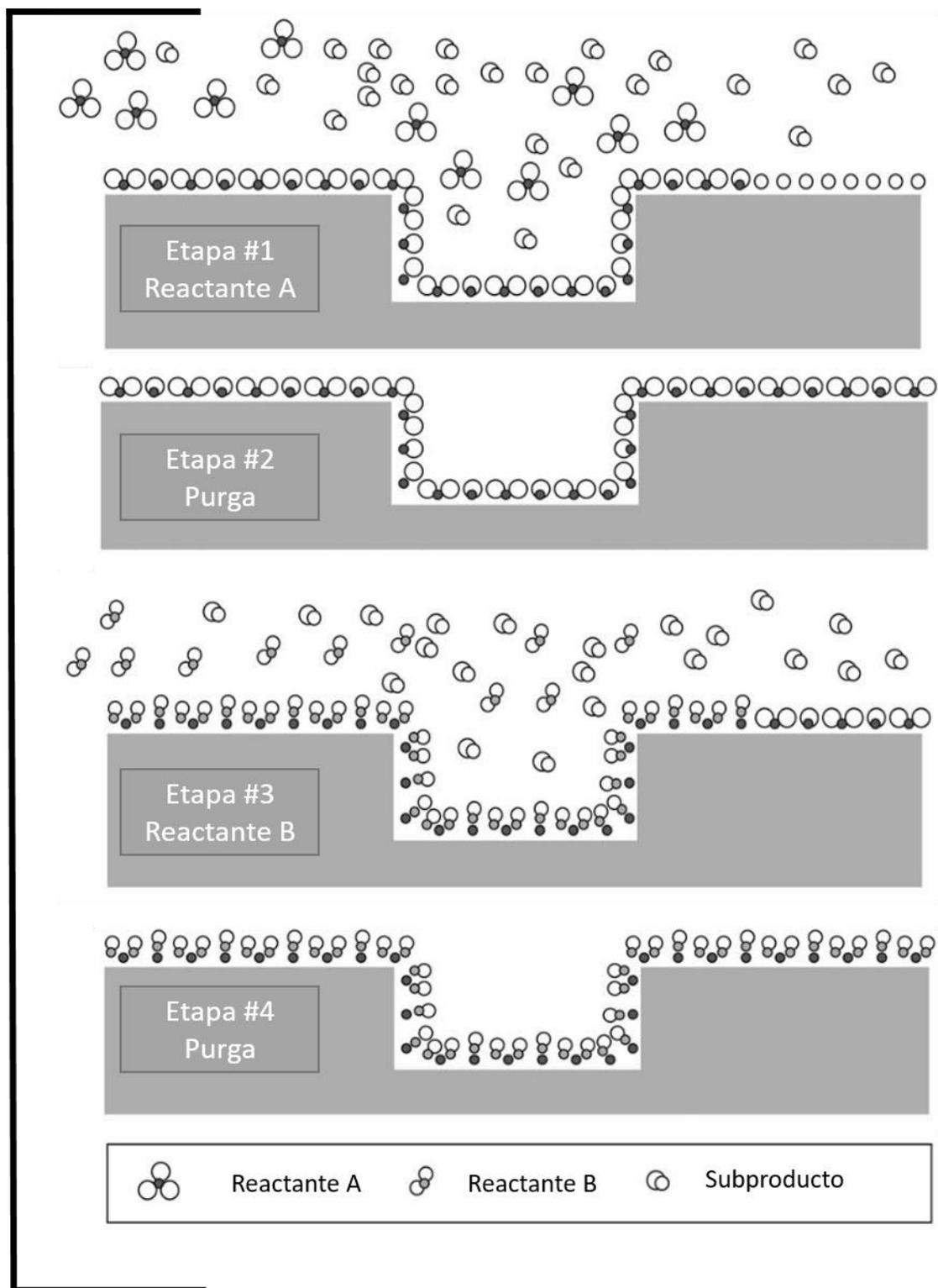


Figura 4. Esquema de la formación de una monocapa con un ciclo de ALD (modificado de (Puurunen, 2005)).

Como puede observarse en la figura 5, esta técnica ofrece muchas ventajas, tales como: un fácil y preciso control en el espesor del depósito, una excelente conformalidad, gran uniformidad en grandes áreas, reproducibilidad, y crecimientos a bajas temperaturas. (Leskelä, 2012).

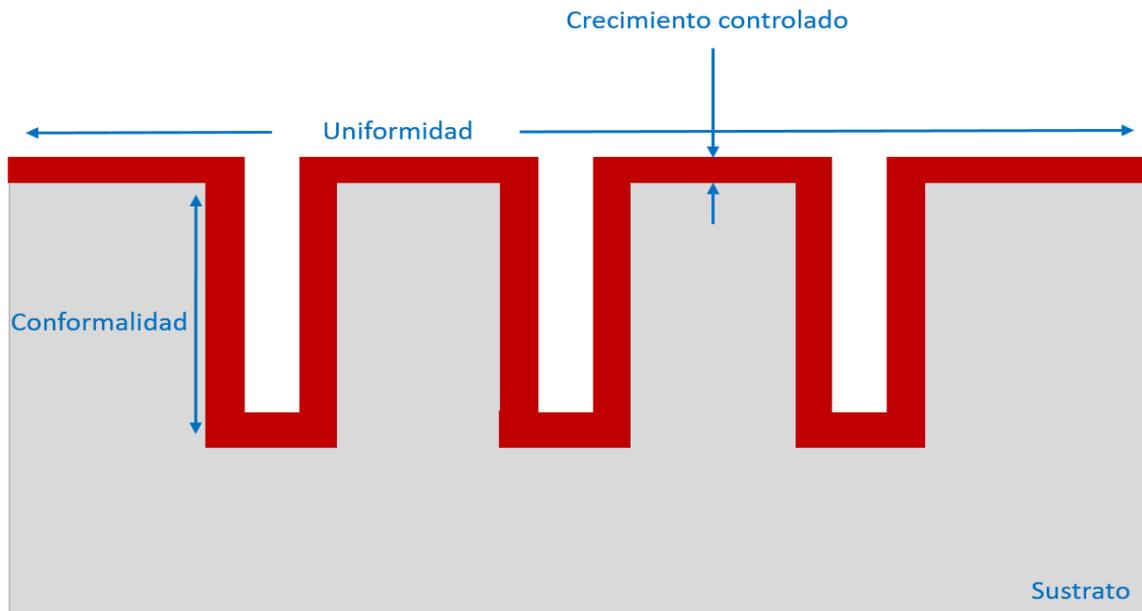


Figura 5. Representación de las ventajas de la técnica de ALD.

2.1.2.1 Curvas de calibración

Al realizar un proceso de ALD, es importante optimizar los parámetros de crecimiento, tales como, tiempo de dosis, tiempo de purga y temperatura de depósito. La obtención de los parámetros adecuados permite saturar la superficie que se desea recubrir, así como evitar el crecimiento de tipo CVD (figura 6a). Con la finalidad de obtener un proceso de ALD controlado, se realizaron las curvas de saturación evaluando la tasa de crecimiento, en función de dosis y purga (Leskelä, 2012).

A menudo, se puede observar una región con una tasa de crecimiento constante conocida como la ventana ALD. Ciertamente, esta ventana no es un requerimiento forzoso para realizar un crecimiento tipo ALD, pero es una propiedad deseable que guía a la reproducibilidad del crecimiento del material depositado. Los comportamientos observados de la temperatura de crecimiento en función a la tasa de depósito por ciclo en los proceso de ALD se muestran en la figura 6b (Leskelä, 2012).

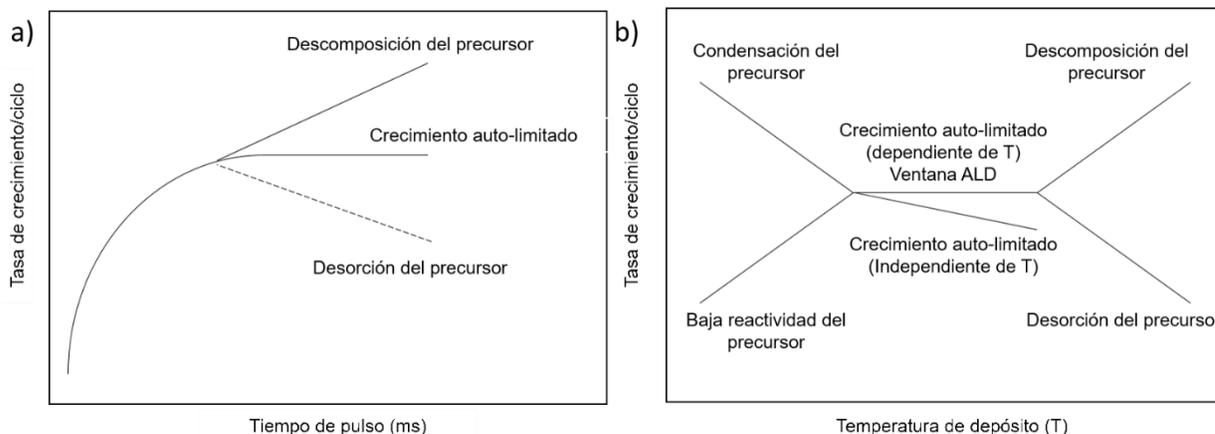


Figura 6. Gráficas que muestran cómo cambia la tasa de crecimiento por ciclo a variar a) tiempo de pulso y b) temperatura de depósito.

Se utilizó un equipo marca Beneq TFS 200 (figura 7) para fabricar las películas de ZnO usando la técnica de ALD sobre sustratos dieléctricos de SiO₂/Si(100) y Si(100) con áreas de 25 mm². La presión de trabajo del equipo fue de 1.5 mbar, con una temperatura de reacción de 200 °C.

Los precursores utilizados fueron dietil zinc (DEZ, 95% STREM 93-3030) y H₂O a temperatura ambiente. Los tiempos de pulso utilizados para los gases precursores fueron de 30 y 100 ms, respectivamente. Se utilizó un segundo como tiempo de purga. Se utilizaron 1000 ciclos de ALD para crecer las películas del fotodiodo. La figura 7b muestra el sistema de depósito de ALD usado (Beneq TFS 200) y la figura 8 representa el crecimiento de ZnO obtenido sobre el sustrato de SiO₂/Si (100).

El crecimiento de ZnO mediante la técnica de ALD utilizando como precursores H₂O y DEZ está sujeto a reacciones auto limitantes según reporta Yuan y colaboradores, como se muestra en la ecuación 10 (Yuan et al., 2013). El mecanismo de crecimiento es iniciado cuando la superficie del SiO₂ es expuesta a vapor de agua y la superficie se satura de grupos hidroxilo. Posteriormente el DEZ reacciona con los grupos hidroxilos disponibles en la superficie del sustrato provocando que el zinc quede adsorbido a la superficie.



Se sabe que el proceso de depósito de ZnO se da a través de la donación de dos iones de hidrógeno (H^+) a cada uno de los ligandos unidos al DEZ, es decir, los grupos etil (C_2H_5), lo que resulta en la liberación de dos moléculas de etano (C_2H_6) y la formación de especies $Zn(OH)_2$ en la superficie. Yuan y colaboradores encontraron que a temperaturas de depósito menores a $100^\circ C$, la tasa de descomposición de iones H^+ es muy baja, lo que genera una tasa de crecimiento de ZnO baja ($0.7 - 0.9 \text{ \AA}$ por ciclo), sin embargo, al aumentar la temperatura de depósito a 100 y $200^\circ C$, se incrementó la tasa de crecimiento hasta 1.78 y 1.85 \AA/ciclo , respectivamente (Yuan et al., 2013). Por otro lado, se cree que la tasa de crecimiento durante el proceso de ALD es determinada por la geometría de la molécula precursora y la densidad de los sitios de adsorción disponibles en la superficie del sustrato (Qian et al., 2012).



Figura 7. Equipo Beneq TFS 200 utilizado para la síntesis de ZnO en este trabajo y un diagrama representativo.

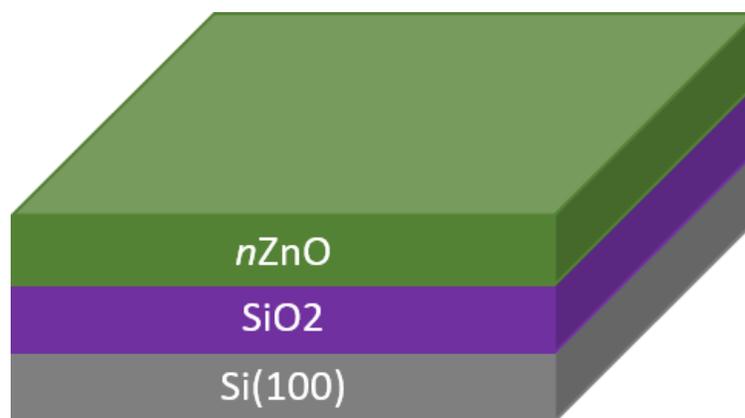


Figura 8. Representación del crecimiento de ZnO por la técnica de ALD sobre sustratos de SiO₂.

2.1.3 Fabricación de mascarilla

Con ayuda de un pincel, se colocó un esmalte transparente sobre la mitad de la superficie de la película ZnO crecida por ALD, para posteriormente ser polimerizado en una plancha de calentamiento a 70 °C durante 1 hora. La representación de la mascarilla aplicada sobre la película de ZnO se muestra en la figura 9.

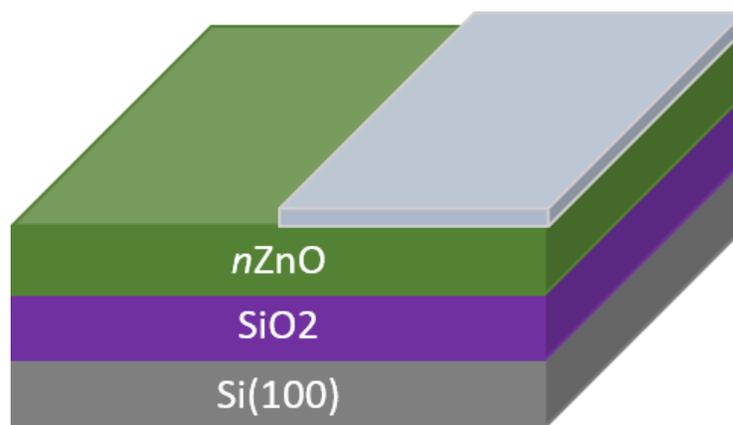


Figura 9. Representación de la mascarilla colocada sobre la película de ZnO.

El esmalte utilizado para fabricar la mascarilla se muestra en la figura 10a, mientras que la figura 10b muestra una imagen de película de ZnO con la mascarilla aplicada.

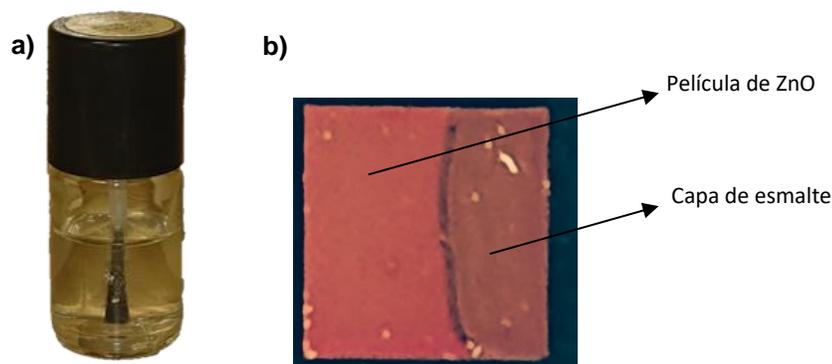


Figura 10. a) Esmalte utilizado para crear la mascarilla, b) película ZnO cubierta a la mitad por el esmalte.

2.1.4 Síntesis de películas de ZnO por el método CBD/Hidrotermal

Los crecimientos de ZnO por la técnica de CBD/Hidrotermal se realizaron sobre sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ con una película delgada de ZnO de 20 nm de espesor que fungió como semilla para asegurar el crecimiento de la película por baño químico, debido a que suele haber problemas de adherencia sobre el sustrato de Si (100) y SiO_2 en la solución ocasionado por el óxido nativo y térmico, respectivamente, presente en su superficie.

La fabricación de las películas de ZnO dopadas con plata por el método hidrotermal requirió establecer un control en los parámetros de síntesis tales como concentración de precursores, temperatura de reacción y sellado del sistema de reacción. Por este motivo, primero se realizaron crecimientos de ZnO variando la relación molar entre nitrato de zinc hexahidratado [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$] y hexametilentetramina (HMT). Estas variaciones se muestran en la tabla 2 y el procedimiento se describe a continuación.

Un matraz bola de 3 bocas fue colocado en una manta térmica, encima de una plancha de calentamiento. En el matraz se vertieron 60 mL de solución de nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$) a 50 mM, después se adicionaron 60 mL de solución de hexametilentetramina (HMT) a 50 mM. Posteriormente se introdujo un agitador y el sistema fue sellado con un tapón de goma, un tubo condensador y un termómetro (como se muestra en la figura 11a). Para iniciar el calentamiento de la solución, la plancha fue colocada a 70 °C, el regulador de voltaje de la manta térmica (nido) se colocó en 43 V y el matraz se envolvió con una cinta térmica. Una vez que la solución llegó a una temperatura de 95 °C se destapó una de las bocas del matraz, y se cubrió con un trozo de parafina horadado. Al estar parcialmente destapado el sistema, la temperatura de la solución comenzó a descender. El voltaje del regulador se incrementó a 51.5 V, y se esperó a que se estabilizara la temperatura a 90 °C. Con ayuda de

una pinza se introdujo la película ZnO/SiO₂/Si(100) a la reacción. Para tener la mínima pérdida de temperatura y volumen de solución, la boca por donde se introdujo la pinza se selló con parafina (figura 11b). La reacción se mantuvo en agitación y temperatura constante durante 180 minutos. Acabado el tiempo de reacción se extrajo la película ZnO(CBD)/ZnO(ALD)/SiO₂/Si(100) y se enjuago vigorosamente con agua desionizada con ayuda de una pizeta. Por último, el esmalte fue removido de la película enjuagando muestra vigorosamente con acetona hasta obtener una superficie limpia como se muestran en la figura 12b.

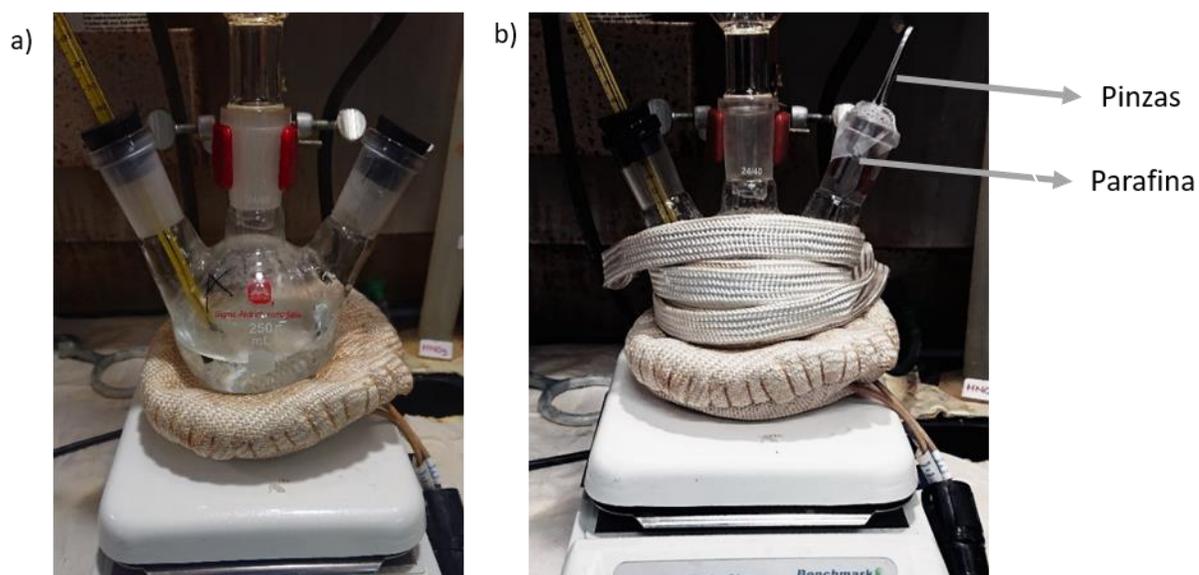


Figura 11. Arreglo experimental utilizado para la realización de la síntesis hidrotermal: a) antes de introducir el sustrato a la reacción y b) con el sustrato dentro de la reacción.

Tabla 2. Tabla de variaciones en parámetros de la síntesis de ZnO tipo *n* por el método CBD/Hidrotermal.

Películas de ZnO tipo <i>n</i> por CBD				
Síntesis	Temperatura (° C)	Razón molar	Concentración (mM)	Caracterización
		Zn : HMT		
1	90	1:1	50	SEM, EDS, CL, Curvas I-V
2		1:1	70	
3		7:5	70/50	

Basándonos en propiedades morfológicas y eléctricas se decidió fabricar las películas de ZnO:Ag utilizando los parámetros del método 1 mostrado en la tabla 2. Una vez establecidos la relación y concentración molar de nitrato de zinc y HMT óptimos para obtener una película de ZnO, fue necesario reajustar tales parámetros al incorporar en la reacción nitrato de plata, para determinar las condiciones que favorecen la incorporación de Ag en el ZnO. La tabla 3 muestra los parámetros de síntesis usados y las diferentes concentraciones de plata presentes en la solución de cada experimento.

Tabla 3. Variaciones de concentración de plata en la solución realizadas en las síntesis de ZnO:Ag.

Síntesis	Temperatura (° C)	Razón molar Zn – HMT	Concentración molar de Ag en solución	Tiempo de síntesis (minutos)
#1	90	1:1 (50 mM)	19 mol%	120
#2			3 mol%	120
#3			3 mol%	180
#4			9 mol%	120
#5			9 mol%	180

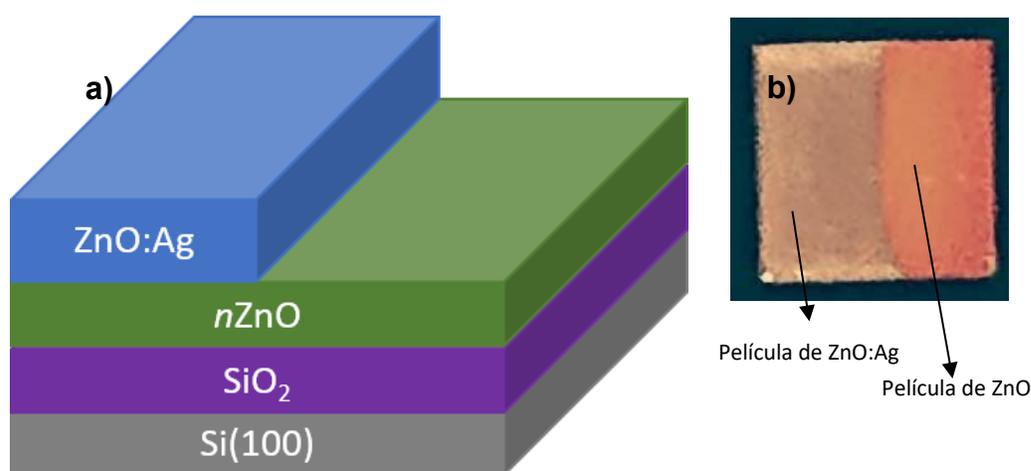


Figura 12. Representación del crecimiento de ZnO:Ag sobre la película ZnO/SiO₂/Si(100) y de la unión p-n resultante. b) Crecimiento parcial de una película de ZnO:Ag obtenida por CBD una vez removido el esmalte.

2.1.5 Tratamientos térmicos

Algunas muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos en un horno tubular con el fin de aumentar su cristalinidad y modificar sus propiedades luminiscentes y eléctricas. La relación de los tratamientos térmicos en condiciones de vacío (250 mTorr de presión) y el tipo de película se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Tratamientos térmicos realizados a las películas de ZnO y ZnO:Ag.

Material	Método de síntesis	Presión	Temperatura (° C)	Tiempo (min)
ZnO	ALD	250 mTorr	500	45
ZnO	ALD		800	120
ZnO	CBD		500	45
ZnO:Ag	CBD		500	45

2.1.6 Depósito de contactos metálicos

Para la realización de medidas eléctricas tanto en las películas ZnO y ZnO:Ag y el dispositivo a base de uniones de ZnO:Ag/ZnO/SiO₂/Si(100) fue necesaria la fabricación de contactos eléctricos de oro. Para ello se utilizó una mascarilla con orificios circulares de 0.76 mm de diámetro, permitiendo que los contactos quedaran al borde de la unión ZnO:Ag/ZnO como se muestra en la figura 13.

Todos los contactos metálicos fueron realizados utilizando una evaporadora térmica JEOL JEE-400 (figura 14) que operó a presiones del orden de 1×10^{-3} Torr.

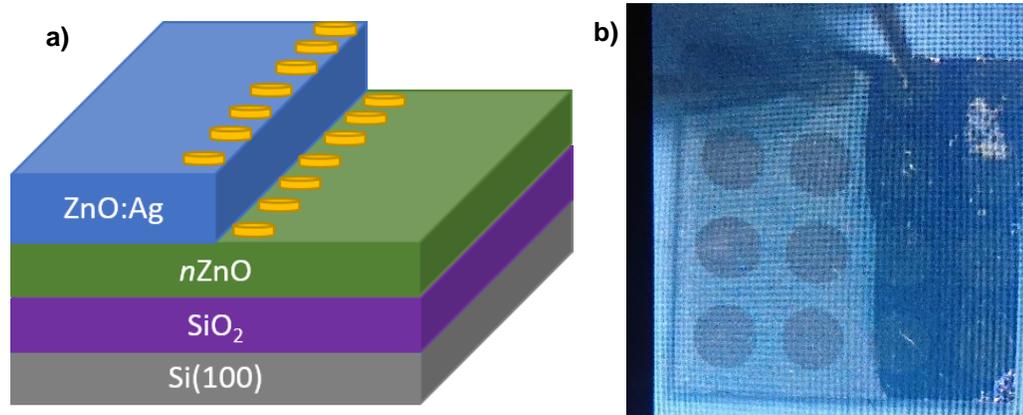


Figura 13. a) Representación de contactos metálicos con la mascarilla de 0.76 mm de diámetro e b) imagen real de estos vistos a través de la lente de una cámara CCD.



Figura 14. Evaporadora térmica JEOL JEE 400.

2.2 Técnicas experimentales

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*)

Una de las herramientas más importantes y versátiles que hay para el estudio superficial de micro y nano estructuras es el microscopio electrónico de barrido. Este microscopio, de manera general, está conformado por un filamento que por efecto termoiónico emite electrones que posteriormente es focalizado a un haz por medio de varias lentes magnéticas y con ayuda de un sistema de barrido este haz es direccionado a un punto en específico de la muestra. También posee varios sistemas de detección que captan las señales de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra, así como también un sistema de bombas de alto vacío para que no haya partículas que interfieran en el trayecto de los electrones desde el filamento hasta la superficie de la muestra. La figura 15 esquematiza los componentes generales de un microscopio electrónico de barrido.

La obtención de imágenes en SEM es posible gracias al aprovechamiento de las señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra (figura 16). De manera general estas interacciones se pueden clasificar en colisiones elásticas e inelásticas dependiendo de la interacción que tengan los electrones con los átomos de la superficie de la muestra. En la tabla 5 se presenta la relación de señales e información que se puede obtener dependiendo el tipo de interacción.

Por otro lado las colisiones inelásticas son aquellas que implican pérdidas de energía, en donde la suma de las energías cinéticas de las dos partículas involucradas en la colisión, no es igual a la energía cinética total del electrón incidente. En este tipo de colisión el electrón incidente interacciona con electrones que orbitan alrededor del núcleo atómico, lo que desencadena múltiples procesos en donde se emplea la energía que fue transferida. De este tipo de interacción provienen los electrones secundarios, los cuales son utilizados para crear imágenes de topografía en el SEM. Tanto la interacción elástica como la inelástica son esquematizadas en la figura 17.

Tabla 5. Relación del tipo de información que se puede obtener de la interacción de un haz de electrones con una muestra, en función del tipo de colisión y señal producida.

Tipo de Colisión	Señal	Información
Elástica	Electrones retro dispersados	Contraste topográfico
Inelástico	Electrones secundarios	Topografía superficial
	Rayos x característicos	Composición elemental
	Electrones Auger	Composición superficial
	Catodoluminiscencia	Concentración de impurezas
Electrones transmitidos	Electrones transmitidos	Estructura interna
	Electrones difractados	Cristalografía

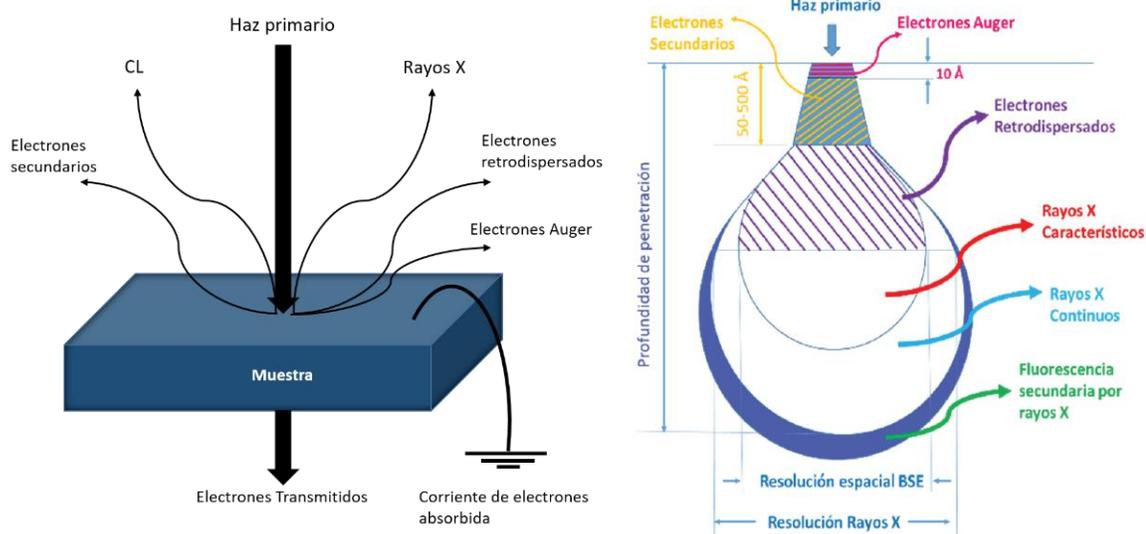


Figura 15. Señales provocadas por la interacción de un haz de electrones con una muestra.

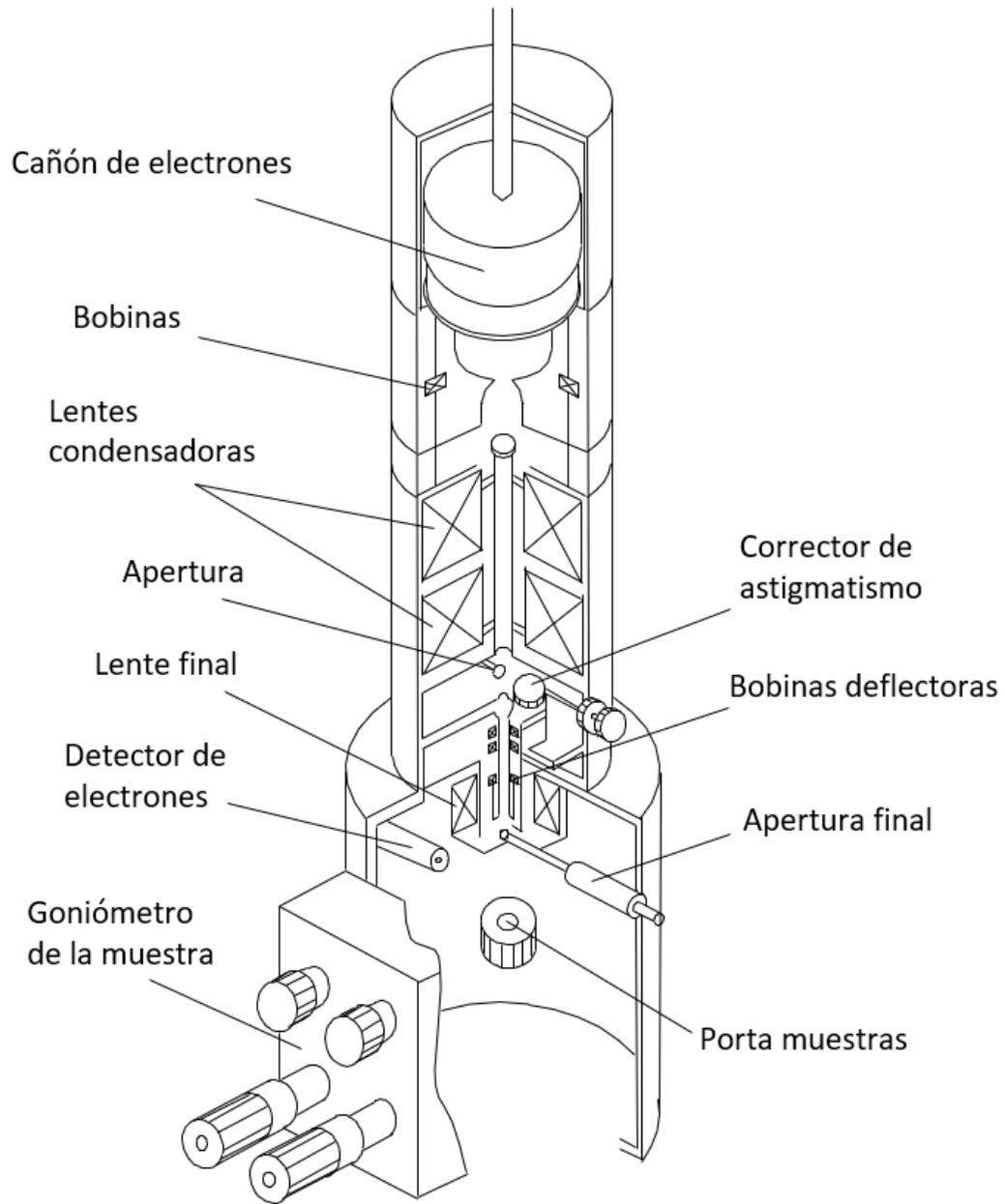


Figura 16. Esquema de los componentes generales de un microscopio electrónico de barrido.

Electrones primarios de alta velocidad

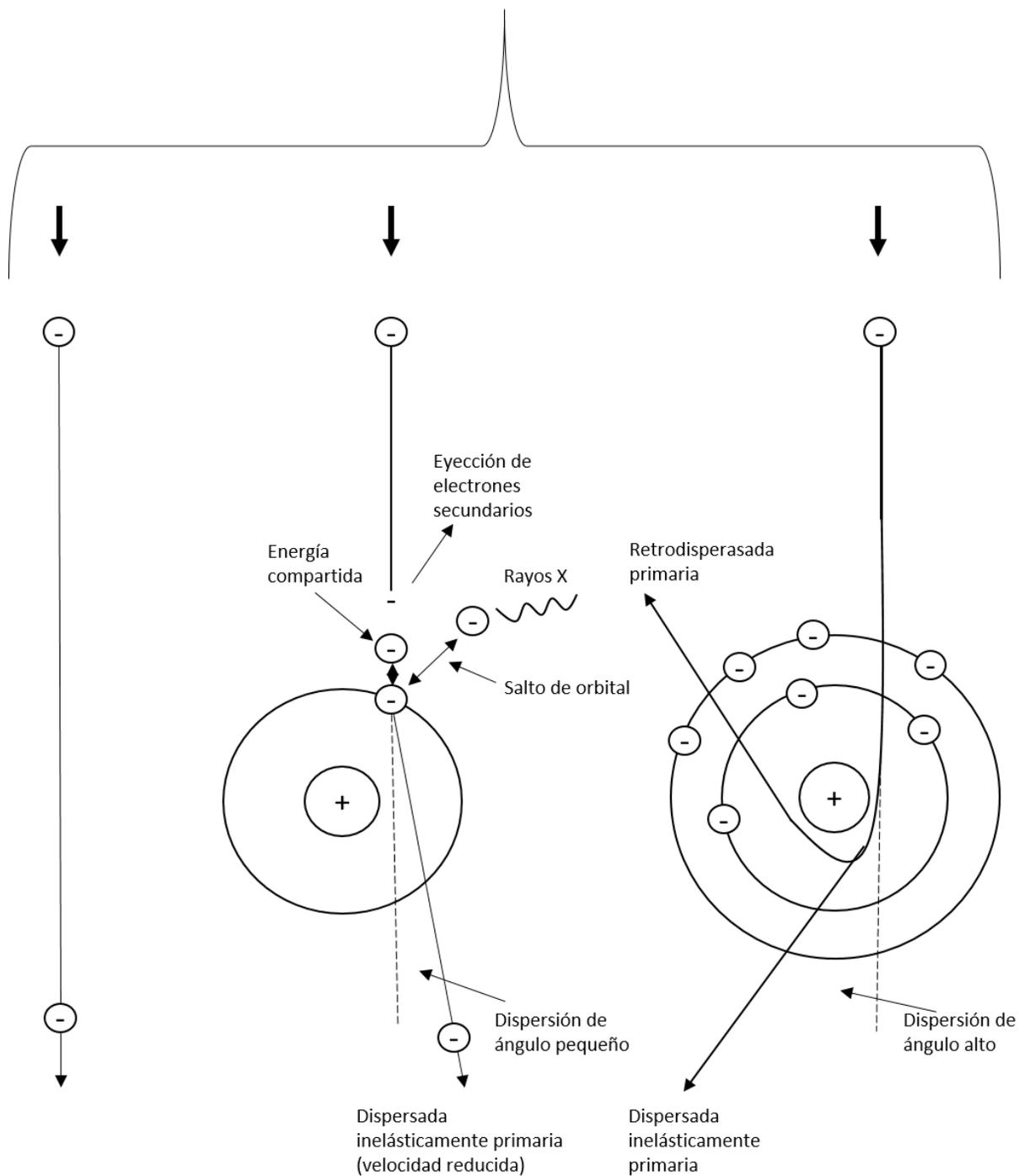


Figura 17.- Esquema de los procesos que se llevan a cabo en la interacción de un electrón incidente con un átomo.

2.2.2 Espectroscopia de rayos X por energía dispersa (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS*)

Los análisis de composición elemental realizados en el microscopio son logrados gracias a un colector de rayos X que detecta la energía e intensidad de los rayos X provenientes de la muestra causados por la interacción del haz de electrones con esta misma. La emisión de rayos X ocurre cuando un electrón del haz incidente choca con un electrón de algún orbital interno y este es eyectado debido a la energía obtenida del electrón incidente. Una vez que el átomo se encuentra en un estado ionizado por la falta de un electrón en sus capas internas, este tiende a volver a un estado de menor energía o basal, provocando que un electrón de una capa externa haga una transición hasta el hueco que está en la capa más interna, al suceder esto se libera energía en forma de radiación electromagnética con una longitud de onda en el orden de los rayos X. Como las energías de los electrones de los diferentes orbitales atómicos ya están bien definidas para cada elemento, la energía de rayos X liberada en la transición electrónica permite identificar los elementos que están presentes en la superficie de la muestra.

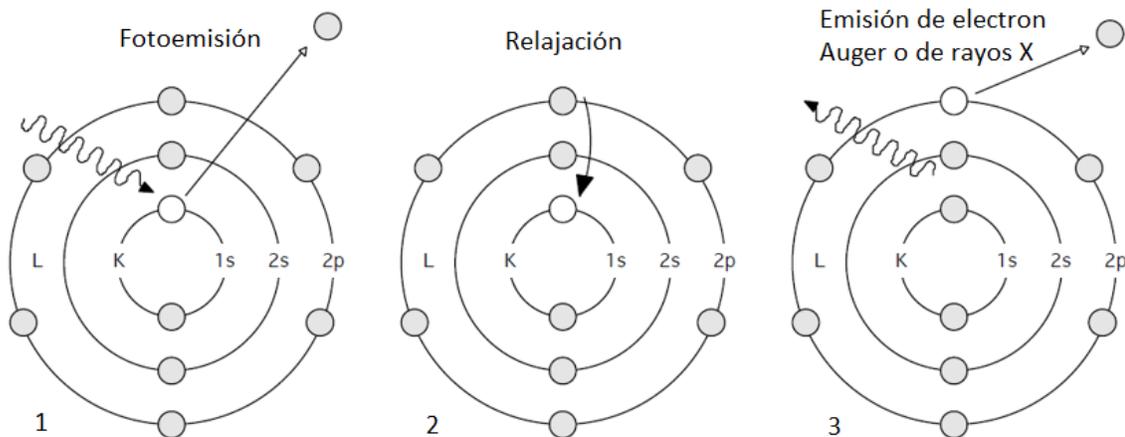


Figura 18. Esquema de del proceso de relajación de un átomo ionizado por la liberación de un electrón del orbital K.

2.2.3 Caracterización óptica de materiales (Catodoluminiscencia, CL)

Las propiedades ópticas de los semiconductores pueden estudiarse mediante técnicas espectroscópicas; en especial aquellas basadas en el fenómeno de luminiscencia son especialmente útiles, ya que aportan información valiosa sobre diversas propiedades, tanto intrínsecas como extrínsecas de los semiconductores.

La caracterización óptica mediante luminiscencia es ideal para el estudio de las propiedades de un semiconductor por varios motivos: i) son técnicas por lo general no destructivas; ii) son útiles para el análisis *in-situ*, por ejemplo las etapas del crecimiento u otros procesos; iii) permiten en muchos casos una alta resolución espacial, pudiendo realizar estudios a escala local del orden de varias decenas de nanómetros; iv) la disponibilidad de electrones multicanal permite la adquisición de datos espectrales en tiempos razonablemente cortos; v) se puede extraer una amplia gama de información, por ejemplo, tensiones, temperatura, composición de aleaciones, presencia defectos e impurezas, etc.

En un análisis de luminiscencia un semiconductor recibe energía procedente de una fuente externa de excitación, que es absorbida por su estructura electrónica generando pares electrón-hueco (e-h), que al recombinarse dan lugar a la emisión de fotones. La luz emitida depende de la banda prohibida del semiconductor y a los diferentes niveles de la banda prohibida, debido a las impurezas y defectos.

La luminiscencia intrínseca a temperatura ambiente, que aparece como una banda de energía de forma casi gaussiana centrada en torno al valor del ancho de banda o band gap del material (E_g), se debe a la recombinación de electrones de la banda de conducción con los huecos de la banda de valencia. Cualquier cambio que se produzca en la E_g , ya sea por cambios de temperatura, estructura cristalina o por dopajes a altas concentraciones, puede ser monitoreado midiendo la posición de la banda de luminiscencia. Por otra parte, en los semiconductores de banda directa o indirecta, los espectros que dependen de la presencia de impurezas son extrínsecos por naturaleza. En estos casos, la recombinación se lleva a cabo a través de estados intermedios, dando lugar a bandas de emisión que se activan por la presencia de impurezas o defectos cristalinos, y las propiedades de la emisión son características de cada centro luminiscente.

Debe tenerse en cuenta que la recombinación de los pares e-h también puede suceder por vía de procesos no radiativos (*Non-radiative Recombination Centers, NRRCs*), entrando en la competición con los procesos radiativos. Los procesos no radiativos pueden ser debidos a: i) emisión múltiple de fonones, dando lugar a una conversión directa de energía liberada en calor, ii) efecto Auger, en el que la energía liberada es transferida a un electrón, teniendo como resultado que este sea eyectado del átomo, y iii) recombinación debida a estados superficiales y defectos, que introducen niveles de energía en la banda prohibida.

La naturaleza del tipo de excitación sobre el semiconductor determina las diferentes técnicas de caracterización óptica que hay por medio de luminiscencia. Entre ellas se puede citar la fotoluminiscencia

(PL), en la que la fuente de excitación es por medio de luz, generalmente un láser, catodoluminiscencia (CL) en la que la fuente de excitación es mediante un haz de electrones enfocado, regularmente en SEM, o electroluminiscencia (EL), en la que la excitación del material se realiza por la aplicación de un campo eléctrico externo, también existe la termoluminiscencia, entre otros.

El manejo de la técnica de CL es sencillo y rápido, permitiendo obtener información tanto de la distribución local de la eficiencia de emisión, como información espectral detallada de las distintas estructuras y zonas analizadas. Además, permite correlacionar las propiedades ópticas con la morfología de la muestra, obtenidas a partir de las imágenes de electrones secundarios en el SEM, de los cuales se hablaron en secciones anteriores. El acoplamiento de la CL a un equipo SEM permite obtener ventajas adicionales, pudiéndose realizar análisis complementarios tales como EDS y corriente inducida por haz de electrones (*Electron Beam Induced Current, EBIC*), entre otras, siempre y cuando el equipo cuente con detectores acoplados al microscopio.

Podemos definir la señal de CL como la emisión de luz en una muestra semiconductoras como consecuencia de la excitación un haz de electrones. En este proceso, la energía de los electrones incidentes se disipa en la muestra, produciendo que los electrones de valencia salten a la banda de conducción, generando así pares e-h. Posteriormente la carga generada puede ser difundida y volver a recombinarse, lo que puede ocurrir a través de procesos radiativos o no radiativos. En el primer caso la recombinación de un par e-h produce la emisión de un fotón. En todo este proceso pueden estar implicados diferentes centros de recombinación (radiativos o no radiativos), cuyas concentraciones relativas y eficiencias de recombinación contribuyen a la intensidad de las diferentes emisiones de luminiscencia. En particular, su distribución espacial es responsable del contraste de las imágenes de luminiscencia.

En el proceso de emisión de luz intervienen diversos mecanismos, tales como generación de pares e-h, difusión de portadores, recombinación de portadores, entre otros. Es por esto que la comprensión cualitativa y cuantitativa de la emisión de CL requiere el conocimiento de este tipo de fenómenos y parámetros físicos.

Los portadores generados en un semiconductor se difunden y posteriormente recombinan, incluyendo aquellos que dan lugar a la luminiscencia. Así, la generación, difusión y recombinación de portadores, es un factor sumamente importante para describir el fenómeno de luminiscencia. La difusión de portadores minoritarios estacionarios (para una radiación continua) puede representarse por la ecuación diferencial de continuidad:

$$D\nabla^2(\Delta n) - \frac{\Delta n}{\tau} + g(r) = 0, \quad (1)$$

donde D es el coeficiente de difusión, Δn es la densidad de portadores minoritarios por unidad de volumen, τ es el tiempo de vida medio de los portadores minoritarios, y $g(r)$ es la razón de generación de portadores por unidad de volumen. Esta ecuación es válida en condiciones donde τ es independiente de Δn , y cuando el movimiento de los portadores es puramente difusivo.

Los centros de recombinación con niveles de energía dentro de la banda prohibida de un material semiconductor son radiativos y no radiativos, dependiendo en si la recombinación conlleva a la emisión de un fotón o no. Estos centros están caracterizados por una razón de recombinación $R \propto \tau_r^{-1}$, donde τ_r es el tiempo de recombinación. La distancia de difusión de portadores L se relaciona con el tiempo de vida τ por $L = (D\tau)^{\frac{1}{2}}$, donde D es el coeficiente de difusión. Cuando hay competencia entre centros radiativos y no radiativos presentes en el semiconductor, el tiempo de vida observable está dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rr}} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (2)$$

que se puede reescribir como:

$$\tau = \frac{\tau_{rr}\tau_{nr}}{\tau_{rr} + \tau_{nr}}, \quad (3)$$

donde τ_{rr} y τ_{nr} son los tiempos de vida de recombinación radiativos y no radiativos, respectivamente. La eficiencia de recombinación radiativa η , que se define como la relación entre las recombinaciones radiativas y la razón de recombinación R , es:

$$\eta = \frac{R_{rr}}{R} = \frac{\tau}{\tau_{rr}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rr}}{\tau_{nr}}}, \quad (4)$$

Por lo tanto, $\eta \cong \frac{\tau_{rr}}{\tau_{nr}}$ cuando $\tau_{rr} \gg \tau_{nr}$. Para un material que contiene un solo tipo de centro de recombinación radiativo o no radiativo, se puede escribir utilizando $\tau = (N\sigma V_{th})^{-1}$,

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{N_{nr}\sigma_{nr}}{N_{rr}\sigma_{rr}}}, \quad (5)$$

donde N_{rr} y N_{nr} son las densidades de centros de recombinación radiativos y no radiativos, respectivamente, σ_{rr} y σ_{nr} son las secciones eficaces de captura radiativa y no radiativa, y V_{th} es la velocidad térmica de los portadores. La razón de emisión de CL es proporcional a η .

Se puede describir la dependencia de la temperatura con η , la cual puede escribirse como:

$$\eta = \frac{P_{rr}}{P_{rr} + P_{nr}}, \quad (6)$$

donde P_{rr} y P_{nr} son las probabilidades de transiciones radiativas y no radiativas, respectivamente. El término P_{rr} es independiente de la temperatura, y $P_{nr} \propto \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right)$, donde E^* es la energía de activación. Entonces, se puede escribir:

$$\eta = \frac{1}{1 + c \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right)}, \quad (7)$$

donde E^* es la energía de activación, T es la temperatura absoluta del semiconductor y K es la constante de Boltzman.

La intensidad de CL, que es el número de fotones emitidos por unidad de tiempo, puede ser calculada al asumir que depende linealmente de la densidad de portadores minoritarios, Δn , y que al derivarlo como un promedio de la tasa de recombinaciones radiativas totales $\frac{\Delta n}{\tau_r}$ obtenemos:

$$L_{CL}(r) = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_{rr}} d^3r \quad (8)$$

donde τ_{rr} es el tiempo de vida de las recombinaciones radiativas y f es la función que contiene los parámetros de corrección del sistema de detección de la señal de CL así como también los factores que toman en cuenta que no todos los fotones generados son emitidos por el material (absorción óptica y pérdida de reflexión). Realizando un desarrollo matemático, asumiendo que la intensidad de CL es proporcional a la densidad de portadores minoritarios, Δn , se puede encontrar la solución de la ecuación (8) obteniendo la intensidad de CL en una capa de espesor dz a una profundidad z :

$$L_{CL}(z) dz \propto \frac{\Delta n}{\tau_{rr}} \propto \frac{GI_b L \exp\left(\frac{-z}{L}\right) dz}{e \tau_{rr} D} \quad (9)$$

2.2.3.1 Sistema experimental utilizado

Para realizar la investigación experimental en este trabajo se empleó un sistema integral de microscopía electrónica, con el equipo JEOL JIB-4500 (figura 19). En este equipo se adquirieron imágenes de morfología de las muestras mediante un haz de electrones generado por un cañón [(A) en la figura 19] con energías de 15 keV a 300 K y se tomaron imágenes con magnificaciones de 15 a 70,000 X. La composición elemental de las muestras se caracterizó por la técnica EDS usando un sistema analítico Bruker [(B) en la figura 19] acoplado al SEM; mientras que la cuantificación elemental se calculó usando el programa INCA de *Oxford Instruments*. Por último, los espectros de catodoluminiscencia fueron adquiridos a 300 K con un monocromador Gatan mono-CL4 [(C) en fig. 19] acoplado al microscopio; se trabajó en un rango espectral UV-vis y la señal fue procesada por el programa *Digital Micrograph*.

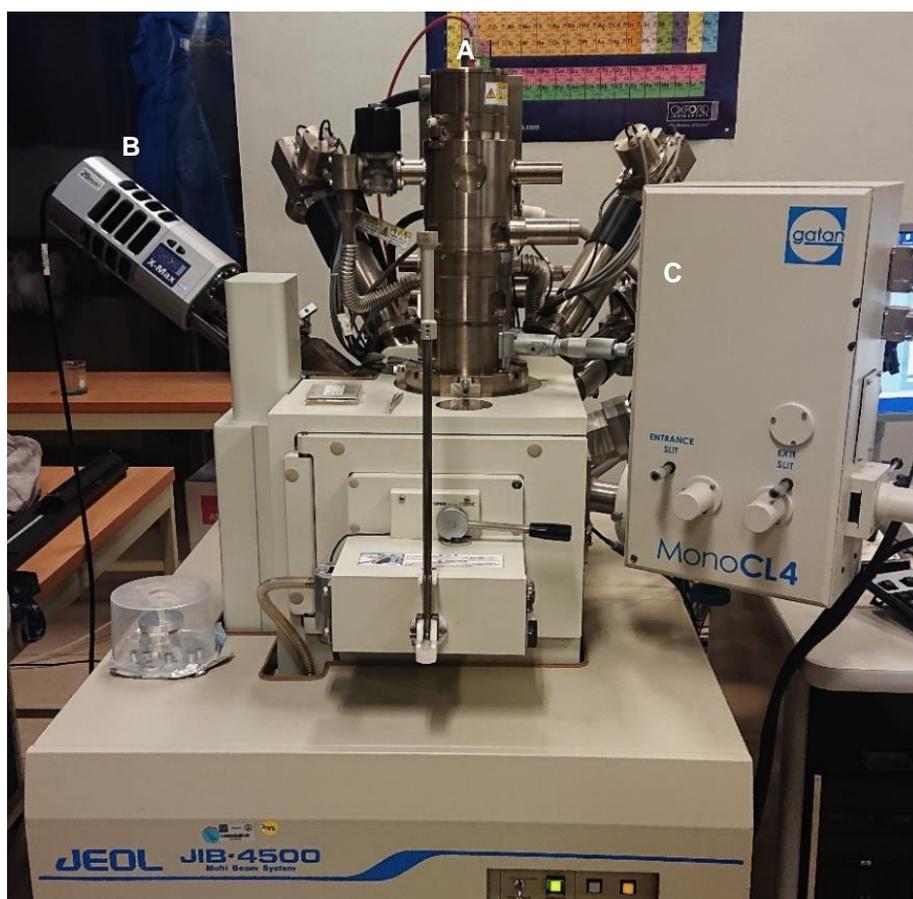


Figura 19. Sistema integral de microscopía electrónica JEOL JIB-4500. A) Columna del cañón de electrones, B) Detector de rayos X y C) Monocromador CL.

2.2.4 Microscopia de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM)

En ingeniería y ciencia de materiales, la caracterización de superficies es sumamente importante, y es regularmente obtenida mediante la combinación de microscopios ópticos y electrónicos tales como el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Sin embargo, un proceso completo de caracterización para cualquier muestra puede requerir otro tipo de técnicas especializadas para complementar la caracterización y de esta manera obtener información a diferentes escalas de longitud.

La microscopia de fuerza atómica es una técnica con la capacidad de obtener de imágenes superficiales y mapas topográficos tridimensionales a una escala que va de submicrométrica a subnanométrica. Es una técnica analítica no destructiva que puede ser utilizada en aire, líquido o vacío, lo que hace de ella una herramienta poderosa capaz de visualizar una superficie en su ambiente natural. Además, el AFM puede ser utilizado para obtener las propiedades químicas, mecánicas, magnéticas y eléctricas de un material a escala nanométrica (Johnson y Hilal, 2017; Khan et al., 2016).

En la figura 20 se encuentra una configuración típica de un sistema de AFM. En este equipo, un cantiléver con una punta afilada es utilizado para escanear la superficie de la muestra. El cantiléver sondea la superficie al percibir la interacción de fuerzas entre la punta y la superficie. Dependiendo del modo de trabajo (contacto, no contacto e intermitente) entre la punta y la muestra, los átomos responden mediante fuerzas de van der Waals, estas pueden ser repulsivas de corto rango o atractivas de largo rango. A medida que la punta se acerca a la superficie, las fuerzas atractivas de van der Waals incrementan ocasionando que el cantiléver se doble en dirección a la muestra. Por el contrario, cuando la punta del cantiléver está en contacto con la muestra, las fuerzas repulsivas comienzan a manifestarse ocasionando que el cantiléver se doble en dirección contraria a la muestra. Estos dobleces o deflexiones hacia o en contra de la muestra, son provocadas por su misma topografía y son detectadas gracias al efecto de un láser. La luz del láser es incidida sobre el cantiléver y es reflectada hasta llegar a un fotodetector de cuatro segmentos sensible a la posición. La deflexión del cantiléver es detectada por el fotodetector, así mismo, los segmentos del fotodetector son utilizados para rastrear la posición del láser incidente sobre el detector y la posición angular del cantiléver. Durante un escaneo de AFM, la punta está continuamente oscilando y barriendo la muestra de un lado a otro, todos estos movimientos son registrados por el detector (Khan et al., 2016; Varela y Leite, 2017).

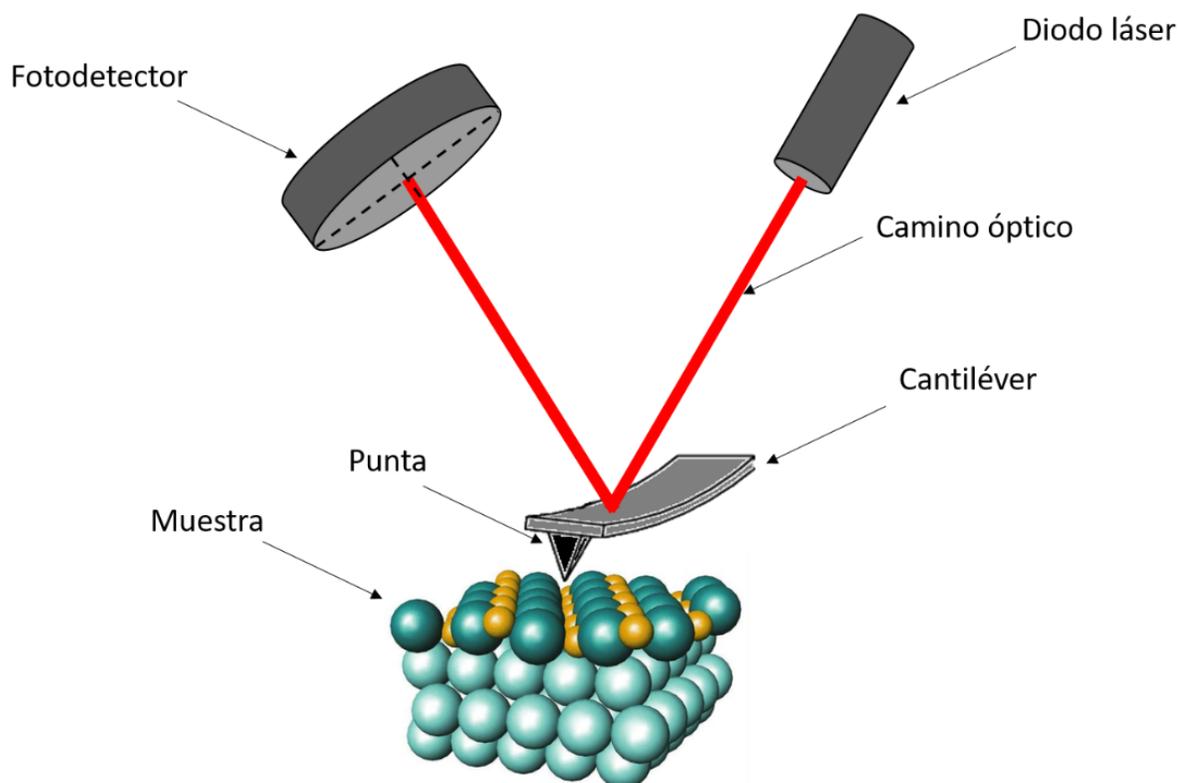


Figura 20. Configuración típica de un sistema AFM.

Un equipo de AFM está comúnmente habilitado con 3 diferentes modos de operación llamados de contacto, no contacto e intermitente. La fuerza que percibe la punta del cantiléver dependerá del modo de operación del AFM. En la modalidad de contacto la punta experimenta mayormente fuerzas repulsivas, mientras que en el modo de no contacto predominan fuerzas atractivas. El modo intermitente es parecido al modo contacto, solo que la interacción de punta-muestra está dada por una frecuencia resonante definida por el usuario. Este modo es utilizado principalmente en muestras en donde la interacción constante de la punta sobre la superficie puede dañar la muestra (Khan et al., 2016). La relación de fuerzas entre la punta y la superficie es mostrada en la figura 21 (Varela y Leite, 2017).

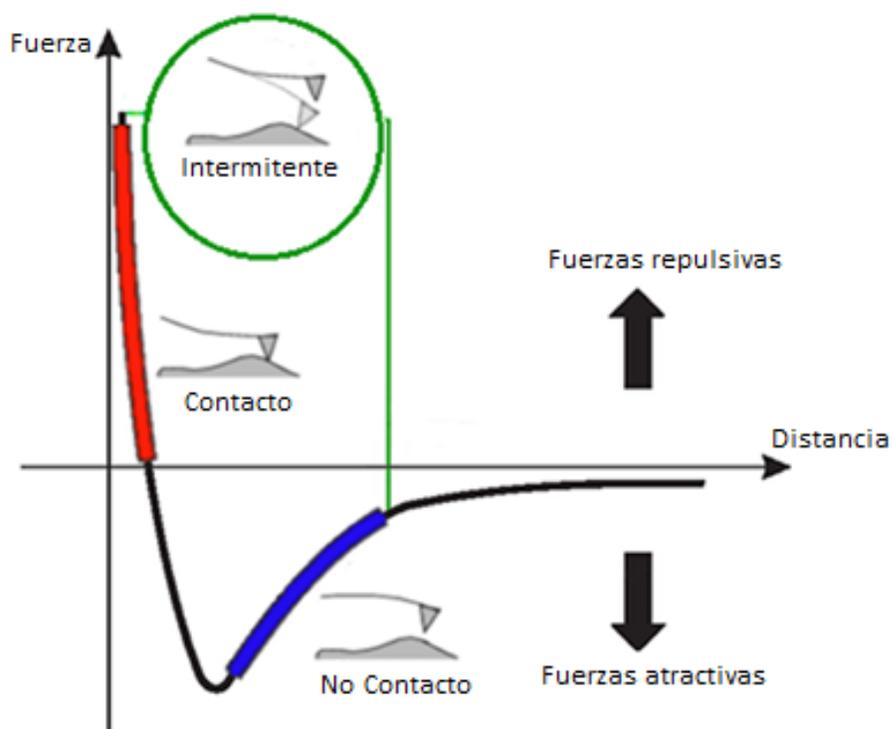


Figura 21. Curva esquemática de la dependencia de las fuerzas de interacción entre punta y muestra en función de la distancia de la punta, es decir, del modo de operación del AFM (Varela y Leite, 2017).

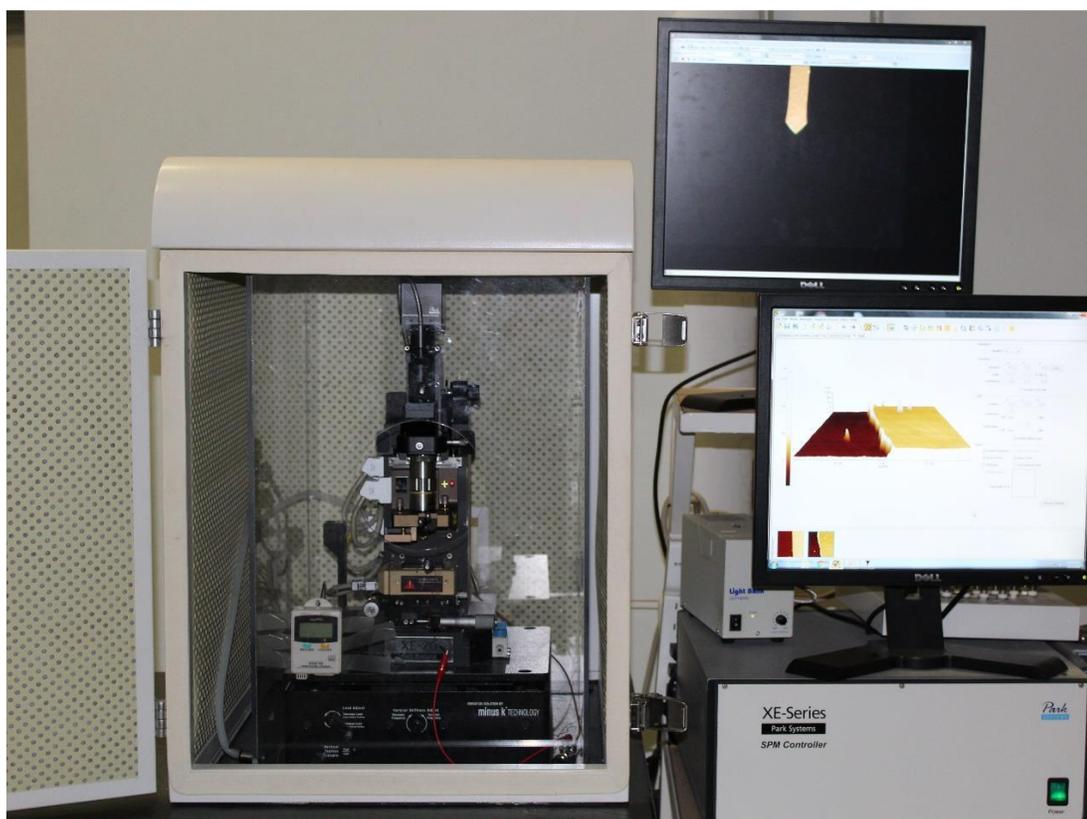


Figura 22. Microscopio de fuerza atómica, Park Systems XE-70.

2.2.5 Espectroscopia de absorción UV-visible en modo reflectancia

La técnica consiste en iluminar con luz UV-vis por medio de una fibra óptica un sustrato no recubierto, y de esta manera obtener un espectro de referencia del material. Posteriormente se apaga la lámpara de UV-vis para obtener un espectro de referencia en oscuro, y así eliminar el ruido de luz ambiental al momento realizar la medida con algún recubrimiento. Una vez teniendo los espectros de referencia del sustrato, es posible medir los sustratos recubiertos con el material deseado. Debido a que la luz es reflejada tanto por la superficie del sustrato como la del recubrimiento, un espectro de interferencia es formado debido a la señal del recubrimiento. Este espectro generalmente tiene la forma de una onda sinusoidal con una frecuencia que disminuye con la longitud de onda. El espesor del recubrimiento determina la frecuencia de la onda sinusoidal a una longitud de onda dada, donde un grosor mayor generará una frecuencia más alta (es decir, más ondas visibles). Esto nos permite calcular por medio de transformadas rápidas de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) a través del software, el espesor de una capa de recubrimiento sobre el sustrato determinando la frecuencia de las ondas sinusoidales directamente desde el espectro medido.

La técnica de espectroscopia de absorción UV-visible fue utilizada mediante el equipo Avantes, AVALIGHT-DH-S-BAL, AvaSpec-2048 (figura 23) para calcular el espesor de las películas de ZnO fabricadas por ALD mediante el modo de reflectancia.

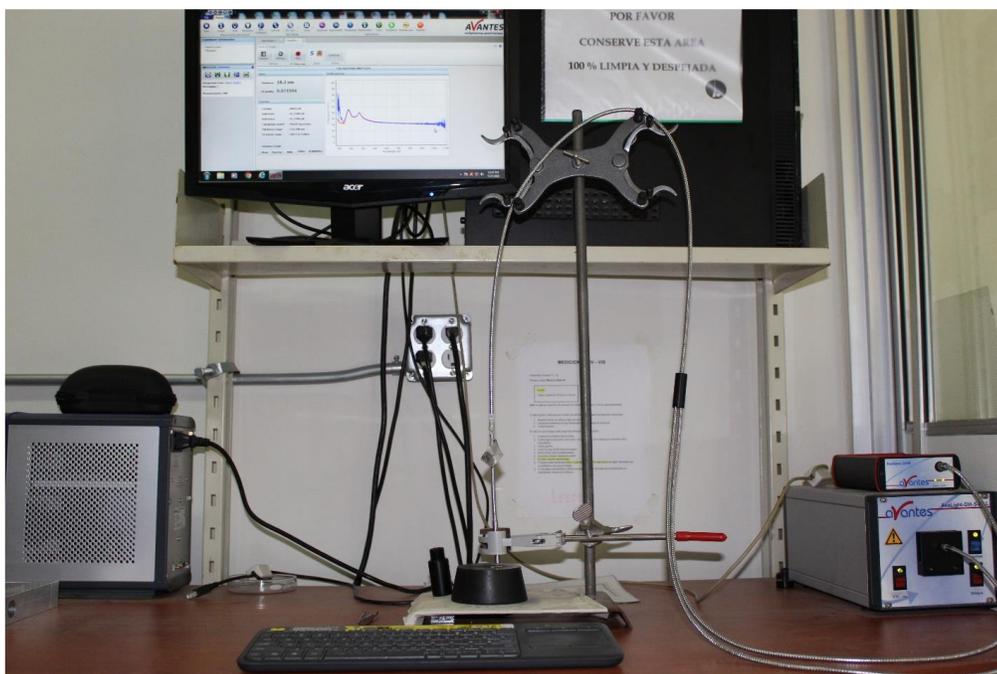


Figura 23. Arreglo experimental utilizado para obtener los espesores de las películas.

2.2.6 Sistema de mediciones eléctricas

Las curvas corriente-voltaje de las películas de ZnO, ZnO:Ag y la unión ZnO:Ag/ZnO fueron realizadas con una fuente Keithley 2450 SourceMeter conectada a puntas de tungsteno con 10 μm de radio recubiertas con oro.

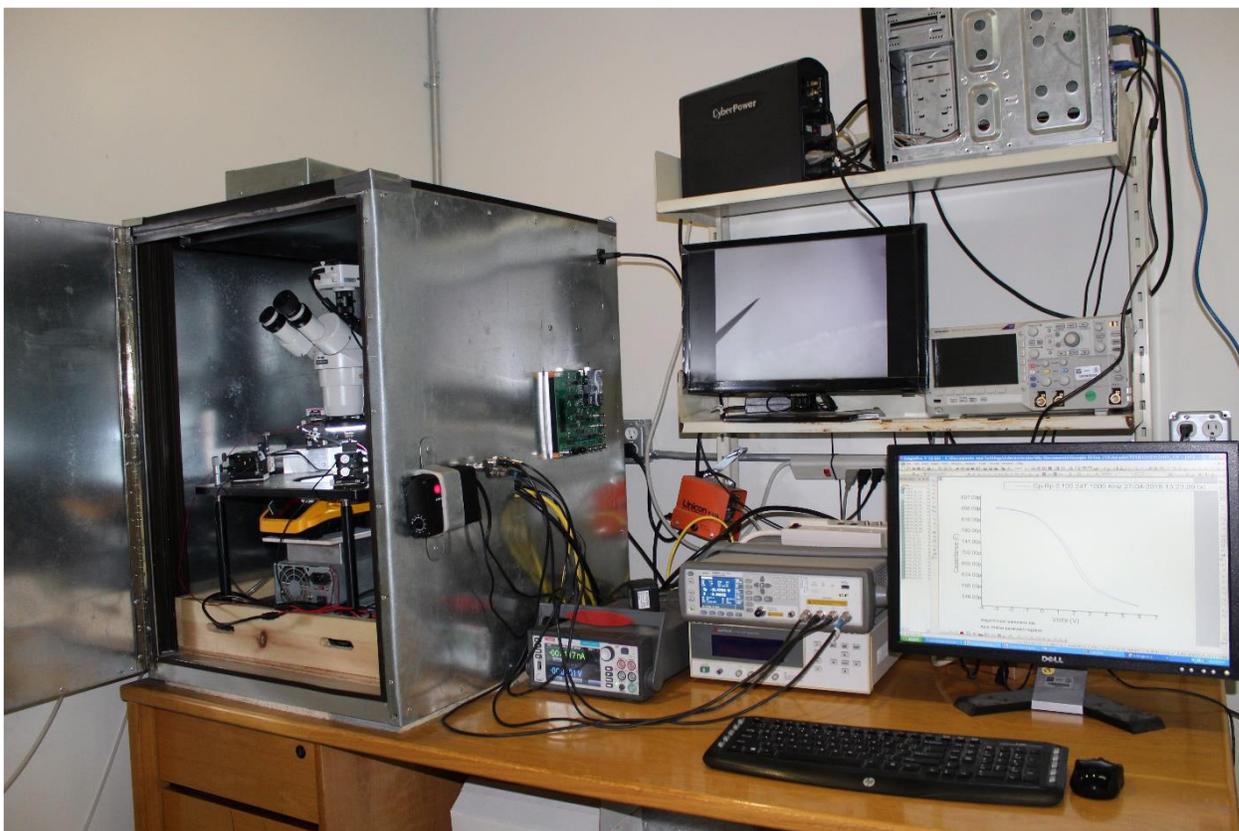


Figura 24.- Equipo de medidas eléctricas.

2.2.7 Efecto Hall

El efecto Hall fue descubierto por Edwin Hall en 1879. Es posible ver este efecto cuando a una placa conductora o semiconductor se le hace circular una corriente y se coloca en presencia de un campo magnético. En este momento las cargas que están circulando a través del material comienzan a experimentar una fuerza magnética y se comienzan a desplazar hacia los bordes de la placa, esta fuerza magnética que experimentan es llamada fuerza de Lorentz y se expresa $\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$. Esto comienza a hacer que aparezca un exceso de carga negativa en uno de los bordes mientras que en el otro hay acumulación de carga positiva (huecos para el caso de semiconductores), lo que genera un campo eléctrico

E entre las cargas, que a su vez ejerce fuerza de carácter eléctrico en las cargas de los bordes, esta fuerza está dada por $F = qE$. Esta fuerza eléctrica actúa en la misma dirección que la fuerza magnética, pero en sentido contrario. La acumulación de carga en los bordes provoca que el campo eléctrico se haga suficientemente grande para que la fuerza eléctrica llegue a un equilibrio con la fuerza magnética. Esto trae como consecuencia una diferencia de potencial en los bordes de la placa generada por la acumulación de cargas, la cual es denominada voltaje de Hall y se puede escribir como $V_{Hall} = \frac{IB}{nqd}$, donde I es la intensidad de la corriente, B es el campo magnético, n la densidad de portadores de carga, q la carga de los portadores y d el ancho de la lámina.

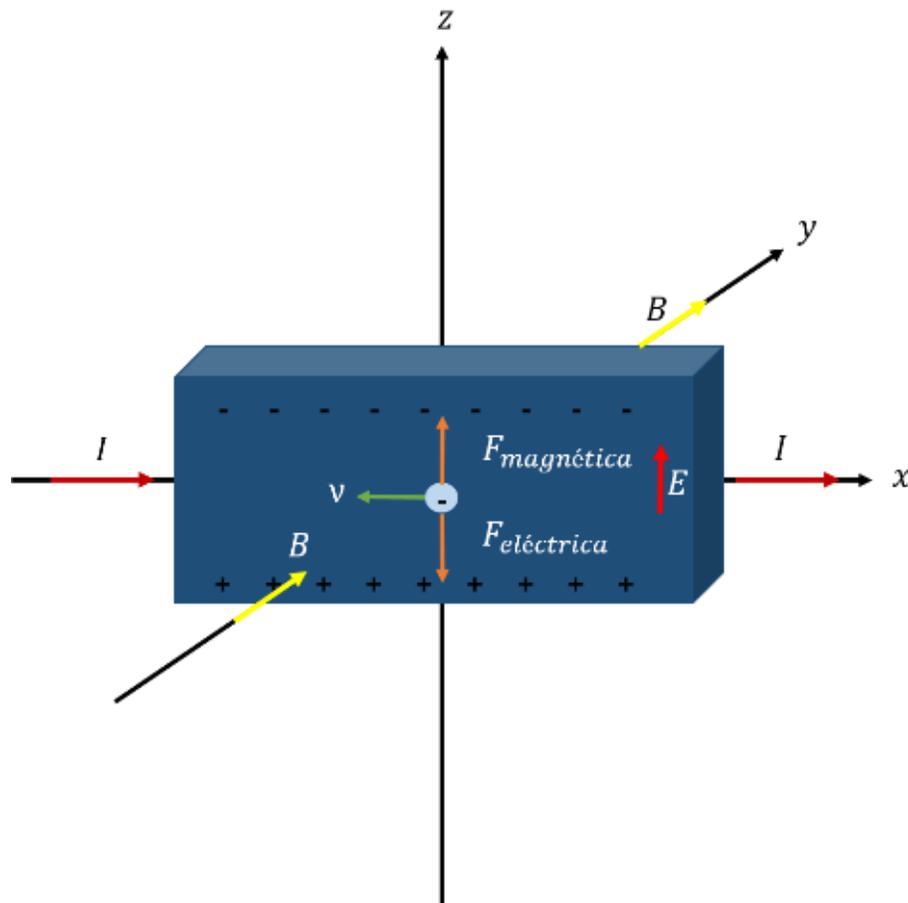


Figura 25. Esquema de las fuerzas que influyen en una medición para obtener el Voltaje Hall.

La polarización del Voltaje de Hall depende si las cargas que están en movimiento son positivas o negativas. En los semiconductores tipo n lo que se está desplazando en el material son electrones, por lo que la situación coincide con lo representado en la figura 25. Por otro lado, en el caso de los semiconductores tipo p , la conducción se lleva a cabo por huecos, lo que es equivalente a cargas positivas

en movimiento, lo cual se verá reflejado en el signo del voltaje Hall. De esta manera se puede conocer el signo de los portadores de carga en un semiconductor.

Las mediciones de efecto Hall realizadas para esta tesis fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente en el equipo ECOPIA HSM-5000 presentado en la figura 26.

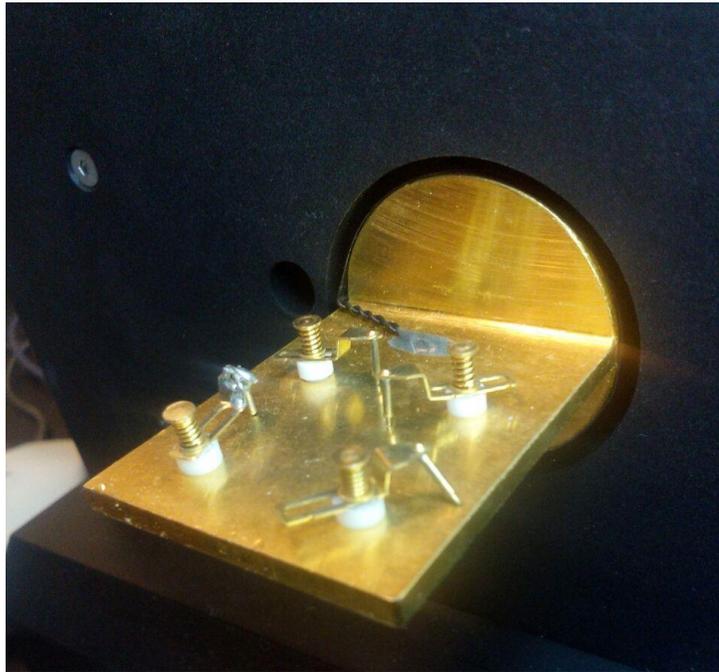


Figura 26. Imagen de los postes de contacto del equipo ECOPIA Hall Effect Measurement System HSM-5000 utilizado para realizar las mediciones en esta tesis.

Capítulo 3. Películas de ZnO fabricadas por ALD

En este trabajo se realizaron depósitos de ZnO a 200° C en un equipo Beneq TFS 200. La curva de calibración para 200 °C mostro una tasa de depósito de aproximadamente 2.08 Å/c (ver Figura 48 en sección de Anexos). Después de 1000 ciclos de ALD el espesor de las películas fue medido con la técnica de espectrofotometría de absorción UV-vis obteniendo como resultado 208.5 nm.

3.1 Composición elemental

En la tabla 6 se encuentran los resultados de composición atómica obtenidos por EDS para las películas de ZnO fabricadas por ALD sobre sustratos de Si (100) y SiO₂. Se puede observar que la totalidad de las muestras presentan mayor señal de oxígeno que zinc. Esto es debido a que el espesor de las películas fabricadas es muy pequeño (201 – 208 nm) y permean las señales de rayos X generadas por el óxido térmico del sustrato. En el caso de las muestras A1 y A2 el exceso de oxígeno es atribuido a la señal adquirida de la capa de óxido nativo formada en la superficie de los sustratos de Si (100), mientras que en las muestras A3, A4 y A5 a la capa SiO₂ crecida mediante tratamientos térmicos (proceso indicado en la sección 2.1.1).

Tabla 6. Porcentajes atómicos obtenidos por EDS.

Muestra	Sustrato	Espesor (nm)	Tratamiento térmico (310 mTorr)	Composición	Razón de composición O%/Zn%
				Porcentajes atómicos O% - Zn%	
A1	Si (100)	208.5	--	57.74 – 42.26	1.36
A2	Si (100)	208.5	800° C, 120 min	58.33 – 41.67	1.39
A3	SiO ₂	201.5	--	60.65 – 39.35	1.53
A4	SiO ₂	201.5	500° C, 45 min	60.72 – 39.28	1.54
A5	SiO ₂	201.5	800° C, 120 min	60.87 – 39.13	1.55

3.2 Topografía

La topografía de películas de ZnO crecidas por ALD se analizó por AFM, evaluando las películas antes y después ser sometidas a un tratamiento térmico. Los tamaños de grano y el valor promedio de rugosidad (root mean square, RMS) se calcularon con ayuda del software de procesamiento de imágenes XEI de Park Systems, los cuales se muestran en la tabla 7.

Las imágenes de topografía en 2D y 3D de las muestras de ZnO/Si(100) y ZnO/SiO₂ se encuentran en las figuras 27 y 28, respectivamente.

Tabla 7. Tamaños de grano de películas de ZnO en relación con el sustrato y tratamiento térmico.

Muestra	Sustrato	Espesor (nm)	Tamaño promedio de grano (nm)
A1	Si (100)	208.5	50
A2	Si (100)	208.5	110
A3	SiO ₂	201.5	68
A4	SiO ₂	201.5	76
A5	SiO ₂	201.5	85

Se encontró que la muestra A1 analizada recién sintetizada posee una superficie homogénea con tamaño de grano promedio de 50 nm, mientras que la película A2, que fue sometida a tratamiento térmico en vacío a 800°C durante 2 horas presentó una superficie homogénea con un incremento en el tamaño de grano promedio a 110 nm, encontrando que el recocido provoca una coalescencia entre los granos del ZnO.

Al analizar la muestra A3 recién sintetizada se encontró que posee una superficie irregular con un tamaño de grano promedio de 68 nm. Se observaron además cúmulos de material que sobresalen de la película base en forma de estructuras alargadas (picos). La aparición de estas protuberancias, han sido reportadas anteriormente por Qian y colaboradores en 2012 para películas de ZnO sobre sustratos de SiO₂ crecidas a 200° C (Qian et al., 2012). Por otro lado, las muestras A4 y A5 son películas de ZnO/SiO₂ que fueron sometidas a tratamientos térmicos de 500°C y 800°C, respectivamente, en condiciones de vacío. En las imágenes de AFM (figura 28 a-c) se logra observar la desaparición gradual de protuberancias y un aumento en el tamaño promedio de grano conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico, encontrando que para A4 y A5 el tamaño promedio de grano aumenta a 76 nm y 85 nm, respectivamente.

Tian y colaboradores reportan resultados similares en morfología analizada por SEM y en el incremento de tamaño de grano en películas de ZnO/Si(100) fabricadas por ALD a 150°C después de haberlas sometido a tratamientos térmicos desde 200°C a 900°C (Tian et al., 2015).

Los valores de rugosidad (RMS) se encuentran en la figura 27 y 28 para cada una de las muestras. Fue posible observar que la muestra A3 crecida sobre SiO₂ fue más rugosa que la A1 crecida sobre Si (100). Qian y colaboradores también observaron este comportamiento anteriormente (Qian et al., 2012). Este aumento en RMS puede ser debido a que la superficie del SiO₂ que es amorfa, en contraste con la superficie (100) del Si monocristalino, además ya se ha estudiado que la interface ZnO/SiO₂ es inhomogénea (Lin et al., 2012), lo cual puede causar mayor rugosidad en las películas de ZnO. Por otro lado, se observó una reducción en la rugosidad en las muestras A3, A4 y A5, registrando valores de 4.4, 3.4 y 2.1, respectivamente, atribuida a la coalescencia de granos provocada por el tratamiento térmico.

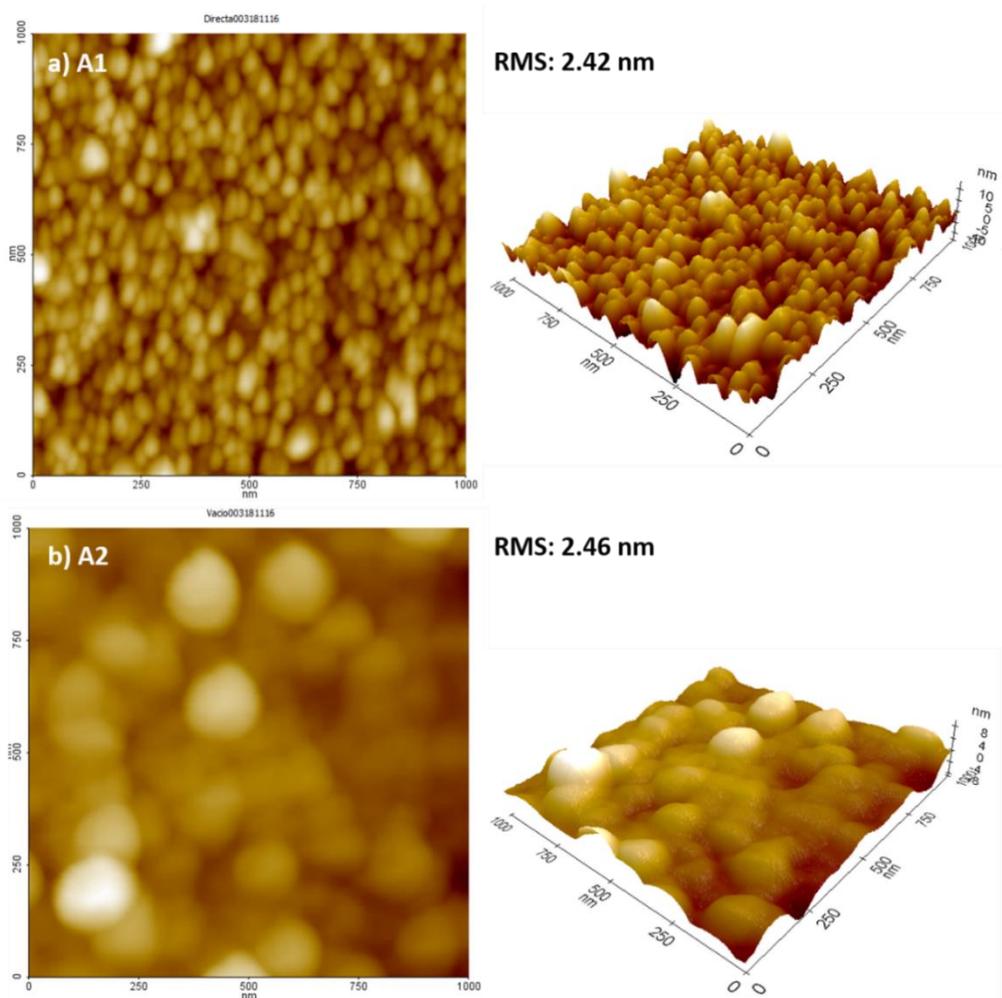


Figura 27. Imágenes típicas de la topografía de las muestras a) A1 recién sintetizada y b) A2 tratada térmicamente a 800° C en condiciones de vacío.

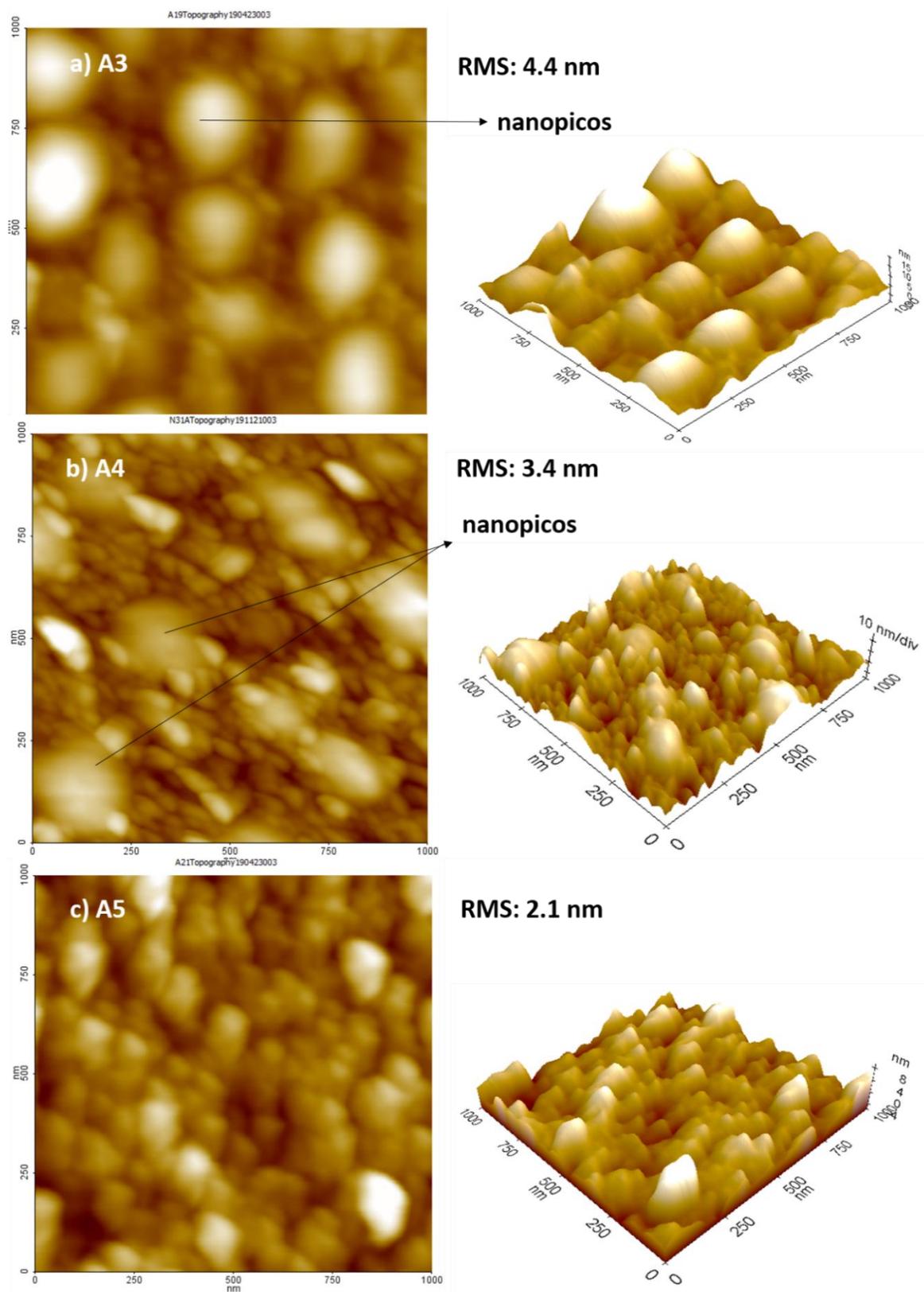


Figura 28. Imágenes típicas de la topografía de las muestras de a) A3 recién sintetizada, b) A4 tratada térmicamente a 500° C y c) A5 tratada térmicamente a 800°C.

3.3 Propiedades luminiscentes

Debido a que las técnicas de análisis óptico son muy sensibles a los cambios en la estructura cristalina y a la presencia de defectos (Yuan et al., 2013), se realizaron medidas de CL en las muestras realizadas en este trabajo. En la figura 29a se muestran el espectro de CL de la muestra A1 donde se observa una emisión intensa centrada en 3.2 eV y una muy baja emisión de defectos en el área del visible, mientras que para la película A2 se observó una componente mucho más intensa y mejor definida centrada 3.24 y una emisión en la región visible centrada en 2.4 eV. Estas emisiones corresponden a las emisiones de NBE y defectos cristalinos del ZnO (Beh et al., 2018; Kim et al., 2011; Tian et al., 2015; Yuan et al., 2013).

El aumento en la intensidad de la emisión de borde de banda y la aparición de defectos cristalinos es atribuido al tratamiento térmico. La emisión asociada a defectos observada la película A2 reveló que está compuesta por dos bandas centradas en 2.2 y 2.5 eV (figura 29c). Se ha reportado que películas de ZnO/Si (100) fabricadas por la técnica de ALD con espesores de comprendidos entre 150 y 220 nm y temperaturas de crecimiento de 150° a 200° C presentan emisiones de defectos en la región del visible atribuida a defectos puntuales (Beh et al., 2018; Jang et al., 2013; Pal et al., 2018; Tian et al., 2015; Y. Wang et al., 2018; Yuan et al., 2013). Sin embargo, las medidas de CL realizadas mostraron que en general las películas de ZnO fabricadas por ALD sobre sustratos de Si (100) exhibieron una emisión muy débil en la región visible del espectro electromagnético.

Tabla 8. Resumen de resultados de CL de las muestras A1-A5, donde la simbología indica: (•) defecto presente y (X) defecto no presente.

Muestras	NBE (eV)	Defectos			I_{UV}/I_{vis}	$I_{2.2}/I_{2.5}$	$I_{2.5}/I_{2.62}$
		Puntuales (eV)					
		2.2	2.5	2.7			
A1	3.20	X	X	X	14.4	X	X
A2	3.24	•	•	X	6.5	.90	X
A3	3.22	X	•	•	14.8	X	0.7
A4	3.24	X	X	•	2.42	X	X
A5	3.24	X	•	•	5.5	X	1.1

Los defectos intrínsecos del ZnO pueden ser vacancias de oxígeno (V_O), oxígeno intersticial (O_i), vacancias de zinc (V_{Zn}) y zinc intersticial (Zn_i). En lo que respecta solo a las vacancias de oxígeno, existen diferentes estados de carga: estado neutral (V_O), ionizado (V_O^+) y el doble ionizado (V_O^{++}) (Vanheusden et al., 1995).

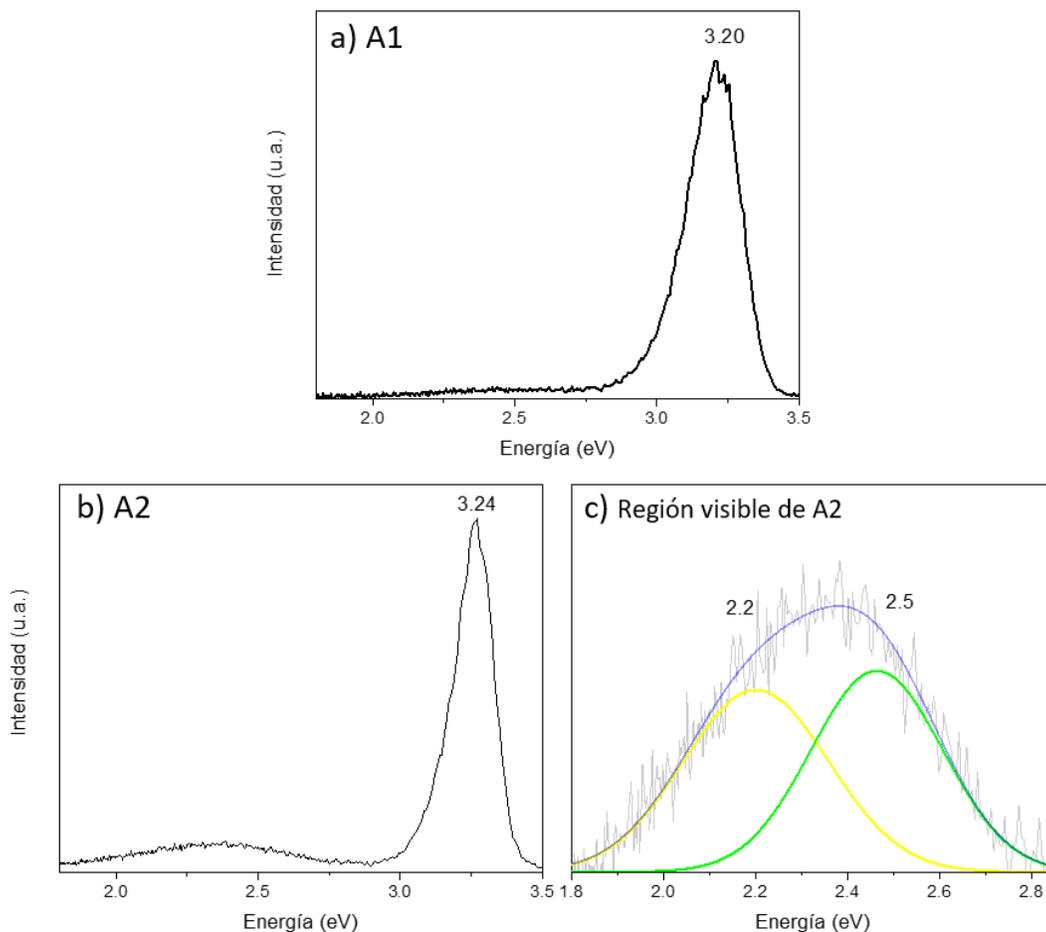


Figura 29.- Espectros de CL de las muestras de ZnO/Si (100) a) recién sintetizada, b) tratada térmicamente a 800°C en condiciones de vacío y c) región del espectro visible de la muestra A2.

La componente de 2.5 eV presente en la película A2, mejor conocida como emisión verde del ZnO, ha sido estudiada por diversos autores y la determinación de su origen se ha convertido en un tema controversial. Comúnmente esta emisión es atribuida a la recombinación de pares electrón-hueco en defectos tipo vacancias de oxígeno ionizadas (V_O^+) (Beh et al., 2018; Hofmann et al., 2007; Tian et al., 2015; Van De Walle, 2001; Vanheusden et al., 1996; Y. Wang et al., 2018; X. L. Wu et al., 2001) que son formadas en películas delgadas o nanoestructuras de ZnO que se fabrican bajo condiciones deficientes de oxígeno

(Cross et al., 2005). Sin embargo también ha sido atribuida a la formación de defectos tipo vacancias de zinc (V_{Zn}) (Hui Chen et al., 2011; Kohan et al., 2000; Q. X. Zhao et al., 2005), o ambos defectos puntuales (Børseth et al., 2006; J. Liu et al., 2010). Por otro lado, la componente centrada en 2.2 eV, llamada emisión amarilla, también es bien conocida en el ZnO y es atribuida a defectos tipo zinc intersticial (Zn_i) (González et al., 2009) y a oxígeno intersticial (O_i) (González et al., 2009; Guerrero y Herrera, 2013; Jang et al., 2013; Kim et al., 2011; Susarrey-Arce et al., 2009; X. L. Wu et al., 2001; Yamauchi et al., 2004). Wang y colaboradores encontraron que al realizar tratamientos térmicos a 530°C durante 2 horas en ambiente de vacío medio (375 – 75 mTorr), incrementan la concentración de vacancias de oxígeno en películas de ZnO:Al. Esto ocurre ya que el oxígeno dentro de la película puede llegar a ser removido debido a la diferencia de presión de oxígeno entre el interior y el exterior de la película, esto bajo condiciones de recocido anaeróbico en atmósferas de vacío, nitrógeno, argón e hidrógeno. También determinaron por medio de XPS que bajo las mismas condiciones de recocido se incrementa la concentración de zinc intersticial (Zn_i) en la red (J. Wang et al., 2016). Debido a que la película A2 fue sometida a tratamientos térmicos a 800°C durante 2 horas en condiciones de bajo vacío (310 mTorr), se atribuye la emisión verde a defectos tipo V_o^+ , mientras que la emisión amarilla es atribuida a defectos tipo Zn_i .

En la figura 30 se muestran los espectros de CL, así como también las deconvoluciones de la región visible de las películas A3, A4 y A5, encontrando que poseen emisiones de borde de banda centradas en 3.22, 3.24 y 3.24 eV, respectivamente. Se observó tanto en las películas de ZnO/Si(100) como ZnO/SiO₂ que después del tratamiento térmico aplicado a temperaturas de 500 y 800°C hay un incremento en la emisión de defectos así como una mejor definición de la componente de NBE. Estos efectos son consecuencia del reordenamiento atómico y el aumento en la cristalinidad causado por el tratamiento térmico.

La figura 30, también muestra que las películas A3 y A5 presentaron emisión de defectos en la región del azul-verde (2.4 - 2.65 eV) mientras que la película A4 presentó 2 componentes de emisión en la región azul-violeta (2.65 – 2.9 eV). Se realizó una deconvolución para la emisión de defectos de cada muestra proponiendo dos componentes, centradas en 2.5 y 2.62 para las muestras A3 y A5, así como componentes en 2.62 y 2.78 para la muestra A4. Según se ha reportado, la interface ZnO/SiO₂ es poco homogénea (Lin et al., 2012), lo cual pudiese propiciar la formación de defectos al depositar sobre este sustrato y generar estas emisiones. Se logró observar un incremento en la intensidad relativa $I_{2.5}/I_{2.62}$ en las películas A3 y A5 de 0.7 a 1.1, respectivamente, aparentemente debido al tratamiento térmico aplicado en la muestra A5. Es por esto que la emisión de 2.5 eV de las películas A3 y A5 son atribuidas de nuevo a V_o^+ .

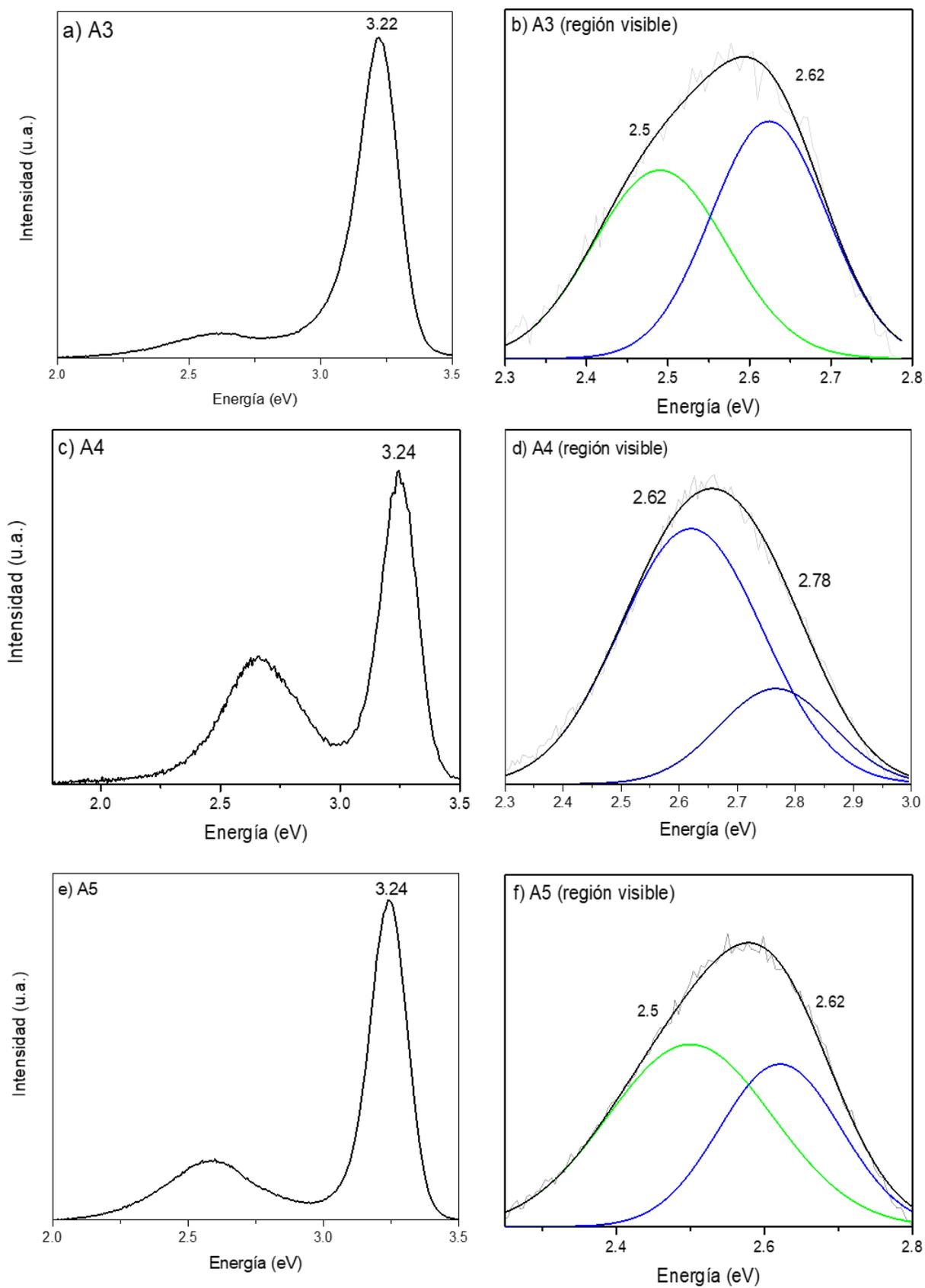


Figura 30. Espectros de CL y deconvoluciones de la región visible de las siguientes muestras: a) A3, b) región visible de A3, c) A4, d) región visible de A4, e) A5 y f) región visible de A5.

Las emisiones del ZnO en la región del azul han sido ampliamente estudiadas a pesar de no ser comunes, sin embargo el origen de estas emisiones sigue siendo un tema controversial (Haixia Chen et al., 2016). Usualmente las emisiones en el azul-violeta (430 nm -480 nm) son atribuidas a defectos como zinc intersticial (Zn_i) (Behera y Acharya, 2008; Haixia Chen et al., 2012; Niu et al., 2015; D. Sahu et al., 2014; Wei et al., 2007; Xu, Xian, et al., 2018) y vacancias de zinc (V_{Zn}) (D. Zhao et al., 2004), mientras que las emisiones en el azul-verde a defectos tipo vacancias de oxígeno (V_O) (Haixia Chen et al., 2012; Chu et al., 2006; R. Wu et al., 2005). En este trabajo no existe evidencia suficiente para descartar o afirmar que la aparición de las emisiones en la región del azul-verde y azul-violeta sean generadas por las transiciones electrónicas de alguno de los defectos mencionados anteriormente. El origen de estas emisiones sigue siendo un amplio tema de estudio a pesar de la gran cantidad de reportes que existen.

3.4 Propiedades eléctricas

Se depositaron contactos metálicos de oro sobre las películas de ZnO/SiO₂, y así se adquirieron curvas de corriente-voltaje (I-V) usando un equipo Keithly SourceMeter 2450. La totalidad de las muestras exhibieron un comportamiento Óhmico, es decir, una relación lineal entre voltaje y corriente. Las películas A4 y A5 tratadas térmicamente resultaron tener una resistencia de 5 M Ω y 10 k Ω respectivamente, la cual es mucho mayor en varios ordenes de magnitud en comparación con la muestra A3 que fue estudiada recién sintetizada con un valor de resistencia de 250 Ω . Este fenómeno se puede observar en la figura 31a, mientras que en la figura 31b se muestra una ampliación a las curvas de las muestras A4 y A5 observándose corrientes del orden de micro Amperios.

Las propiedades eléctricas de las películas fueron estudiadas mediante la técnica de efecto Hall en un equipo ECOPIA HSM-500. La tabla 9 muestra un resumen de los resultados. Los valores de resistividad para las películas A1 y A3 de ZnO estudiadas recién sintetizadas, fueron de 1.4 m Ω •cm y 1.6 m Ω •cm, respectivamente, indicando que el cambio de sustrato de Si (100) a SiO₂ no afecta las propiedades eléctricas del ZnO con 200 nm de espesor depositado a 200°C por la técnica de ALD y siendo comparable con reportes anteriores (Dasgupta et al., 2010; Laube et al., 2016). Además, ambas películas poseen una alta concentración de portadores con valores de 4.8×10^{20} y 1.3×10^{20} , respectivamente para las muestras A1 y A3.

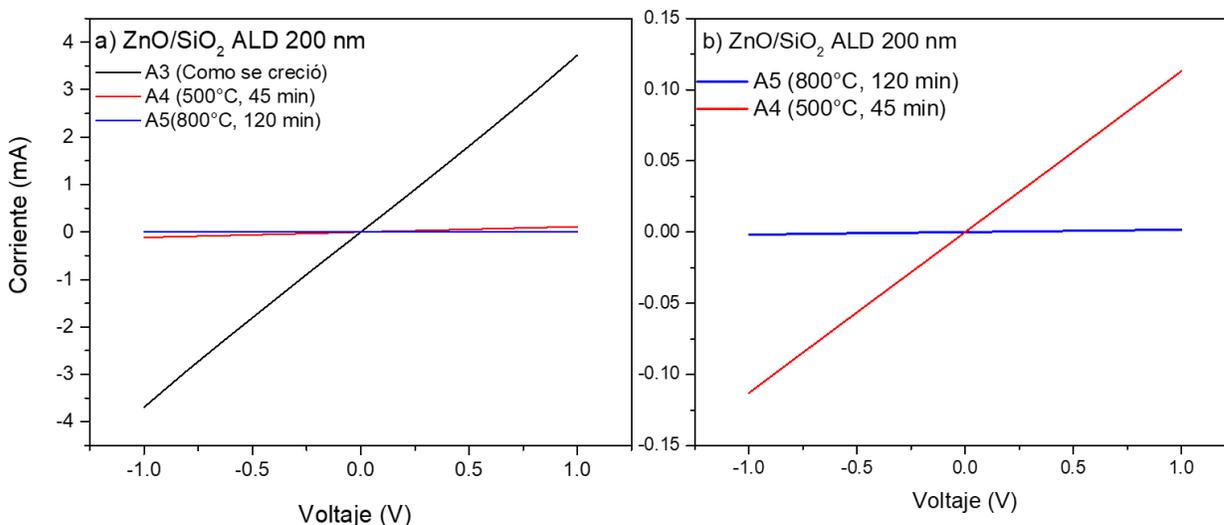


Figura 31. a) Gráficas de curvas corriente-voltaje de las muestras A3, A4 y A5 y b) Ampliación de curvas corriente-voltaje de las muestras A4 y A5.

Se observó que los tratamientos térmicos a 500°C y 800°C en condiciones de vacío para las muestras A2, A4 y A5 generaron una ligera disminución en la resistividad y concentración de portadores. Laube y colaboradores en 2016 realizaron crecimientos de películas de ZnO/SiO₂ por ALD a diferentes temperaturas de crecimiento (25 °C – 200 °C) y además realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (100 °C, 150 °C, 200 °C y 500 °C) en condiciones de vacío, oxígeno e hidrógeno. En su estudio determinaron que las muestras con menor resistividad eléctrica fueron las depositadas a 150 °C y 200 °C. Por otro lado, determinaron que los tratamientos térmicos a 500 °C en condiciones de vacío fueron los que generaban un mayor incremento en la resistividad las películas de ZnO. Sin embargo, también fueron los que permitieron preservar un mayor estado conductivo en comparación con ambientes de hidrógeno y oxígeno. Similar al reporte mencionado, en este trabajo de tesis se encontró que las películas con menor resistividad fueron aquellas analizadas recién sintetizadas y además los tratamientos térmicos en vacío a 500 °C permitieron conservar en mayor grado el estado conductivo de las muestras reduciendo a penas en un orden de magnitud la densidad de portadores entre la muestra A3 y A4 como se muestra en la tabla 9.

Con base en las medidas eléctricas realizadas en este trabajo, las películas con menor resistividad y mayor densidad de portadores de carga fueron las de ZnO/SiO₂ recién sintetizadas, por lo que se decidió que la homounión ZnO:Ag/ZnO estaría formada por estas.

Tabla 9. Propiedades eléctricas de películas de ZnO crecidas por ALD sobre diferentes sustratos.

Muestra	Sustrato	Tratamiento térmico (310 mTorr)	Resistividad (ρ) $\Omega \cdot \text{cm}$	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad Hall (μ) ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Tipo de conductividad
A1	Si (100)	X	1.441 E-03	-4.833 E+20	8.962 E+00	n
A2	Si (100)	800° C, 120 min	1.894 E-02	-1.152 E+18	7.848 E+02	n
A3	SiO ₂	X	1.679E-03	-1.360E+20	2.733E+01	n
A4	SiO ₂	500° C, 45 min	2.247 E-02	-1.907 E+19	1.457 E+01	n
A5	SiO ₂	800° C, 120 min	8.658 E-02	-7.436 E+18	9.606 E+00	n

Capítulo 4. Películas de ZnO sin dopar

4.1 Composición elemental

En la tabla 10 se encuentran los resultados de composición elemental de las películas de ZnO sin dopar fabricadas por CBD en relación con la razón molar entre de Zn y HMT.

Tabla 10. Porcentajes atómicos obtenidos por EDS.

Muestra	Razón molar Zn:HMT	Concentración (mM)	Composición	Razón de composición O%/Zn%
			Porcentajes atómicos O% - Zn%	
H2	1:1	50	61.12 – 38.88	1.57
H4	1:1	70	60.70 – 39.30	1.54
H6	7:5	70,50	54.17 – 45.83	1.18

Se puede observar que al utilizar una relación molar 1:1 entre los precursores se encuentra una razón de composición entre O y Zn de alrededor de 1.5, alejada del valor ideal unitario, de nuevo debido a la contribución de la señal de oxígeno del sustrato. Sin embargo, al utilizar una relación molar 7:5 se encuentran razones de composición entre O y Zn más cercanas a 1. Esto fue debido a que el espesor de la muestra H6 es mucho mayor que las películas H2 y H4, por lo que se obtiene una menor contribución de señal del sustrato y por lo tanto una relación mas cercana entre el zinc y el oxígeno.

4.2 Morfología

La figura 32 muestra imágenes de SEM obtenidas de películas de ZnO crecidas por el método CBD/hidrotermal encontrando que el tamaño de grano de las películas fabricadas con una razón molar de 1:1 varió entre 80 y 180 nm. Por otro lado, los tamaños de grano de las muestras fabricadas con una razón molar de 7:5 registraron valores entre los 100 y 250 nm, observando además una morfología hexagonal definida.

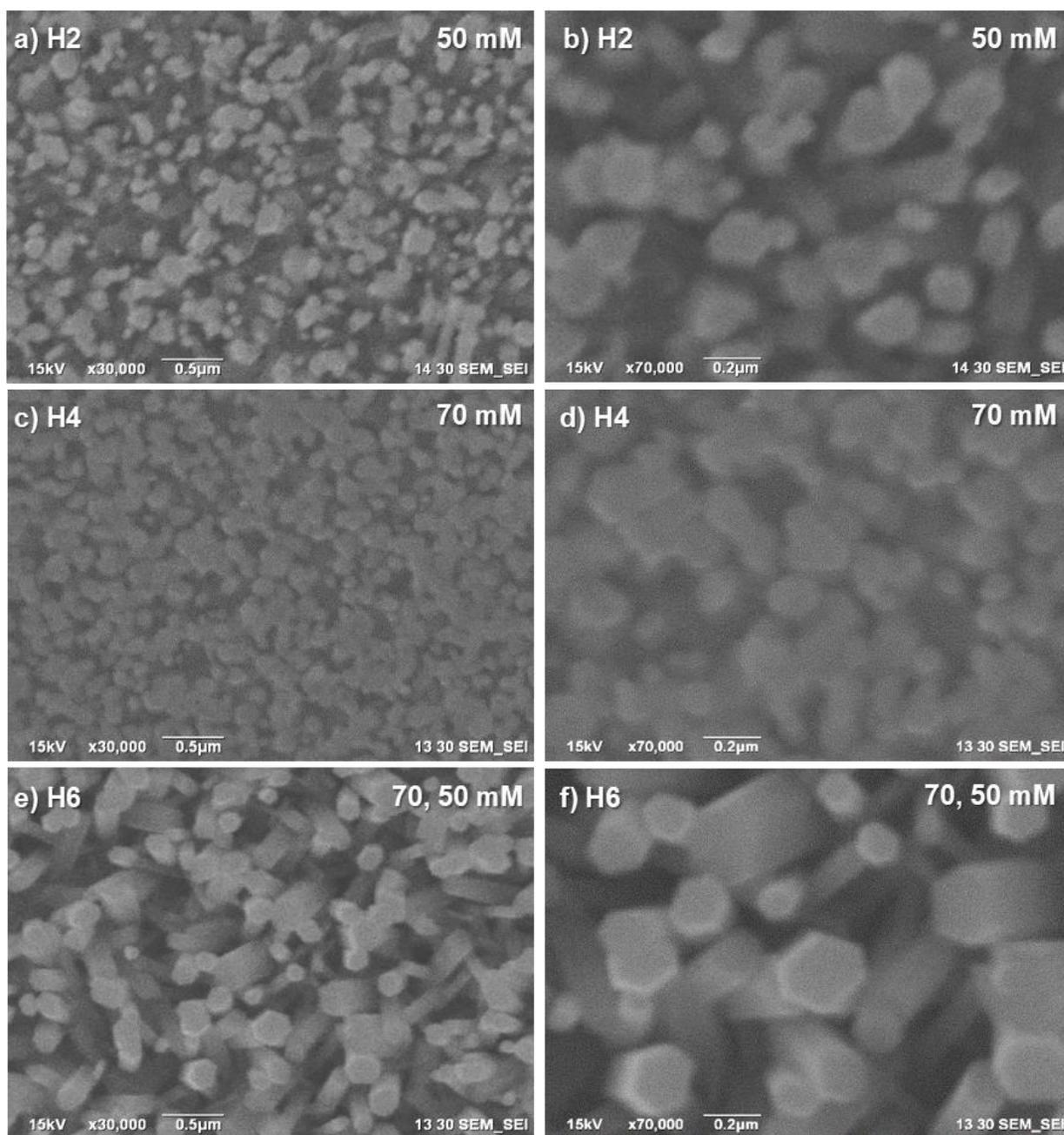


Figura 32. Imágenes de SEM de nanorods de ZnO fabricados a diferentes relaciones de concentración entre Zn y HMT.

4.3 Propiedades luminiscentes

En la figura 33 se muestran los espectros de CL de las películas de ZnO/ZnO/SiO₂/Si(100). Se observa que la emisión de borde de banda (NBE) de las películas H2, H4 y H6 están centradas en 3.24, 3.25 y 3.25 eV, respectivamente, mientras que las emisiones asociadas a defectos están centradas en 2.24, 2.27 y 2.2 eV. La región espectral de las emisiones de defectos de las muestras H2 y H4 fue deconvolucionada

usando curvas Gaussianas centradas en 2.2 y 2.5 eV, como se muestra en las figuras 26b y 26d. Mientras que la película H6 fue ajustada con una sola componente centrada en 2.2 eV.

De acuerdo con la tabla 8 de análisis elemental, las muestras estudiadas en este trabajo mostraron una deficiencia en Zn y un exceso de O. Durante el crecimiento por baño químico pueden generarse fallas de apilamiento, pudiendo haber generado defectos tipo V_{Zn} , los cuales basados en el análisis elemental se proponen como responsables de la emisión verde. Por otro lado, se propone que los defectos responsables de la emisión amarilla son aquellos de tipo oxígeno intersticial.

La figura 33 además muestra que las películas H2 y H4 presentan una razón de intensidades entre la NBE y la banda de defectos I_{UV}/I_{vis} de 2.67 y 2.47, respectivamente. Por otro lado, la muestra H6 presentó una razón de intensidades I_{UV}/I_{vis} de 1.64. Estos valores se muestran en la tabla 11, junto con los valores de razones de intensidad $I_{2.2}/I_{2.5}$.

La tabla 11 nos indica que se encontró una razón de intensidades $I_{2.2}/I_{2.5}$ para las muestras H2 y H4, con valores de 3.37 y 3.69 respectivamente, indicando que ambas poseen una mayor concentración de defectos del tipo O_i respecto a V_{Zn} . Por otro lado, la muestra H6 solo presentó la emisión amarilla, esta única componente de emisión sugiere que durante el crecimiento del ZnO bajo las condiciones de una relación 7:5, se suprime la formación V_{Zn} y promueve la generación de O_i .

Tabla 11. Resumen de resultados de CL de las muestras H2, H4 y H6 donde la simbología indica: (•) defecto presente y (X) defecto no presente.

Muestras	NBE (eV)	Defectos Puntuales (eV)		I_{UV}/I_{vis}	$I_{2.2}/I_{2.5}$
		2.2	2.5		
H2	3.24	•	•	2.67	2.37
H4	3.25	•	•	2.47	3.69
H6	3.25	•	X	1.64	X

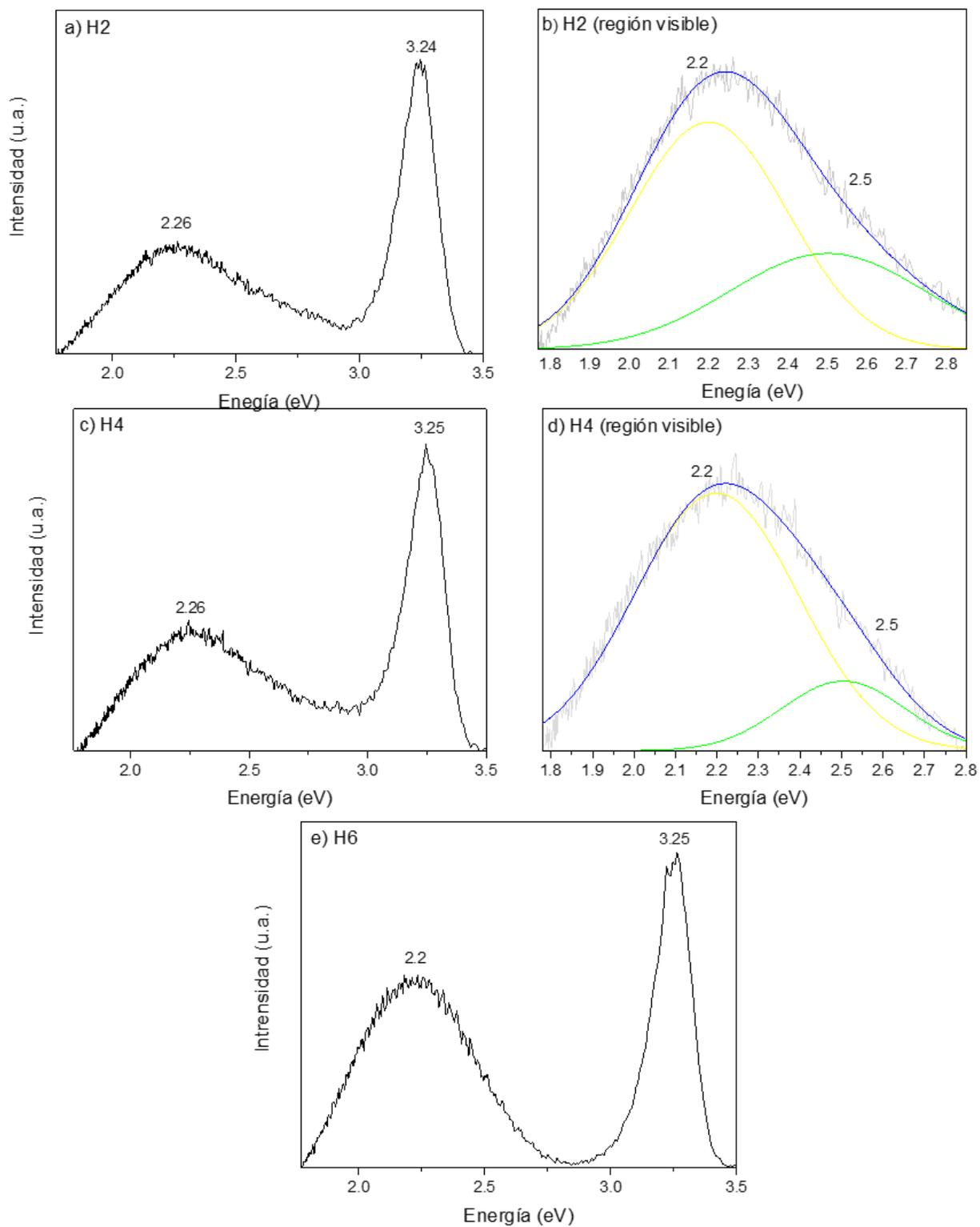


Figura 33.- Espectros de CL y deconvoluciones de la región visible de las siguientes muestras: a) H2, b) región visible de H2, c) H4, d) región visible de H6 y e) H4.

4.4 Propiedades eléctricas

Con ayuda de un equipo Keithly SourceMeter 2450 se adquirieron curvas de corriente-voltaje (I-V) de las películas de ZnO crecidas por CBD. La totalidad de las muestras exhibieron un comportamiento Óhmico, esto se muestra en la figura 34. Podemos observar que las curva para las muestras H2 y H4 poseen prácticamente la misma resistencia, mientras que la muestra H6 posee una resistencia mayor en aproximadamente dos órdenes de magnitud.

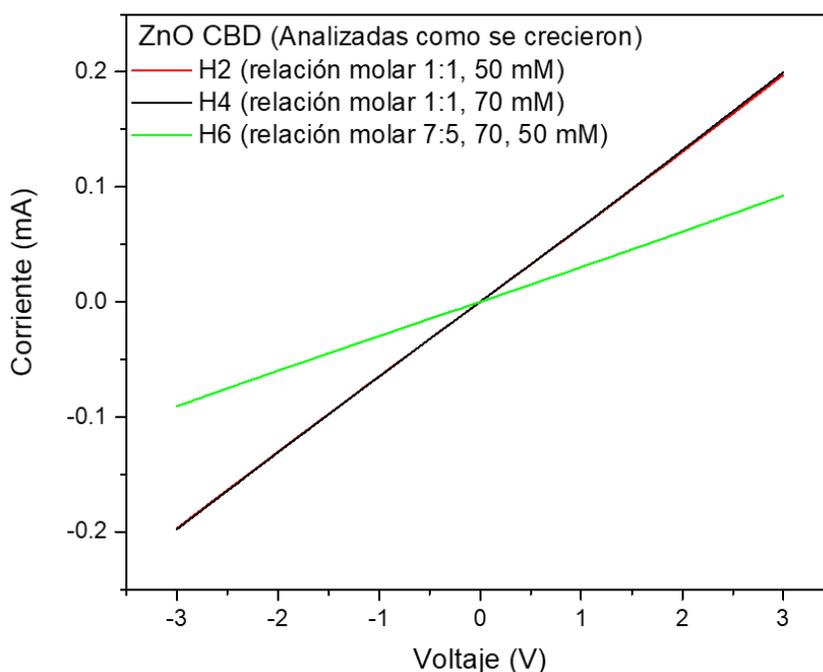


Figura 34. Curvas I-V de las muestras H2, H4 y H6.

Las medidas de efecto Hall se realizaron solamente en películas de ZnO con una relación molar 1:1 de Zn y HMT con una concentración de 50 mM. La muestra H2 de ZnO sin dopar y recién crecida mostró un alto valor de resistividad, de $2.86 \Omega \cdot \text{cm}$ y una baja concentración de portadores de carga $7.57 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, tal y como se muestra en la tabla 12. Además, se observó que después de tratar térmicamente la película H2 a 500°C y a presiones de 210 mTorr la resistividad se redujo a valores del orden de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, aumentando la concentración de portadores a $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Cabe señalar que Chiu y colaboradores en 2015, así como Thangavel y colaboradores en el 2012 realizaron crecimientos de películas de ZnO por el método hidrotermal, encontrando resultados similares a muestra H2 sin tratar térmicamente, esto es, una resistividad de $9.65 \Omega \cdot \text{cm}$ y una concentración de

portadores de $3.61 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. En estos reportes, dichas películas de ZnO fueron sometidas a un tratamiento térmico a 500°C durante 1 hora con flujo mixto de Argón/Hidrógeno, mostrando en sus curvas de corriente-voltaje un aumento en la conductividad, registrando un incremento en la corriente eléctrica de 1 nA a 2 μA para un bias de 2 Volts. Notoriamente, para el caso de las películas estudiadas en este trabajo, el incremento en la corriente eléctrica observada para la muestra H2 fue de 20 μA hasta los 4.5 mA para el mismo bias aplicado de 2 Volts (figura 35).

Tabla 12. Resultados de efecto Hall.

Muestra	Tratamiento 500°C , 45 min, 210 mTorr	Resistividad (ρ) $\Omega \cdot \text{cm}$	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad Hall (μ) $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	Tipo de conductividad
H2	NO	2.862 E+00	-7.571 E+16	2.88 E+01	n
	SI	8.457 E-03	-1.755 E+20	4.209 E+00	n

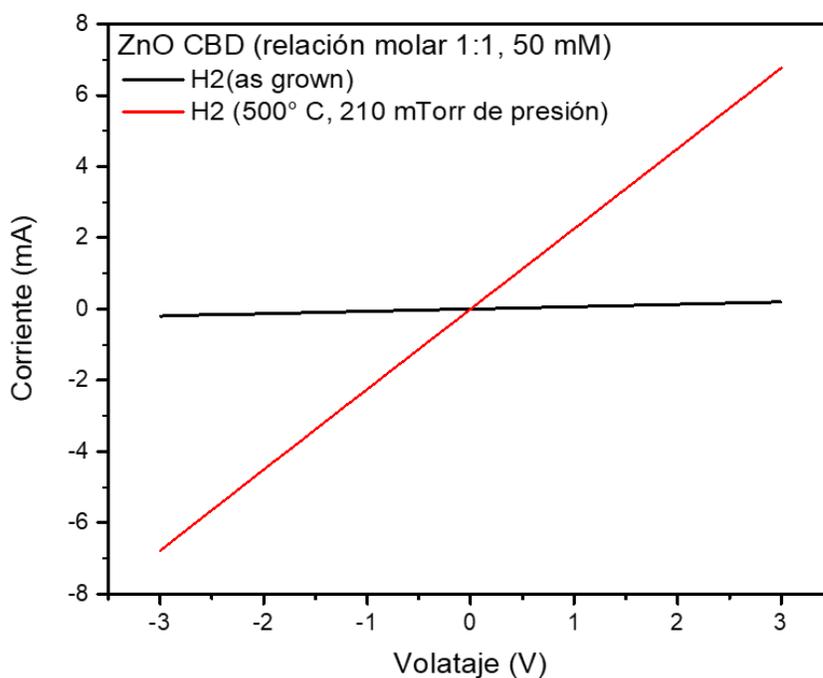


Figura 35. Curvas I-V de la muestra H2 de ZnO sin dopar analizada recién sintetizada y después de ser tratada térmicamente a 500°C en condiciones de bajo vacío.

Capítulo 5. Películas de ZnO dopadas con Ag

5.1 Composición elemental

De acuerdo al estudio previo de películas de ZnO por el método hidrotermal, se decidió fabricar las películas de ZnO:Ag utilizando una razón molar de zinc y HMT 1:1 en la reacción.

En la tabla 13 se muestran las diferentes concentraciones de plata a las que se fabricaron las películas de ZnO:Ag. El análisis de composición química obtenido por EDS reveló que una concentración del 9 mol% de AgNO_3 es la que permite incorporar una mayor cantidad de plata en el ZnO para 120 y 180 minutos de depósito.

Tabla 13. Porcentajes atómicos de Zn, O y Ag obtenidos por EDS.

Muestra	concentración de Zn:HMT (1:1)	Ag% en solución	Tiempo de depósito (min)	Composición		Ag%
				Porcentajes atómicos O% - Zn%		
S1	(50 mM)	19 mol%	120	62.45	37.49	.06
S2		3 mol%	120	60.24	39.70	.06
S3		9 mol%	120	58.65	41.26	.10
S4		3 mol%	180	61.62	38.20	.18
S5		9 mol%	180	63.49	35.49	.88

Para determinar el estado químico de la plata en las muestras se analizaron mediante la técnica de XPS. La figura 36 presenta el espectro completo de XPS mostrando fuertes señales de Zn 2p, 3s, 3p y 3d con energías de enlace centradas en 1021.4, 139.5, 89.03 y 10.04 eV, respectivamente. Además, se identificaron los picos de O 1s, C 1s con energías de enlace centradas en 531 y 285 eV, respectivamente. El pico de carbono 1s centrado en 285 eV fue utilizado como referencia para corregir los efectos de acumulación de carga eléctrica durante la medición.

La figura 37a presenta una ventana de alta resolución de las señales 2p del Zn. Se encontraron 2 señales centradas en 1022.49 y 1045.56 atribuidas a Zn 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, respectivamente. El intervalo de energía entre estas componentes es de 23.07 eV. También se puede notar que los picos son simétricos. De acuerdo con la literatura, la diferencia de energía indicada y la simetría de los picos indican que el Zn se encuentra completamente oxidado con una valencia de +2 (Amiruddin y Santhosh Kumar, 2016; Xu, Xian, et al., 2018).

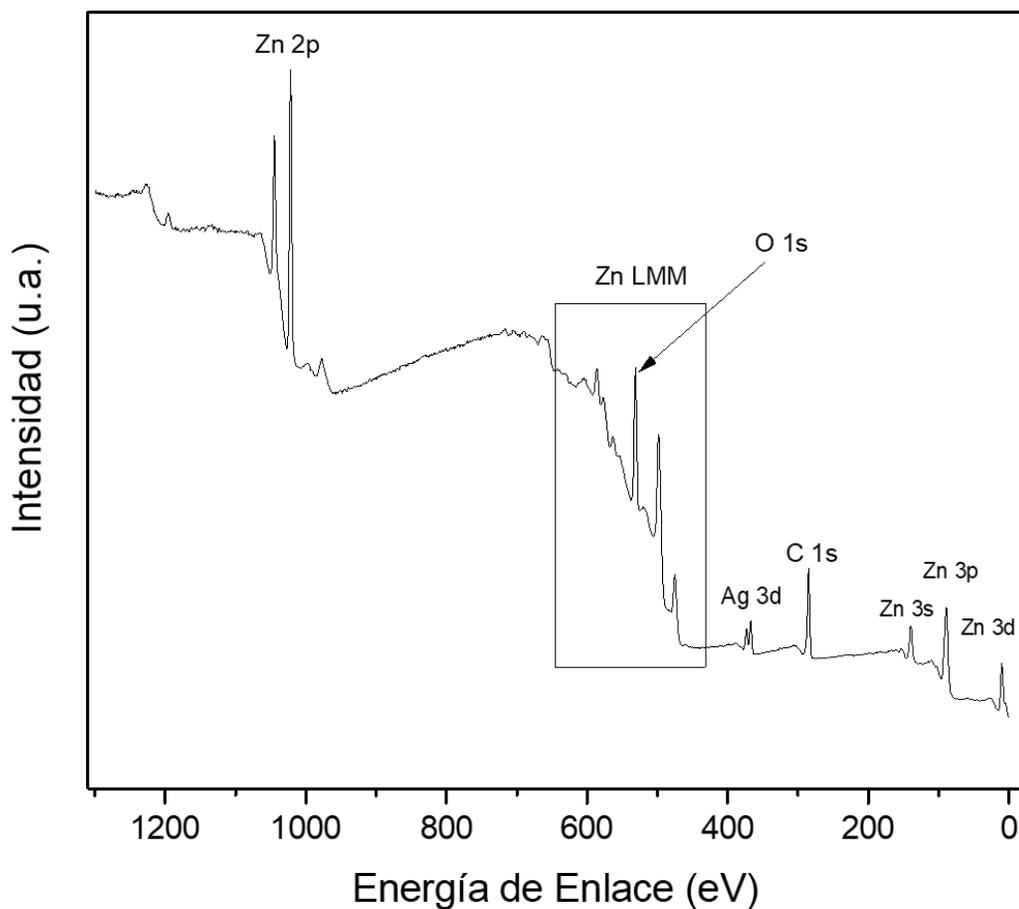


Figura 36. Espectro completo de XPS típico de películas de ZnO:Ag. Los picos están etiquetados en la figura.

En el espectro de la figura 36 también es posible notar la presencia de dos picos correspondientes a la plata (Ag) 3d alrededor de 370 eV. En la figura 37b, se muestra una ventana de alta resolución para las energías de la plata 3d_{3/2} y 3d_{5/2}, centradas en 373.56 y 367.54 eV, respectivamente. Se ha propuesto que cada pico está formado por dos componentes centradas en 374.2 y 373.5 eV para la primera y, 368.4 y 367.5 eV para la segunda. Ha sido reportado que la energía de enlace para Ag 3d_{5/2} en los rangos de 368.1 a 368.4 eV se asocia a óxido de plata (Ag₂O) mientras que los rangos de energía de 367.4 a 367.8 eV se

asocian a iones de plata (Ag^+) sustitucional en sitios de zinc (Ag_{Zn}), respectivamente (Cao et al., 2012; Thomas et al., 2012; Xu, Miao, et al., 2018). De acuerdo con los resultados obtenidos y lo reportado en la literatura, el estado químico de la plata presente en las muestras de este trabajo es Ag_{Zn} .

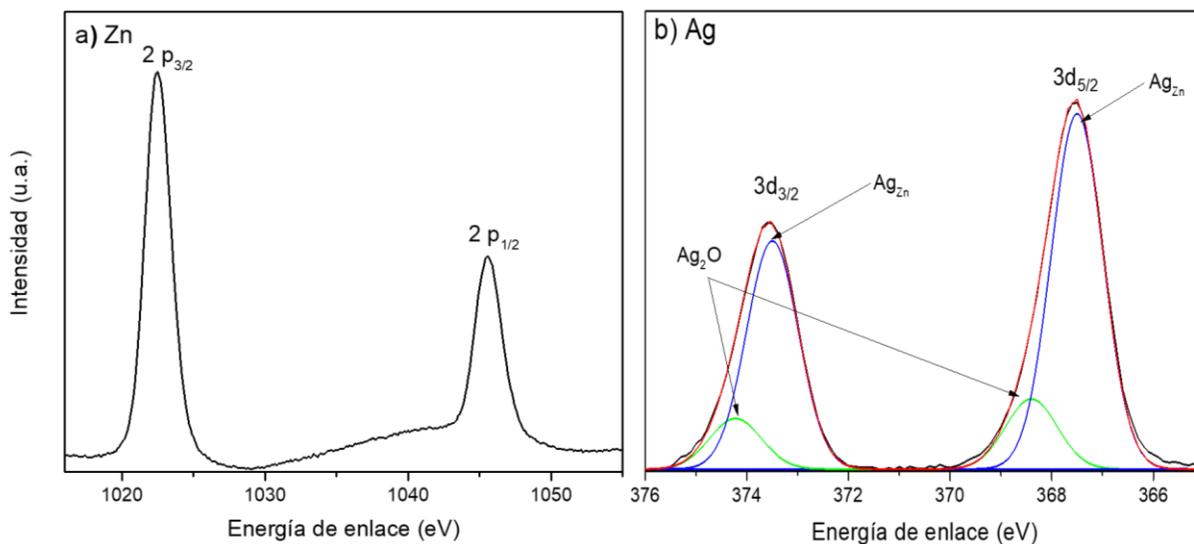


Figura 37. a) Doblete de picos de Zn $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ y b) Deconvolución del doblete de picos Ag $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$.

5.2 Morfología

Las imágenes de SEM de las muestras S1, S2 y S3 no mostraron un cambio significativo en su morfología provocado por la incorporación de plata en su estructura (figura 38). Esto se debió al bajo porcentaje atómico de la plata que presentan las mismas. Los tamaños de grano varían en las muestras entre 150 nm y 200 nm. Por otro lado, en la figura 39 se observa que las muestras S4 y S5 presentaron un cambio gradual en su morfología en correspondencia con el porcentaje atómico de a plata detectada por EDS, pasando de nanorodillos hexagonales perpendiculares al sustrato a estructuras tipo nanorodillos afilados con orientación irregular. Thangavel y colaboradores observaron un cambio similar en la morfología de los nanohilos al incorporar impurezas aceptoras como plata (Ag) y potasio (K) (Thangavel y Chang, 2012).

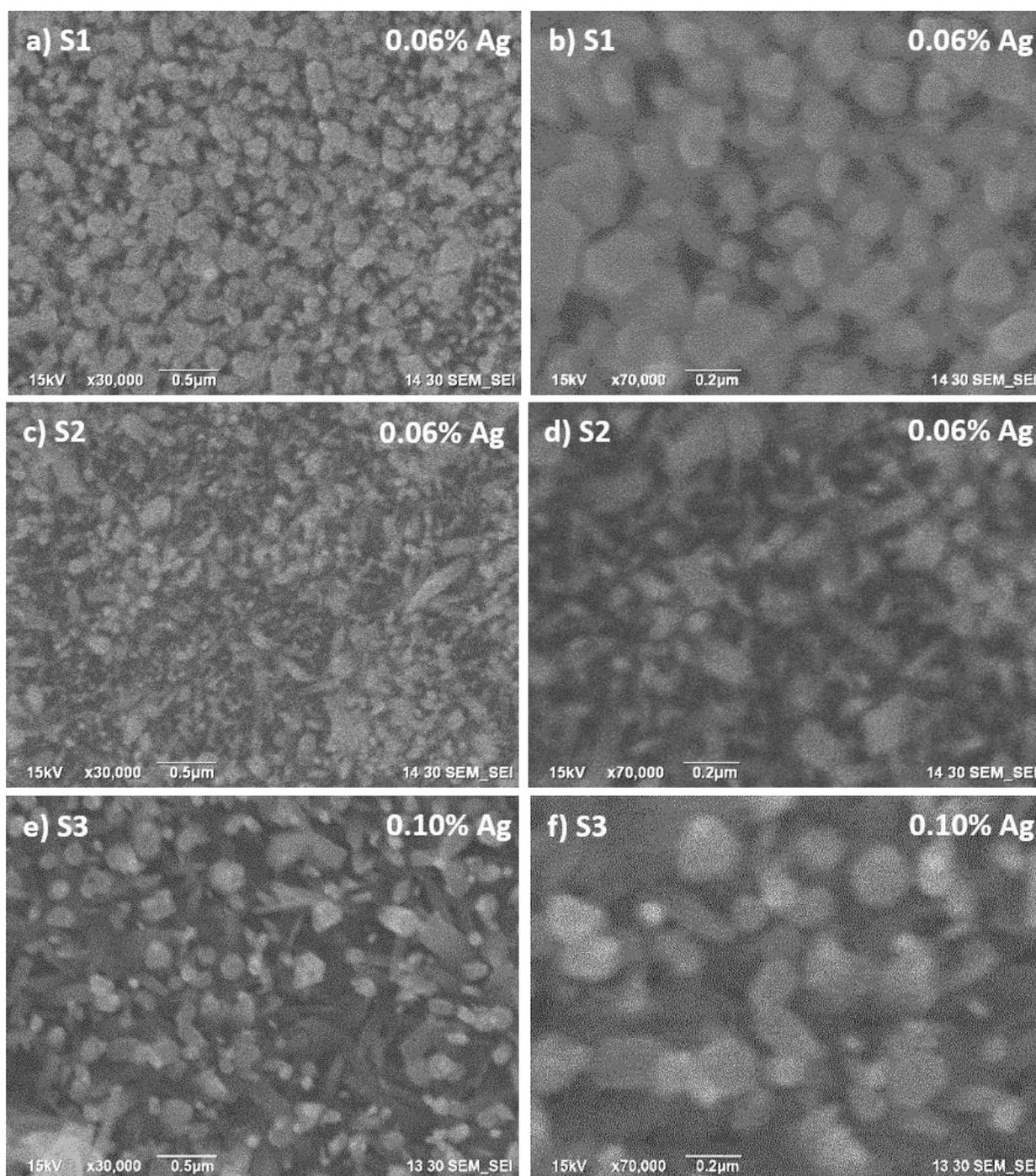


Figura 38. Imágenes de SEM de las muestras S1, S2 y S3, a diferentes magnificaciones a) S1 x30,000, b) S1 x70,000, c) S2 x30,000, d) S2 x70,000, e) S3 x30,000, f) S3 x70,000. Las muestras S1, S2 y S3 contienen plata en un 0.6%, 0.6% y .10% atómico, respectivamente

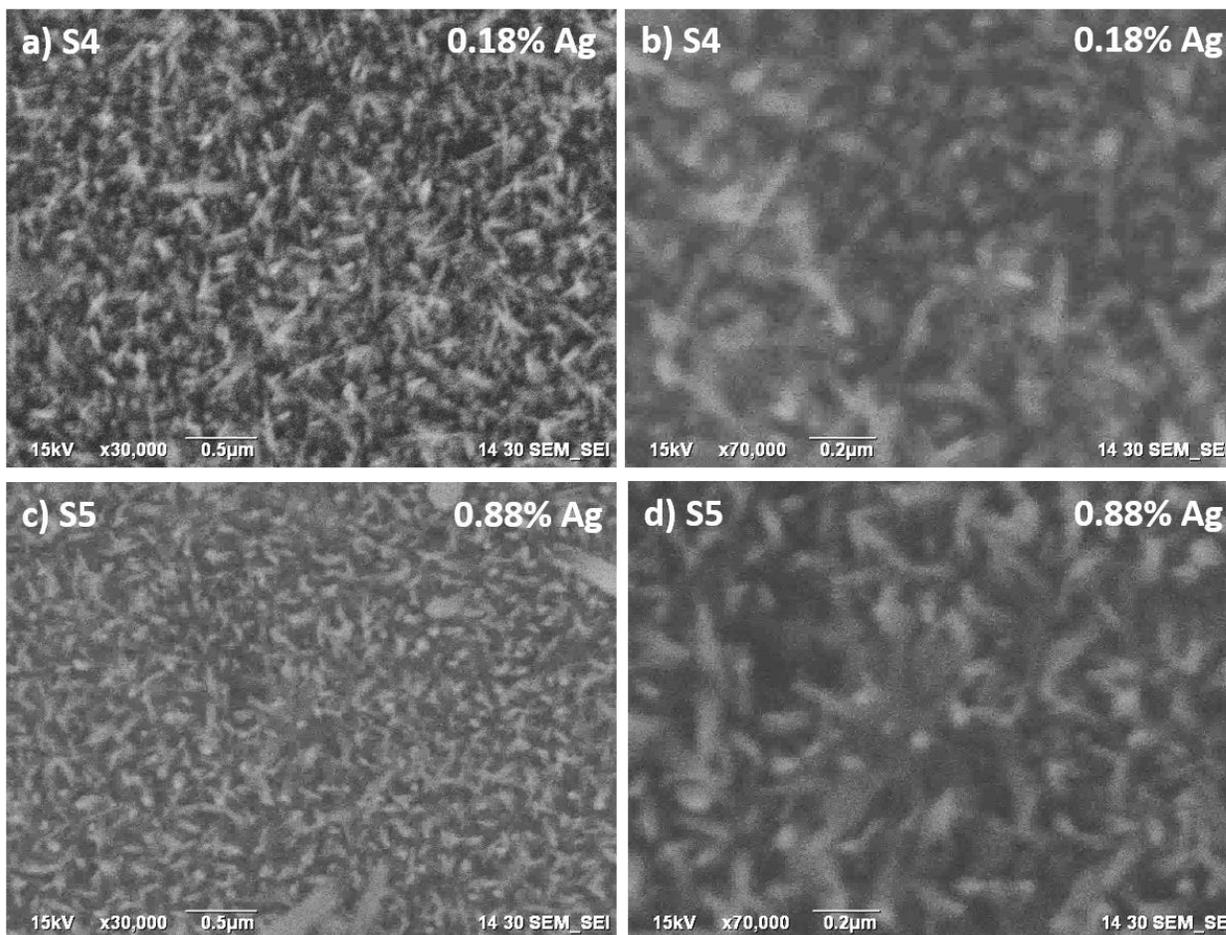


Figura 39. Imágenes de SEM de las muestras S4 y S5 a diferentes magnificaciones a) S4 x30,000, b) S4 x70,000, c) S5 x30,000, d) S5 x70,000. Las muestras S4 y S5 contienen plata en un 0.18% y .88% atómico, respectivamente.

5.3 Propiedades luminiscentes

Los espectros de CL de las películas de ZnO:Ag/ZnO/SiO₂/Si(100) se muestran en la figura 40, revelando una tendencia de corrimiento hacia mayores energías en la emisión de borde de banda (corrimiento hacia el azul), es decir, el valor de NBE encontrado tiende a ser mayor conforme aumenta el porcentaje atómico de plata en el ZnO. Resultados similares han sido observados antes para el ZnO:Ag sintetizado por CBD/Hidrotermal por Thangavel y colaboradores en 2012. (Thangavel y Chang, 2012).

Se encontró que la totalidad de las muestras fabricadas solamente presentaron la componente de emisión amarilla centrada en 2.2 eV. El que las muestras no presenten una emisión verde, la cual era recurrente en las películas de ZnO sin dopar, nos permite pensar que la incorporación de plata en el ZnO

inhibió de alguna manera la formación de defectos tipo V_{Zn} . Ahora bien, los resultados de cuantificación elemental de las películas de ZnO:Ag muestran que estas presentan una deficiencia de Zn, y dado que estas muestras si poseen una emisión amarilla atribuida anteriormente a defectos tipo O_i , es natural pensar que la razón por la cual sigue habiendo un exceso de oxígeno es por la cantidad de O_i presente en la muestra. Esto lo podemos analizar observando que las intensidades relativas entre $I_{UV}/I_{2.2}$ en la tabla 14.

Tabla 14. Resumen de resultados de CL de las muestras S1-S5 de ZnO, donde la simbología indica: (•) defecto presente y (X) defecto no presente.

Muestras	Ag%	NBE (eV)	Defectos puntuales		$I_{UV}/I_{2.2}$	$I_{2.2}/I_{2.5}$
			2.2 eV	2.5 eV		
S1	0.06%	3.24	•	X	2.35	X
S2	0.06%	3.25	•	X	3.22	X
S3	0.10%	3.22	•	X	2.04	X
S4	0.18%	3.27	•	X	2.72	X
S5	0.88%	3.27	•	X	3.73	X

De acuerdo con el análisis de las películas de ZnO:Ag, se encontró que los parámetros adecuados para realizar la síntesis de este material como elemento del fotodiodo es el crecido con una razón molar 1:1 de Zn y HMT a 50 mM, y una concentración de plata de 9 mol%, con un tiempo de depósito de 180 minutos.

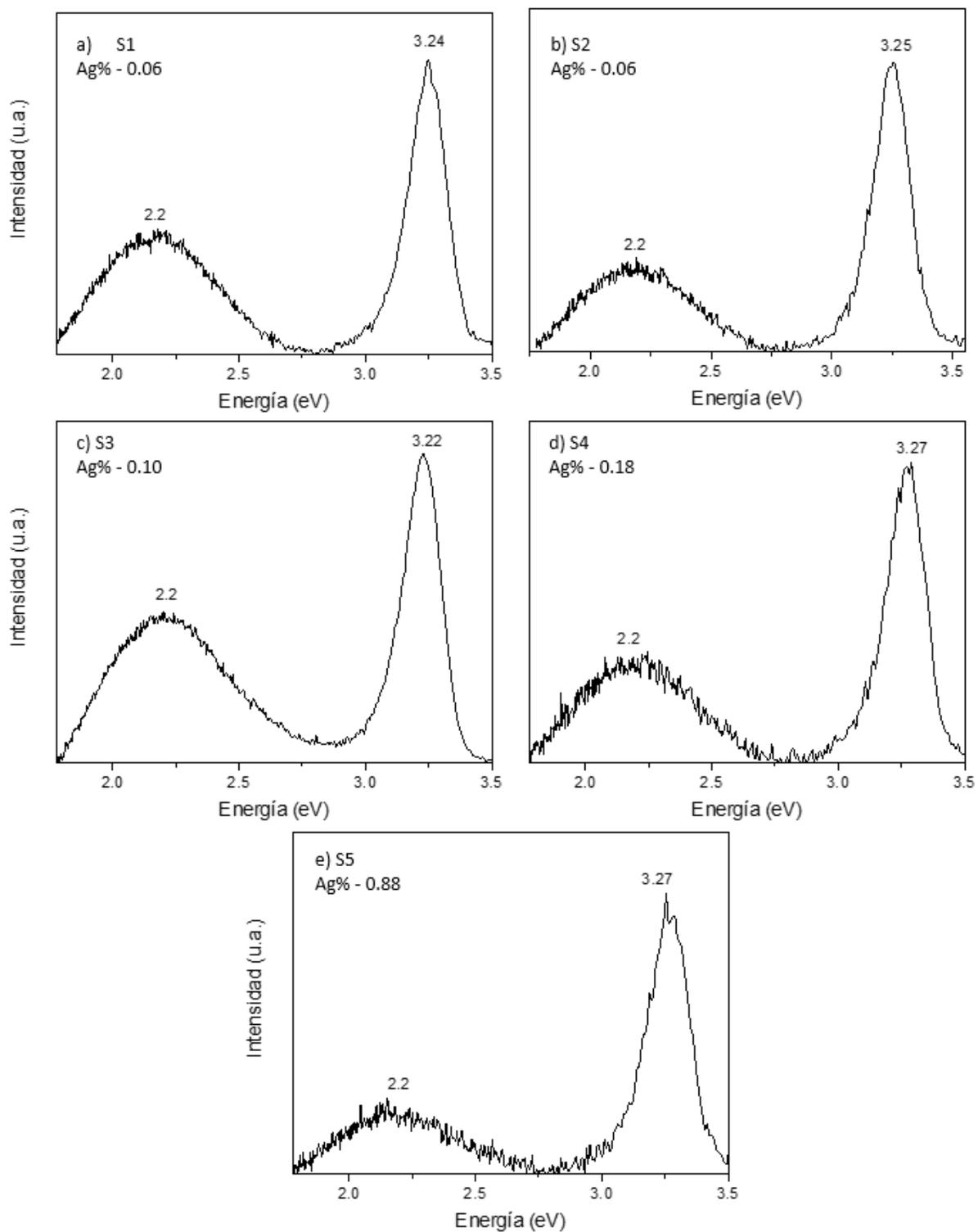


Figura 40.- Espectros de CL de las muestras S1-S5 (a-e) donde se muestra la emisión de borde de banda. Todas las muestras presentaron una emisión en la región del visible centrada en 2.2 eV.

5.4 Propiedades eléctricas

Para analizar las propiedades de las películas de ZnO:Ag se depositaron contactos de oro sobre las muestras y se adquirieron curvas I-V utilizando el mismo sistema de medición que en las muestras anteriores. En la figura 41 se muestra una curva característica de la película de ZnO:Ag la cual presenta un comportamiento Óhmico y alta resistencia respecto a lo observado para la película H2. Sin embargo la película de ZnO:Ag al someterla a un tratamiento térmico a 500 °C, a una presión de 210 mTorr, reveló una clara reducción en la resistencia eléctrica, como se muestra en la figura 42a, variando esta de 750 k Ω a 0.5 k Ω debido al tratamiento térmico. Estos valores fueron similares a los publicados anteriormente por Thangavel y Chang (Thangavel y Chang, 2012; Xu, Miao, et al., 2018). La figura 42b muestra una comparación de las curvas I-V de ZnO y ZnO:Ag tratadas térmicamente, pudiendo observar una similitud en sus resistencias.

Thangavel y colaboradores en 2012 realizaron una comparación de películas de ZnO y ZnO:Ag analizadas recién sintetizadas y después de tratarlas térmicamente a 500 °C durante 1 hora en flujo combinado de Ar/H₂, encontrando que la película de ZnO:Ag fue la más conductiva, registrando corrientes de 0.8 μ A al aplicar un bias de 2 Volts.

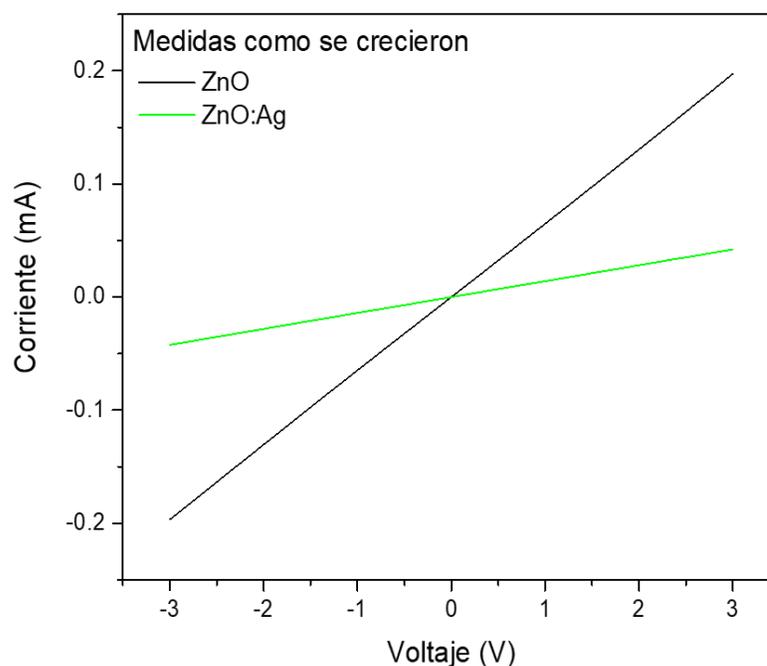


Figura 41. Comparación de curvas I-V de una película de ZnO sin dopar y ZnO:Ag analizadas recién sintetizadas.

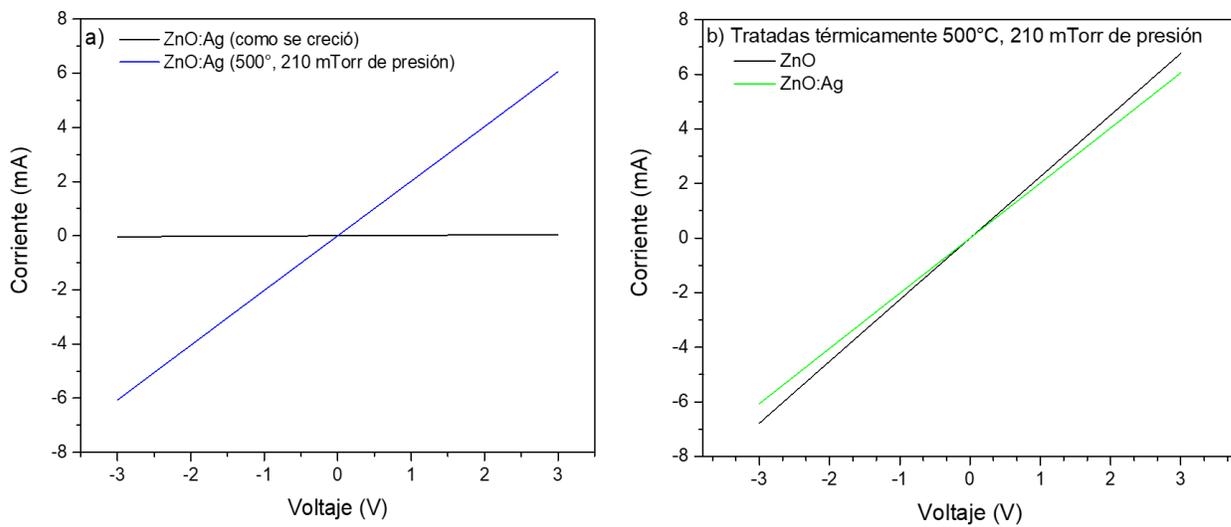


Figura 42. Comparación de curvas I-V de a) Películas de ZnO:Ag antes y después de un tratamiento térmico y b) películas de ZnO sin dopar y ZnO:Ag tratadas térmicamente.

Capítulo 6. Homounión de ZnO:Ag/ZnO

6.1 Topografía

Mediante la técnica de AFM se obtuvo la altura del escalón creado por el depósito de ZnO:Ag sobre ZnO. La figura 43 muestra que un depósito de 180 min por la síntesis hidrotérmal genera una película con un espesor de aproximadamente 150 nm. Se logró apreciar que el escalón se encuentra bien definido, demostrando la efectividad del esmalte como mascarilla para la síntesis por CBD.

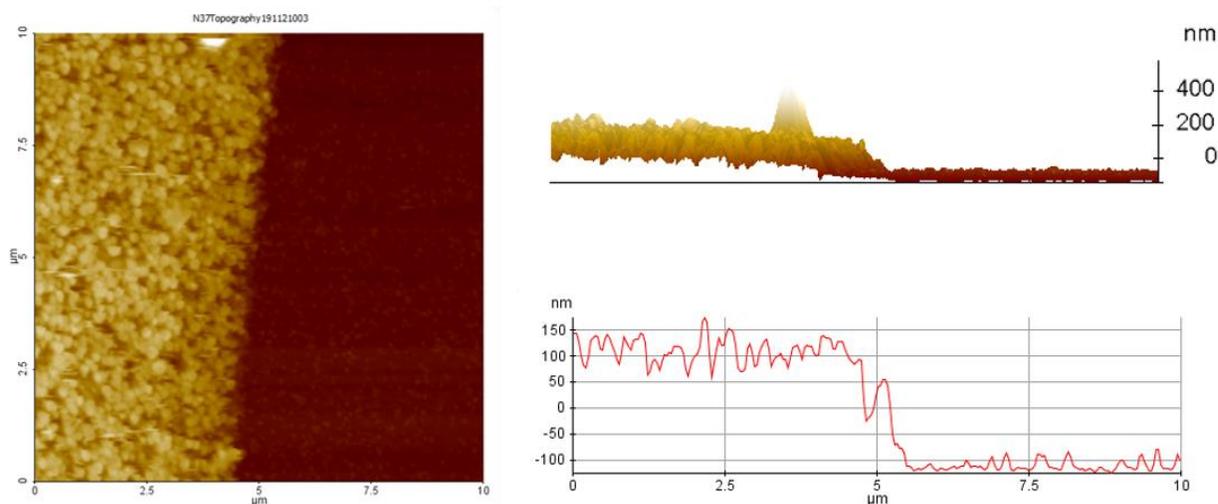


Figura 43. Imagen de AFM del escalón generado entre la unión ZnO:Ag/ZnO.

6.2 Propiedades luminiscentes

Existen pocos reportes actuales sobre las propiedades luminiscentes de homouniones de ZnO. Singh y colaboradores han reportado la emisión de fotoluminiscencia de películas de ZnO:Bi/ZnO, encontrando una supresión en la emisión de borde de banda, además de una fuerte emisión en el visible en la región amarilla, siendo ambas característica de la incorporación de bismuto a la red del ZnO (Singh y Tripathi, 2018). Por otro lado, Qi y colaboradores recientemente reportaron una amplia señal de NBE centrada en 3.31 eV en una homounión tipo ZnO:Sb/ZnO, la cual demostraron que estaba formada por las emisiones individuales de cada película centradas en 3.45 y 3.29, para ZnO:Sb y ZnO, respectivamente. También como resultado de la homounión se manifestó una emisión en la región visible desde el verde hasta el rojo (Qi et al., 2019).

La figura 44 muestra el espectro de CL de la homounión de ZnO:Ag/ZnO. Si bien, en capítulos anteriores se logró establecer que las emisiones de borde de banda típicas para ZnO por ALD y ZnO:Ag por hidrotermal eran alrededor de 3.22 y 3.27 eV, respectivamente, se encontró que la emisión de borde de banda típica al incidir el haz de electrones sobre la sección de la homounión ZnO:Ag/ZnO fue de 3.20 eV, exhibiendo un corrimiento a energías menores. Además, para el ZnO por ALD se demostró que hay una emisión típica alrededor de 2.6 eV la cual aún es visible en el espectro de la homounión. Por otro lado, el ZnO:Ag posee una emisión típica alrededor de 2.2 eV (emisión amarilla) la cual desaparece del espectro debido a lo débil de la señal.

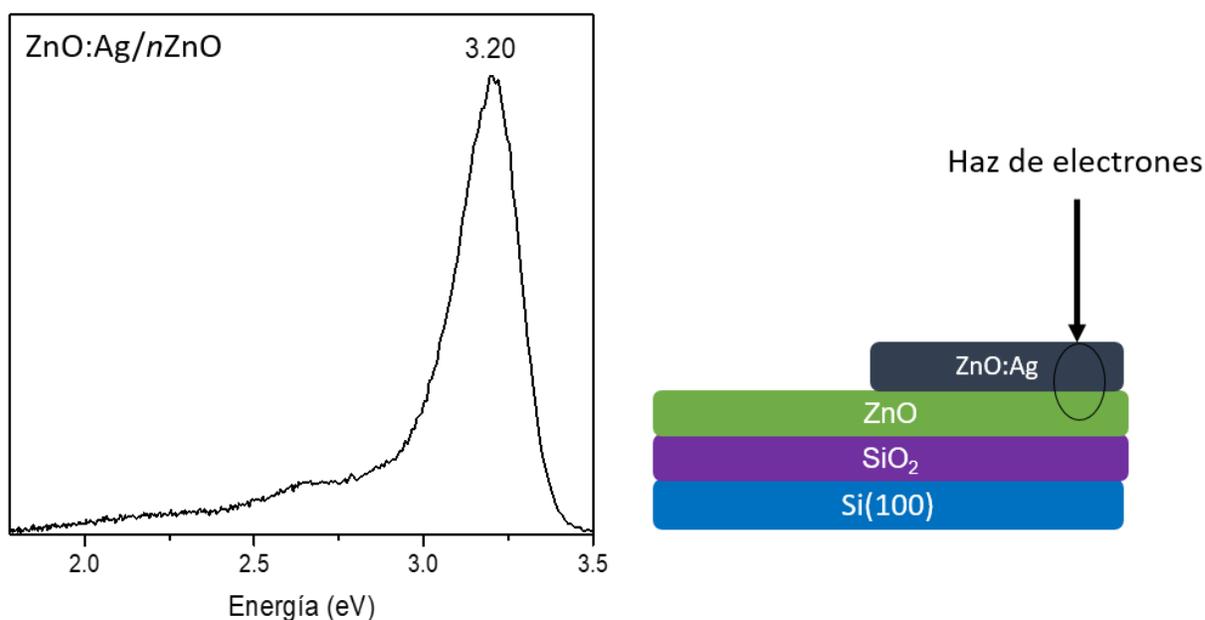


Figura 44. Espectro de CL de la homounión de ZnO:Ag/ZnO.

6.3 Propiedades eléctricas

Después de una serie de una serie de optimizaciones se logró fabricar un fotodiodo a base de la homounión ZnO:Ag/ZnO, con un porcentaje de atómico de plata de 0.75%, mostrando un comportamiento no lineal, o rectificante, y con un voltaje de encendido de aproximadamente 0.45 V.

Al poner en contacto dos películas semiconductoras con conductividades p y n para formar un diodo, ocurre una difusión de sus portadores de carga libre entre estas, hasta llegar a un equilibrio térmico. Esta difusión de carga eléctrica promueve la formación una región de agotamiento entre ellas, conocida como unión $p-n$, y caracterizada por un campo eléctrico. Este campo eléctrico corresponde a una

diferencia de potencial eléctrico en la interface de la unión, conocida como barrera de potencial. Durante la polarización inversa de un diodo (voltaje negativo al semiconductor p y voltaje positivo al semiconductor n), la barrera de potencial crece provocando que la corriente a través de la unión $p-n$ sea mínima (corriente de fuga). Durante la polarización directa de un diodo (voltaje positivo al semiconductor p y voltaje negativo al semiconductor n) la barrera de potencial decrece permitiendo el paso de la corriente a través de la unión $p-n$.

La figura 45 muestra las curvas I-V obtenidas en el fotodiodo a base de la homounión ZnO:Ag/ZnO, revelando diferentes valores en la intensidad de la corriente eléctrica al polarizar el dispositivo bajo condiciones de obscuridad (corriente oscura) y bajo la iluminación de una lámpara LED UV de 345 nm y 4mW. Claramente los valores de la corriente eléctrica incrementaron al polarizar el fotodiodo bajo iluminación UV. En un fotodiodo cuando se irradia con luz UV los fotones absorbidos generan pares e-h que difunden hasta la región de agotamiento, los cuales recombinan y reducen la altura de la barrera de potencial de la unión $p-n$. Este fenómeno se conoce como efecto fotovoltaico $p-n$, y la diferencia de potencial de la barrera antes y después de la irradiación con luz se conoce como fotovoltaje. Este fotovoltaje es responsable de generar una fotocorriente entre las dos terminales del fotodiodo que se suma a la corriente oscura del dispositivo, como revela la Figura 45. La razón de corriente oscura y fotocorriente (I_{UV}/I_{oscura}) en polarización directa registró un valor de 1.23, mientras que en polarización inversa fue de 2.06.

En las homouniones $p-n$ normalmente observan corrientes de fuga considerables, bajo polarización inversa. Se ha propuesto que esto se deba al desequilibrio entre las corrientes parciales causadas por la diferencia en la concentración de portadores carga y la movilidad electrónica entre de ambas películas (Balakrishnan et al., 2011). También se ha atribuido a un desbordamiento en el flujo de electrones de la película tipo n a la tipo p (Amiruddin y Santhosh Kumar, 2016). La corriente de fuga en polarización inversa es comúnmente observada en dispositivos tipo fotodiodo a base de homouniones de ZnO (Amiruddin y Santhosh Kumar, 2016; Balakrishnan et al., 2011; Duan et al., 2015; Swapna y Kumar, 2014; Yang y Wu, 2012) y en algunas heterouniones como ZnO/Si (Chebil et al., 2015).

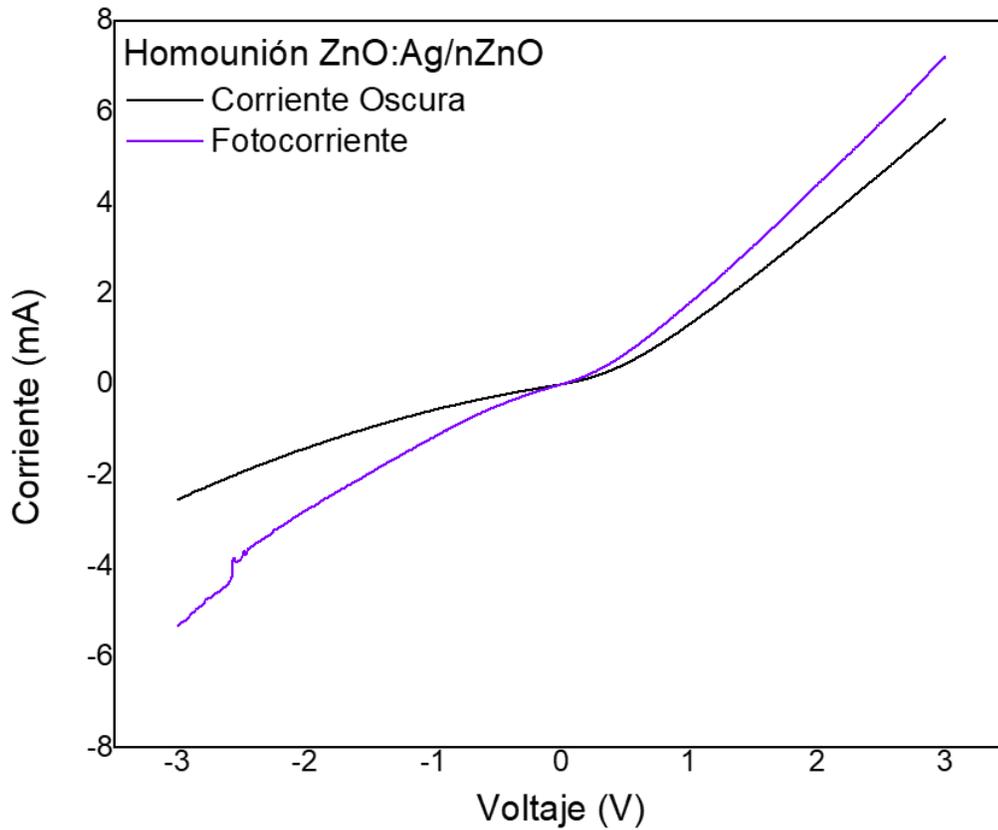


Figura 45. Curva I-V de la homounión ZnO:Ag/ZnO en condiciones de oscuridad y bajo iluminación UV.

Finalmente, la figura 46 muestra la dependencia de la fotocorriente de la homounión con el tiempo de apagado y encendido de la fuente de luz UV. Se observó que estas variaciones de la corriente describen una forma exponencial descrita por las ecuaciones:

$$I = I_{\infty} \left(e^{-t/\tau_1} \right) + I_0 \quad (1)$$

$$I = I_{\infty} \left(1 - e^{-t/\tau_2} \right) + I_0 \quad (2)$$

En donde I_{∞} es la corriente de saturación, I_0 es la corriente de fondo, τ_1 y τ_2 son los tiempos de vida el apagado y encendido de la fuente de luz UV, respectivamente. Por otro lado, la figura 47 muestra el ajuste con estas ecuaciones para las curvas de decaimiento e incremento de la corriente, revelando valores de 7.32 y 1.42 segundos para τ_1 y τ_2 , respectivamente.

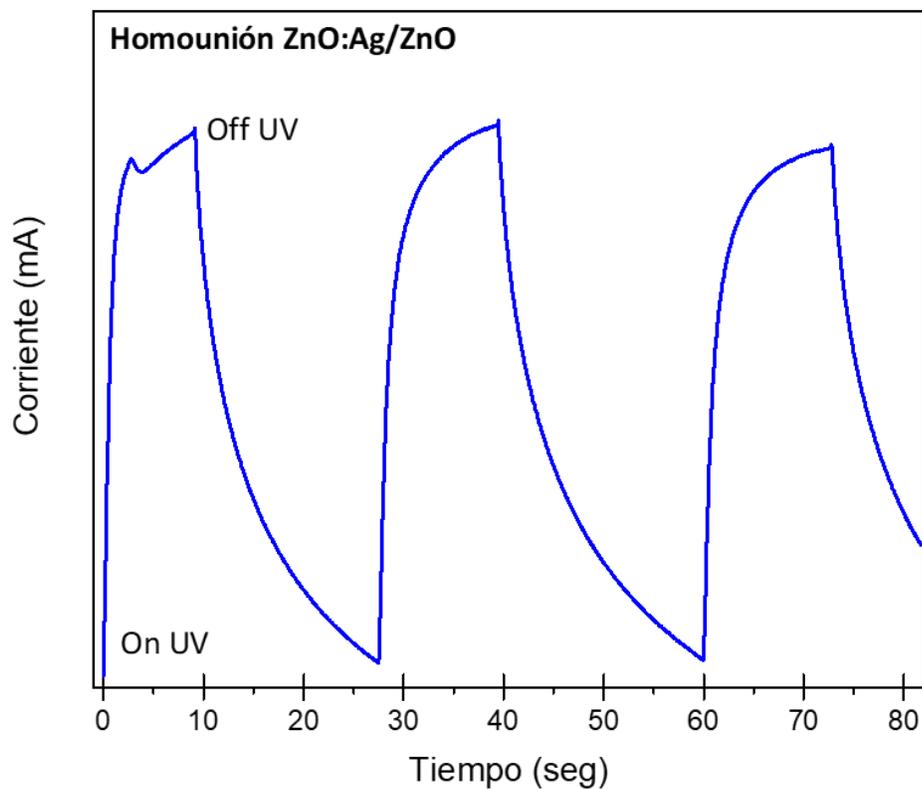


Figura 46. Respuesta temporal al apagado y encendido de iluminación UV en el dispositivo.

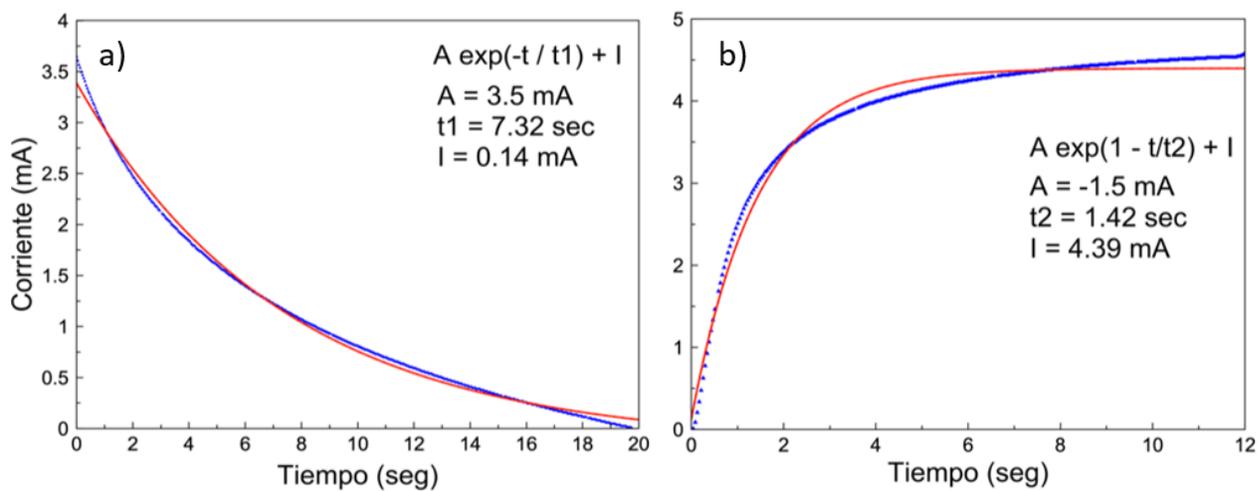


Figura 47.- Curva de a) decaimiento y b) incremento de la corriente en el fotodiodo bajo iluminación UV.

Capítulo 7. Conclusiones

Se fabricó un fotodiodo basado en la homounión de películas delgadas de ZnO tipo *n* fabricadas por ALD y películas de ZnO:Ag tipo *p* fabricadas por CBD.

Los estudios de topografía de las películas de ZnO tipo *n* recién crecidas por la técnica de ALD sobre sustratos de SiO₂ presentan una rugosidad de RMS = 4.4 nm y un espesor de 200 nm, este último fue medido a través de espectroscopia de absorción UV-visible en modo reflectancia, demostrando el control de la técnica de ALD para controlar los espesores.

Los espectros de CL de las películas sintetizadas por ALD mostraron dos emisiones centradas en 3.22 y 2.6 eV atribuidas a la emisión de borde de banda y defectos puntuales, respectivamente. Estas emisiones cuentan con una intensidad relativa ($I_{UV}/I_{2.2}$) de 14.8, indicando una alta calidad cristalina y una baja densidad de defectos puntuales. De acuerdo con las deconvoluciones utilizando curvas Gaussianas se propuso que la emisión en 2.6 eV estaba formada por dos componentes centradas en 2.5 eV y 2.62 eV atribuidas a V_O y a defectos en la interfaz ZnO/SiO₂, respectivamente.

Las curvas I-V de las películas de ZnO tipo *p* nos permitieron determinar que la película con menor resistencia eléctrica fue la de ZnO recién crecida, mientras que la técnica de efecto Hall determinó una baja resistividad $\rho = 1.679 \times 10^{-03} \Omega \cdot \text{cm}$ y una alta concentración de portadores de carga $-1.360 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Los estudios de SEM de las películas de ZnO sin dopar y ZnO dopadas con Ag crecidas por CBD revelaron que la introducción de la plata a la estructura cristalina del ZnO modifica la morfología de grano pasando de nanorodillos hexagonales a nanorodillos afilados con orientación irregular. Se determinó que una concentración de la solución de AgNO₃ al 9 mol% fue la óptima para promover una mayor incorporación de plata en las películas.

Las mediciones de XPS en las películas de ZnO sin dopar y ZnO dopadas con Ag crecidas por CBD confirmaron la incorporación de plata como impureza aceptora en estado iónico (Ag⁺) en la superficie de las películas de ZnO, sustituyendo sitios de Zn (Ag_{Zn}).

Los espectros de CL de las películas de ZnO crecidas por CBD sin dopar exhibieron dos emisiones centradas en 3.24 y 2.3 eV. Esta última emisión está compuesta por dos bandas centradas en 2.2 y 2.5 eV

atribuidas a defectos tipo O_i y V_{Zn} , respectivamente. Los espectros CL de las películas de ZnO:Ag mostraron una emisión de borde de banda centrada en 3.27 eV y una única emisión de defectos en 2.2 eV.

Las curvas I-V de las películas de ZnO sin dopar y ZnO:Ag crecidas por CBD se observó una reducción en la resistencia eléctrica después de tratarlas térmicamente a 500°C y a presiones de 210 mTorr, pasando de resistencias de 15 k Ω a 420 k Ω para ZnO y de 750 k Ω a 0.5 k Ω para las de ZnO:Ag.

Los estudios de topografía en a homounión mostraron que un depósito de 180 min por la síntesis hidrotermal/CBD genera una película con un espesor de aproximadamente 150 nm.

En cuanto a las propiedades luminiscentes de la homounión ZnO:Ag/ZnO, los espectros de CL mostraron una emisión de borde de banda centrada en 3.20 eV además de una emisión de defectos centrada en 2.6 eV.

Finalmente, las curvas I-V del dispositivo adquiridas en condiciones de oscuridad mostraron un comportamiento rectificante asociado a la unión $p-n$, con un voltaje de encendido de aproximadamente 0.45 V. Las curvas I-V en presencia de luz UV mostraron una reducción en el voltaje de encendido y una fotocorriente mayor a la corriente oscura. Las razones de intensidades I_{UV}/I_{dark} mostraron ser mayor para voltajes negativos, tal y como se espera en dispositivos tipo fotodiodo. Las mediciones de fotocorriente dependiente del tiempo realizadas apagando y encendiendo de la luz UV revelaron valores en los tiempos de vida τ_1 y τ_2 fueron 7.32 y 1.42 segundos, respectivamente.

Literatura citada

- Al-Hardan, N. H., Jalar, A., Abdul Hamid, M. A., Keng, L. K., Ahmed, N. M., Shamsudin, R. 2014. A wide-band UV photodiode based on n-ZnO/p-Si heterojunctions. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 207, 61–66. doi:10.1016/j.sna.2013.12.024
- Alaie, Z., Nejad, S. M., Yousefi, M. H. 2015. Recent advances in ultraviolet photodetectors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29, 16–55. doi:10.1016/j.mssp.2014.02.054
- Amiruddin, R., Santhosh Kumar, M. C. 2016. Role of p-NiO electron blocking layers in fabrication of (P-N):ZnO/Al:ZnO UV photodiodes. *Current Applied Physics*, 16(9), 1052–1061. doi:10.1016/j.cap.2016.06.003
- Arunachalam, A., Dhanapandian, S., Rajasekaran, M. 2017. Morphology controllable flower like nanostructures of Ag doped ZnO thin films and its application as photovoltaic material. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 123, 107–117. doi:10.1016/j.jaap.2016.12.019
- Balakrishnan, L., Premchander, P., Balasubramanian, T., Gopalakrishnan, N. 2011. AlN codoping and fabrication of ZnO homojunction by RF sputtering. *Vacuum*, 85(9), 881–886. doi:10.1016/j.vacuum.2011.01.003
- Bedia, A., Bedia, F. Z., Benyoucef, B., Hamzaoui, S. 2014. Electrical characteristics of Ultraviolet photodetector based on ZnO nanostructures. *Physics Procedia*, 55, 53–60. doi:10.1016/j.phpro.2014.07.009
- Beh, H., Hiller, D., Salava, J., Trojánek, F., Zacharias, M., Malý, P., Valenta, J. 2018. Photoluminescence dynamics and quantum yield of intrinsically conductive ZnO from atomic layer deposition. *Journal of Luminescence*, 201(March), 85–89. doi:10.1016/j.jlumin.2018.04.044
- Behera, D., Acharya, B. S. 2008. Nano-star formation in Al-doped ZnO thin film deposited by dip-dry method and its characterization using atomic force microscopy, electron probe microscopy, photoluminescence and laser Raman spectroscopy. *Journal of Luminescence*, 128(10), 1577–1586. doi:10.1016/j.jlumin.2008.03.006
- Børseth, T. M., Svensson, B. G., Kuznetsov, A. Y., Klason, P., Zhao, Q. X., Willander, M. 2006. Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO. *Applied Physics Letters*, 89(26). doi:10.1063/1.2424641
- Çalışkan, D., Bütün, B., Çakır, M. C., Özcan, Ş., Özbay, E. 2014. Low dark current and high speed ZnO metal-semiconductor-metal photodetector on SiO₂/Si substrate. *Applied Physics Letters*, 105(16), 2012–2015. doi:10.1063/1.4899297
- Cao, L., Zhu, L., Jiang, J., Li, Y., Zhang, Y., Ye, Z. 2012. Preparation and properties of p-type Ag-doped ZnMgO thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 516, 157–160. doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.013
- Chebil, W., Fouzri, A., Fargi, A., Azeza, B., Zaaboub, Z., Sallet, V. 2015. Characterization of ZnO thin films grown on different p-Si substrate elaborated by solgel spin-coating method. *Materials Research Bulletin*, 70, 719–727. doi:10.1016/j.materresbull.2015.06.003
- Chen, Haixia, Ding, J., Wang, X., Wang, X., Chen, G., Ma, L. 2016. Enhanced mechanism investigation on violet-blue emission of ZnO films by incorporating Al and Zn to form ZnO-Al-Zn films. *Optical Materials*, 62, 505–511. doi:10.1016/j.optmat.2016.10.035

- Chen, Haixia, Guo, W., Ding, J., Ma, S. 2012. Ti-incorporated ZnO films synthesized via magnetron sputtering and its optical properties. *Superlattices and Microstructures*, 51(4), 544–551. doi:10.1016/j.spmi.2012.02.003
- Chen, Hongyu, Liu, K., Hu, L., Al-Ghamdi, A. A., Fang, X. 2015. New concept ultraviolet photodetectors. *Materials Today*, 18(9), 493–502. doi:10.1016/j.mattod.2015.06.001
- Chen, Hui, Gu, S., Tang, K., Zhu, S., Zhu, Z., Ye, J., Zhang, R., Zheng, Y. 2011. Origins of green band emission in high-temperature annealed N-doped ZnO. *Journal of Luminescence*, 131(6), 1189–1192. doi:10.1016/j.jlumin.2011.02.025
- Chen, K. J., Hung, F. Y., Chang, S. J., Young, S. J. 2009. Optoelectronic characteristics of UV photodetector based on ZnO nanowire thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 479(1–2), 674–677. doi:10.1016/j.jallcom.2009.01.026
- Chu, D., Zeng, Y. P., Jiang, D. 2006. Hydrothermal synthesis and optical properties of Pb²⁺ doped ZnO nanorods. *Materials Letters*, 60(21–22), 2783–2785. doi:10.1016/j.matlet.2006.01.089
- Cross, R. B. M., De Souza, M. M., Sankara Narayanan, E. M. 2005. A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 16(10), 2188–2192. doi:10.1088/0957-4484/16/10/035
- Dasgupta, N. P., Neubert, S., Lee, W., Trejo, O., Lee, J. R., Prinz, F. B. 2010. Atomic layer deposition of Al-doped ZnO films: Effect of grain orientation on conductivity. *Chemistry of Materials*, 22(16), 4769–4775. doi:10.1021/cm101227h
- Duan, L., Wang, P., Zhang, W., Yu, X., Fan, J., Wei, F. 2015. ZnO homojunction ultraviolet photodetector based on p-type dual-doped film and n-type nanorods. *Chemical Physics Letters*, 618, 123–126. doi:10.1016/j.cplett.2014.09.050
- González, A., Herrera-Zaldívar, M., Valenzuela, J., Escobedo-Morales, A., Pal, U. 2009. CL study of yellow emission in ZnO nanostructures annealed in Ar and O₂ atmospheres. *Superlattices and Microstructures*, 45(4–5), 421–428. doi:10.1016/j.spmi.2008.10.036
- Guerrero, A., Herrera, M. 2013. CL from impurities and point defects in ZnO:Mn nanorods grown by the hydrothermal method. *Semiconductor Science and Technology*, 28(3). doi:10.1088/0268-1242/28/3/035012
- Hassanpour, A., Bogdan, N., Capobianco, J. A., Bianucci, P. 2017. Hydrothermal selective growth of low aspect ratio isolated ZnO nanorods. *Materials and Design*, 119, 464–469. doi:10.1016/j.matdes.2017.01.089
- He, S., Chong-Xin, S., Ji-Shan, L., Bing-Hui, L., Zhen-Zhong, Z., De-Zhen, S. 2013. Stable p-type ZnO films obtained by lithium-nitrogen codoping method. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 250(10), 2102–2105. doi:10.1002/pssb.201300015
- Hofmann, D. M., Pfisterer, D., Sann, J., Meyer, B. K., Tena-Zaera, R., Munoz-Sanjose, V., Frank, T., Pensl, G. 2007. Properties of the oxygen vacancy in ZnO. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 88(1), 147–151. doi:10.1007/s00339-007-3956-2
- Jang, J. T., Ryu, H., Lee, W. J. 2013. Effect of ALD surface treatment on structural and optical properties of ZnO nanorods. *Applied Surface Science*, 276, 558–562. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.133
- Johnson, D., Hilal, N. 2017. Atomic Force Microscopy (AFM). En Membrane Characterization. doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00007-3

- Kaushik, V. K., Mukherjee, C., Ganguli, T., Sen, P. K. 2017. Electrical and optical characteristics of aerosol assisted CVD grown ZnO based thin fi lm diode and transistor. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 727–735. doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.267
- Khan, M. K., Wang, Q. Y., Fitzpatrick, M. E. 2016. 1 - Atomic force microscopy (AFM) for materials characterization. En *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00001-8
- Kim, D., Kang, H., Kim, J. M., Kim, H. 2011. The properties of plasma-enhanced atomic layer deposition (ALD) ZnO thin films and comparison with thermal ALD. *Applied Surface Science*, 257(8), 3776–3779. doi:10.1016/j.apsusc.2010.11.138
- Klingshirn, C. F. 2007. ZnO: Material, physics and applications. *ChemPhysChem*, 8(6), 782–803. doi:10.1002/cphc.200700002
- Kohan, A., Ceder, G., Morgan, D., Van de Walle, C. G. 2000. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 61(22), 15019–15027. doi:10.1103/PhysRevB.61.15019
- Laube, J., Nübling, D., Beh, H., Gutsch, S., Hiller, D., Zacharias, M. 2016. Resistivity of atomic layer deposition grown ZnO: The influence of deposition temperature and post-annealing. *Thin Solid Films*, 603, 377–381. doi:10.1016/j.tsf.2016.02.060
- Leskelä, M. 2012. Challenges in Atomic Layer Deposition. En *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*. doi:10.1002/9783527639915.ch17
- Li, Z., Xiong, Y., Xie, Y. 2003. Selected-Control Synthesis of ZnO Nanowires and Nanorods via a PEG-Assisted Route. *Inorganic Chemistry*, 42(24), 8105–8109. doi:10.1021/ic034029q
- Lin, M. C., Wu, M. K., Chen, M. J., Yang, J. R., Shiojiri, M. 2012. Blue-shifted stimulated emission from ZnO films deposited on SiO₂ by atomic layer deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 135(1), 88–93. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.04.027
- Liu, J., Zhao, Y., Jiang, Y. J., Lee, C. M., Liu, Y. L., Siu, G. G. 2010. Identification of zinc and oxygen vacancy states in nonpolar ZnO single crystal using polarized photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 97(23). doi:10.1063/1.3525714
- Liu, Ji-shan, Shan, C., Li, B., Zhang, Z., Liu, K., Shen, D. 2013. MgZnO p – n heterostructure light-emitting devices. 38(12), 2113–2115.
- Liu, K., Sakurai, M., Aono, M. 2010. ZnO-based ultraviolet photodetectors. *Sensors*, 10(9), 8604–8634. doi:10.3390/s100908604
- Mancebo, S. E., Wang, S. Q. 2014. Skin cancer: Role of ultraviolet radiation in carcinogenesis. *Reviews on Environmental Health*, 29(3), 265–273. doi:10.1515/reveh-2014-0041
- Monroy, E., Calle, F., Pau, J. L., Muñoz, E., Omnès, F., Beaumont, B., Gibart, P. 2001. AlGaIn-based UV photodetectors. *Journal of Crystal Growth*, 230(3–4), 537–543. doi:10.1016/S0022-0248(01)01305-7
- Niu, W., Zhu, H., Wang, X., Ye, J., Song, F., Zhou, J., Gu, S., Shi, Y., Xu, Y., Zhang, R. 2015. Identification of defect-related emissions in ZnO hybrid materials. *Applied Physics Letters*, 107(2), 021902. doi:10.1063/1.4926854
- Orak, İ. 2016. The performances photodiode and diode of ZnO thin film by atomic layer deposition technique. *Solid State Communications*, 247, 17–22. doi:10.1016/j.ssc.2016.08.004

- Pal, D., Mathur, A., Singh, A., Singhal, J., Chattopadhyay, S. 2018. Photoluminescence of Atomic Layer Deposition Grown ZnO Nanostructures. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9965–9971. doi:10.1016/j.matpr.2017.10.194
- Puurunen, R. L. 2005. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*, 97(12), 121301. doi:10.1063/1.1940727
- Qi, L., Chai, Z., Yang, H., Babar Shahzad, M., Qi, Y. 2019. A facile and reproducible synthesis of non-polar ZnO homojunction with enlarged rectification rate and colorful light emission. *Journal of Alloys and Compounds*, 793, 295–301. doi:10.1016/j.jallcom.2019.04.109
- Qian, K. J., Chen, S., Zhu, B., Chen, L., Ding, S. J., Lu, H. L., Sun, Q. Q., Zhang, D. W., Chen, Z. 2012. Atomic layer deposition of ZnO on thermal SiO₂ and Si surfaces using N₂-diluted diethylzinc and H₂O₂ precursors. *Applied Surface Science*, 258(10), 4657–4666. doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.054
- Reads, C. 2006. *Environmental UV Radiation: Impact on Ecosystems and Human Health and Predictive Models* (Vol. 57). doi:10.1007/1-4020-3697-3
- Sahu, D., Panda, N. R., Acharya, B. S., Panda, A. K. 2014. Enhanced UV absorbance and photoluminescence properties of ultrasound assisted synthesized gold doped ZnO nanorods. *Optical Materials*, 36(8), 1402–1407. doi:10.1016/j.optmat.2014.03.041
- Sahu, D. R. 2007. Studies on the properties of sputter-deposited Ag-doped ZnO films. *Microelectronics Journal*, 38(12), 1252–1256. doi:10.1016/j.mejo.2007.09.025
- Shaikh, S. K., Inamdar, S. I., Ganbavle, V. V., Rajpure, K. Y. 2016. Chemical bath deposited ZnO thin film based UV photoconductive detector. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 242–249. doi:10.1016/j.jallcom.2015.12.226
- Shen, H., Shan, C. X., Li, B. H., Xuan, B., Shen, D. Z. 2013. Reliable self-powered highly spectrum-selective ZnO ultraviolet photodetectors. *Applied Physics Letters*, 103(23), 3–7. doi:10.1063/1.4839495
- Shewale, P. S., Lee, N. K., Lee, S. H., Kang, K. Y., Yu, Y. S. 2015. Ti doped ZnO thin film based UV photodetector: Fabrication and characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 624, 251–257. doi:10.1016/j.jallcom.2014.10.071
- Singh, B. K., Tripathi, S. 2018. p-n homojunction based on Bi doped p-type ZnO and undoped n-type ZnO for optoelectronic application in yellow-red region of visible spectrum. *Journal of Luminescence*, 198(March), 427–432. doi:10.1016/j.jlumin.2018.02.072
- Sun, F., Shan, C. X., Li, B. H., Zhang, Z. Z., Shen, D. Z., Zhang, Z. Y., Fan, D. 2011. A reproducible route to p-ZnO films and their application in light-emitting devices. *Optics Letters*, 36(4), 499. doi:10.1364/OL.36.000499
- Susarrey-Arce, A., Herrera-Zaldívar, M., de la Cruz, W., Pal, U. 2009. Cathodoluminescence Quenching in Yb-Doped ZnO Nanostructures. *Journal of Nano Research*, 5, 177–183. doi:10.4028/www.scientific.net/jnanor.5.177
- Swapna, R., Kumar, M. C. S. 2014. Fabrication and characterization of n-ZnO:Eu/p-ZnO:(Ag, N) homojunction by spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin*, 49(1), 44–49. doi:10.1016/j.materresbull.2013.08.045
- Tarwal, N. L., Patil, P. S. 2011. Enhanced photoelectrochemical performance of Ag-ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique. *Electrochimica Acta*, 56(18), 6510–6516. doi:10.1016/j.electacta.2011.05.001

- Thangavel, R., Chang, Y. C. 2012. Investigations on structural, optical and electrical properties of p-type ZnO nanorods using hydrothermal method. *Thin Solid Films*, 520(7), 2589–2593. doi:10.1016/j.tsf.2011.11.010
- Thomas, M. A., Sun, W. W., Cui, J. B. 2012. Mechanism of Ag doping in ZnO nanowires by electrodeposition: Experimental and theoretical insights. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 6383–6391. doi:10.1021/jp2107457
- Tian, J. L., Zhang, H. Y., Wang, G. G., Wang, X. Z., Sun, R., Jin, L., Han, J. C. 2015. Influence of film thickness and annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films on Si (1 0 0) substrates grown by atomic layer deposition. *Superlattices and Microstructures*, 83, 719–729. doi:10.1016/j.spmi.2015.03.062
- Urgessa, Z. N., Oluwafemi, O. S., Botha, J. R. 2012. Hydrothermal synthesis of ZnO thin films and its electrical characterization. *Materials Letters*, 79, 266–269. doi:10.1016/j.matlet.2012.04.065
- Van De Walle, C. G. 2001. Defect analysis and engineering in ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, 308–310, 899–903. doi:10.1016/S0921-4526(01)00830-4
- Vanheusden, K., Seager, C. H., Warren, W. L., Tallant, D. R., Voigt, J. A. 1995. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Applied Physics Letters*, 403(1996), 403. doi:10.1063/1.116699
- Vanheusden, K., Warren, W. L., Seager, C. H., Tallant, D. R., Voigt, J. A., Gnade, B. E. 1996. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics*, 79(10), 7983–7990. doi:10.1063/1.362349
- Varela, J. A., Leite, F. D. L. 2017. Atomic Force Microscopy : En Nanocharacterization Techniques. doi:10.1016/B978-0-323-49778-7/00002-3
- Wang, J., Mei, Y., Lu, X., Fan, X., Kang, D., Xu, P., Tan, T. 2016. Effects of annealing pressure and Ar + sputtering cleaning on Al-doped ZnO films. *Applied Surface Science*, 387, 779–783. doi:10.1016/j.apsusc.2016.06.069
- Wang, Y., Kang, K. M., Kim, M., Park, H. H. 2018. Low temperature method to passivate oxygen vacancies in un-doped ZnO films using atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 660(November 2017), 852–858. doi:10.1016/j.tsf.2018.03.003
- Wei, X. Q., Man, B. Y., Liu, M., Xue, C. S., Zhuang, H. Z., Yang, C. 2007. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂. *Physica B: Condensed Matter*, 388(1–2), 145–152. doi:10.1016/j.physb.2006.05.346
- Wu, R., Yang, Y., Cong, S., Wu, Z., Xie, C., Usui, H., Kawaguchi, K., Koshizaki, N. 2005. Fractal dimension and photoluminescence of ZnO tetrapod nanowhiskers. *Chemical Physics Letters*, 406(4–6), 457–461. doi:10.1016/j.cplett.2005.03.030
- Wu, X. L., Siu, G. G., Fu, C. L., Ong, H. C. 2001. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films. *Applied Physics Letters*, 78(16), 2285–2287. doi:10.1063/1.1361288
- Xu, L., Miao, J., Chen, Y., Su, J., Yang, M., Zhang, L., Zhao, L., Ding, S. 2018. Characterization of Ag-doped ZnO thin film for its potential applications in optoelectronic devices. *Optik*, 170(May), 484–491. doi:10.1016/j.ijleo.2018.06.016
- Xu, L., Xian, F., Zheng, G., Lai, M. 2018. Realization of strong violet and blue emissions from ZnO thin films by incorporation of Cu ions. *Materials Research Bulletin*, 99(June 2017), 144–151.

doi:10.1016/j.materresbull.2017.11.007

- Yamauchi, S., Goto, Y., Hariu, T. 2004. Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 260(1–2), 1–6. doi:10.1016/j.jcrysgr.2003.08.002
- Yang, T. H., Wu, J. M. 2012. Thermal stability of sol-gel p-type Al-N codoped ZnO films and electric properties of nanostructured ZnO homojunctions fabricated by spin-coating them on ZnO nanorods. *Acta Materialia*, 60(8), 3310–3320. doi:10.1016/j.actamat.2012.02.045
- Ylmaz, S., Bacakasz, E., Polat, I., Atasoy, Y. 2012. Fabrication and structural, electrical characterization of i-ZnO/n-ZnO nanorod homojunctions. *Current Applied Physics*, 12(5), 1326–1333. doi:10.1016/j.cap.2012.03.021
- Yu, S., Ding, L., Zheng, H., Xue, C., Chen, L., Zhang, W. 2013. Electrical and photoelectric properties of transparent Li-doped ZnO/ZnO homojunctions by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 540, 146–149. doi:10.1016/j.tsf.2013.05.125
- Yuan, N. Y., Wang, S. Y., Tan, C. B., Wang, X. Q., Chen, G. G., Ding, J. N. 2013. The influence of deposition temperature on growth mode, optical and mechanical properties of ZnO films prepared by the ALD method. *Journal of Crystal Growth*, 366, 43–46. doi:10.1016/j.jcrysgr.2012.12.024
- Zhao, D., Andreazza, C., Andreazza, P., Ma, J., Liu, Y., Shen, D. 2004. Temperature-dependent growth mode and photoluminescence properties of ZnO nanostructures. *Chemical Physics Letters*, 399(4–6), 522–526. doi:10.1016/j.cplett.2004.10.066
- Zhao, Q. X., Klason, P., Willander, M., Zhong, H. M., Lu, W., Yang, J. H. 2005. Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO. *Applied Physics Letters*, 87(21), 1–3. doi:10.1063/1.2135880
-

Anexos

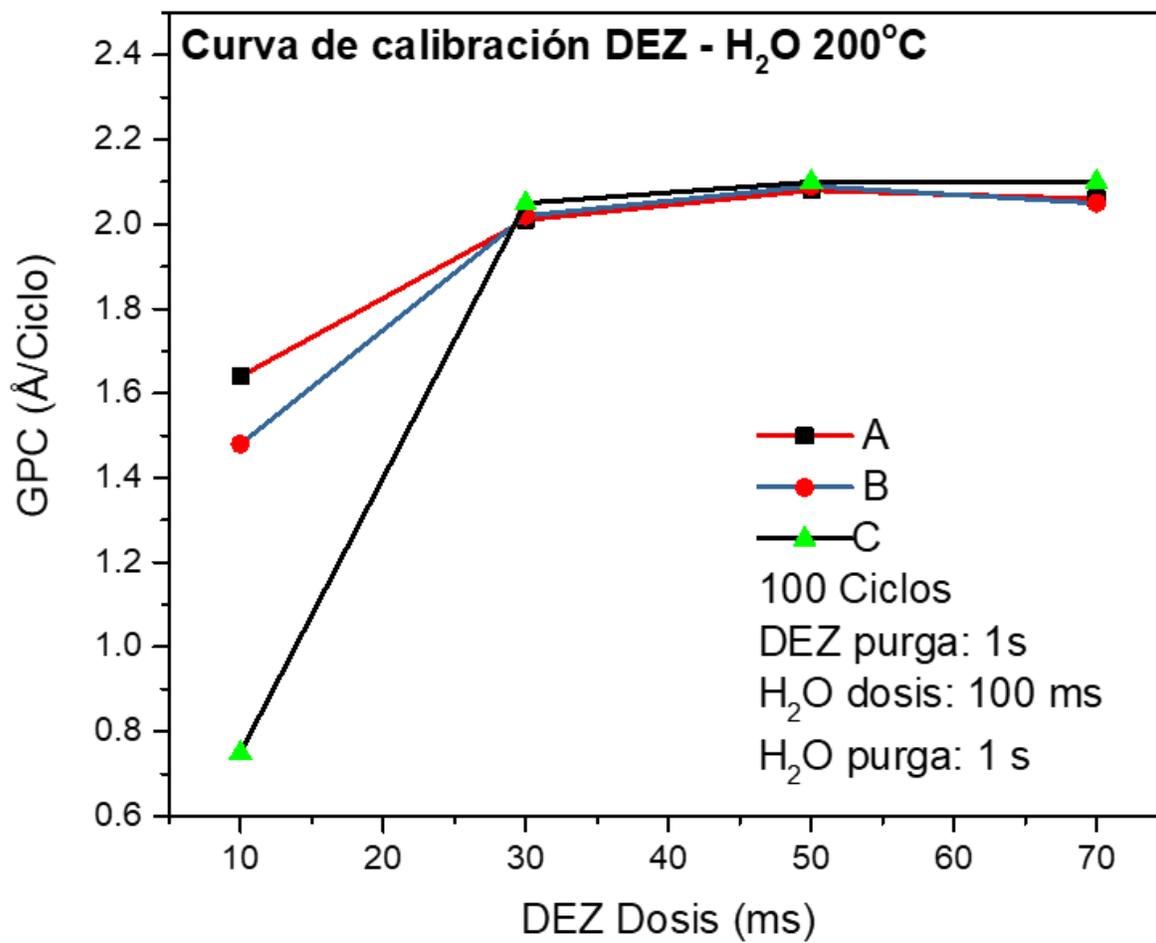


Figura 48. Curva de calibración para DEZ - H₂O a 200 °C.