

Jhonathan Rafael Castillo Saenz

Síntesis y caracterización de
películas delgadas de Al₂O₃, ZnO
y NiOx para aplicaciones en
dispositivos electrónicos y
optoelectrónicos

Director/es

Bernechea Navarro, Maria
Radnev Nedev, Nicola

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE Al_2O_3 , ZNO Y NiO_x PARA
APLICACIONES EN DISPOSITIVOS
ELECTRÓNICOS Y OPTOELECTRÓNICOS

Autor

Jhonathan Rafael Castillo Saenz

Director/es

Bernechea Navarro, Maria
Radnev Nedev, Nicola

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2022



Universidad
Zaragoza



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza

Síntesis y caracterización de películas delgadas de Al_2O_3 , ZnO y NiO_x para aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos

TESIS

Elaborada en el marco del convenio de co-tutela de tesis para obtener el grado de DOCTOR por las instituciones:

Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, México.

Universidad de Zaragoza, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, España.

AUTOR

Jhonathan Rafael Castillo Saenz

Director/es

PhD. Nicola Radnev Nedev, Investigador, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, México.

PhD. Benjamín Valdez Salas, Investigador, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, México.

PhD. María Bernechea Navarro, Investigadora, Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), Universidad de Zaragoza, España.





Universidad Zaragoza

Dedicatoria

A Dios.

Por darme sabiduría y entendimiento para llevar a cabo este proyecto de doctorado.

A ti, Gisell Sandoval.

Mi novia y compañera de vida, por ser motivo de inspiración y por brindarme tu apoyo incondicional en todas y cada una de las etapas, por las cuales tuve que pasar para desarrollar este proyecto de investigación. Te amo con todo mi corazón.

A mi familia.

Dedico este trabajo a la razón y motor que motiva todos y cada uno de mis esfuerzos por salir adelante; mi madre Mogola Saenz, mi padre Rafael Castillo, mis hermanos Brayan Castillo y Jessica Castillo, mis sobrinos, mi Abuela Elida Esther†.

Agradecimientos

Este proyecto de investigación de tesis doctoral es el resultado de un arduo trabajo y esfuerzo por parte de muchas personas e instituciones, que hicieron posible el desarrollo a cabalidad de los objetivos de esta investigación, a todos ellos deseo expresar mis más sinceros agradecimientos:

- ❖ A mis directores de tesis Dr. Nicola Nedev, Dr. Benjamín Valdez Salas y Dra. María Bernechea Navarro, por todo el conocimiento que me han transmitido y en especial por el apoyo incondicional que me han brindado en todas las etapas de mi proceso de formación y en el desarrollo de esta investigación, la cual no fuese posible sin su esfuerzo y dedicación en la dirección de esta tesis doctoral.*
- ❖ Al Dr. Mario Curiel Álvarez, director del Instituto de Ingeniería UABC y miembro del laboratorio de Semiconductores, Microelectrónica y Nanotecnología (LSMN), por su apoyo incondicional en este proyecto de investigación.*
- ❖ A todos los miembros, investigadores y colegas del laboratorio (LSMN), en especial a los Doctores Oscar Manuel Pérez Landeros, David Mateos Anzaldo y Roumen Nikolov Nedev.*
- ❖ A todo el personal académico y administrativo del Instituto de Ingeniería UABC.*
- ❖ A todo el personal académico y administrativo del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (DIQTMA) de la UNIZAR.*
- ❖ A todo el personal académico, técnico y administrativo del Instituto de Nanociencias y Materiales de Aragón (INMA). En especial a todos los miembros investigadores y colegas del grupo investigación Nanostructured, Films and Particles (NFP), muchas gracias por su apoyo en mi estancia de investigación.*
- ❖ A todo el personal académico, técnico y administrativo del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) Unidad Monterrey, en especial al Dr. Eduardo Martínez Guerra, por abrirme las puertas en su grupo de investigación y poner a disposición toda su infraestructura para el desarrollo de una parte importante de esta tesis doctoral. Expreso mi agradecimiento especial a la Dra. María Isabel Mendivil Palma y a mi colega Dr. Marcelo Martínez, por brindarme su apoyo y transmitirme su conocimiento en la técnica de deposición por capas atómicas.*
- ❖ A todo el personal académico, técnico y administrativo del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional (IPN), en especial al Dr. Norberto Hernández Como, por abrirme las puertas de su laboratorio y permitirme trabajar en sus instalaciones. También le agradezco mucho por su gran*

aportación en este proyecto de tesis y en especial por enseñarme a fabricar dispositivos electrónicos mediante fotolitografía.

- ❖ A la Doctora Beatriz Jaramillo, de manera muy especial le agradezco por todo su apoyo y sus consejos para decantarme por ingresar al posgrado.*
- ❖ A todos mis amigos de Colombia, México y España, gracias de todo corazón por su apoyo en todo este proceso y por hacer mas llevadera todas las situaciones que se presentaron en esta etapa maravillosa de mi vida.*
- ❖ A todos mis familiares, familia Saenz Rodríguez y familia Castillo Álvarez. Por formar parte de mi proceso de formación a lo largo de mi vida.*
- ❖ A CONACYT por el apoyo económico que me brindaron para llevar a cabo este proyecto, mediante la beca nacional para estudios de doctorado y la beca para estancias internacionales.*
- ❖ Al Minciencias y Colciencias por el apoyo económico que me brindaron para el desarrollo de este proyecto de investigación, a través del crédito educativo para estudios de de doctorado en el exterior, convocatoria 885-2020.*

¡Muchas gracias!

Índice general

Índice de figuras	I
Índice de tablas.....	VII
Resumen	IX
Abstract.....	X
<u>INTRODUCCIÓN</u>	1
Planteamiento del problema.....	2
Justificación.....	3
Hipótesis	3
Referencias	4
<u>OBJETIVOS</u>	6
Objetivo General.....	6
Objetivos Específicos.....	6
<u>CAPÍTULO 1: Técnicas de deposición y caracterización de películas delgadas de óxidos metálicos</u>	7
1.1 Propiedades y aplicaciones de películas delgadas de óxido de aluminio (Al_2O_3).....	8
1.2 Propiedades y aplicaciones de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO).....	8
1.3 Propiedades y aplicaciones de películas delgadas de óxido de níquel (NiO_x).....	9
1.4 Métodos físicos de deposición.....	11
1.4.1 Evaporación térmica.....	11
1.4.2 Deposición física de vapor por haz de electrones (e-beam)	12
1.4.3 Erosión iónica (sputtering)	13
1.5 Métodos químicos de deposición	15

1.5.1 Deposición química en fase vapor (CVD) -----	15
1.5.1.1 Deposición química en fase vapor mejorado con plasma (PE-CVD) -----	16
1.5.2 Deposición por capas atómicas (ALD) -----	16
1.5.2.1 ALD térmico -----	17
1.5.2.2 Deposición por capas atómicas mejorada o asistido con plasma (PE-ALD) -----	18
1.5.3 Métodos de síntesis y deposición por vía húmeda -----	20
1.5.3.1 Método sol-gel -----	20
1.5.3.2 Método coloidal -----	22
1.6 Técnicas de caracterización de películas delgadas -----	22
1.6.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) -----	23
1.6.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) -----	25
1.6.3 Elipsometría -----	27
1.6.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) -----	28
1.6.5 Espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta (UPS) -----	30
1.6.6 Difracción de rayos X (XRD) -----	31
1.6.7 Microscopia de fuerza atómica (AFM) -----	33
1.6.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM) -----	34
1.6.9 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) -----	35
1.6.10 Caracterización eléctrica -----	36
Referencias -----	37
<u>CAPÍTULO 2: Dispositivos electrónicos y optoelectrónicos basados en óxidos metálicos -----</u>	45
2.1 Dispositivos electrónicos -----	46
2.1.1 Transistores de película delgada (TFT) -----	46
2.1.2 TFT transparentes y flexibles -----	51
2.1.3 Resistores -----	52
2.2 Dispositivos optoelectrónicos -----	53
2.2.1 Fotodetectores -----	53
Referencias -----	54

<u>CAPÍTULO 3: Metodología y detalles experimentales</u> -----	56
3.1 Deposición de películas delgadas de Al₂O₃ mediante PE-ALD -----	57
3.1.1 Condiciones y parámetros de caracterización de películas delgadas de Al ₂ O ₃ ----	60
3.2 Deposición de películas delgadas de ZnO mediante PE-ALD -----	62
3.2.1 Condiciones y parámetros de caracterización de películas delgadas de ZnO -----	64
3.3 Fabricación de transistores de película delgada basados en ZnO -----	65
3.4 Deposición de películas delgadas de NiO_x -----	68
3.4.1 Síntesis de NiO _x mediante evaporación e-beam y oxidación-----	68
3.4.1.1 Condiciones y parámetros de caracterización de películas delgadas de NiO _x obtenidas mediante evaporación e-beam y oxidación -----	69
3.4.2 Síntesis y deposición de NiO _x mediante el método sol-gel-----	71
3.4.2.1 Condiciones y parámetros de caracterización de películas delgadas de NiO _x obtenidas mediante Sol-Gel -----	73
3.4.3 Síntesis y deposición de nanopartículas de NiO _x por métodos coloidales-----	73
3.4.3.1 Condiciones y parámetros de caracterización de películas delgadas de nanopartículas de NiO _x depositadas por el método layer-by-layer -----	77
Referencias -----	78
<u>CAPÍTULO 4: Resultados y discusión</u> -----	80
4.1 Caracterización de películas delgadas de Al₂O₃ -----	81
4.1.1 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)-----	81
4.1.2 Elipsometría -----	82
4.1.3 Caracterización composicional mediante espectroscopia XPS -----	84
4.1.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM)-----	87
4.1.5 Caracterización eléctrica mediante mediciones corriente-voltaje (I-V) -----	88
4.2 Caracterización de películas delgadas de ZnO -----	91
4.2.1 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)-----	92
4.2.2 Elipsometría -----	93
4.2.3 Caracterización composicional mediante espectroscopia XPS -----	94

4.2.4 Caracterización estructural -----	97
4.2.4.1 Difracción de rayos X (XRD)-----	97
4.2.4.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM)-----	100
4.2.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) -----	102
4.2.5 Caracterización eléctrica mediante mediciones corriente-voltaje (I-V) -----	103
4.3 Caracterización de TFTs basados en ZnO -----	103
4.3.1 Caracterización del dieléctrico de compuerta -----	104
4.3.2 Caracterización de los transistores -----	105
4.4 Caracterización de películas delgadas de NiO_x-----	113
4.4.1 NiO _x obtenido por evaporación e-beam y oxidación -----	113
4.4.2 Caracterización de fotodetectores basados en NiO _x obtenidos por e-beam-----	118
4.4.3 Nanopartículas y películas delgadas de NiO _x obtenidas por métodos coloidales-----	127
4.4.4 Películas delgadas de NiO _x obtenidas por sol-gel-----	136
Referencias -----	141
<u>CAPÍTULO 5: Conclusiones y trabajos futuros</u> -----	150
5.1 Conclusiones generales-----	150
5.2 Trabajos futuros-----	154
<u>ANEXOS</u> -----	156
I. Publicaciones en revistas de investigación -----	156
II. Participaciones en congresos -----	156
III. Estancias de investigación-----	157
IV. Equipos e instrumentos de caracterización, deposición y fabricación -----	160

Índice de figuras

Capítulo 1

FIG. 1-1. Estructuras cristalinas del ZnO -----	9
FIG. 1-2. Estructura cristalina del NiO -----	10
FIG. 1-3. Esquema del sistema de evaporación térmica -----	12
FIG. 1-4. Esquema del sistema de evaporación por haz de electrones -----	13
FIG. 1-5. Esquema del sistema de deposición sputtering -----	14
FIG. 1-6. Imagen del proceso de deposición en un reactor CVD -----	16
FIG. 1-7. Esquema del proceso de deposición por capas atómicas -----	17
FIG. 1-8. Diagrama de las diferentes modalidades de la técnica PE-ALD -----	19
FIG. 1-9. Diagrama de la metodología sol-gel -----	21
FIG. 1-10. Imagen del proceso de deposición por spin coating -----	22
FIG. 1-11. Diagrama del funcionamiento de un espectrofotómetro UV-Vis -----	25
FIG. 1-12. Modos normales de vibración -----	26
FIG. 1-13. Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro infrarrojo -----	27
FIG. 1-14. Diagrama del proceso de caracterización mediante elipsometría -----	28
FIG. 1-15. Esquema del proceso de análisis mediante XPS -----	30
FIG. 1-16. Esquema del proceso de difracción de rayos X -----	32
FIG. 1-17. Esquema del funcionamiento del difractómetro de rayos X -----	32
FIG. 1-18. Esquema del funcionamiento del sistema AFM -----	33
FIG. 1-19. Esquema del funcionamiento del microscopio SEM -----	34
FIG. 1-20. Esquema del sistema TEM -----	35

Capítulo 2

FIG. 2-1. Diagramas de banda de un capacitor n-MOS ideal (a) condición de banda plana, (b) inversión, (c) polarización con voltaje negativo $V_{GS} < 0$ V donde se forma una región de agotamiento y (d) polarización con voltaje positivo $V_{GS} > 0$ V, donde se forma una región de acumulación en semiconductor -----	47
---	----

FIG. 2-2. Estructuras principales de los TFTs (a) contactos S y D superiores de la compuerta inferior G, (b) contacto inferior de la compuerta inferior, (c) contacto superior de la compuerta superior, (d) contacto inferior de la compuerta superior -----	48
FIG. 2-3. Características de transferencias típica de un TFT -----	51
FIG. 2-4. Diagrama de un fotodiodo de unión p-n -----	54

Capítulo 3

FIG. 3-1. Equema representativo de un ciclo de PE-ALD para la deposición de Al_2O_3 -----	59
FIG. 3-2. Curvas de saturación para el GPC en función del tiempo de dosis de TMA para 100 ciclos de deposición de Al_2O_3 .-----	59
FIG. 3-3. Diagrama de la metodología de deposición de Al_2O_3 mediante PE-ALD -----	60
FIG. 3-4. Estructura de los capacitores fabricados sobre Si, (b) Esquema de la sección transversal de los capacitores fabricados sobre ITO/Vidrio mediante fotolitografía-----	65
FIG. 3-5. Esquema representativo de un ciclo de PE-ALD para la deposición de ZnO -----	63
FIG. 3-6. Ciclo ALD para la deposición de ZnO-----	63
FIG. 3-7. Curvas de saturación para el GPC en función del tiempo de dosis de DEZ para 100 ciclos de deposición de ZnO-----	64
FIG. 3-7. Esquema del proceso de fabricación de los TFTs -----	64
FIG. 3-8. Esquema heteroestructura fabricada para la caracterización I-V de las películas de ZnO -----	65
FIG. 3-9. Esquema del proceso de fabricación de los dispositivos mediante fotolitografía (a) TFTs, (b) capacitores y (c) resistores -----	67
FIG. 3-10. (a) Esquema de la sección transversal de los TFTs y (b) imagen de microscopia óptica de un TFT con dimensiones de canal de $40 \times 5 \mu m$. Esquema del sistema de evaporación por haz de electrones -----	68
FIG. 3-11. Metodología empleada para la obtención de películas delgadas de NiO_x mediante oxidación térmica de películas de Ni depositadas por e-beam -----	70
FIG. 3-12. (a) Esquema de la heteroestructura de los fotodiodos basados en $NiO_x/n-Si$ -----	71
FIG. 3-13. Diagrama del proceso de deposición de películas de NiO_x mediante Sol-Gel -----	72
FIG. 3-14. Metodología empleada para la síntesis de NPs de NiO_x -----	74

FIG. 3-15. Películas delgadas de NPs NiO _x funcionalizadas con EDA y MPA, con 3, 6 y 9 capas de NPs NiO _x depositadas -----	76
FIG. 3-16. Imagen del proceso de intercambio de ligando -----	76

Capítulo 4

FIG. 4-1. Espectro UV-Vis para películas delgadas de Al ₂ O ₃ espesores de ~ 50 nm sobre sustrato de cuarzo -----	81
FIG. 4-2. Índices de refracción de películas delgadas de Al ₂ O ₃ preparadas con plasmas de H ₂ O y O ₂ -----	83
FIG. 4-3. Espectros de elipsometría de películas delgadas de Al ₂ O ₃ con un espesor de ~50 nm sobre silicio -----	83
FIG.4-4. Espectros XPS de alta resolución de Al 2p (a) y O 1s de películas delgadas de Al ₂ O ₃ depositadas por plasmas de H ₂ O (b) y O ₂ (c) -----	86
FIG. 4-5. Band gap de Al ₂ O ₃ determinados por espectros XPS de O1s -----	87
FIG. 4-6. Imágenes AFM de la superficie de películas delgadas de Al ₂ O ₃ depositadas con plasmas de H ₂ O y O ₂ , tomadas en áreas seleccionadas al azar de 500 × 500 nm ² -----	88
FIG. 4-7. J -V características de los capacitores con capas de Al ₂ O ₃ : (a) 100 nm depositados sobre Si usando oxidantes H ₂ O y O ₂ ; (b) 25 nm depositados sobre sustrato de ITO/ vidrio con plasma de H ₂ O-----	90
FIG. 4-8. Gráficos de Tauc con el ajuste lineal (línea discontinua) de películas de ZnO depositado con plasmas de H ₂ O (a) y O ₂ (b). Las figuras insertadas muestran los espectros de transmisión en la región azul-UV -----	93
FIG. 4-9. Espectros de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ de una película delgada de ZnO sobre silicio depositada con plasma de H ₂ O -----	94
FIG. 4-10. Espectros XPS de encuesta (a) y de alta resolución Zn 2p _{3/2} (b) y O 1s (c) de películas de ZnO depositadas con plasma de H ₂ O y O ₂ -----	97
FIG. 4-11. Patrones de difracción de películas de ZnO depositadas con plasma H ₂ O y O ₂ sobre Si -----	98
FIG. 4-12. Patrones XRD de películas de ZnO sobre sustrato ITO/PET depositado con plasma H ₂ O -----	100

FIG. 4-13. Imágenes AFM obtenidas en un área de $1 \times 1 \mu\text{m}$ de ZnO delgada películas depositadas por plasma H_2O (a) y plasma de O_2 (b) -----	101
FIG. 4-14. Imagen 2D AFM de una película de ZnO depositada con plasma H_2O sobre sustrato ITO/PET -----	101
FIG. 4-15. Imagen SEM de la sección transversal de una película de ZnO depositada con plasma de H_2O -----	102
FIG. 4-16. Curvas I-V comparativas de películas de ZnO obtenidas con plasma de H_2O y O_2 -----	103
FIG. 4-17. (a) Capacitancia en función del área del capacitor. En el recuadro se muestra una imagen de un capacitor de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. (b) Dependencia de la capacitancia a diferentes frecuencias y áreas -----	105
FIG. 4-18. Imagen TEM de la sección transversal de la bicapa ZnO/ Al_2O_3 depositadas a 70°C sobre Si, (b) imagen HR-TEM de la película delgada de ZnO y (c) imagen HR-TEM de la interfaz ZnO/ Al_2O_3 -----	106
FIG. 4-19. Espectros de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ de la bicapa ZnO/ Al_2O_3 depositada sobre Si -----	107
FIG. 4-20. Característica TFT: (a) curvas de transferencia de saturación, $V_{\text{DS}} = 6 \text{ V}$ (b) curvas de salida para el TFT con dimensiones del canal $W40 \mu\text{m}/L 5 \mu\text{m}$, y (c) curvas de transferencia lineal, $V_{\text{DS}} = 0.1 \text{ V}$ -----	107
FIG. 4-21 (a) Resistencia total en función de la longitud del canal, y (b) resistencia del canal $R_{\text{ch}} \times W$ y resistencia en serie R_c en función del voltaje de compuerta -----	109
FIG. 4-22. Resultados de estrés con voltajes positivos y negativos aplicados en la compuerta: (a) PBS y (b) NBS para un TFT con dimensiones $W40/L5$; (c) PBS y (d) NBS para un TFT con dimensiones $W40/L40$ -----	111
FIG. 4-23. Variación de ΔV_T en función del tiempo de estrés para (a) PBS y (b) NBS ---	112
FIG. 4-24. Resistencia del ZnO en función de la longitud del serpentín. En el recuadro se muestra una imagen de una resistencia de $5000 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ -----	113
FIG. 4-25. (a) Transmitancia óptica y (b) Diagramas de Tauc de películas delgadas de NiO_x obtenidas a diferentes temperaturas de oxidación -----	114
FIG. 4-26. (a) espectros Ni $2p_{3/2}$ y (b) O $1s$ XPS de las películas preparadas a $400, 500$ y 600°C -----	115

FIG. 4-27. Patrones XRD de películas de Ni y NiO _x obtenidos a 400, 500 y 600 °C -----	117
FIG. 4-28. Imagen TEM de una muestra de NiO _x /Si obtenida a 400 °C. Los resultados de EELS en la capa de NiO _x se presentan en colores, verde para Ni y rojo para O-----	118
FIG. 4-29. Valor absoluto de las características corriente vs tensión del fotodiodo NiO _x /n-Si con NiO _x obtenido a 500 °C medido en oscuridad y bajo iluminación con luz roja, verde, azul y UV -----	119
FIG. 4-30. Diagrama de bandas de energía de la estructura p-NiO _x /SiO ₂ nativo/n-Si-----	120
FIG. 4-31. Fotorrespuesta de estructuras con NiO _x obtenida a 400 (curvas 1, 2), 500 (curvas 3, 4) y 600 °C (curvas 5, 6). Las curvas 1, 3 y 5 se midieron en la oscuridad, mientras que las curvas 2, 4 y 6 se midieron con luz-----	121
FIG. 4-32. Características C-V de alta frecuencia de fotodiodos con capas de NiO _x obtenidas a 400, 500 y 600 °C medidas en oscuridad y bajo iluminación de luz roja. La figura insertada muestra la capacitancia frente al voltaje de polarización de dispositivos con óxidos de 400 (curvas 1, 2) y 600 °C (curvas 3, 4): curvas 1 y 3, medidas en la oscuridad, curvas 2 y 4, bajo luz roja-----	122
FIG. 4-33. Capacidad de respuesta a polarización cero y polarización inversa de -1.5 V del fotodiodo con película de NiO _x obtenida a 500 °C-----	124
FIG. 4-34. La fotorrespuesta dependiente del tiempo a la luz roja, verde, azul y ultravioleta de un fotodiodo fabricado con películas de NiO _x preparada a 500 °C. Voltaje de polarización: (a) V _b = 0 V; (b) V _b = - 0.5 V -----	126
FIG. 4-35. (a) imagen TEM de nanopartículas de NiO _x y (b) distribución del tamaño de las partículas -----	127
FIG. 4-36. Patrones XRD de nanopartículas de NiO _x funcionalizadas con ácido oleico---	128
FIG. 4-37. Espectros de absorción UV-Vis y gráfico Tauc de NPs OA-NiO _x dispersas en clorobenceno -----	129
FIG. 4-38. Espectros de transmitancia UV-Vis y gráfico Tauc comparativos entre EDA-NiO _x y MPA-NiO _x en sustratos de vidrio -----	130
FIG. 4-39. Espectro FT-IR comparativo de películas delgadas de NPs OA-NiO _x , EDA-NiO _x y MPA-NiO _x sobre sustratos de vidrio-----	131
FIG. 4-40. Espectros XPS de alta resolución para Ni 2p _{3/2} y O 1s de las muestras EDA-NiO _x (a) y MPA-NiO _x (b)-----	132

FIG. 4-41. (a) y (b) Espectros UPS de las muestras EDA- NiO _x y MPA-NiO _x respectivamente; (c) diagramas de bandas comparativo -----	136
FIG. 4-42. (a) Espectros de transmisión UV-Vis comparativos de películas depositadas a 400 °C variando el número de capas, (b) espectro comparativo entre la película depositada a 250 y 400 °C, respectivamente-----	137
FIG. 4-43. XRD comparativos de películas de NiO _x depositadas por Sol-Gel a diferentes temperaturas de oxidación -----	138
FIG. 4-44. Espectros XPS de alta resolución para Ni 2p _{3/3} y O 1s de las muestras depositadas a 250 °C (a) y 400 °C (b)-----	139
FIG. 4-45. UPS Diagramas de bandas comparativos para películas de NiO _x depositadas a 250 y 400°C -----	141

Anexos

FIG. A-1. Laboratorio de Semiconductores Microelectrónica y Nanotecnología (LSMN) Instituto de Ingeniería, UABC, Mexicali-México-----	158
FIG. A-2. Laboratorio de películas delgadas, Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA V), Monterrey-México -----	158
FIG. A-3. Sala limpia clase 100, Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) IPN, Ciudad de México- México -----	159
FIG. A-4. Instituto de Nanociencias y Materiales de Aragón (INMA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza-España -----	159

Índice de tablas

TABLA. 3-1. Películas delgadas de Al_2O_3 con varios espesores depositadas sobre Si y cuarzo-----	58
TABLA. 3-2. Películas delgadas de ZnO con varios espesores depositadas sobre sustratos de Si, cuarzo y vidrio-----	64
TABLA. 3-3. Parámetros de deposición de películas de Al_2O_3 y ZnO mediante PE-ALD ---	67
TABLA. 3-4. Potencia óptica de los diferentes diodos emisores de luz utilizados en este estudio -----	71
TABLA. 3-5. Condiciones del proceso deposición de películas de NiO_x mediante Sol-Gel -	72
TABLA 3-6. Disoluciones empleadas para el intercambio de ligandos-----	75
TABLA 3-7. Espesores de las películas de NPs NiO_x funcionalizadas, determinados por perfilometría -----	77
TABLA 4-1. Valores del índice de refracción de películas delgadas de Al_2O_3 con dos tipos de oxidantes de plasma -----	84
TABLA. 4-2. Valores del índice de refracción reportados en literatura para Al_2O_3 -----	84
TABLA. 4-3. Relaciones de concentración de películas de Al_2O_3 obtenidas con los dos tipos oxidantes-----	86
TABLA. 4-4. Constante dieléctrica de las películas depositadas con plasma de H_2O en sustrato de ITO/vidrio determinada a partir de mediciones de C-V -----	90
TABLA. 4-5. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con películas delgadas de Al_2O_3 y los resultados reportados en la literatura -----	91
TABLA. 4-6. Relación de áreas obtenida de la región O 1s de los espectros XPS de películas de ZnO con dos tipos de plasmas oxidantes-----	97
TABLA. 4-7. Tamaños de cristal de películas de ZnO -----	100
TABLA. 4-8. Parámetros extraídos de las características TFT-----	108
TABLA. 4-9. Comparación de los resultados obtenidos con TFTs de ZnO reportados en la literatura -----	112
TABLA. 4-10. Tamaños de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer -----	117
TABLA. 4-11. Capacidad de respuesta de los tres tipos de fotodiodos con polarización cero -----	124

TABLA. 4-12. Comparación de los valores de responsividad (R) de fotodiodos NiO/Si obtenidos en este estudio con los reportados en la literatura -----	125
TABLA. 4-13. Tamaños de cristalitas de NPs OA-NiO _x obtenidos por la ecuación de Scherrer-----	128
TABLA. 4-14. Porcentajes atómicos determinados por XPS para las muestras OA-NiO _x , EDA-NiO _x y MPA-NiO _x -----	133
TABLA. 4-16. Porcentajes atómicos determinados por XPS para las películas de NiO _x depositadas por Sol-Gel -----	140
TABLA. 4-17. Energía de enlace y areas obtenidas en la región O 1s de los espectros XPS las películas de NiO _x depositadas por Sol-Gel-----	140

Resumen

El objetivo y principal aportación de este proyecto de investigación, fue el desarrollo de algunos procesos de síntesis, deposición y caracterización de películas delgadas de Al_2O_3 , ZnO y NiO_x , y su aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Se logró obtener con éxito, películas delgadas de Al_2O_3 y ZnO a baja temperatura mediante la técnica de deposición por capas atómicas mejorada con plasma (PE-ALD), estas películas presentaron excelentes propiedades ópticas, morfológicas, estructurales, composicionales y eléctricas, que permitieron su aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos. Las películas de Al_2O_3 y ZnO se utilizaron como dieléctrico y semiconductor tipo-n respectivamente, en la fabricación de transistores de película delgada transparente, capacitores y resistores, estos dispositivos presentaron propiedades muy prometedoras para aplicaciones en electrónica flexible.

Se logró obtener y caracterizar con éxito películas delgadas de NiO_x a partir de la oxidación térmica a 400 °C, 500 °C y 600 °C de películas delgadas de Ni depositadas por la técnica de evaporación con haz de electrones (e-beam). Se fabricaron fotodiodos basados en una heteroestructura NiO_x/Si . Los diodos con capa de NiO_x obtenidos a 500 °C mostraron el mejor rendimiento en términos de corriente inversa y fotorespuesta. A 0 V estos diodos tienen responsividades entre 0.85 y 0.41 A/W para longitudes de onda en el rango de 365 – 635 nm, mientras que bajo un sesgo inverso de -1.5 V la responsividad aumenta a valores entre 59 y 32 A/W. Estas responsividades son mucho más altas que las reportadas previamente para fotodiodos basados en heteroestructura NiO/Si y se encuentran entre los valores más altos publicados para detectores de banda ancha.

Por último, se desarrollaron dos procesos de síntesis y deposición de películas delgadas y nanopartículas de NiO_x mediante el método Sol-Gel y la síntesis coloidal respectivamente, ambos procesos resultaron ser sencillos, de bajo costo y permitieron obtener NiO_x con propiedades ópticas, estructurales, morfológicas, composicionales, muy prometedoras para aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

Abstract

The goal and main contribution of this research project was to develop processes of synthesis, deposition and characterization of Al_2O_3 , ZnO and NiO_x thin films and application of these films in electronic and optoelectronic devices. Al_2O_3 and ZnO thin films were successfully prepared at low temperature by plasma-enhanced atomic layer deposition (PE-ALD). The films presented excellent optical, morphological, structural, compositional and electrical properties, which allowed their application in electronic devices. Al_2O_3 and ZnO films were used as dielectric and n-type semiconductor, respectively, in transparent thin film transistors, capacitors (Al_2O_3) and resistors (ZnO). The fabricated devices presented very promising characteristics for applications in flexible electronics.

NiO_x thin films obtained by thermal oxidation at 400 °C, 500 °C and 600 °C of metallic nickel (Ni) were successfully characterized. Photodiodes based on NiO_x/Si heterostructures were fabricated. The diodes with NiO_x layer obtained at 500 °C showed best performance in terms of reverse current and photoresponse. At 0 V these diodes have responsivities between 0.85 and 0.41 A/W for wavelengths in the 365 – 635 nm range, while under a reverse bias of -1.5 V the responsivity increases to values between 59 and 32 A/W. These responsivities are much higher than those previously reported for photodiodes based on NiO/Si heterostructure and are among the highest published values for broadband photodetectors.

Finally, two processes were developed for synthesis and deposition of NiO_x thin films and nanoparticles using the Sol-Gel method and colloidal synthesis, respectively. Both processes turned out to be simple and low cost allowing preparation of NiO_x films and nanoparticles with optical, structural, morphological, compositional properties, very promising for applications in electronic and optoelectronic devices.

Introducción

Los óxidos metálicos son una familia de materiales, cuya estructura química está conformada básicamente por la presencia de cationes metálicos y átomos de oxígeno. Por su naturaleza resistiva, los óxidos metálicos se comenzaron a usar en la industria como aislantes en una gran cantidad de circuitos electrónicos, hasta el descubrimiento de sus propiedades conductoras en forma de películas delgadas transparentes; estas últimas se consideran capas de material con espesores que van desde algunos pocos nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros, las cuales se obtienen por condensación de materia, como átomos o moléculas sobre una superficie o sustrato. Existen muchos óxidos metálicos, la mayoría son aislantes: tiene una banda prohibida muy ancha y baja conductividad de cargas. Sin embargo, algunos óxidos metálicos, presentan una menor anchura de banda prohibida y/o mayor conductividad de cargas. Este trabajo de investigación es muestra de la gran variabilidad en las propiedades eléctricas de los óxidos metálicos, por ejemplo, el óxido de aluminio (Al_2O_3) se empleó como capa aislante, por otro lado, tenemos el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de níquel no estequiométrico (NiO_x), los cuales se emplearon como óxidos semiconductores de tipo n y tipo p respectivamente.

Las propiedades funcionales de los óxidos metálicos nanoestructurados en forma de película delgada, dependen en gran medida de la estructura cristalina del óxido, composición química, defectos intrínsecos, dopaje, etc., que rigen su funcionamiento eléctrico, óptico, químico y mecánico. Los métodos de obtención y los parámetros de crecimiento determinan fuertemente la morfo-estructura característica y por tanto las propiedades físico-químicas de los óxidos metálicos. Sus aplicaciones se atribuyen a dos características estructurales importantes, las vacancias de oxígeno, y en algunos óxidos a la presencia de cationes con estados de valencia diferentes. Estos defectos aunados a la naturaleza del catión metálico que conforma la estructura del óxido, repercuten en la estructura electrónica y la banda prohibida (band gap) del material, dando como resultado óxidos semiconductores “tipo-n” y/o “tipo-p”, los primeros se caracterizan por el transporte de portadores de carga negativa (electrones e^-) y los segundos, por el transporte de portadores de carga positiva (huecos h^+). Estas propiedades semiconductoras de los óxidos metálicos, son aprovechadas para la formación

de la unión p-n, dicha unión es la base del funcionamiento de la mayoría de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [1]. Por todas las razones anteriormente mencionadas, los óxidos metálicos se emplean en una vasta gama de aplicaciones, tales como: celdas solares [2], circuitos integrados fotónicos [3], capas dieléctricas [4] óxidos conductores transparentes (TCO) [5] sensores químicos [6], catálisis y fotocatalisis [7], protección contra la corrosión [8], celdas de combustión [9], conversión y almacenamiento de energía [10], entre otras.

Este proyecto de investigación se enfocó en la síntesis, deposición y caracterización de películas de Al_2O_3 y ZnO obtenidas a baja temperatura ($70\text{ }^\circ\text{C}$), mediante la técnica de deposición por capas atómicas mejorada con plasma (PE-ALD), para su aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos tales como: capacitores, resistores y transistores de película delgada transparente (TFT). Por otro lado, se estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas, composicionales y eléctricas, de películas y nanopartículas de NiO_x , obtenidas mediante diversas técnicas de síntesis y deposición entre ellas: Sol-Gel, síntesis coloidal, oxidación térmica de películas delgadas de níquel (Ni) por evaporación por haz de electrones (e-beam). También se estudió el efecto de la temperatura de oxidación, en las propiedades de fotodetectores fabricados con películas de NiO_x , obtenidas por oxidación térmica de películas delgadas de Ni depositadas por e-beam.

Planteamiento del problema

En la actualidad, la tecnología del silicio continúa predominando en la mayoría de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos que utilizamos en nuestra vida cotidiana. Sin embargo, esta tecnología no puede sostener la mejora continua del rendimiento requerido, fomentado por las necesidades de la industria y la sociedad. Las tecnologías emergentes en particular la solar, la electrónica transparente y flexible, han impulsado el desarrollo sin precedentes de nuevos semiconductores, y han sido determinantes en el avance e implementación de nuevas técnicas de síntesis y deposición de materiales nanoestructurados; todo este avance tecnológico a pasos agigantados, representa una amplia y novedosa línea de investigación, que avanza constantemente y propone nuevos desafíos en la ciencia e ingeniería de los materiales. En todo este panorama, las películas delgadas de óxidos metálicos semiconductores, han sido objeto de estudio y han estado a la vanguardia de las

investigaciones relacionadas con resolver las necesidades de estas tecnologías emergentes. De la gran familia óxidos metálicos, destacan en particular los óxidos de Al_2O_3 , ZnO y NiO_x , los cuales se muestran como candidatos prometedores para aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Debido a sus características y propiedades físico-químicas, las cuales se abordan y desglosan en el capítulo 1.

Con este trabajo de investigación pretendemos aportar conocimiento relevante en el estudio de las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas, composicionales y eléctricas, de películas delgadas de Al_2O_3 , ZnO y NiO_x , obtenidas mediante diversas técnicas de síntesis y deposición. También aspiramos aplicar las películas obtenidas, en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

Justificación

La obtención de óxidos metálicos nanoestructurados en forma de película delgada utilizados para la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, ha sido un tema de estudio llamativo para la comunidad científica durante los últimos años, puesto que estos materiales presentan muchas propiedades interesantes que les otorgan versatilidad y un amplio uso en diversos campos de la ciencia y la tecnología, Especialmente en dispositivos electrónicos transparentes y flexibles. Para fabricación de estos dispositivos son necesarios semiconductores tipo-n y tipo-p así como materiales aislantes, todos depositados a baja temperatura. Con este trabajo de investigación pretendemos aportar conocimiento relevante en el estudio de las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas, composicionales y eléctricas, de películas delgadas de Al_2O_3 , ZnO y NiO_x , obtenidas mediante diversas técnicas de síntesis y deposición. También aspiramos aplicar las películas obtenidas, en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Este proyecto de investigación se desarrollado en el marco de un convenio de co-tutela de tesis entre el Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, México y el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, España. También se realizado actividades experimentales en las instalaciones del Centro de Investigaciones de Materiales Avanzados (CIMAV, unidad Monterrey), Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología del Instituto de Politécnico Nacional (IPN, México)

y el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, (INMA, Zaragoza). Este proyecto de tesis doctoral, está directamente relacionado con las líneas del conocimiento que se desarrollan en cada uno de los grupos de investigación de las instituciones antes mencionadas, por ende, se tiene gran expectativa con los resultados obtenidos.

Hipótesis

El uso de la técnica de deposición por capas atómicas mejorada con plasma, podría permitir la obtención a baja temperatura de películas delgadas de Al_2O_3 y ZnO . Además, las películas obtenidas de Al_2O_3 y ZnO , se podrían aplicar como dieléctrico de compuerta y semiconductor tipo-n respectivamente, en transistores de película delgada transparente.

Se puede sintetizar películas delgadas de NiO_x , mediante las técnicas de Sol-Gel, síntesis coloidal, oxidación térmica de películas delgadas de Ni depositadas por la técnica e-beam. Adicionalmente, estas películas tendrán propiedades semiconductoras de tipo-p y se podrán aplicar en fotodetectores.

Referencias

1. C.G. Granqvist, Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 99 (2012) 1-13.
2. M. Warasawa, A. Kaijo, M. Sugiyama, Advantages of using amorphous indium zinc oxide for window layer in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells. *Thin Solid Films* 520 (2012) 2129-2122.
3. R.T. Wen, C.G. Granqvist, G.A. Niklasson, Anodic electrochromism form energy-efficient windows: cation/anion-based surface processes and effects of crystal facets in nickel oxide thin films, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 3359–3370.
4. J. Castillo-Saenz, N. Nedev, B. Valdez-Salas, M. Curiel-Alvarez, M.I. Mendivil-Palma, N. Hernandez-Como, M. Martinez-Puente, D. Mateos, O. Perez-Landeros, E. Martinez-

- Guerra, Properties of Al₂O₃ Thin Films Grown by PE-ALD at Low Temperature Using H₂O and O₂ Plasma Oxidants *Coatings* 11 (2021) 1266.
5. I. Bouessay, A. Rougier, P. Poizot, J. Moscovici, A. Michalowicz, J.M. Tarascon, Electrochromic degradation in nickel oxide thin film: a self-discharge and dissolution phenomenon, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3737–3745.
 6. P.C. Chou, H.I. Chen, I.P. Liu, C.C. Chen, J.K. Liou, K.S. Hsu, W.C. Liu, Hydrogen sensing performance of a nickel oxide (NiO) thin film-based device, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 729–734.
 7. D.J. Yun, S.W. Rhee, Deposition of NiO_x thin films with radio frequency magnetron sputtering and their characteristics as a source/drain electrode for the pentacene thin film transistor, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26 (2008) 1787–1793.
 8. K.C. Liu, M.A. Anderson, Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc* 143 (1996) 124–130.
 9. P. Zhai, Q. Yi, J. Jian, H. Wang, P. Song, C. Dong, X. Lu, Y. Sun, J. Zhao, X. Dai, Y. Lou, H. Yang, G. Zou, Transparent p-type epitaxial thin films of nickel oxide, *Chem. Commun* 50 (2014) 1854–1856.
 10. J. R. Manders, S. W. Tsang, M. J. Hartel, T. H. Lai, S. Chen, C. M. Amb, F. R. Reynolds, and F. So, *Adv. Funct. Mater.* 23, 2993 (2013).

Objetivos

1. Objetivo General

Sintetizar, depositar y caracterizar películas delgadas de Al_2O_3 , ZnO y NiO_x , y aplicarlas en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

2. Objetivos Específicos

- ✚ Desarrollar un proceso de síntesis y deposición de películas delgadas de Al_2O_3 y ZnO utilizando la técnica PE-ALD a baja temperatura.
- ✚ Depositar y caracterizar películas de Al_2O_3 y ZnO sobre sustratos de Si, vidrio y cuarzo para optimizar los parámetros de deposición, y mejorar las propiedades eléctricas, ópticas, estructurales y morfológicas de las películas delgadas.
- ✚ Depositar y caracterizar películas delgadas de Al_2O_3 y ZnO sobre sustrato flexible (ITO-PET), utilizando la técnica PE-ALD a baja temperatura.
- ✚ Fabricar y caracterizar, capacitores, resistores y transistores de película delgada utilizando las películas delgadas de Al_2O_3 y ZnO como dieléctrico y semiconductor, respectivamente.
- ✚ Obtener y caracterizar películas delgadas de NiO_x a partir de la oxidación térmica de películas delgadas de Ni depositadas por la técnica de evaporación con haz de electrones (e-beam).
- ✚ Estudiar el efecto de la temperatura de oxidación de las películas de Ni, en las propiedades de los fotodetectores basados en la heteroestructura $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$.
- ✚ Desarrollar un proceso de síntesis y deposición de películas delgadas y nanopartículas de NiO_x , mediante la síntesis coloidal.
- ✚ Caracterizar las películas y nanopartículas de NiO_x obtenidas, mediante técnicas ópticas, estructurales, morfológicas, eléctricas y de composición química.
- ✚ Desarrollar un proceso de síntesis y deposición de películas delgadas de NiO_x , mediante el método Sol-Gel.

Capítulo 1

Técnicas de deposición y caracterización de películas delgadas de óxidos metálicos

“En este capítulo se abordan los aspectos generales de las propiedades y aplicaciones de las películas delgadas de Al_2O_3 , ZnO y NiO_x . Además, se describen los fundamentos teóricos y conceptuales de los métodos y técnicas de síntesis, deposición y caracterización de dichas películas”.

1.1. Propiedades y aplicaciones de películas delgadas de óxido de aluminio (Al_2O_3)

El óxido de aluminio (“*alúmina o corindón*” nombres comerciales) es un compuesto que presenta una estructura policristalina o amorfa dependiendo de la temperatura de síntesis. Es un material extremadamente duro, solo es superado en dureza por el diamante, tiene una densidad de $\sim 4 \text{ g/cm}^3$, un punto de fusión de $2015 \text{ }^\circ\text{C}$, un punto de ebullición de $2980 \text{ }^\circ\text{C}$, un índice de refracción de ~ 1.76 para la forma policristalina y ~ 1.62 para su forma amorfa, posee una alta estabilidad química y es insoluble en muchos solventes. Las películas delgadas de óxido de aluminio amorfo han sido objeto de estudio de la comunidad científica durante muchos años, debido a sus propiedades físico-químicas tales como: banda prohibida de $\sim 7 \text{ eV}$ [1], constante dieléctrica ($\kappa = 8$) [2], campo eléctrico de rompimiento de $\sim 6 \text{ MV/cm}$ [3] alta transmitancia óptica $> 90\%$ [4,5], alta estabilidad ante la corrosión [6], entre otras propiedades que lo convierten en un material prometedor en aplicaciones como dieléctrico de compuerta en transistores de película delgada transparente [7,8], memorias resistivas [9], barrera de difusión para gases [10], para encapsulación de dispositivos fotovoltaicos [11], cobertura superficial de electrodos y fotoelectrodos para sistemas de almacenamiento de energía electroquímica [12] y pasivación contra la corrosión [6].

1.2. Propiedades y aplicaciones de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc es un semiconductor del grupo II-VI, el cual presenta una conductividad de tipo-n, provocada por la presencia de defectos en su estructura cristalina, y por vacancias de oxígeno y zinc. El ZnO presenta una banda prohibida directa de $\sim 3.3 \text{ eV}$ [13,14], propiedad que lo convierte en un material transparente en todo el rango de longitudes de onda del espectro visible. El ZnO puede adoptar tres estructuras cristalinas (wurtzita hexagonal, halita cúbica o blenda de zinc), estas estructuras dependen del método y las condiciones de crecimiento del material, la figura 1-1 muestra las diferentes estructuras cristalinas que puede adoptar el ZnO .

El ZnO en forma de película delgada ha sido ampliamente estudiado durante muchos años, debido a su alta estabilidad química [15], alta resistencia a la radiación, alta transmitancia en espectro visible 80-90 % [15], una resistividad mínima de $\sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ [16], entre otras propiedades, que lo convierten en un material muy prometedor para en diversas aplicaciones. Las películas de ZnO se han aplicado como óxido transparente conductor (TCO) [17], capa semiconductor en TFTs transparentes y flexibles [18,19], sensores ópticos [20], sensores químicos [14], dispositivos piezoeléctricos [21,22], fotocátalisis [23], capa de transporte de electrones en celdas fotovoltaicas [24], diodos tipo Schottky [25].

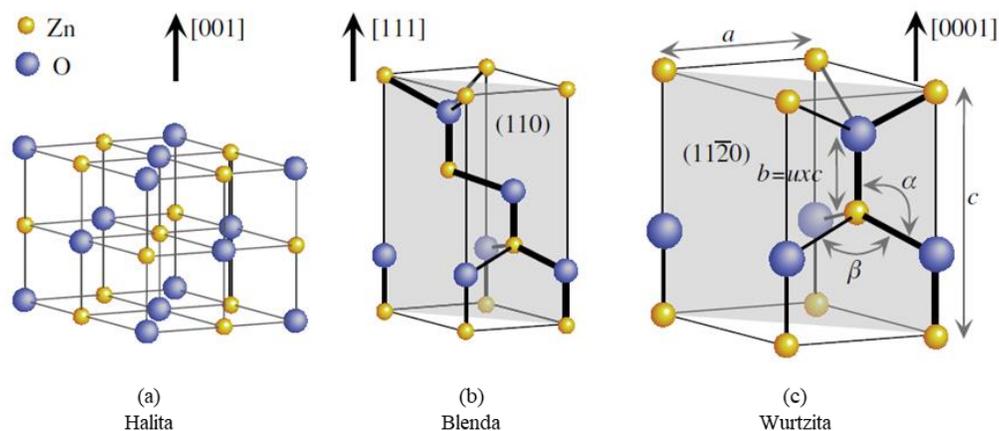


FIG. 1-1. Estructuras cristalinas del ZnO [26].

1.3. Propiedades y aplicaciones de películas delgadas de óxido de níquel (NiO_x)

El óxido de níquel estequiométrico (NiO) es un aislante de Mott con una conductividad de $10^{13} \Omega \text{ cm}^{-1}$, mientras que el óxido de níquel no estequiométrico es un semiconductor de tipo-p [27]. La conductividad de tipo p está asociada con las vacantes de Ni^{2+} y/o la presencia de oxígeno intersticial y otros tipos de defectos en la estructura cristalina. Las opciones de óxido

metálicos de tipo-p para aplicaciones optoelectrónicas se reduce drásticamente en comparación con los óxidos de tipo-n. Algunos de los materiales de óxido de tipo-p comúnmente empleados son Cu_2O , SnO , y NiO_x [28, 29]. Entre estos, el SnO y el Cu_2O tienden a oxidarse más y formar SnO_2 de tipo-n o CuO con un intervalo de banda más bajo, mientras que el NiO_x es estable en condiciones ambientales [30]. Además de la estabilidad, el NiO_x muestra otras propiedades atractivas, como una gran banda prohibida de ~ 3.8 eV, que hace que el material sea transparente en el rango de longitudes de onda del espectro visible y una baja afinidad de electrones. Las películas delgadas de NiO_x se han utilizado como capa de transporte de huecos en células solares de perovskita que ofrecen altas eficiencias y estabilidades mejoradas [31-34], como capa de inyección de huecos en diodos emisores de luz [35], como capa de tipo-p en heterouniones p-n [36], capa activa en transistores de película delgada con canal tipo p [27], como fotodiodos [37], en dispositivos electrocrómicos [38,39], en sensores químicos [40] y como fotocatalizador en procesos avanzados de oxidación [41,42]. En las células solares se han logrado eficiencias de hasta el 20.8% y una retención de la estabilidad del 97-100% del rendimiento del dispositivo durante 310 días [31].

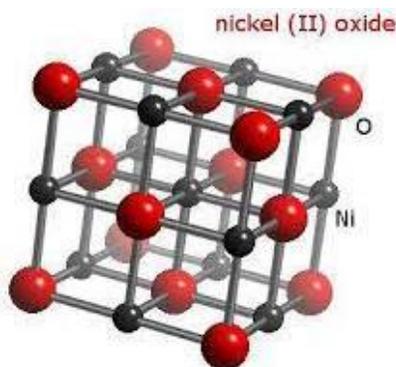


FIG. 1-2. Estructura cristalina del NiO [43].

1.4. Métodos físicos de deposición

Los métodos físicos de deposición de películas delgadas o “*Physical Vapor Deposition*” (PVD por sus siglas en inglés); son todas aquellas técnicas que se fundamentan en la formación de un vapor del material que se pretende depositar, en forma de película delgada sobre una superficie o sustrato. Para formar dicho vapor, el material de partida o (blanco), se encuentra en estado sólido, y es sometido a un proceso ya sea por pulverización mediante el impacto de partículas cargadas sobre la superficie del blanco, o utilizando un láser de alta potencia, una descarga eléctrica, un haz de electrones o mediante una fuente de calor que proporcione la temperatura adecuada para que el material se evapore y luego se condense sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada. A continuación, se describen los fundamentos teóricos de los métodos físicos de deposición empleados en este trabajo.

1.4.1. Evaporación térmica

La evaporación térmica es tal vez la técnica de deposición física más antigua. Actualmente, sigue siendo muy empleada para la deposición de películas delgadas de diversos materiales, entre ellos los metales, aleaciones y algunas cerámicas. En general, la técnica se fundamenta en la formación de un vapor del material o blanco a depositar, mediante sublimación, ebullición o evaporación térmica [44]. A posteriori, el vapor del material se condensa sobre la superficie del sustrato, dando paso a la formación de la película delgada.

El material a evaporar se suele colocar en un crisol o sobre un filamento el cual suele ser de tungsteno (W); la evaporación del material se logra aplicando alta corriente eléctrica a través del filamento, lo que provoca el calentamiento de este, y por ende del material a depositar.

Este proceso se lleva a cabo dentro de una campana en condiciones de alto vacío, el cual se logra mediante el uso de dos bombas, una mecánica y una bomba difusora o turbomolecular. La bomba mecánica logra un vacío de $\sim 10^{-2}$ mbar, y la bomba difusora alcanza un vacío de $\sim 10^{-6}$ mbar. Es muy importante garantizar un alto vacío en el proceso de deposición, para disminuir la concentración de moléculas y partículas en el ambiente de la cámara, y de esta forma, evitar o disminuir la probabilidad de colisiones e interacciones de dichas moléculas y

partículas del medio con los átomos o moléculas del material a depositar. El espesor de la película se controla por lo general, mediante el uso de una microbalanza de cuarzo.

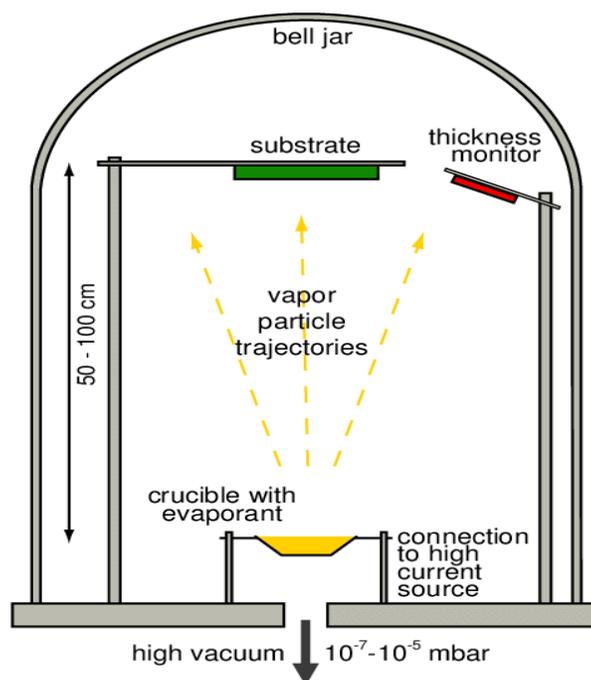


FIG. 1-3. Esquema del sistema de evaporación térmica [45].

1.4.2. Deposición física de vapor por haz de electrones (e-beam)

La evaporación por haz de electrones o “*e-beam evaporation*”, es un método físico de deposición en el cual, el material a evaporar o blanco, está en forma de pellet o sólido comprimido. El haz de electrones se puede generar a partir de cañones de electrones mediante emisión termoiónica, emisión de electrones de campo o el método de arco anódico. El haz de electrones se acelera a una alta energía cinética y se enfoca hacia el blanco, el cual se encuentra contenido en un crisol. La energía cinética de los electrones se convierte en energía térmica que aumentará la temperatura de la superficie del material a depositar, lo que provocará la evaporación y la deposición sobre el sustrato. La tasa de deposición depende del material de partida y de la potencia del haz de electrones. El espesor de la película depositada se puede medir in situ mediante una microbalanza de cristal de cuarzo [44, 46].

e-beam se caracteriza por la producción de una alta tasa de deposición, las condiciones de vacío y temperatura del sustrato, la tasa de depósito puede variar entre 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ y 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ a temperaturas del sustrato relativamente bajas. El proceso e-beam ofrece amplias posibilidades para controlar la estructura y la morfología de la película, con propiedades deseadas como recubrimiento denso, alta eficiencia térmica y baja contaminación. El proceso se suele llevar a cabo en condiciones de alto y/o ultra-alto vacío, la cámara de deposición se evacua a una presión en un intervalo de 10^{-5} - 10^{-8} Torr.

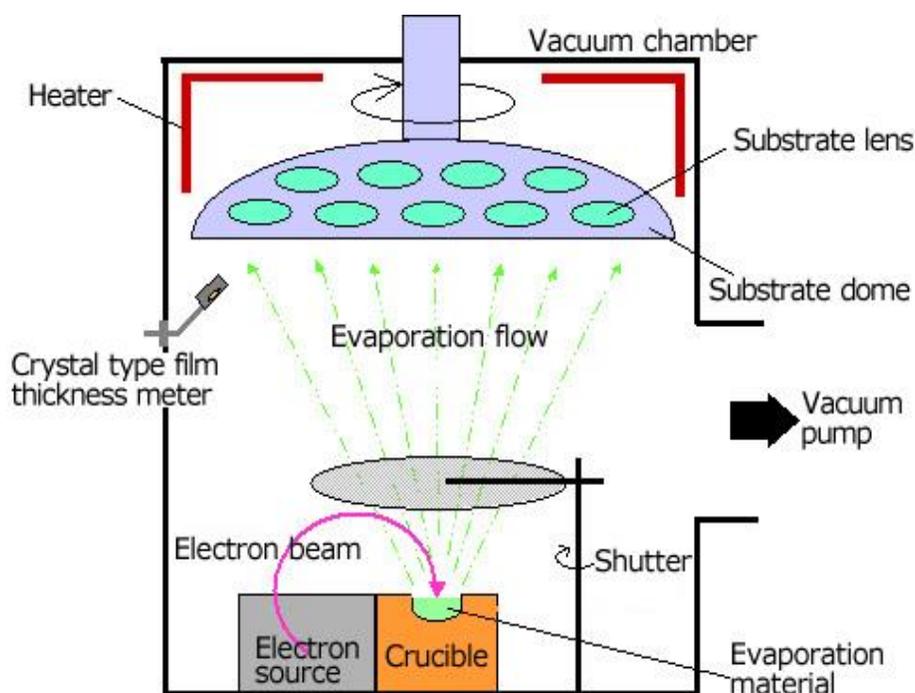


FIG. 1-4. Esquema del sistema de evaporación por haz de electrones [47].

1.4.3. Erosión iónica (sputtering)

La erosión iónica o “*sputtering*” es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado “blanco” mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. El proceso tiene lugar en una cámara de vacío, en la cual se genera un plasma mediante la aplicación de varios centenares de voltios y el suministro de un gas inerte,

comúnmente argón. Este plasma está conformado por átomos de argón, iones de argón con carga positiva y electrones libres. Un campo magnético acelera los iones de argón con carga positiva en dirección del blanco con carga negativa (el cátodo). Allí colisionan con la superficie del cátodo con una elevada energía cinética de entre varias decenas y un centenar de electronvoltios (eV). De una forma similar a un juego de billar, las partículas de argón desplazan átomos de la superficie del cátodo. De esta manera, el material o blanco es erosionado lentamente. Los átomos liberados del cátodo se trasladan a través de la cámara de vacío hasta colisionar con el substrato dispuesto en dirección contraria al blanco, donde se deposita en forma de película delgada [44,48].

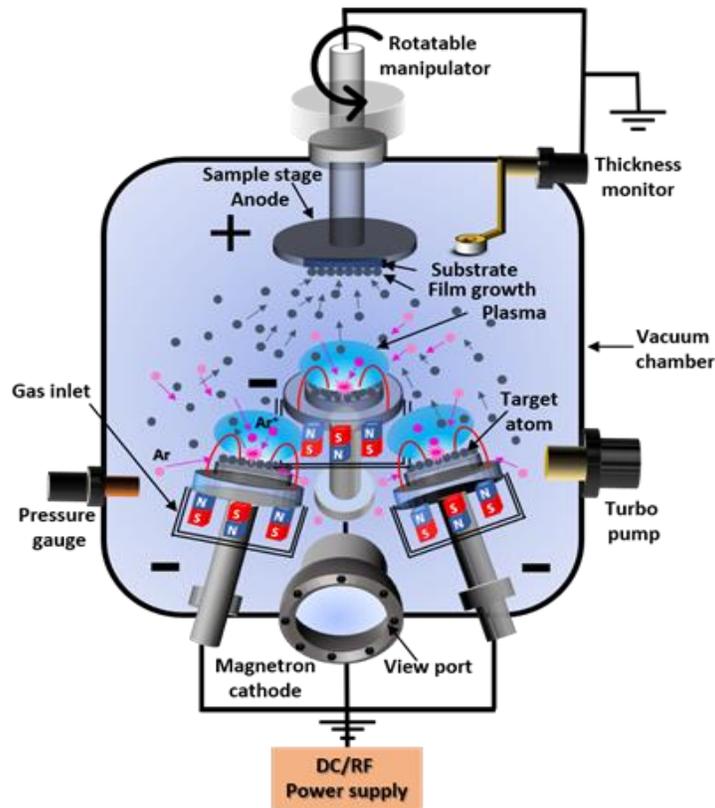


FIG. 1-5. Esquema del sistema de deposición sputtering [49].

1.5. Métodos químicos de deposición

A diferencia de los métodos físicos de deposición, los cuales parten directamente del material en estado sólido a depositar, en los métodos químicos en fase vapor, se parte de precursores en fase gaseosa (a veces en forma líquida que pasan a estado de vapor) los cuales mediante reacción química dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato. Sin embargo, no todos los métodos químicos deposición se llevan a cabo en fase gaseosa, por ejemplo, el método sol-gel, la síntesis coloidal, la deposición por baño químico, se consideran métodos químicos de deposición por vía húmeda. A continuación, se describen los fundamentos teóricos de algunas técnicas de deposición química.

1.5.1. Deposición química en fase vapor (CVD)

La deposición química en fase vapor “*Chemical Vapor Deposition, CVD*” se basa en el desplazamiento del equilibrio químico entre una fase gaseosa (precursores o reactantes) hacia una fase sólida (película delgada). Los precursores reaccionan químicamente cerca o en la superficie del sustrato para formar un producto sólido.

El proceso de deposición se suele llevar a cabo en un reactor tubular de cuarzo, los parámetros de deposición, como son la presión parcial de los precursores, temperatura, flujo del gas, geometría del reactor, entre otros; deben de ser optimizados para obtener películas de alta calidad a la adecuada velocidad. La reacción puede ocurrir en fase gaseosa (descomposición homogénea) o bien en la interfaz sólido-gas (descomposición heterogénea), aunque en el primer caso conduce a la formación de polvo que impide alcanzar una elevada adherencia de las películas. Esta técnica es una de las más consolidadas en la industria microelectrónica, se emplea en la fabricación de circuitos integrados, y se suele utilizar para la deposición de silicio policristalino, nitruro de silicio (Si_3N_4), dióxido de silicio (SiO_2), algunos metales como molibdeno (Mo), níquel (Ni), titanio (Ti), tántalo (Ta) y tungsteno (W) [44].

Existen algunas variantes del proceso CVD, entre ellas se encuentran: deposición química en fase vapor a presión atmosférica (AP-CVD), deposición química en fase vapor a baja presión (LP-CVD), deposición química en fase vapor mejorada con plasma (PE-CVD), deposición

química en fase vapor con microondas asistido por plasma (MP-CVD), deposición química en fase vapor metal-orgánica (MO-CVD) [44].

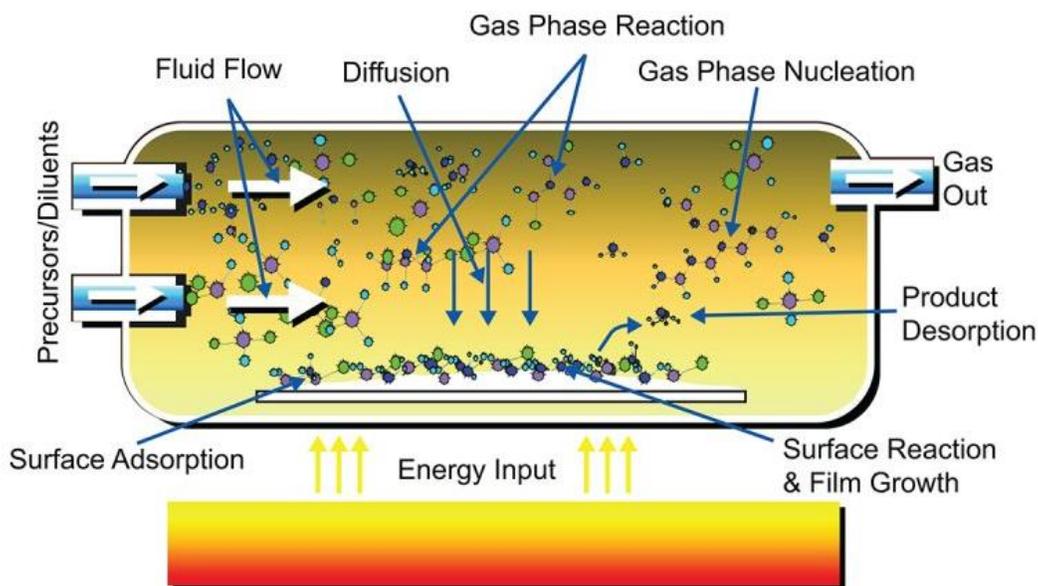


Fig. 1-6. Imagen del proceso de deposición en un reactor CVD [50].

1.5.1.1. Deposición química en fase vapor mejorado con plasma (PE-CVD)

El proceso PE-CVD se da, mediante la activación de los precursores en el interior del reactor, aplicando una descarga eléctrica inducida, lo que resulta en la formación del plasma. El objetivo fundamental de la técnica, consiste en lograr la ionización o disociación mediante el impacto electrónico de las moléculas y átomos de plasma. Entre las ventajas que presenta la técnica, se encuentra la reducción de la temperatura de deposición en comparación a la técnica de CVD convencional [44].

1.5.2. Deposición por capas atómicas (ALD)

La deposición por capa atómica o ALD, es una técnica en fase gaseosa; en la que, a diferencia de CVD, los precursores se suministran secuencialmente a la cámara de reacción en pulsos y nunca están presentes al mismo tiempo, lo que permite reacciones superficiales auto-limitantes. La naturaleza auto-limitante de ALD da como resultado que las reacciones en la

superficie terminen una vez que se consuman todos los sitios reactivos, por lo que la película crece a nivel atómico. El proceso de deposición consta de 4 pasos secuenciales los cuales son: (1-pulso del precursor, 2-purga del precursor, 3-pulso del agente oxidante y 4-purga del oxidante), estos pasos en conjunto forman lo que se conoce comúnmente como “*ciclo de ALD*” [51]. En la primera etapa se da el proceso de quimisorción del precursor organometálico en la superficie del sustrato; luego entra a la cámara de reacción un flujo de gas inerte que evacua los productos de la reacción anterior; seguido de la entrada del agente oxidante que reacciona con las moléculas del precursor; por último, se efectúa otra purga con el gas inerte para la eliminación de exceso de productos en la reacción de oxidación. La figura 1-11 muestra un esquema del proceso de deposición ALD.

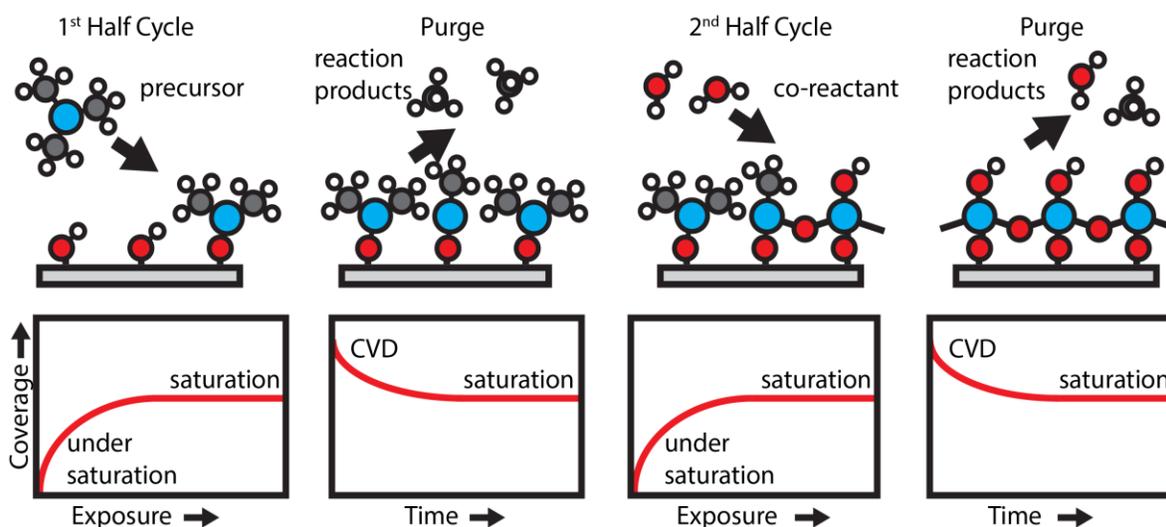


FIG. 1-7. Esquema del proceso de deposición por capas atómicas [51].

Existen muchas variantes de la técnica, pero las más utilizadas son ALD térmico y ALD mejorado o asistido con plasma (PE-ALD).

1.5.2.1 ALD térmico

ALD térmico o convencional, es el sistema tradicional de deposición por capas atómicas, su desarrollo tuvo lugar en la década de los 60's. En la actualidad es una de las técnicas más

posicionadas en la industria microelectrónica, destacándose especialmente en la obtención de películas delgadas de alta calidad de óxidos metálicos semiconductores y dieléctricos, por ejemplo: TiO_2 , SnO , ZnO , HfO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 [52]. Para garantizar un proceso óptimo, se suele trabajar en un rango de temperaturas ≥ 200 °C [53] aunque la técnica no está restringida a ese rango de temperaturas. Se ha demostrado que es posible depositar a temperaturas ≤ 100 °C [54-58]. Sin embargo, cuando se opera en este intervalo de temperatura, la técnica tiene algunas desventajas, como bajas tasas de crecimiento por ciclo (GPC), alto consumo de precursor organometálico y largos tiempos de deposición.

1.5.2.2 Deposición por capas atómicas mejorada o asistido con plasma (PE-ALD)

Recientemente, se ha propuesto la deposición por capa atómica mejorada con plasma (PE-ALD) con el fin de superar las limitaciones y ampliar las capacidades de los procesos de ALD convencionales. PE-ALD ofrece varias ventajas en la deposición de películas delgadas en comparación con ALD térmico y otras técnicas de deposición en fase de vapor [52]. La alta reactividad de las especies como electrones, iones y radicales, generadas por el plasma en la etapa de exposición del agente oxidante, provoca nuevas reacciones químicas, que pueden ser controladas por los parámetros del proceso de crecimiento.

El oxidante convencional para el crecimiento mediante ALD térmico es H_2O . Sin embargo, para PE-ALD se pueden utilizar otros agentes oxidantes y gases reactivos como el oxígeno (O_2), ozono (O_3), o nitrógeno (N_2) [52]. Tales plasmas pueden reemplazar las reacciones típicas de intercambio de ligando de H_2O o NH_3 que se dan en el proceso de ALD térmico. Además, se ha reportado la coexistencia o combinación de especies reactivas generadas por el plasma con gases o vapores como H_2O y NH_3 , lo que permite la combinación de diferentes tipos de plasmas reactivos y reacciones térmicas superficiales de ALD que tienen lugar al mismo tiempo.

Existen dos acoplamientos de plasma en el sistema de PE-ALD, los más empleados son los acopladas capacitivamente (CCP “*capacitively-coupled plasma*”) e inductivamente (ICP “*inductively-coupled plasma*”), también existen varias configuraciones, entre las cuales se encuentran el plasma directo y remoto; en la primera configuración la superficie del sustrato está expuesta directamente al plasma como lo indica su nombre, mientras que, en la

configuración de plasma remoto, la superficie del sustrato se encuentra alejado de la fuente plasma, de modo que el sustrato nunca se involucra en la generación de plasma, por tanto no está expuesto a las colisiones con las especies del plasma. La figura 1-8 muestra un esquema de todas las variantes, modalidades y configuraciones de la técnica PE-ALD.

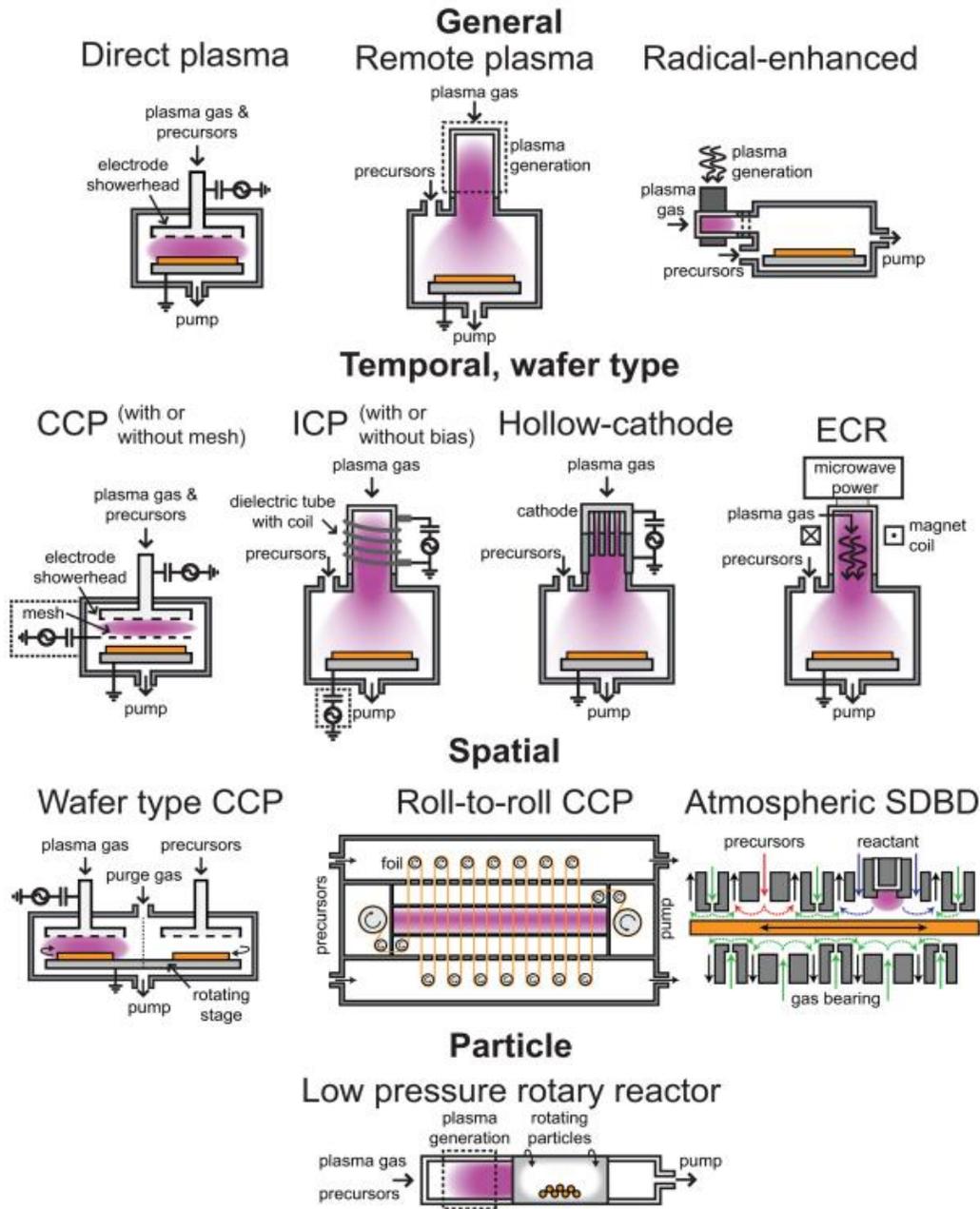


FIG. 1-8. Diagrama de algunas modalidades de la técnica PE-ALD [52].

1.5.3. Métodos de síntesis y deposición por vía húmeda

En estos métodos los precursores se encuentran en disolución y no requieren condiciones de vacío. Existen varias técnicas entre las cuales están, el método sol-gel, la síntesis coloidal, la deposición por baño químico (CBD), el método solvotermal, entre otras. A continuación, se describen a detalle los fundamentos y las bases teóricas en particular de los métodos sol-gel y coloidal, ya que fueron los métodos empleados en este trabajo de tesis para la obtención de películas y nanopartículas de NiO_x.

1.5.3.1. Método sol-gel

Tradicionalmente, el proceso sol-gel se refiere a la hidrólisis y condensación de precursores base alcóxidos como el Si(OEt)₄, (tetraetil ortosilicato, o TEOS). Este proceso involucra la preparación de un sol, la gelación del sol y la remoción del solvente [59]. Un sol es una dispersión coloidal estable de partículas pequeñas suspendidas en un líquido. Las partículas obtenidas pueden ser amorfas o cristalinas y permanecen en suspensión debido a la repulsión electrostática. Las partículas en algunos soles interactúan para formar una red continua de conexiones entre partículas llamadas gel [60]. El gel es un sistema polimérico que ha sido formado por una policondensación química. La ruta química se inicia con la hidrólisis de la sal precursora seguida de la condensación de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y de éste sol por polimerización se forma el gel. El proceso de gelación ocurre cuando los aglomerados crecen por condensación de polímeros o agregados de partículas; estos aglomerados colisionan y nuclean para producir un aglomerado denominado gel. En el momento en que el gel se forma, muchos aglomerados están presentes en el sol, con el tiempo se conectan progresivamente a la red y la rigidez del gel aumenta. La viscosidad del gel aumenta a medida que los polímeros crecen y el flujo del sol disminuye. La figura 1-9 muestra un esquema del método sol-gel.

La obtención de películas por sol-gel se da mediante la deposición de recubrimiento por centrifugación o “*spin coating*”, el cual consiste en depositar un volumen determinado del gel obtenido, sobre la superficie del sustrato seleccionado, al cual se aplica una velocidad de giro con respecto al tiempo. El espesor de la película dependerá de la viscosidad del gel, la

velocidad y el tiempo. Una vez depositado el gel precursor sobre la superficie del sustrato, se suele hacer un tratamiento térmico, para obtener una película sólida densificada del material de interés. La figura 1-10 muestra los pasos en el proceso de deposición por spin coating.

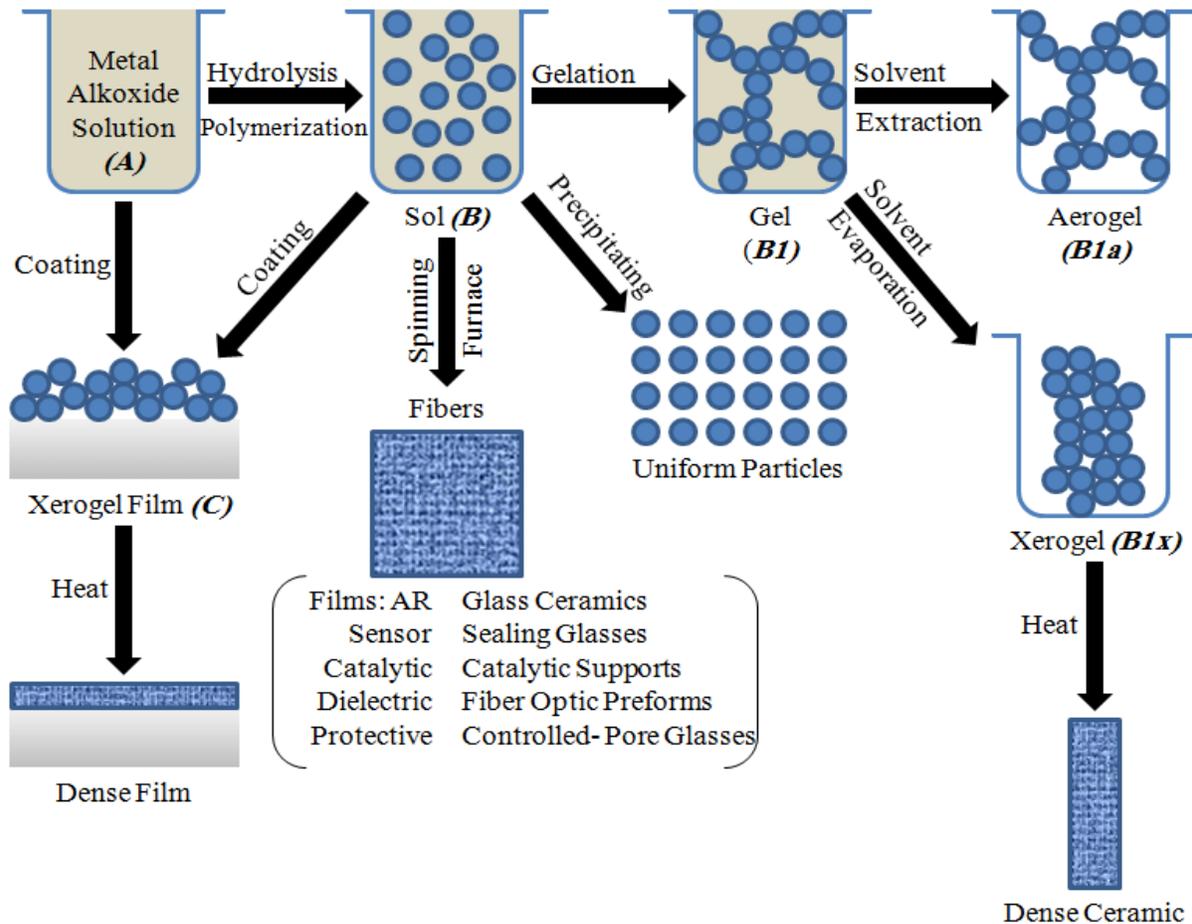


FIG. 1-9. Diagrama de la metodología sol-gel [59].

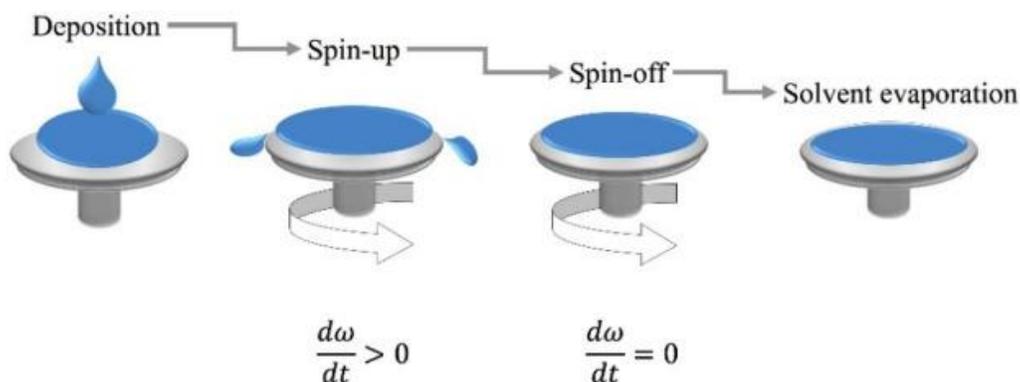


FIG. 1-10. Imagen del proceso de deposición por spin coating [61]

1.5.3.2. Método coloidal

Por definición un coloide es un sistema conformado por dos o más fases, regularmente un fluido en fase líquida o gaseosa, y otra conformada por partículas generalmente sólidas. El método coloidal, es una metodología ampliamente utilizada en la síntesis de nanopartículas. La técnica generalmente consiste en disolver una sal precursora del material a sintetizar, en presencia de un agente reductor y un agente estabilizante en una fase continua, sin embargo, también se puede tomar directamente el material de interés para formar la dispersión coloidal. Variando ciertos parámetros como el pH, naturaleza del medio dispersante, la concentración de los precursores, del agente reductor y del agente estabilizante, se puede controlar el tamaño, la forma y la distribución de las nanopartículas [62]. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos. Al igual que en la metodología sol-gel, las dispersiones coloidales se pueden depositar en forma de película, mediante la técnica de spin coating [24]. Estos métodos suelen ser muy versátiles y económicos comparados con las técnicas que requieren sistemas complejos, por lo que resultan muy atractivos en la comunidad científica, para el desarrollo de nuevos materiales y su aplicación en diversas áreas del conocimiento.

1.6. Técnicas de caracterización de películas delgadas

Son todas aquellas que nos permiten determinar las propiedades ópticas, químicas, estructurales, morfológicas, eléctricas, etc. de las películas o materiales de interés. A

continuación, se describen los fundamentos teóricos básicos, del funcionamiento de cada una de las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades de las películas de Al₂O₃, ZnO y NiO_x, obtenidas en este trabajo de tesis.

1.6.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible o simplemente (UV-Vis), es una técnica espectrofotométrica, que se fundamenta en los fenómenos de absorción de energía, que ocurren cuando la materia interactúa con la radiación electromagnética, en la región ultravioleta y visible de espectro comprendida en el intervalo de longitudes de onda de (200 – 780 nm) [63]. Estas interacciones dependen de la estructura electrónica de la molécula o material que se está analizando. La absorción de energía se cuantifica y da por resultado la transición de los electrones de la capa de valencia o niveles externos del material, desde orbitales en el estado básico a orbitales de mayor energía en un estado excitado. Este fenómeno de absorción es aprovechado para determinar las propiedades ópticas de los materiales en esa franja del espectro electromagnético.

La espectroscopia UV-Vis se rige por la ley de Beer-Lambert, la cual establece la relación de la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción. Esta relación viene dada por la expresión:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{Eq 1-1})$$

Donde A es la absorbancia, I_0 es la intensidad inicial o entrante de la luz, I la intensidad saliente de la luz.

En particular, se pueden caracterizar películas delgadas de una gran variedad de materiales, mediante mediciones de transmitancia (porcentaje de energía transmitida) y/o absorbancia (porcentaje de energía absorbida) y la reflectancia (capacidad de una superficie de reflejar la luz). Estas mediciones permiten determinar mediante métodos gráficos indirectos (método de Tauc plot) [64], la banda prohibida óptica o “band gap” del material, que es una propiedad o parámetro muy importante en el estudio de los materiales semiconductores y física del estado sólido.

Por ejemplo, una forma muy común de estimar el band gap de una película delgada por el método de Tauc plot es a partir del coeficiente de absorción α obtenido de las mediciones de transmisión y utilizando la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{100}{T} \right] \quad (\text{Eq 1-2})$$

Donde d es el espesor de la película y T es la transmitancia en porcentajes.

Y sin tener en cuenta la reflectancia para estimar el band gap (E_g), el cual está relacionado con el coeficiente de absorción mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Eq 1-3})$$

Donde B es un parámetro adimensional, $h\nu$ es la energía fotónica, y n es un número que depende de la naturaleza de las transiciones electrónicas responsables de la absorción. Para un semiconductor con una banda prohibida directa, que es el caso particular del ZnO y NiO_x $n = 1/2$. E_g se determina a partir del ajuste de la parte lineal de la dependencia de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, extrapolada a la abscisa.

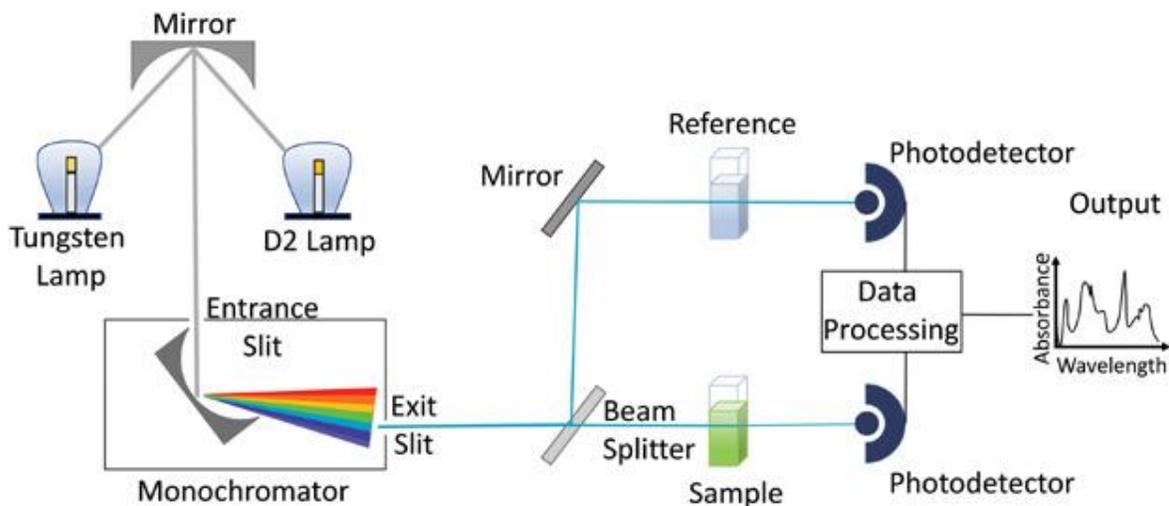


FIG. 1-11. Diagrama del funcionamiento de un espectrofotómetro UV-Vis [63].

1.6.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja al igual que la espectroscopia UV-Vis, es una técnica basada en la interacción de la materia con la absorción de energía que ocurre en el proceso de interacción de la materia con la radiación electromagnética comprendida en la franja del espectro electromagnético infrarrojo, la cual abarca un intervalo de longitudes de onda de (0.8 – 20 μm) [62]. Estas ondas electromagnéticas no poseen suficiente energía para provocar fenómenos de transiciones electrónicas, con lo cual, las moléculas experimentan otro tipo de interacciones, como: movimientos vibracionales, rotacionales y traslacionales, los cuales van a depender del enlace químico, la naturaleza de los elementos que conforman el enlace y el ambiente químico que los rodea [65]. Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. A temperatura mayor de 0 K los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal, la figura 1-12 muestra los modos normales de vibración. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de

cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos, mediante FT-IR podemos detectar la presencia de determinados grupos funcionales en los materiales.

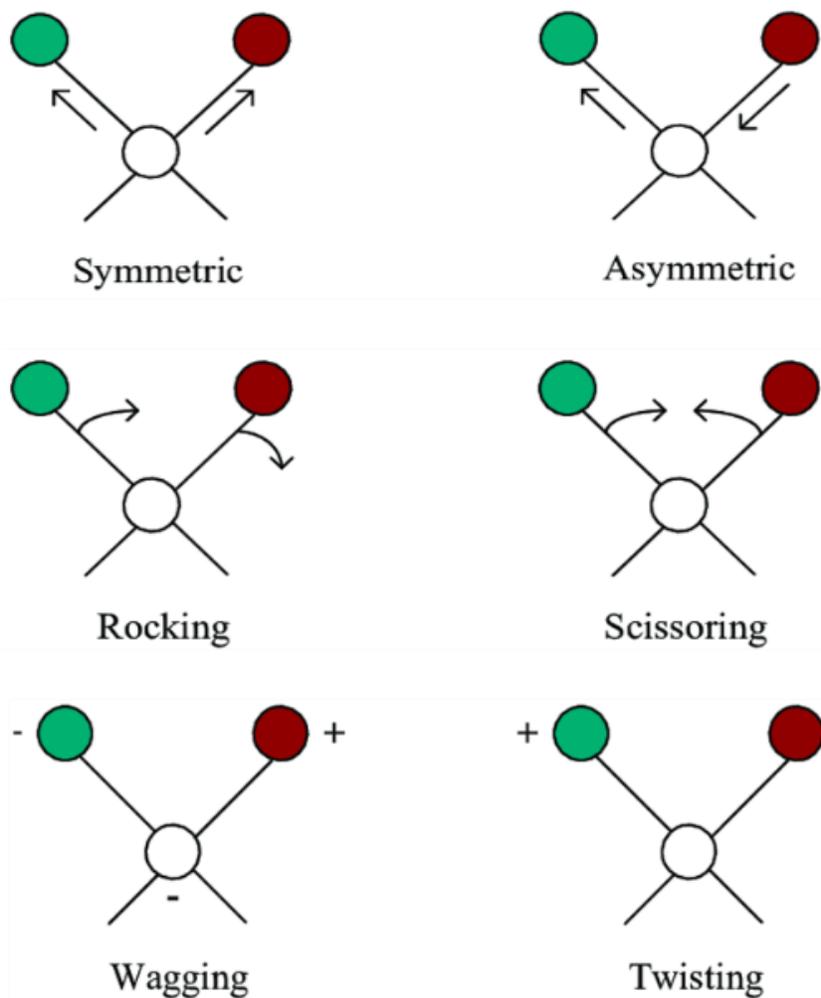


FIG. 1-12. Modos normales de vibración [66].

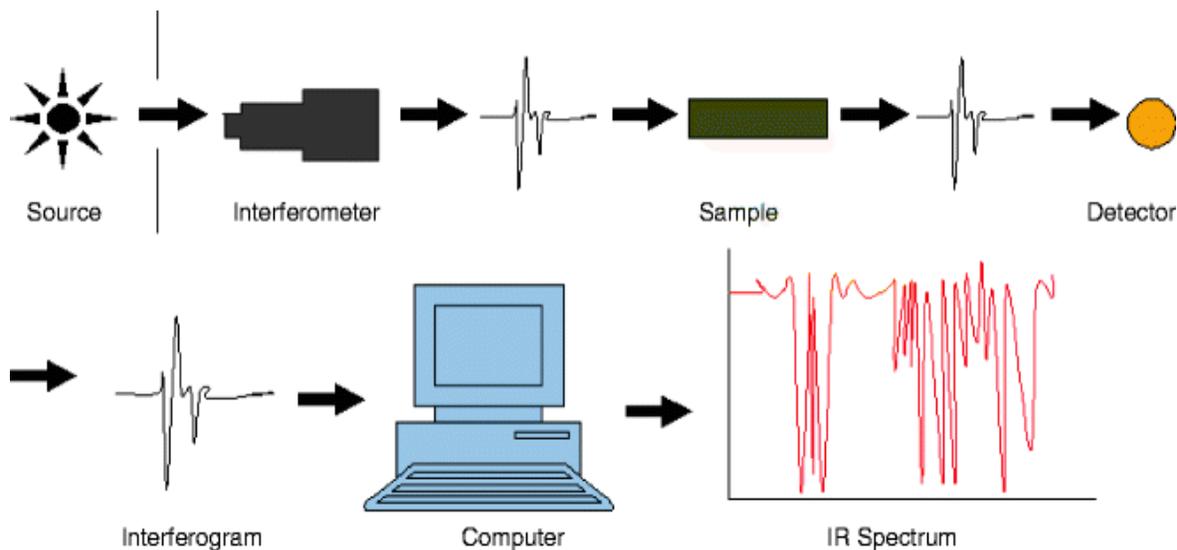


FIG. 1-13. Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro infrarrojo [67].

1.6.3. Elipsometría

La elipsometría es una técnica espectroscópica igual que las anteriores, que permite determinar la reflexión y/o transmisión de la luz que incide sobre una superficie sólida. El nombre de la técnica proviene del hecho de que la luz no polarizada incidente, a menudo se polariza de forma elíptica. La elipsometría mide el cambio del estado de polarización del haz que incide sobre la superficie de la muestra inducido por la reflexión. Este cambio se caracteriza por los parámetros ψ (Ψ) y Δ relacionados con la siguiente ecuación:

$$p = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (\text{Eq 1-4})$$

Donde r_p y r_s son las reflectividades de la onda polarizada en el plano de incidencia (p) y la onda polarizada perpendicularmente (s). $\tan(\Psi)$ es la magnitud del cociente y Δ es la fase. En la elipsometría espectroscópica, los espectros se miden cambiando la longitud de onda de la luz. En general, se realiza en la región ultravioleta/visible, pero no se restringe a esta región del espectro electromagnético, también se pueden realizar mediciones en la región infrarroja

del espectro [68]. El procedimiento más utilizado para determinar las propiedades del material se muestra en la (Fig. 1-14). En principio, se obtienen los datos experimentales de la medición de la muestra, posteriormente se realiza un ajuste del espectro a partir de un modelo físico, con el cual se realiza una descripción de la muestra analizada, insertando parámetros relacionados como: tipo de material, espesor, constantes ópticas, rugosidad, etc. Después se calculan los valores de Ψ y Δ y variando los parámetros introducidos se pretende reproducir los datos obtenidos experimentalmente. Los valores calculados matemáticamente por el software del equipo deben ser lo más aproximados posibles a los experimentales. Una vez logrado un buen ajuste, es posible obtener las constantes ópticas (n , índice de refracción) y (k , coeficiente de extinción) de la muestra. También permite determinar el espesor de la capa [68, 69].

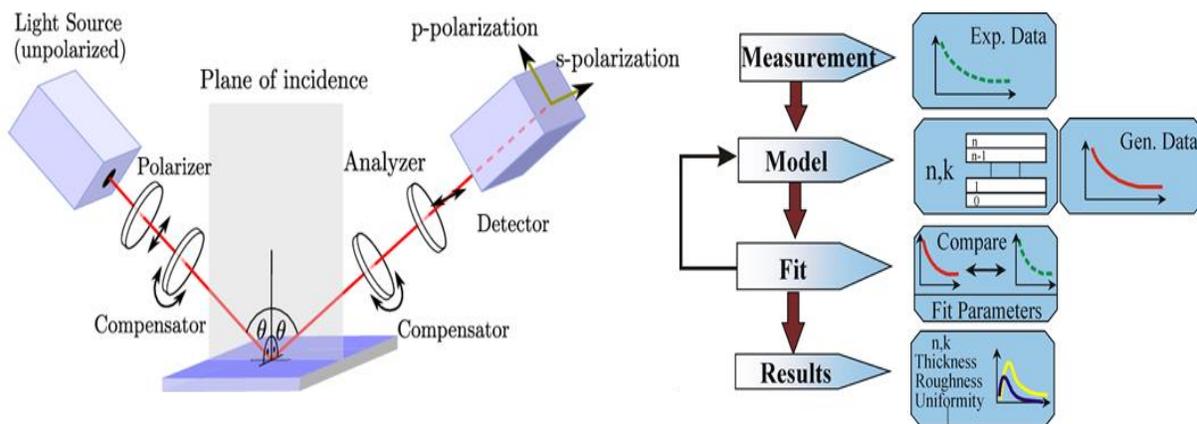


FIG. 1-14. Diagrama del proceso de caracterización mediante elipsometría [70].

1.6.4. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica de análisis de superficies, cuyo principio de operación se fundamenta en el efecto fotoeléctrico [71,72]. El análisis de la superficie se realiza en alto vacío, con una fuente de rayos X monocromática dirigida a la muestra. Como resultado de la interacción de los rayos X con la muestra, se

produce la emisión de electrones [71]. La energía de cada electrón se analiza para obtener un espectro del número de electrones detectados frente o vs a la energía cinética. XPS permite estudiar electrones que pueden originarse desde el nivel correspondiente al orbital más cerca del núcleo hasta los niveles de valencia [71,72], lo que da como resultado espectros únicos para cada elemento detectado. La energía cinética (KE) de los electrones detectados está determinada por:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s \quad (\text{Eq 1-5})$$

donde $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, BE es la energía de enlace del electrón emitido y Φ_s es la función de trabajo del espectrómetro [71]. Comúnmente se utiliza una de las dos fuentes de rayos X, Mg (Mg $K\alpha$) y Al (Al $K\alpha$) con energías de fotones de 1253.6 eV y 1486.6 eV respectivamente. Además de la emisión de electrones del efecto fotoeléctrico, también se emiten electrones Auger. XPS es una técnica de medición altamente sensible a la superficie, debido a la probabilidad de que se emitan electrones interactuando con la materia. Aunque los fotones tienen un camino libre medio de unas pocas micras, el camino libre medio de un electrón liberado por rayos X es del orden de decenas de angstroms. Por tanto, si la ionización ocurre a una profundidad de unos pocos micrómetros, hay una baja probabilidad de que se emitan electrones de la muestra. Por lo tanto, solo los electrones que se originan en átomos dentro de unos pocos angstroms son emitidos sin ninguna pérdida de energía [71]. Los electrones que se emiten, que pierden energía, forman parte de los espectros de fondo. El analizador de la energía de los electrones emitidos opera en una ventana de energía específica, conocida como energía de paso, donde solo se detectarán electrones dentro de la energía determinada. Mediante esta técnica se puede determinar la composición de la superficie de un material, la proporción atómica de estos elementos y su entorno químico.

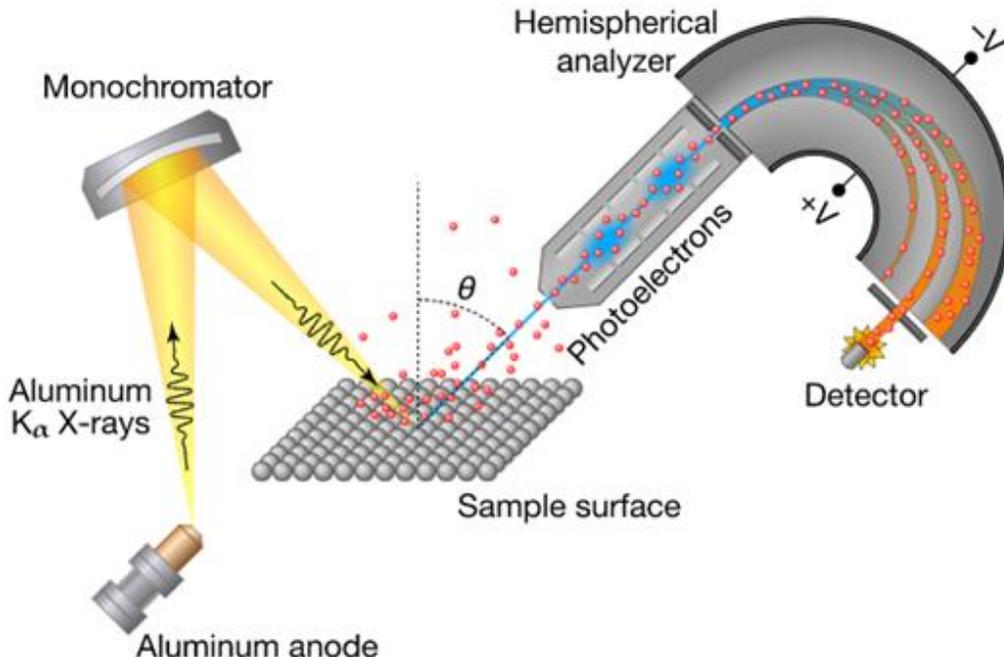


FIG. 1-15. Esquema del proceso de análisis mediante XPS [73].

1.6.5. Espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta (UPS)

La espectroscopia fotoelectrones ultravioleta (UPS) funciona con los mismos principios que XPS, con la única diferencia que en UPS se utilizan radiaciones ionizantes a energías de decenas de eV para inducir el efecto fotoeléctrico, a diferencia de los fotones de más de 1 keV que se utilizan en XPS. Los fotones ultravioleta se producen utilizando una lámpara de descarga de gas, normalmente llena de helio, aunque también se pueden utilizar otros gases como el argón y el neón. Los fotones emitidos por el gas helio tienen energías de 21.2eV (He I) y 40.8eV (He II). Como se utilizan fotones de menor energía, la mayoría de las fotoemisiones a nivel del núcleo no son accesibles mediante UPS, por lo que la adquisición espectral se limita a la región de la banda de valencia [71]. La técnica se utiliza para determinar la energía de la banda de valencia y para la extracción de la función de trabajo electrónica. La banda de valencia se adquiere espectroscópicamente midiendo la diferencia entre el nivel de Fermi y el corte de la 'cola' en el extremo del espectro de baja energía cinética (también conocido como ancho del espectro de fotoelectrones) y restando este valor de la

energía del fotón incidente. Por supuesto, este valor se puede medir utilizando radiación incidente de rayos X, sin embargo, UPS permite el cálculo de la función de trabajo a partir de un único espectro [71].

1.6.6. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es un fenómeno físico que se produce por la interacción de un material en estado sólido cristalino y un haz de rayos X, con una longitud de onda determinada, lo que provoca una dispersión coherente de los rayos incidentes por parte de la sustancia o material que se está analizando. El fenómeno de difracción puede describirse mediante la Ley de Bragg, la cual predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos-X dispersados coherentemente por un cristal. La ley de Bragg está dada por la ecuación:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Eq 1-6})$$

Donde n es un número entero de longitud de onda, λ es la longitud de onda, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X. Un esquema de difracción de rayos X se muestra en la figura 1-16. La orientación de los cristales dentro de la muestra se examina variando el ángulo en el que los rayos X interactúan con la muestra y satisfacen la ley de Bragg [74].

Una ventaja de XRD es que cada material se caracteriza por tener un difractograma único, por lo que se puede determinar la composición de la muestra. La ausencia de los picos de difracción característicos en una muestra; es indicativo de que el material es amorfo o carente de estructura cristalina. Además de la orientación del cristal, se puede estimar el tamaño de grano promedio para cada orientación. El tamaño de grano es determinado mediante la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Eq 1-7})$$

donde D es el tamaño del grano, κ es el factor de forma, λ la longitud de onda, β el ensanchamiento del pico a la mitad de la altura (FWHM) y θ el ángulo de Bragg [74]. La figura 1-17 muestra un esquema del funcionamiento de un difractómetro de rayos X.

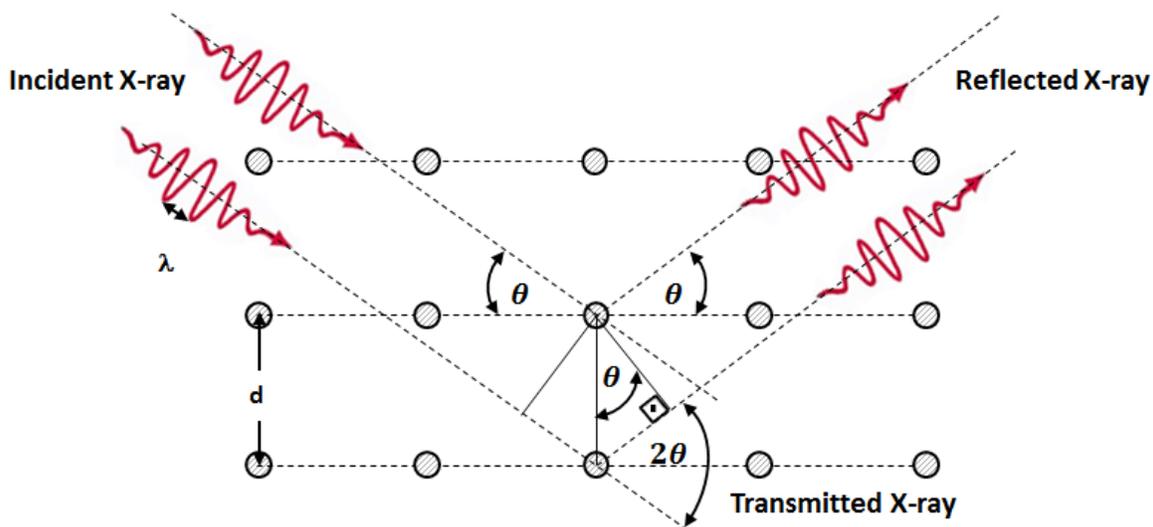


FIG. 1-16. Esquema del proceso de difracción de rayos X [75].

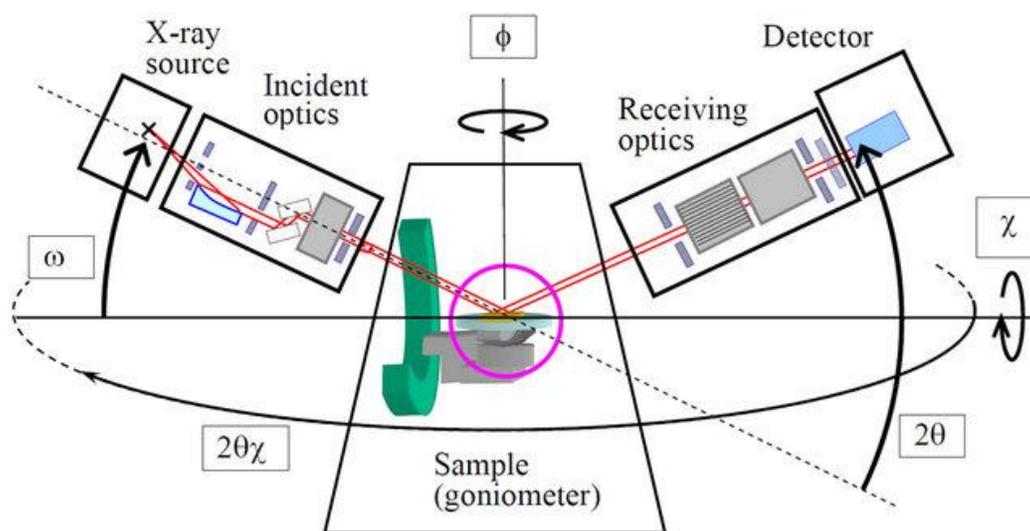


FIG. 1-17. Esquema del funcionamiento del difractómetro de rayos X [76].

1.6.7. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de imagen no óptica de alta resolución y una poderosa herramienta de medición para el análisis de superficies. AFM permite mediciones precisas y no destructivas de las propiedades topográficas, eléctricas, magnéticas, químicas, ópticas, mecánicas, etc. de una superficie de muestra con muy alta resolución [77] en aire, líquidos o ultra alto vacío. El principio de funcionamiento básico de un sistema AFM estándar (Figura 1-18) implica escanear la superficie de la muestra en un patrón de trama, con una punta de AFM afilada. La punta AFM generalmente está hecha de silicio o nitruro de silicio y está integrada cerca del extremo libre de un voladizo o “cantilever” AFM flexible. Un escáner de cerámica piezoeléctrica controla la posición lateral y vertical de la sonda AFM en relación con la superficie. A medida que la punta del AFM se mueve sobre elementos de diferente altura, la desviación del cantilever cambia. Esta desviación es rastreada por un rayo láser reflejado desde la parte posterior del cantilever y es dirigido a un fotodetector sensible a la posición. Un circuito de retroalimentación controla la extensión vertical del escáner para mantener la deflexión del cantilever AFM casi constante y, por lo tanto, una fuerza de interacción constante. Las coordenadas que sigue la punta del AFM durante el escaneo se combinan para generar una imagen topográfica tridimensional de la superficie. Esta técnica es propicia para analizar la morfología de la superficie de las películas delgadas y determinar la rugosidad [77].

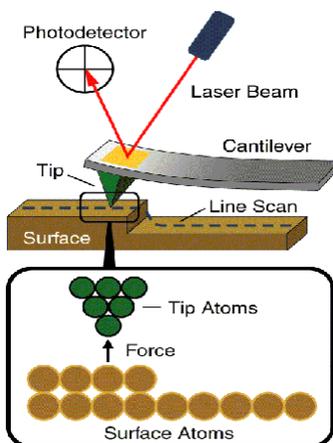


FIG. 1-18. Esquema del funcionamiento del sistema AFM [78].

1.6.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o (SEM, scanning electron microscope), es una técnica de caracterización estructural, capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. La técnica se fundamenta en las interacciones electrón-materia, y consiste en hacer barrer un haz de electrones (haz primario) sobre la muestra; al interactuar con la muestra se generan electrones secundarios y retrodispersados. Los retro-dispersados son aquellos que solo cambiaron su momentum, rebotando elásticamente, mientras que los secundarios se generan por la interacción inelástica de los electrones que tienen energía para ionizar los átomos de la muestra, liberando electrones y como consecuencia se dan emisiones de fotones y electrones Auger. A través de la intensidad del haz de electrones secundarios se puede generar una imagen determinada por la intensidad de la corriente asociándole un color en la escala del blanco al negro de acuerdo a la intensidad [78]. Por lo general, los equipos de SEM cuentan con un sistema de espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectrometry) acoplado con un analizador multicanal computarizado (MCA), que permite realizar un análisis químico elemental de la muestra en cuestión.

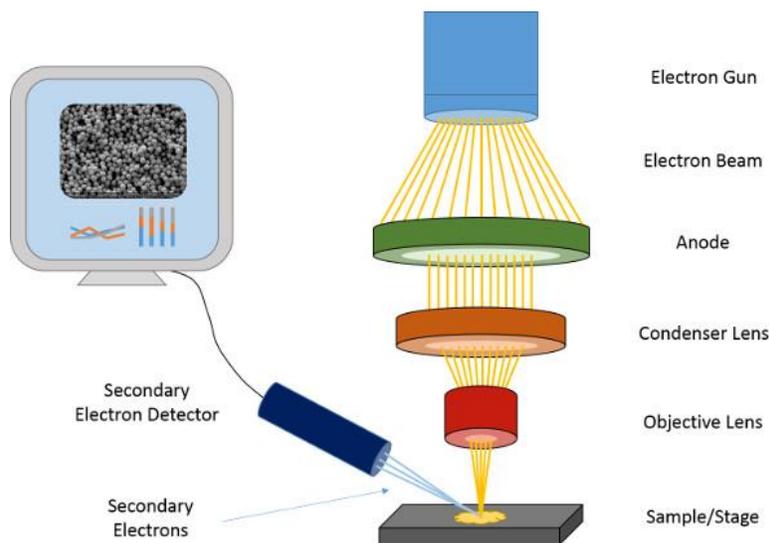


FIG. 1-23. Esquema del funcionamiento del microscopio SEM [79].

1.6.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) consiste en hacer pasar un haz de electrones a través de una muestra y utilizar la dispersión y difracción del haz, para generar una imagen con resolución atómica de la muestra o material sólido que se está analizando. Se puede extraer información estructural adicional de las muestras, debido a que la técnica utiliza la difracción de un haz de electrones cuyo principio físico es similar a la difracción de rayos X. El funcionamiento de un microscopio TEM consiste en producir un haz de electrones con un filamento de tungsteno, con un cátodo de LaB₆ o una punta de emisión de campo, ubicado en la parte superior de una columna que se encuentra en alto vacío y se acelera a la parte inferior con alto voltaje en un intervalo de (100-400 kV) [80]. Se usan serpentines electromagnéticos para condensar el haz de electrones el cual se hace pasar a través de la muestra, algunos electrones se absorben y otros se dispersan cambiando de dirección. Luego se enfoca, se magnifica y se proyecta sobre una pantalla fluorescente, para formar la imagen ya sea con electrones directos o dispersos; si se seleccionan los directos se denomina imagen de campo claro y si se seleccionan los dispersos se llama imagen de campo oscuro [80].

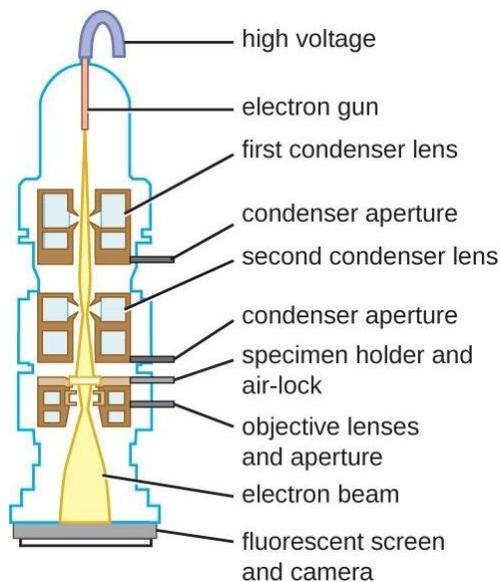


FIG. 1-20. Esquema del sistema TEM [81].

1.6.10. Caracterización eléctrica

Las técnicas de caracterización eléctrica son una poderosa herramienta a la hora de estudiar los mecanismos de conducción y/o fenómenos de transporte de cargas a través de un material. Las mediciones eléctricas, nos proporcionan información muy valiosa de ciertos parámetros físicos de las películas delgadas y dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, algunos de estas propiedades son: resistividad, conductividad, capacitancia, constante dieléctrica, campo eléctrico de ruptura, entre otras. En este apartado se describen dos de las técnicas de medición eléctrica más empleadas en la caracterización de películas delgadas y dispositivos electrónicos y optoelectrónicos basados en películas delgadas.

Mediciones corriente-voltaje (I-V): La técnica de caracterización de corriente-voltaje nos ayuda a entender los mecanismos de conducción de la corriente cuando un voltaje es aplicado a través de una estructura, para esto es importante conocer algunos principios como los trasportes de cargas y el rompimiento del dieléctrico. Las mediciones, curvas o características I-V generalmente se usan como una herramienta para determinar y comprender los parámetros básicos de un componente o dispositivo dentro de un circuito electrónico. Algunos dispositivos como transistores y diodos, se fabrican utilizando uniones p-n entre dos materiales semiconductores. Estos dispositivos poseen características I-V no lineales, a diferencia de las resistencias que tienen una relación lineal entre la corriente y el voltaje. Pero como con la mayoría de los dispositivos electrónicos, hay un número infinito de curvas características I-V que representan los diversos parámetros de medición, por tanto, se puede mostrar una familia o grupo de curvas en el mismo gráfico para representar los diversos valores de los parámetros o variables, y de esta manera extraer las propiedades eléctricas de los materiales y las heteroestructuras que conforman el dispositivo [82].

Mediciones capacitancia-voltaje (C-V):

La técnica de caracterización de capacitancia-voltaje nos ayuda a estudiar los efectos de las cargas en algunos dispositivos electrónicos como por ejemplo los capacitores Metal-Oxido-Semiconductor (MOS) de película delgada, los cuyo funcionamiento depende de la calidad de la capa dieléctrica, de los defectos en la interfaz sustrato/dieléctrico, las cargas fijas en el

óxido, las cargas atrapadas en la interfaz, cargas móviles, entre otros factores. Todos estos parámetros se pueden determinar a partir de las características C-V, y también se puede modelar matemáticamente las curvas C-V para establecer los mecanismos de conducción que gobiernan al dispositivo en cuestión [82].

Referencias

1. D. Tahir, H.L. Kwon, H.C. Shin, S.K. Oh, H.J. Kang, S. Heo, J.G. Chung, J.C. Lee, S. Tougaard, Electronic and optical properties of Al₂O₃/SiO₂ thin films grown on Si substrate. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 4 255-301.
2. S. Gieraltowska, Ł. Wachnicki, B.S. Witkowski, M. Godlewski, E. Guziewicz, Properties of thin films of high-k oxides grown by atomic layer deposition at low temperature for electronic applications. *Optica Applicata* 43 (2013) 17–25.
3. Md. Mamunur Rahman, Ki-Yong Shin and Tae-Woo Kim, Characterization of Electrical Traps Formed in Al₂O₃ under Various ALD Conditions. *Materials* 13 (2020) 5809.
4. G. Balakrishnana, S.T. Sundari, R. Ramaseshan, R. Thirumurugesan, E. Mohandas, D. Sastikumar, P. Kuppusami, T.G. Kim, J.I. Song, Effect of substrate temperature on microstructure and optical properties of nanocrystalline alumina thin films. *Ceram. Int.* 39 (2013) 9017–9023.
5. M.M. Aslan, N.A. Webster, C.L. Byard, M.B. Pereira, C.M. Hayes, R.S. Wiederkehr, S.B. Mendes, Low-loss optical waveguides for the near ultra-violet and visible spectral regions with Al₂O₃ thin films from atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 518 (2010) 4935–4940.
6. M.A. Fusco, C.J. Oldham, G.N. Parsons, Investigation of the Corrosion Behavior of Atomic Layer Deposited Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminate Thin Films on Copper in 0.1 M NaCl. *Materials* 12 (2019) 672.
7. B. Wang, W. Huang, L. Chi, M. Al-Hashimi, T.J. Marks, A. Facchetti, High-k Gate Dielectrics for Emerging Flexible and Stretchable Electronics. *Chem. Rev.* 118 (2018) 5690–5754.

8. T.C. Gomes, D. Kumar, L. Fugikawa-Santos, N. Alves, J. Kettle, Optimization of the Anodization Processing for Aluminum Oxide Gate Dielectrics in ZnO Thin Film Transistors by Multivariate Analysis. *ACS Comb. Sci.* 21 (2019) 370–379.
9. G. Han, Y. Chen, H. Liu, D. Wang, R. Qiao, Impacts of LaO_x Doping on the Performance of ITO/Al₂O₃/ITO Transparent RRAM Devices. *Electronics* 10 (2021) 272.
10. L. Hoffmann, D. Theirich, S. Pack, F. Kocak, D. Schlamm, T. Hasselmann, H. Fahl, A. Raupke, H. Gargouri, T. Riedl, Gas Diffusion Barriers Prepared by Spatial Atmospheric Pressure Plasma Enhanced ALD. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 4171–4176.
11. E.Y. Choi, J. Kimb, S. Limc, E. Hana, A.W.Y. Ho-Baillie, N. Park, Enhancing stability for organic-inorganic perovskite solar cells by atomic layer deposited Al₂O₃ encapsulation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 37 (2018) 37–45.
12. J.W. Ha, H. Ryu, W.J. Lee, J.S. Bae, Efficient photoelectrochemical water splitting using CuO nanorod/Al₂O₃ heterostructure photoelectrodes with different Al layer thicknesses. *Phys. B* 519 (2017) 95–101.
13. M. Kumar, M. Patel, T.T. Nguyen, J. Kim, J. Yi, High-performing ultrafast transparent photodetector governed by the pyro–phototronic effect, *Nanoscale* 10 (2018) 6928-6935.
14. A. Di Mauro, M. Cantarella, G. Nicotrac, V. Privitera, G. Impellizzeria, Low temperature atomic layer deposition of ZnO: Applications in photocatalysis, *Appl. Catal. B* 196 (2016) 68-76.
15. H. Mahdhi, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, Synthesis and characteristics of Ca-doped ZnO thin films by rf magnetron sputtering at low temperature, *Materials Letters*, 214 (2018) 10-14.
16. Bidyut Barman, Sanjay Kumar Swami, Viresh Dutta, Fabrication of highly conducting ZnO/Ag/ZnO and AZO/Ag/AZO transparent conducting oxide layers using RF magnetron sputtering at room temperature, *Materials Science in Semiconductor Processing* 129 (2021) 105801.
17. C. Brox-Nilsen, J. Jin, Y. Luo, P. Bao, and A. M. Song, "Sputtered ZnO Thin-Film Transistors with Carrier Mobility Over 50 cm²/Vs, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 60, (2013) 3424-3429.

18. Y.-Y. Lin, C.-C. Hsu, M.-H. Tseng, J.-J. Shyue, F.-Y. Tsai, Stable and High-Performance Flexible ZnO Thin-Film Transistors by Atomic Layer Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 40 (2015) 22610–22617.
19. X. Chen, G. Zhang, J. Wan, T. Guo, L. Li, Y. Yang, H. Wu, C. Liu, Transparent and Flexible Thin-Film Transistors with High Performance Prepared at Ultralow Temperatures by Atomic Layer Deposition, *Adv. Electron. Mater.* 5 (2018) 1800583.
20. S.K. Panda, C. Jacob, Preparation of transparent ZnO thin films and their application in UV sensor devices, *Solid-State Electronics* 73 (2012) 44-50.
21. K. Tao, H. Yi, L. Tang, J. Wu, P. Wang, N. Wang, L. Hu, Y. Fu, J. Miao, H. Chang, Piezoelectric ZnO thin films for 2DOF MEMS vibrational energy harvesting, *Surf. Coat. Technol.* 359 (2019) 289-295.
22. W. Qin, T. Li, Y. Li, J. Qiu, X. Ma, X. Chen, X. Hu, W. Zhang, A high power ZnO thin film piezoelectric generator, *Appl. Surface Sci.* 364 (2016) 670-675.
23. Ales Omerzu, Robert Peter, Daria Jardas, Iztok Turel, Kresimir Salamon, Matejka Podlogar, Damjan Vengust, Ivana Jelovica Badovinac, Ivna Kavre Piltaver, Mladen Petravic, Large enhancement of photocatalytic activity in ZnO thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition, *Surfaces and Interfaces* 23 (2021) 100984.
24. María Bernechea, Nichole Cates Miller, Guillem Xercavins, David So, Alexandros Stavrinadis, and Gerasimos Konstantatos, Solution-processed solar cells based on environmentally friendly AgBiS₂ nanocrystals, *Nature Photonics* 10 (2016) 521–525.
25. J.T. J. Jin, D. Gibbon, A. Hesp, I. Shaw, N. Mitrovic, L.J. Sedghi, J. Phillips, V.R. Zou, P.R. Dhanak, R. Chalker, S. Hall, Schottky Diodes on ZnO Thin Films Grown by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition *IEEE Trans. Electron Dev.* 64 (2017) 1225.
26. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 041301.
27. F. Shan, A. Liu, H. Zhu, W. Kong, J. Liu, B. Shin, E. Fortunato, Rodrigo Martins, G. Liu, High-mobility p-type NiO_x thin-film transistors processed at low temperatures with Al₂O₃ high-k dielectric, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 9438–9444.

28. J. Shi, J. Zhang, L. Yang, M. Qu, Dong-Chen Qi, K.H.L. Zhang, Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices, *Adv. Mater* 6 (2021) 200–230.
29. Y. Gong, S. Zhang, H. Gao, Z. Ma, S. Hu, Z. Tan, Recent advances and comprehensive insights of nickel oxide in emerging optoelectronic devices, *Sustain. Energy Fuels* 4 (2020) 4415–4458.
30. M. Napari, T.N. Huq, R.L.Z. Hoye, J.L. MacManus-Driscoll, Nickel oxide thin films grown by chemical deposition techniques: potential and challenges in next generation rigid and flexible device applications, *Info Mat* 3 (2021) 536–576.
31. T. Mahmoudi, Y. Wang, Yoon-Bong Hahn, Highly stable perovskite solar cells based on perovskite/NiO-graphene composites and NiO interface with 25.9 mA/cm² photocurrent density and 20.8% efficiency, *Nano Energy* 79 (2021) 105452.
32. J. You, L. Meng, Tze-Bin Song, Tzung-Fang Guo, Wei-Hsuan Chang Y.M. Yang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco Y. Yang, Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers, *Nature Nanotechnol.* 11 (2016) 75–81.
33. Y. Wang, T. Mahmoudi, Yoon-Bong Hahn, Highly stable and efficient perovskite solar cells based on FAMA-Perovskite-Cu:NiO composites with 20.7% efficiency and 80.5% fill factor, *Adv. Energy Mater* (2020) 2000967.
34. B. Zhang, J. Su, X. Guo, L. Zhou, Z. Lin, L. Feng, J. Zhang, J. Chang, Y. Hao, NiO/Perovskite heterojunction contact engineering for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Adv. Sci.* 7 (2020) 1903044.
35. Y. Chen, L. Hao, X. Zhang, X. Zhang, M. Liu, M. Zhang, J. Wang, W. N-Yong Lai, W. Huang, Highly efficient solution-processed phosphorescent organic lightemitting devices with double-stacked hole injection layers, *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 065304.
36. E. Thimsen, A.B.F. Martinson, Jeffrey W. Elam, M.J. Pellin, Energy levels, electronic properties, and rectification in ultrathin pNiO films synthesized by atomic layer deposition, *J Phys. Chem. C* 116 (2012) 16830–16840.

37. Jun-Dar Hwang, Shih-Ting Wang, High-performance multicolor p-Ag:NiO_x/n-Si heterojunction photodiode enhanced by Ag-doped NiO_x, *Materials Science in Semiconductor Processing* 139 (2022) 106376.
38. Xiaoqi Che, Junji Guo, Mei Wang, Mengying Wang, Xiaolan Zhong, Qiaoyi Liu, Guobo Dong, Xu Wang, Jiaming Yang, and Xungang Diao, Thickness Dependence of WO₃ and NiO_x Thin Films in All-Solid-State Complementary Electrochromic Devices, *Energy Technol.* 9 (2021) 2100656.
39. Xing Guo, Xungang Diao, Wei Wang, Pseudocapacitive contributions to electrochemical kinetics in NiO_x electrochromic anodes, *Ceramics International* 47 (2021) 22240-22245.
40. L.D.-A Ho, V.B. Nam, D. Lee, Flexible Ni/NiO_x-Based Sensor for Human Breath Detection. *Materials* 15 (2022) 47.
41. Diana Fragua, Jaume Noguera-Gomez, Pedro J. Rodríguez-Canto, L. M. Valencia, M. de la Mata, M. Herrera, S. I. Molina, and Rafael Abargues, Au-NiO_x nanocomposite for hot electron-assisted plasmonic photocatalysis, *J. Mater. Chem. C* 8 (2020) 9885-9897.
42. Lanlan Zhu, Muhammad Awais, Hafiz Muhammad Asif Javed, Muhammad Salman Mustafa, Iskander Tlili, Sami Ullah Khan, Mostafa Safdari Shadloo, Photo-catalytic pretreatment of biomass for anaerobic digestion using visible light and Nickle oxide (NiO_x) nanoparticles prepared by sol gel method, *Renewable Energy* 154 (2020) 128-135.
43. Oswaldo Avalos Quispe, *Cristalización y Propiedades Magnéticas de películas delgadas de Ni/SiO₂ tratadas térmicamente*, Tesis de Licenciatura en Física, Universidad Nacional Mayor de San Marcos Facultad de Ciencias Físicas, (2014) Lima-Perú.
44. Jaeger, Richard C. (2002). "Film Deposition". *Introduction to Microelectronic Fabrication* (2nd ed.). Upper Saddle River: Prentice Hall. ISBN 0-201-44494-1.
45. Björn Stuhmann, *Self-Organized Active Biopolymer Networks in Migrating Living Cells*, Thesis for: PhD, (2009) Leipzig-Germani.
46. A.C. Lokhande, R.B.V. Chalapathy, M. He, E. Jo, M. Gang, S.A. Pawar, C.D. Lokhande, J.H. Kim, Development of Cu₂SnS₃ (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* 153 (2016) 84-107.

47. E-Beam Evaporation Explained, November 25 (2017), Available from: <http://cdm-optics.com/e-beam-evaporation-explained/>.
48. Janusz Borecki, Jan Felba, Witold M. Posadowski, Krzysztof Wojtalik, Magnetron sputtering technology for microvias metallization, XXVIII International Conference of IMAPS Poland Chapter Wroclaw, September (2004) 26-29.
49. AdNaNo Since 1999, Available from: <https://www.adnano-tek.com/magnetron-sputtering-deposition-msd.html>.
50. Available from: <https://www.mksinst.com/n/cvd-physics>.
51. Ernst Granneman, Pamela Fischer, Dieter Pierreux, Herbert Terhorst, Peter Zagwijn, Batch ALD: Characteristics, comparison with single wafer ALD, and examples, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 8899–8907.
52. H.B. Profijt, S.E. Potts, M.C.M. van de Sanden, and W.M.M. Kessels, Plasma-assisted atomic layer deposition: Basics, opportunities, and challenges, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 29 (2011) 050801–050801.
53. A. Lale, M. Joly, S. Mekkaoui, X. Joly, E. Scheid, J. Launay, P. Temple-Boyer, Effect of thermal annealing on the dielectric, passivation and pH detection properties of aluminium oxide thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 735 (2021) 138761.
54. A. Hiraiwa, D. Matsumura, H. Kawarada, Effect of atomic layer deposition temperature on current conduction in Al₂O₃ films formed using H₂O oxidant. *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 084504.
55. S. Gieraltowska, L. Wachnicki, B.S. Witkowski, R. Mroczynski, P. Dluzewski, M. Godlewski, Characterization of dielectric layers grown at low temperature by atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 102 (2015) 97–102.
56. K. Ali, K.H. Choi, Low-Temperature Roll-to-Roll Atmospheric Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ Thin Films. *Langmuir* 30 (2014) 14195–14203.
57. K.H. Choi, K. Ali, C.Y. Kim, N.M. Muhammad, Characterization of Al₂O₃ Thin Films Fabricated at Low Temperature via Atomic Layer Deposition on PEN Substrates. *Chem. Vap. Depos.* 20 (2014) 118–124.

58. Y.Q. Yang, Y. Duan, P. Chen, F.B. Sun, Y.H. Duan, Y. X. Wang, D. Yang, Realization of Thin Film Encapsulation by Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ at Low Temperature. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 20308–20312.
59. C. Jeffrey B., George W.S., *Sol-Gel Science*, Ed. Academic Press ISBN-13:978-0121349707.
60. M.P. Pechini, U.S. Patent 3,330,697, July 11, 1967.
61. Jamileh Shojaeiarani, Dilpreet S. Bajwa, Nicole M. Stark, Teresa M. Bergholz, Autumn L. Kraft, Spin coating method improved the performance characteristics of films obtained from poly(lactic acid) and cellulose nanocrystals, *Sustainable Materials and Technologies* 26 (2020) e00212.
62. J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Particulate Colloids* First edition 2005, ISBN 0-12-460529-X.
63. D.A. Skoog et al. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, Madrid (2002).
64. N. Alpert, *IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum/Roseta, New York (1983).
65. Huanan Yu, Xianping Bai, Guoping Qian, Hui Wei, Xiangbing Gong, Jiao Jin and Zhijie Li, Impact of Ultraviolet Radiation on the Aging Properties of SBS-Modified Asphalt Binders, *Polymers* 11 (2019) 1111.
66. Joshi D.D. (2012) *FTIR Spectroscopy: Herbal Drugs and Fingerprints*. In: *Herbal Drugs and Fingerprints*. Springer, India. ISBN 978-81-322-0804-4.
67. Hiroyuki Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Application*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki, Japan.
68. Aspnes, D.E., Spectroscopic ellipsometry—A perspective. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 31 (2013) 058502.
69. J.A. Woollam, *Manual of Ellipsometry - WVASE32*, New York, 1997, Wextech System, Inc.
70. *Practical Surface Analysis; Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Briggs and Seah, 2nd edn, Wiley, 1992.
71. S. Feliu Jr, Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales”, *Revista de Metalurgia de Madrid*, 29 (1993) 307-319.

72. Available from: <https://grimmgroup.net/research/xps/background/>.
73. Ladd, M.F.C., R.A. Palmer, and R.A. Palmer, Structure determination by X-ray crystallography. 1985: Springer.
74. Available from: <https://slidetodoc.com/crystal-diffraction-by-xray-what-is-xray-diffraction/>.
75. Katsuhiko Inaba, Shintaro Kobayashi, Kenichi Uehara, Akira Okada, Sanapa Lakshmi Reddy, Tamio Endo, High Resolution X-Ray Diffraction Analyses of (La,Sr)MnO₃/ZnO/Sapphire(0001) Double Heteroepitaxial Films, *Advances in Materials Physics and Chemistry* 3 (2013) 72-89.
76. Wiesendanger, R., Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications. 1994: Cambridge University Press.
77. Available from: <https://www.pinterest.com.mx/pin/318137161157732403/>.
78. Liao, Y., Practical Electron Microscopy and Database. 2012.
79. Available from: <https://www.jove.com/v/5656/scanning-electron-microscopy-sem?language=Spanish>.
80. P. Senthil Kumar, K. Grace Pavithra, Mu.Naushad, Chapter 4 - Characterization techniques for nanomaterials, *Nanomaterials for Solar Cell Applications* (2019) 97-124.
81. Available from: <https://microbiologynotes.org/microscopy-overview-principles-and-its-types/>.
82. K. K. Sze S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, 2007.

Capítulo 2

Dispositivos electrónicos y optoelectrónicos basados en óxidos metálicos

En este apartado se explican los fundamentos físicos y teóricos del funcionamiento de los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, fabricados en este trabajo de investigación, empleando películas delgadas de Al_2O_3 , ZnO y NiO_x .

2.1. Dispositivos electrónicos

Los dispositivos electrónicos son los componentes básicos de los circuitos electrónicos integrado. Los componentes de un dispositivo electrónico son los capacitores, los resistores, los diodos y los transistores.

El conocimiento de las propiedades fundamentales y características de los dispositivos electrónicos básicos permite entender el funcionamiento de los circuitos más complejos, los cuales hacen posible la electrónica digital y analógica; las cuales imperan en todos los aparatos electrónicos que utilizamos en la actualidad. En este apartado se exponen los fundamentos teóricos del funcionamiento de los capacitores MOS y los transistores de película delgada y resistores.

2.1.1. Transistores de película delgada (TFT)

La tecnología TFT presentan un funcionamiento similar a los transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET). Sin embargo, la clara diferencia entre los dos dispositivos es que los MOSFET actuales funcionan en modo de inversión, mientras que los TFT funcionan en modo de acumulación. El funcionamiento de un TFT depende en gran medida las propiedades y comportamiento de la capa dieléctrica, por lo tanto, es apropiado describir en primer lugar la estructura y funcionamiento de un capacitor MOS, antes de estudiar la estructura y funcionamiento de un TFT.

Capacitor metal-oxido-semiconductor (MOS)

El capacitor MOS es un componente integral y de suma importancia en la tecnología TFT. Un capacitor MOS es un capacitor de placas paralelas en cual uno de los electrodos es placa de metal, llamado compuerta, y el otro electrodo es semiconductor. Los dos electrodos están separados de una película delgada aislante. La (Fig. 2-1) muestra el diagrama de bandas planas y las tres regiones de funcionamiento para un capacitor MOS ideal con semiconductor tipo-n (n-MOS), donde V_{GS} es el voltaje de la compuerta a la fuente, E_{CB} energía de la banda de conducción, E_{VB} la energía de la banda de valencia, E_F la energía del nivel de Fermi y E_i la energía del nivel intrínseco respectivamente. En una estructura MOS ideal se supone que no existe diferencia entre las funciones de trabajo del metal y semiconductor, no existe carga

fija en el óxido, no existen defectos en la interfaz semiconductor/aislante y no se produce transporte de portadores móviles a través del óxido o capa aislante (el óxido es un aislante perfecto).

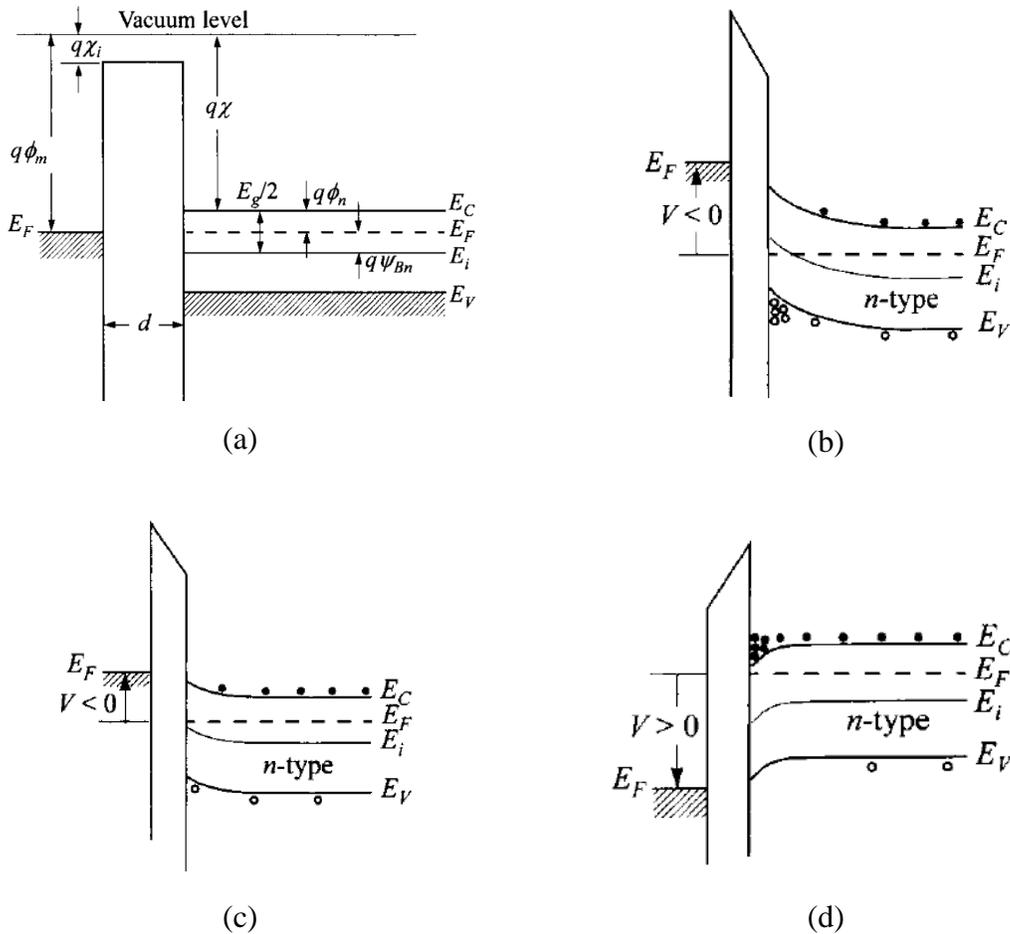


FIG. 2-1. Diagramas de banda de un capacitor n-MOS ideal (a) condición de banda plana, (b) inversión, (c) polarización con voltaje negativo $V_{GS} < 0$ V donde se forma una región de agotamiento y (d) polarización con voltaje positivo $V_{GS} > 0$ V, donde se forma una región de acumulación en semiconductor [1].

La figura 2-1 (a) indica la región de la banda plana, en la cual no se aplica polarización al metal. Bajo esta condición, los niveles de Fermi del metal y del semiconductor están alineados [2]. La figura 2-1 (b) muestra cuando se aplica una gran polarización negativa y la (E_i) cruza la (E_F), provocando que la densidad de los huecos (portadores minoritarios) sea

igual o exceda la de los electrones en la interfaz (portadores mayoritarios); en esta condición, la capa de la región interfacial del semiconductor esta invertida con respecto a la región del bulto del semiconductor. Cuando se aplica una pequeña polarización negativa ($V < 0$), las bandas se doblan hacia arriba y los portadores se agotan alejándose de la interfaz, tal y como se describe en la figura 2-1 (c). La figura 2-1 (d) describe cuando se aplica una polarización positiva al contacto metálico ($V > 0$), la banda se dobla hacia abajo y está más cerca de la (E_F). Esto hace que los portadores mayoritarios (electrones) se acumulen en la interfaz metal-óxido.

Estructura de un TFT

Existen cuatro estructuras principales para los TFTs, las cuales se muestran en la (Fig. 2-2). donde (G de gate en inglés) es la compuerta, (S de source en inglés) es el contacto de la fuente y (D de drain en inglés) es el contacto del drenaje respectivamente.

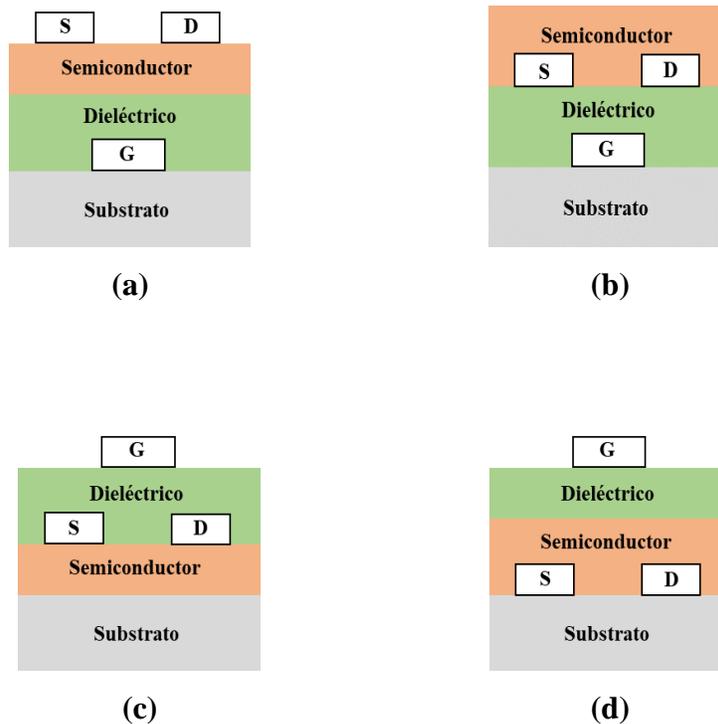


FIG. 2-2. Estructuras principales de los TFTs (a) contactos S y D superiores de la compuerta inferior G, (b) contacto inferior de la compuerta inferior, (c) contacto superior de la compuerta superior, (d) contacto inferior de la compuerta superior.

Funcionamiento de un TFT

La estructura TFT empleada en este trabajo de tesis, es la de contacto superior de la compuerta inferior (la cual se describe en la figura 2-1 (a)) con un semiconductor tipo-n. Cuando no se aplica voltaje de polarización entre la compuerta y la fuente ($V_{GS} = 0 \text{ V}$), el nivel de Fermi (E_f) del metal de la compuerta y el semiconductor en el diagrama de bandas de electrones para un transistor ideal están alineados. Para encender el TFT, se aplica una polarización directa ($V_{GS} > 0 \text{ V}$) al contacto de compuerta, lo que disminuye la energía de los electrones en el contacto de metal relativamente del semiconductor, resultando en caída de voltaje a través del aislante e inclinación de la banda de conductancia hacia el nivel de Fermi (similar de Fig. 2-1 (d)). De esta manera a lo largo de la interfaz óxido/semiconductor se forma un canal de acumulación [2]. Cuando se aplica un voltaje positivo entre los contactos de la fuente y el drenaje ($V_{DS} > 0 \text{ V}$), los electrones pueden fluir desde el contacto óhmico de la fuente al contacto del drenaje. Sin embargo, si el potencial aplicado en la compuerta, ($V_{GS} < 0 \text{ V}$), E_v se dobla hacia E_f y los electrones en el semiconductor se alejan de la interfaz óxido/semiconductor y se forma una región de agotamiento. Al aumentar aún más el potencial, se aumenta el ancho de la zona de agotamiento lo que conlleva a desactivar o apagar el TFT. Por lo tanto, la corriente de drenaje (I_D), depende del flujo de electrones entre los contactos de la fuente y de drenaje, que está controlado por la modulación de la región de acumulación en la interfaz semiconductor/dieléctrico [2,3].

El funcionamiento y las características de un TFT, están determinadas por varios parámetros que se extraen mediante las curvas de salida y transferencia (Figura 2-3), las cuales se obtienen mediante mediciones eléctricas. A continuación, se definen algunos de los parámetros fundamentales en las características de un TFT.

- ❖ **Corriente de drenaje (I_D):** es una variable que se extrae a partir de las curvas de salida, las cuales muestran la dependencia de I_D con respecto al voltaje del drenaje hacia la fuente (V_{DS}) a diferentes voltajes V_{GS} . La corriente I_D incrementa linealmente a bajos voltajes de V_{DS} (régimen lineal) y satura a altos voltajes de V_{DS} (régimen de saturación). I_D en modo de saturación está dada por la siguiente ecuación:

$$I_D = \frac{W}{2L} C_{ox} \mu_{sat} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (\text{Eq 2-1})$$

Donde W es el ancho del canal, L la longitud del canal, C_{ox} es la capacitancia del dieléctrico de compuerta por unidad de área, μ_{sat} es la movilidad en régimen de saturación y V_T es el voltaje de umbral.

- ❖ **Voltaje de umbral (V_T):** Es el voltaje de compuerta en el cual los electrones de conducción empiezan a formar en el canal. Una forma común de extraer el V_T es extrapolando una línea recta al origen en una curva de $I_D^{1/2}$ vs V_{GS} [3].
- ❖ **Voltaje de encendido (V_{on}):** es el voltaje al cual la corriente de encendido (I_{on}) del TFT se mantiene aproximadamente constante [3].
- ❖ **Relación de encendido y apagado (I_{on}/I_{off}):** se define como la diferencia entre la I_D cuando el canal comienza a formarse con V_{on} y el I_D máximo [4].
- ❖ **Pendiente subumbral (SS):** Nos muestra el cambio en el voltaje por cada década de corriente, por lo tanto, se requiere que este cambio en el voltaje sea lo más pequeño posible, es decir, una pendiente subumbral más cercana a cero implica que el TFT se aproxime a un interruptor ideal [4]. El inverso de la pendiente SS está dada por la siguiente ecuación:

$$SS = \left(\frac{d \log I_D}{d V_{GS}} \right)^{-1} \quad (\text{Eq 2-2})$$

- ❖ **Movilidad de saturación (μ_{sat}):** nos permite conocer la velocidad de transporte de los portadores de carga en el TFT. Graficando $I_D^{1/2}$ vs V_{GS} y extrapolando la región lineal al eje x, dando V_T desde la intersección, la pendiente de esta línea recta genera la movilidad de saturación μ_{sat} , este gradiente está dado por la siguiente ecuación:

$$\mu_{sat} = \frac{2L(\text{gradient})^2}{WC_{ox}} \quad (\text{Eq 2-3})$$

La figura 2-3 muestra la curva de transferencia típica de un TFT y los parámetros de funcionamiento antes mencionadas.

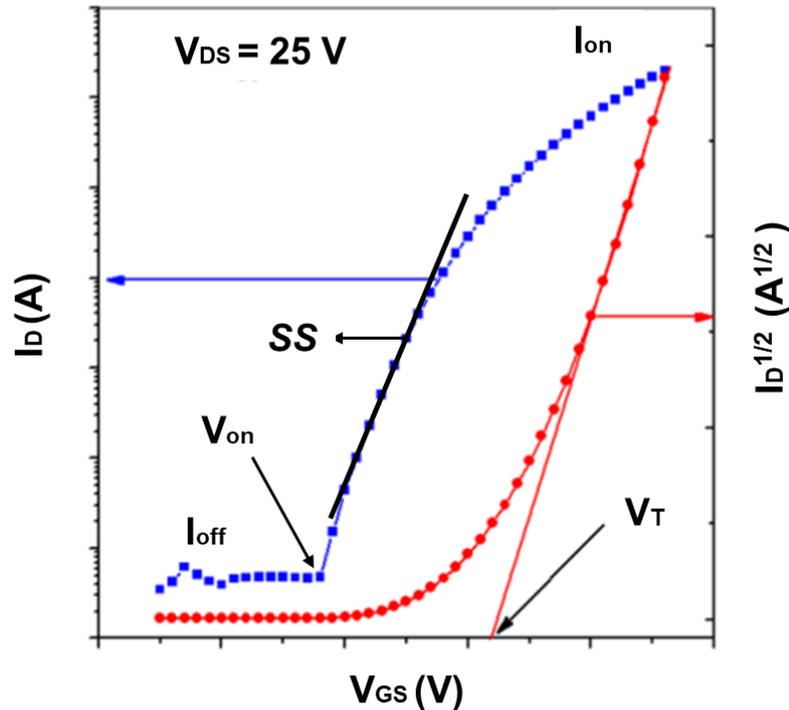


FIG. 2-3. Características de transferencias típica de un TFT [5].

2.1.2. TFT transparentes y flexibles

Recientemente, la electrónica transparente y flexible atrae creciente interés en el campo de los dispositivos de visualización, debido a sus propiedades intrínsecas, como alta transparencia óptica, buena flexibilidad y portabilidad [6,7]. En particular, como una de las unidades básicas en los circuitos de control de píxeles, los transistores de película delgada (TFT) desempeñan un papel importante en las pantallas de cristal líquido (LCD) y pantallas emisoras de luz orgánicas de matriz activa (AMOLED). Hasta la fecha, la mayoría de los TFT basados en silicio amorfo hidrogenado convencional (a-Si:H) y polisilicio de baja temperatura han sido ampliamente investigados [8,9]. Sin embargo, aún quedan varios obstáculos principales, como baja movilidad e inestabilidad relacionadas con el primero y de

la falta de uniformidad de este último. Lo más importante es que es imposible usarlos en transparente debido a su opacidad. Por lo tanto, los óxidos metálicos semiconductores son considerados como candidatos prometedores para las capas activas de dichos dispositivos, debido a su amplio rango de transmisión, bajas temperaturas de síntesis y deposición, concentraciones de portadores controlables y alta transparencia óptica [9]. Aún existen muchos desafíos para escalar e implementar la tecnología TFT transparente y flexible, sin embargo, en la actualidad diversos grupos de investigación y departamentos de innovación de diversas empresas tecnológicas alrededor del mundo, trabajan arduamente para desarrollar procesos y metodologías que permitan la fabricación de estos dispositivos electrónicos transparentes y flexibles.

2.1.3. Resistores

Los resistores son los componentes electrónicos más utilizados en circuitos y dispositivos electrónicos. El propósito principal de un resistor es limitar el flujo de corriente eléctrica y mantener valores específicos de voltaje en un circuito electrónico [10]. Un resistor funciona según el principio de la ley de Ohm, la cual establece que el voltaje a través de los terminales de una resistencia es directamente proporcional a la corriente que fluye a través de ella. Según las leyes de la resistencia, la resistencia (R) de cualquier resistor depende directamente de su resistividad (ρ), de su longitud (L) y de su área de sección transversal (A), la relación está dada mediante la siguiente ecuación [1]:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (\text{Eq 2-4})$$

Existen diversos tipos de resistores, sin embargo, los resistores de principal interés en este trabajo son los resistores de película de óxido metálico. Estos son un tipo de componente pasivo en el que la película de óxido metálico se utiliza como elemento resistivo para restringir el flujo de corriente eléctrica a un determinado nivel. Cabe resaltar que, a diferencia de otros componentes electrónicos, los resistores no tienen polaridad definida [1].

2.2. Dispositivos optoelectrónicos

Los dispositivos optoelectrónicos son sistemas cuyo funcionamiento se atribuye a la coexistencia entre los electrones y los fotones, operando como transductores ópticos-eléctricos o eléctricos-ópticos. Estos dispositivos permiten generar, transportar y manipular datos a muy alta velocidad. Sus principales aplicaciones se extienden a nuestra vida cotidiana en diversos campos, los cuales incluyen: informática, defensa, salud, medioambiente, generación de energía, comunicación, entretenimiento, entre otras. En este apartado se describen las generalidades del funcionamiento de dos dispositivos optoelectrónicos en particular, los fotodetectores cuyos dispositivos son de interés en el desarrollo de este trabajo de investigación.

2.2.1. Fotodetectores

Los fotodetectores son dispositivos que se utilizan para la detección de la luz, en la mayoría de los casos de su potencia óptica. Los fotodetectores generalmente entregan una señal de salida electrónica, por ejemplo, un voltaje o corriente eléctrica que es proporcional a la potencia óptica incidente. Existen diversos tipos de fotodetectores entre los más relevantes se encuentran los fotodiodos, fototransistores, fotomultiplicadores, fototubos y fotodetectores de metal-semiconductor-metal (MSM).

Los fotodiodos son dispositivos semiconductores formados por una unión p-n o estructura p-i-n (i = material intrínseco), donde la luz es absorbida en una zona o región de agotamiento, la cual genera una fotocorriente. El fotodiodo p-n se construye a partir del contacto entre dos materiales semiconductores con conductividad tipo-n (portadores mayoritarios con carga negativa) y tipo-p (portadores mayoritarios con carga positiva) respectivamente. Al ponerlos en contacto se genera un reordenamiento de las cargas generando una zona de cargas negativas y otra zona de cargas positivas, la zona del medio entre ellas se denomina la zona de depleción, agotamiento o de carga espacial. Al incidir la luz en el fotodiodo, los pares electrón-hueco generados debido a la excitación de las moléculas por los fotones de energía mayor a la energía del band gap del material, generan una fotocorriente [10], la figura 2-4 muestra la estructura de un fotodiodo de unión p-n.

Los fotodetectores tienen una amplia gama de aplicaciones. En radiometría y fotometría, se pueden utilizar para medir propiedades como la potencia óptica, el flujo luminoso y la intensidad óptica. Se utilizan para medir potencias ópticas, en espectrómetros, barreras de luz, dispositivos ópticos de almacenamiento de datos, microscopios de fluorescencia, interferómetros y varios tipos de sensores ópticos. Los fotodetectores se utilizan para comunicaciones de fibra óptica, metrología de frecuencia óptica y para la caracterización de láseres pulsados [11,12]. En este trabajo de investigación se estudiaron particularmente fotodiodos basados en heteroestructuras de películas delgadas de NiO_x crecidas sobre Si (p- $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$), los resultados obtenidos para estas heteroestructuras se muestran en la sección 4.2.2 del capítulo 4.

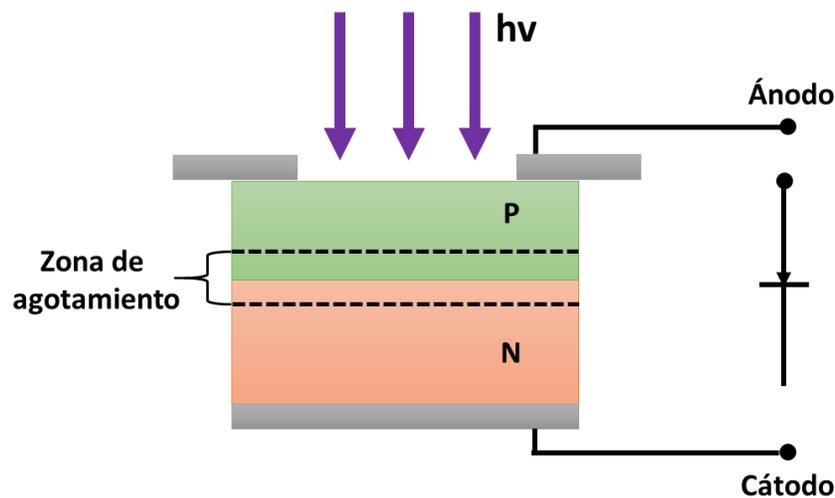


FIG. 2-4. Diagrama de un fotodiodo de unión p-n.

Referencias

1. Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition by S. M. Sze and Kwok K. Ng. John Wiley & Sons, Inc Wiley (2007).
2. El-Kareh, Badih (2009), The MOS Structure Silicon Devices and Process Integration, Springer US. ISBN 978-0-387-69010-0. D.

3. M. J. Powell, The physics of amorphous silicon thin film transistors, IEEE Transactions on electron devices, 36 (1989) 2753-2763.
4. J. Lin, W. Sah, S. Lee, Amorphous-silicon thin-film transistor with very high field-effect mobility, IEEE-ED, 12 (1991) 120-121.
5. João P. Braga, Lucas A. Moises, Giovani Gozzi, Lucas Fugikawa-Santos, Prediction of the electrical response of solution-processed thin-film transistors using multifactorial analysis, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30 (2019) 16939–16948.
6. S. Ju, A. Facchetti, Y. Xuan, J. Liu, F. Ishikawa, P. Ye, C. Zhou, T. J. Marks, D. B. Janes, Nat. Nanotechnol. 2 (2007) 378.
7. W. S. Wong, A. Salleo, Flexible Electronics: Materials and Applications, Springer Publishing Company, New York, NY 2009.
8. C. L. Lin, M. Y. Deng, C. E. Wu, C. C. Hsu, C. L. Lee, IEEE Trans. Electron Devices, 64 (2017) 3193.
9. B. W. Chen, T. C. Chang, K. C. Chang, Y. J. Hung, S. P. Huang, H. M. Chen, P. Y. Liao, Y. H. Lin, H. C. Huang, H. C. Chiang, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (2017) 11942.
10. Available from: CVIMellesGriot. Fundamentals of power energy measurement <http://www.cvimellesgriot.com/>.
11. Clifford R. Pollock. Fundamentals of Optoelectronics. Irwin, 1995. ISBN 0256101043, 9780256101041
12. Kasap S.O. Optoelectronicis and Photonics, principles and practices. Pearson 2013. ISBN978-0-273-77417-4.

Capítulo 3

Metodología y detalles experimentales

“En este capítulo se describen las metodologías empleadas para la síntesis y deposición de películas delgadas de Al_2O_3 , ZnO y NiO_x . También se abordan los detalles experimentales de la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos basados en estos óxidos metálicos”.

3.1. Deposición de películas delgadas de Al₂O₃ mediante PE-ALD

Se depositaron películas delgadas de óxido de aluminio sobre sustratos de p-Si (100), cuarzo y vidrio, mediante la técnica PE-ALD. Antes de la deposición, los sustratos se limpiaron durante 5 min en acetona, seguido de isopropanol, y luego con agua desionizada, finalmente se secaron con N₂, cada uno de los pasos de limpieza se llevó a cabo en un baño ultrasónico. Se utilizaron válvulas ALD para impulsar los precursores al interior del reactor. Trimetilaluminio (TMA, Sigma Aldrich) se utilizó como precursor organometálico. Debido a la alta presión de vapor del TMA y H₂O, no se adoptó ningún otro sistema de calentamiento o burbujeo. Gas O₂ (99.999%) y agua desionizada (H₂O DI), se utilizaron como agentes oxidantes. Se utilizó Ar como gas de arrastre, para suministrar el TMA y el vapor oxidante al reactor. El proceso PE-ALD se realizó en un reactor Beneq TFS-200, equipado con una unidad de plasma por acoplamiento capacitivo con fuente de alimentación RF de 13.56 MHz (CESAR 133, Advanced Energy). Los sustratos se colocaron en el electrodo a tierra a una distancia de 50 mm del electrodo conectado a la fuente de alimentación. Las deposiciones se realizaron en modo plasma directo bajo las siguientes condiciones: temperatura de 70 °C, potencia de 200 W, presión base de 0.014 mbar y presión de trabajo de 1.54 mbar, esta última se mantuvo con un flujo continuo de Ar, que también fue utilizado para purgar. La temperatura de deposición se midió con un termopar colocado en el porta muestras y se controló durante todo el proceso de deposición. El plasma se activó después de que la presión del gas oxidante se estabilizara con un tiempo de descarga de plasma de 6 s. La longitud del pulso de plasma y el tiempo de purga fue lo suficientemente largo para permitir una completa oxidación y remoción efectiva después de cada reacción sobre la superficie de la película. Un ciclo en el proceso PE-ALD consistió en: (1) dosis de 50 ms de TMA, (2) 10 s de purga de Ar, (3) 6 s de O₂ o H₂O de dosis plasmática, y (4) 10 s de purga de Ar, la Fig. 3-1 muestra una representación esquemática de un ciclo PE-ALD. Con esta receta, se logró la saturación para un tiempo de procesamiento mínimo. Para obtener estas condiciones óptimas de deposición, se realizaron curvas de saturación para los tiempos de procesamiento para cada una de las etapas que conforman el ciclo de PE-ALD, en función de la tasa de crecimiento por ciclo “*Growth rate per Cycle*” (GPC); para ello se varió la dosis de TMA de 25 en 25

ms en un rango de 25-100 ms, manteniendo los otros parámetros fijos. El tiempo de la dosis de plasma oxidante se varió de 3 en 3 s en un intervalo de 3-12 s, y los tiempos de purgas con gas Ar para TMA y plasma oxidante, se variaron de 3 en 3 s en un rango de 3 a 18 s. Cada una de estas curvas de saturación se obtuvieron determinando el espesor de las películas depositadas para 100 ciclos de PE-ALD, mediante la técnica de elipsometría utilizando el equipo y los parámetros que se describen en la sección 3.1.1 de este capítulo. El GPC calculado con las curvas de saturación fue de ~ 1.6 Å/ciclo para ambos oxidantes (H_2O y O_2). La figura 3-2 muestra las curvas de saturación de GPC en función del tiempo de pulso de TMA para ambos oxidantes H_2O y O_2 . Sin embargo, como se muestra en la Tabla 3-1, para las capas depositadas con plasma de H_2O con un espesor ≥ 50 nm, la GPC aumentó a 1.7 Å/ciclo. Los resultados en la Fig. 3-2 y la Tabla 3-1 muestran que se logró un GPC muy competitivo a 70 °C considerando que 1.57 Å/ciclo es el valor más alto que se ha informado para PE-ALD [1], incluso a la temperatura más alta de 90 °C. El resultado obtenido es un buen indicador para la eficacia de la dosificación del precursor, teniendo en cuenta que el tiempo de dosificación que se obtuvo, fue cuatro veces más corto que en el trabajo de Zhu et al. [1] y es comparable con los tiempos utilizados en deposiciones de películas delgadas de Al_2O_3 a alta temperatura, > 200 °C [2, 3]. A bajas temperaturas, < 100 °C [1,4,5], es común el uso de dosis mayores de precursores. Por tanto, el proceso de deposición obtenido, tiene la ventaja para reducir drásticamente el desperdicio de TMA.

TABLA. 3-1. Películas delgadas de Al_2O_3 con varios espesores depositadas sobre Si y cuarzo.

Muestras	Ciclos	GPC (Å/Cycle)	Espesores (nm)
H_2O Plasma	300	~ 1.7	50
	470	~ 1.7	80
	650	~ 1.7	110
O_2 Plasma	300	~ 1.6	50
	470	~ 1.6	75
	680	~ 1.6	100

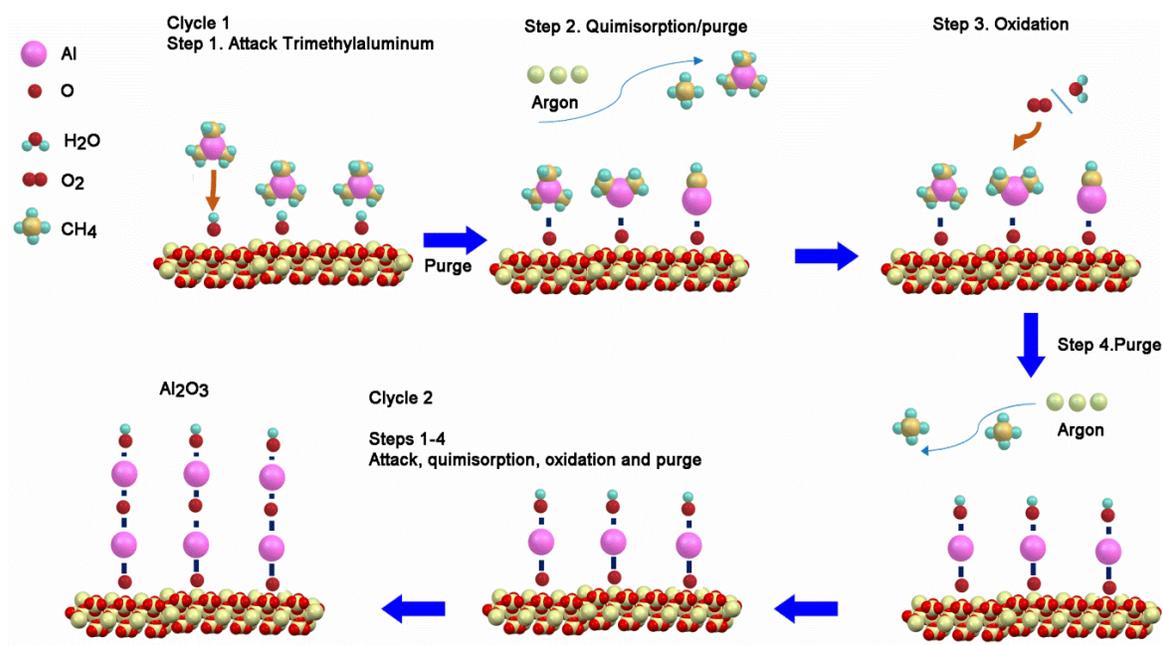


FIG. 3-1. Esquema representativo de un ciclo de PE-ALD para la deposición de Al₂O₃.

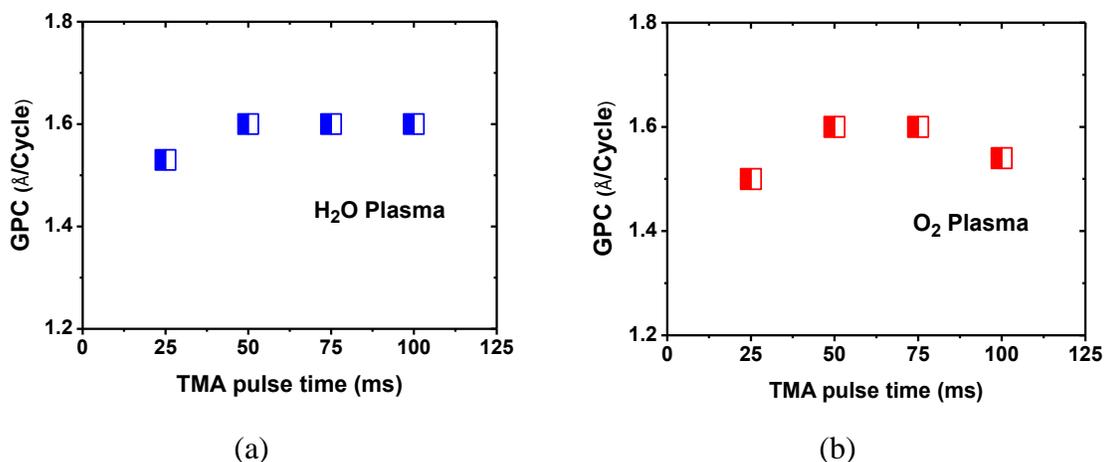


FIG. 3-2. Curvas de saturación para el GPC en función del tiempo de dosis de TMA para 100 ciclos de deposición de Al₂O₃.

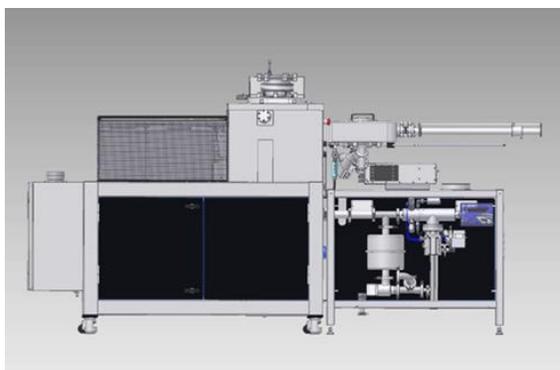
Finalmente, las películas se caracterizaron por diversas técnicas para determinar sus propiedades ópticas, composicionales, morfológicas y eléctricas, cuyos resultados se describen y discuten a detalle en la sección 4.1 del capítulo 4. La figura 3-3 presenta un diagrama del proceso de la metodología de deposición de las películas delgadas de Al₂O₃.

1. LIMPIEZA DE SUSTRATOS

(Los sustratos se limpiaron durante 5 min en acetona, luego isopropanol, agua desionizada y finalmente se secaron con N₂)



2. DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS



Reactor Beneq TFS 200

- ✦ Plasma directo capacitivo
- ✦ RF: 13.56 MHz
- ✦ Potencia: 200 W
- ✦ Presión base: 0.014 mbar
- ✦ Presión de trabajo: 1.54 mbar
- ✦ Pulso de TMA: 50 ms
- ✦ Pulso de oxidante pulse: 6 s
- ✦ Purga de Ar: 10 s



3. CARACTERIZACIÓN

UV-Vis, Elipsometría, XPS, AFM, SEM, Caracterización Eléctrica

FIG. 3-3. Diagrama de la metodología de deposición de Al₂O₃ mediante PE-ALD.

3.1.1. Condiciones y parámetros de caracterización de películas delgadas de Al₂O₃

Los espectros de transmitancia UV-Vis de las películas de Al₂O₃ se midieron en un rango de longitudes de onda comprendido entre 400 - 800 nm, utilizando un espectrofotómetro

(Shimadzu UV-2600). El espesor y las constantes ópticas de las películas delgadas de Al_2O_3 depositadas sobre sustratos de silicio, se determinaron mediante mediciones elipsométricas en el rango de 240 a 1000 nm, a diferentes ángulos (55° , 60° y 65°), utilizando un elipsómetro J.A. Woollam M-2000U. Se aplicó el modelo Cauchy para ajustar los datos experimentales a los parámetros elipsométricos Psi (Ψ) y Delta (Δ). La calidad del ajuste se estimó mediante el valor del error cuadrático medio (MSE), considerándose aceptable u óptimo valores de MSE entre 3 y 5 [6]. La composición química de las películas delgadas de Al_2O_3 se determinó mediante XPS, utilizando un espectrómetro Escalab 250 Xi Thermofisher con una fuente de rayos X monocromática Al $K\alpha$ (1486.68 eV). Los espectros survey scans se adquirieron utilizando una energía de paso del analizador de 200 eV con un paso de energía de 1 eV. Para escaneos de alta resolución, se utilizó una energía de paso del analizador de 20 eV y una resolución de 0.1 eV. La adquisición de espectros se llevó a cabo en películas de Al_2O_3 después de limpiar la superficie con iones de Ar^+ durante 10 s, para eliminar el carbono ambiental de la superficie. Los datos obtenidos se procesaron y analizaron mediante software de ajuste de picos XPS Analyzer®. Para analizar la morfología superficial de las películas se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM), las muestras se analizaron en un microscopio (MFP3D-SA Asylum Research). Para determinar las propiedades eléctricas de las películas, se realizaron mediciones I-V y C-V utilizando un Sistema de Caracterización de Semiconductores Keithley 4200. Para ello se fabricaron capacitores utilizando Al_2O_3 como dieléctrico sobre sustratos de p-Si (100) y ITO/vidrio (Fig 3-4). El Al_2O_3 con un grosor de ~ 100 nm se depositó sobre sustratos p-Si (100) con una resistividad de 1.5 a 2.5 Ω cm usando ambos oxidantes (H_2O y O_2). Los contactos superiores de Au con un grosor de ~ 500 nm y un área de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ se depositaron mediante evaporación térmica a través de una rejilla de TEM que se utilizó como máscara, y como contacto trasero se depositó una capa de Al con un espesor de 500 nm por evaporación térmica. Se fabricaron capacitores mediante fotolitografía con áreas de 25×25 , 50×50 y $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, empleando películas de Al_2O_3 con espesores de ~ 25 nm sobre sustratos de ITO/vidrio utilizando H_2O como oxidante. Como contacto óhmico superior se depositó Al ~ 200 nm de espesor mediante sputtering.

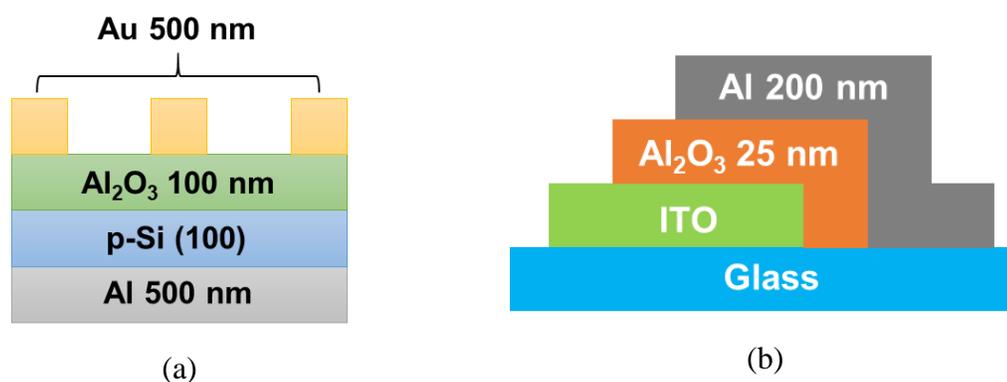


FIG. 3-4.(a) Estructura de los capacitores fabricados sobre Si, (b) Esquema de la sección transversal de los capacitores fabricados sobre ITO/Vidrio mediante fotolitografía.

3.2. Deposición de películas delgadas de ZnO mediante PE-ALD

Se depositaron películas delgadas de óxido de zinc sobre sustratos de p-Si (100), cuarzo y vidrio, mediante la técnica PE-ALD, empleando las mismas condiciones y parámetros de deposición descritos en la sección anterior (3.1). Se utilizó Dietilzinc (DEZ, Sigma Aldrich) como precursor organometálico (Figura 3-5). Se encontró que un ciclo de PE-ALD optimizado constaba de 100 ms de dietilzinc DEZ / 10 s de purga de Ar / 6 s de plasma de O₂ o H₂O / 10 s de purga de Ar (Figura 3-6). La figura 3-7 muestra las curvas de saturación para el GPC en función del tiempo de dosis de DEZ. La tabla 3-2 muestra los espesores y GPC de las películas de ZnO, depositado sobre sustratos de Si, cuarzo y vidrio en condiciones óptimas. En estas deposiciones, los espesores de la película variaron entre 20 y 70 nm para ambos tipos de oxidantes. Se determinaron valores más bajos de GPC para películas con un espesor de 20 nm, 1.2 Å/ciclo y 1.1 Å / ciclo para plasma oxidante de H₂O y O₂, respectivamente. Para películas con espesor de ≥ 40 nm el GPC aumenta a 1.4 para plasma de H₂O y 1.3 nm para plasma de O₂. Los valores de GPC obtenidos se acercan a los reportados para PE-ALD ZnO crecidos a baja temperatura, en el rango de 25-100 °C [7, 8]. Vale la pena señalar que el tiempo de saturación DEZ en nuestro estudio es aproximadamente tres veces más cortos que los reportados en [7-10].

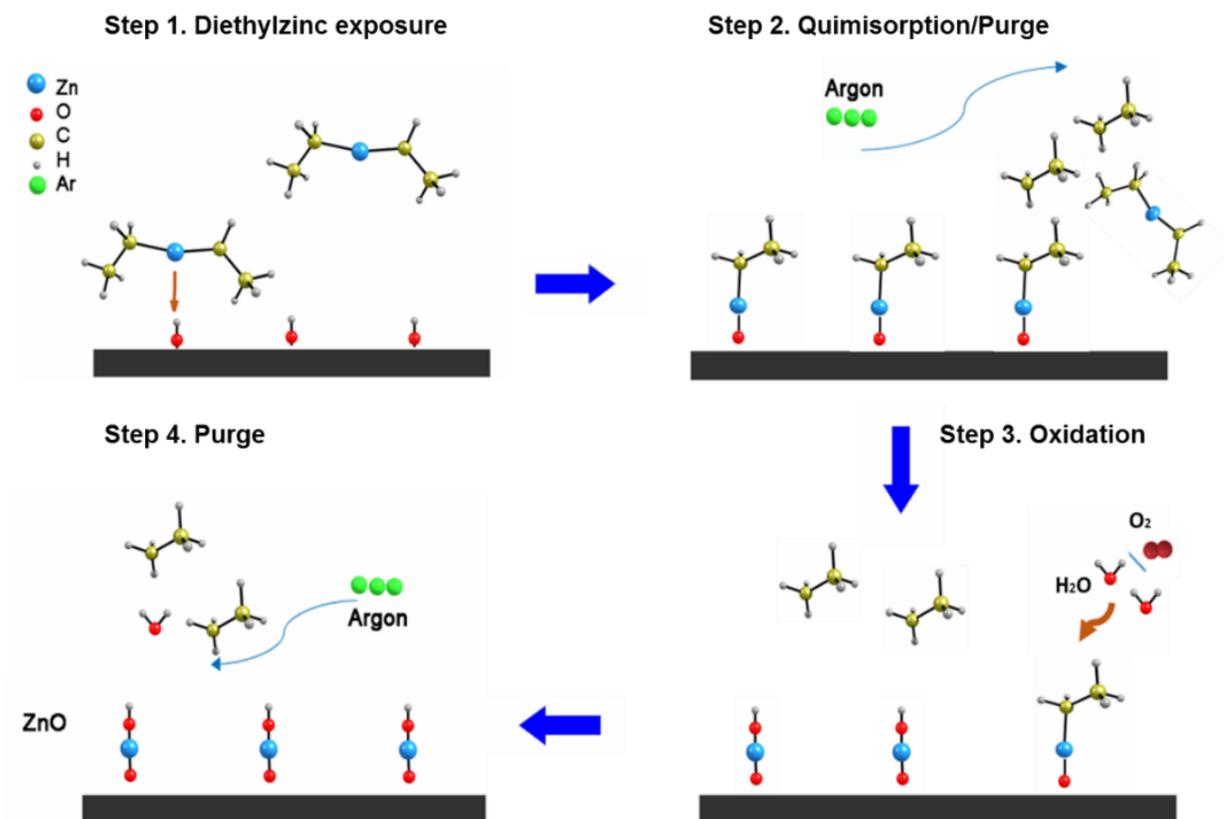


FIG. 3-5. Esquema representativo de un ciclo de PE-ALD para la deposición de ZnO.

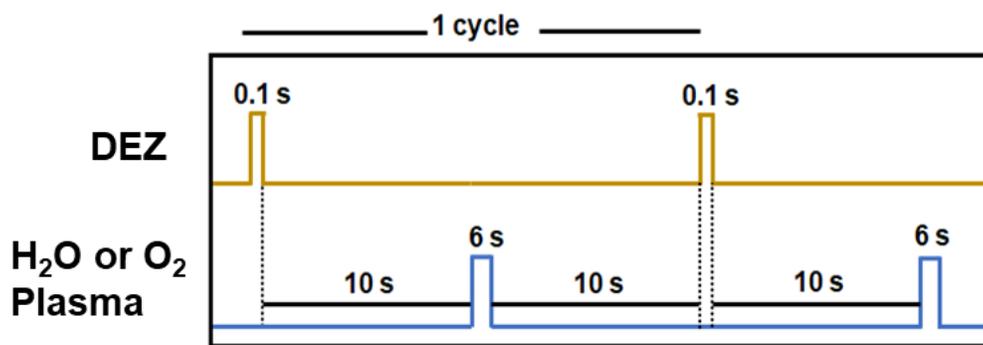


FIG. 3-6. Ciclo ALD para la deposición de ZnO.

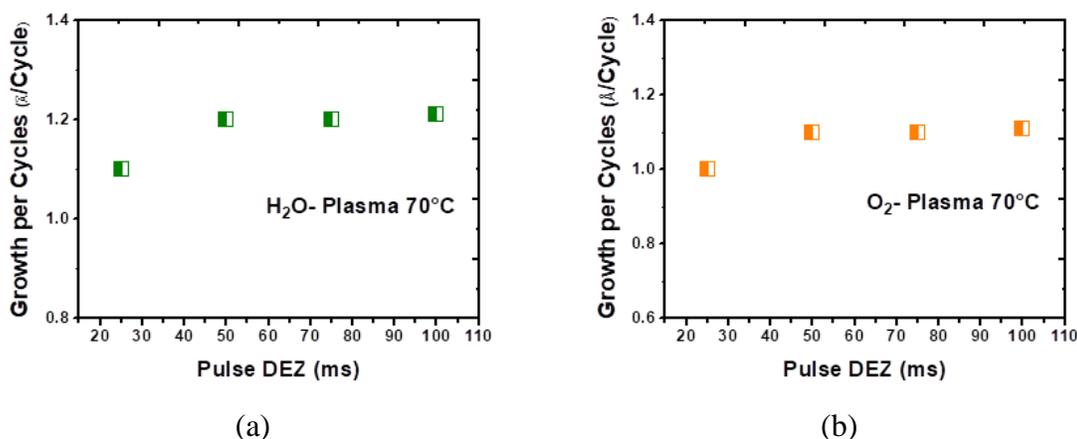


FIG. 3-7. Curvas de saturación para el GPC en función del tiempo de dosis de DEZ para 100 ciclos de deposición de ZnO.

TABLA. 3-2. Películas delgadas de ZnO con varios espesores depositadas sobre sustratos de Si, cuarzo y vidrio.

Muestras	Ciclos	GPC (Å/cycles)	Espesores (nm)
H ₂ O Plasma	160	~1.2	~20
	300	~1.4	~43
	500	~1.4	~70
O ₂ Plasma	180	~1.1	~20
	300	~1.3	~40
	500	~1.3	~65

3.2.1. Condiciones y parámetros de caracterización de películas delgadas de ZnO

Los espectros de transmitancia UV-Vis, espesores, constantes ópticas, composición química y morfología superficial de las películas de ZnO, se determinaron bajo los mismos parámetros e instrumentos de caracterización utilizados para las películas de Al₂O₃ (ver sección 3.1.1).

Mediante microscopía electrónica de barrido se determinó el espesor de una película de ZnO depositada sobre Si, utilizando plasma de H₂O como agente oxidante. Las mediciones se

realizaron en un microscopio SEM (LYRA3 TESCAN), las imágenes se tomaron empleando un voltaje de 10.0 kV y una magnificación de 75.0 kx.

Las propiedades estructurales se determinaron mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro (Panalytical Empyrean) en el modo de incidencia de haz rasante ($\alpha = 0.58$), usando una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) y un detector X Celerador multipaso en tiempo real. Los datos se recolectaron en un rango 2θ de 20° a 80° , para películas depositadas con 600 ciclos de PE-ALD sobre sustratos de Si.

Para las caracterizaciones eléctricas se depositaron contactos óhmicos cuadrados de Al/Au sobre películas delgadas de ZnO con espesor de 40 nm depositadas sobre sustratos de cuarzo, los contactos metálicos se depositaron mediante evaporación térmica, con espesores de ~ 300 y ~ 50 nm respectivamente, y un área de $95 \times 95 \mu\text{m}$, la distancia adyacente entre los contactos metálicos fue de $30 \mu\text{m}$ (Figura 3-8) muestra la heteroestructura fabricada. las características (I-V) se midieron en un sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200.

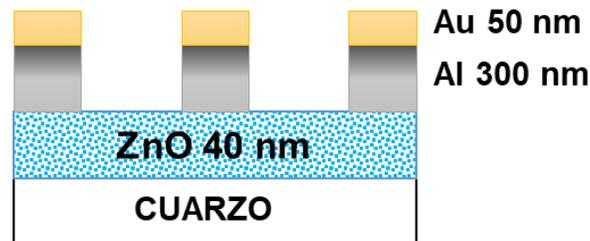


FIG. 3-8. Esquema heteroestructura fabricada para la caracterización I-V de las películas de ZnO.

3.3. Fabricación de transistores de película delgada basados en ZnO

Los dispositivos se fabricaron en sustratos de vidrio (Corning EAGLE XG) mediante fotolitografía laser, con un equipo de escritura de patrones y máscaras Heidelberg DWL66FS. Primero, los sustratos se limpiaron con acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada usando un baño ultrasónico. Luego, se depositaron 10/100 nm de Cr/Au por evaporación con haz de electrones y el patrón de puerta se definió por fotolitografía, en la figura 3-9 (a) se

observan los detalles del proceso de fabricación de los TFTs. Después, se depositaron secuencialmente ~26 nm de Al_2O_3 y ~62 nm de ZnO, mediante PE-ALD a 70 °C utilizando plasma de H_2O como oxidante. La deposición de las películas se realizó en la configuración de plasma directo a 200 W de potencia con un reactor Beneq TFS-200. En la Tabla 3-3 se muestran los parámetros de deposición de Al_2O_3 y ZnO. Luego, se realizaron dos pasos de fotolitografía más para esos materiales: i) definir la geometría y dimensiones de los TFTs y resistores y ii) definir la geometría de los capacitores. Finalmente, se evaporaron 200 nm de Al como electrodos de fuente/drenaje y, se realizó un último paso de fotolitografía para definir las dimensiones de los electrodos de la fuente y el drenaje mediante la técnica “*lift-off*”. La temperatura máxima de procesamiento fue de 115 °C, correspondiente a la cocción de la fotoresina durante los pasos de fotolitografía. Los TFT se fabricaron con un ancho de canal fijo (W) de 40 μm y diferentes longitudes de canal (L) de 5, 10, 20 y 40 μm , en la Fig. 3-10 se muestra una representación esquemática de la sección transversal de TFT y la vista superior de un transistor con $L = 5 \mu\text{m}$.

Las dimensiones de los capacitores fueron: 25×25, 50×25, 50×50, 100×50, 100×100 y 200×100 μm^2 respectivamente. Las resistencias fueron fabricadas con estructura serpentina con ancho fijo de 20 μm y longitudes de: 100, 500, 1000, 5000, 10000 y 50000 μm . La figura 3-9 (b) y (c) muestra el proceso de fabricación de los capacitores y resistores.

Todos los dispositivos se caracterizaron con un Keithley 4200 en condiciones ambientales. Mediante TEM se determinaron los espesores de la bicapa $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ depositada sobre un sustrato de silicio, la misma que se utilizó para fabricar los TFTs sobre sustratos de vidrio, a su vez se analizó la estructura y propiedades morfológicas de dicha bicapa, las imágenes fueron tomadas en un microscopio HR-TEM (Nanotech TEM JEOL JEM 2200FS+CS). También se determinaron los espesores de la bicapa $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ sobre Si, mediante elipsometría, utilizando un elipsómetro J.A. Woollam M-2000U. los resultados de estas mediciones se muestran en el capítulo 4 sección 4.3.2.

TABLA. 3-3. Parámetros de deposición películas de Al₂O₃ y ZnO mediante PE-ALD.

Material	Precursor	Pulso (s)	Pulso purga con Ar (s)	Ciclos	GPC (Å/Cycle)	Espesor (nm)
Al ₂ O ₃	TMA	0.05	10	150	~1.7	~25
	H ₂ O plasma	6	10			
ZnO	DEZ	0.1	10	430	~1.4	~60
	H ₂ O plasma	6	10			

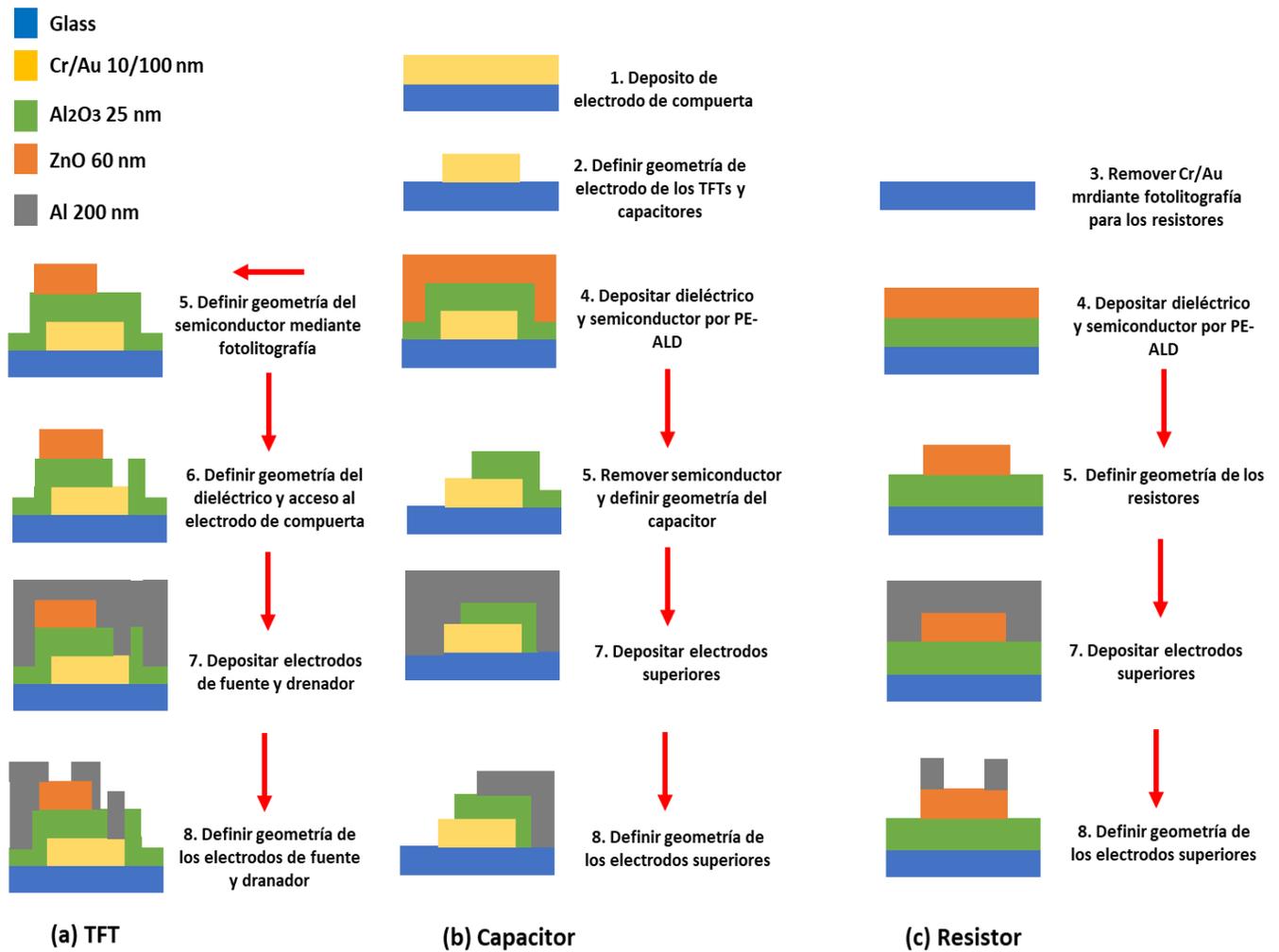


FIG. 3-9. Esquema del proceso de fabricación de los dispositivos mediante fotolitografía

(a) TFTs, (b) capacitores y (c) resistores.

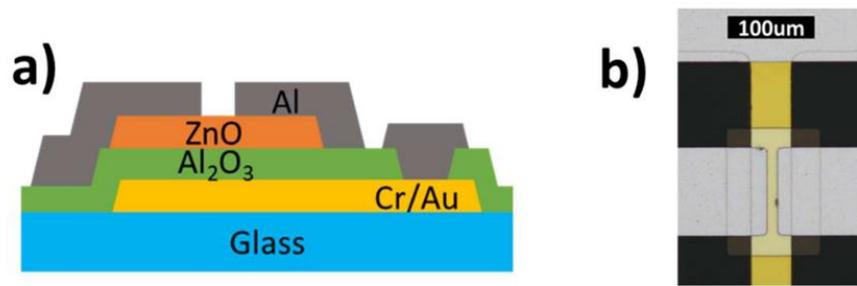


FIG. 3-10. (a) Esquema de la sección transversal de los TFTs y (b) imagen de microscopía óptica de un TFT con dimensiones de canal de $W 40 \times L 5 \mu\text{m}$.

3.4. Deposición de películas delgadas de NiO_x

3.4.1. Síntesis de NiO_x mediante evaporación e-beam y oxidación

Se depositaron películas de Ni mediante evaporación por haz de electrones a partir de un target de pellets de Ni (99.995%, Kurt J. Lesker) sobre sustratos de vidrio con un tamaño de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ y sustratos de silicio tipo-n (100) con resistividad de $4 - 6 \Omega \cdot \text{cm}$. La deposición se llevó a cabo en una cámara de ultra alto vacío e-beam Torr International INC modelo EB4P7CC-3KW-L, con una presión de $9.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, corriente de haz de 85 mA y temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. El espesor y la tasa de deposición de las películas de Ni se controlaron durante la deposición utilizando el método de microbalanza de cristal de cuarzo. El método de reflectancia especular se utilizó para medir ex situ el espesor de las películas de Ni depositadas, así como el espesor de las capas de NiO_x obtenidas después de la oxidación, en la sección 3.4.1.1 se proporcionan los parámetros de las mediciones. El tiempo de depósito fue de 510 s y la tasa de depósito fue de 0.04 nm/s. El espesor de las películas de Ni fue de $\sim 20 \text{ nm}$, estas se oxidaron en un horno de mufla durante 1 hora a 400, 500 y 600 $^\circ\text{C}$, para obtener películas de NiO_x con espesor de $\sim 38 \text{ nm}$. Las películas de NiO_x se caracterizaron por diversas técnicas y se aplicaron en la fabricación de sensores ópticos.

Paso 1.



Limpieza de sustratos.

Paso 2.



Deposición de películas delgadas de Ni.

Paso 3.



Oxidación térmica de las películas de Ni a 400, 500 y 600° C.

Paso 4. Caracterización

UV-Vis, XPS, XRD, SEM, TEM, Caracterización Eléctrica

FIG. 3-11. Metodología empleada para la obtención de películas delgadas de NiO_x mediante oxidación térmica de películas de Ni depositadas por e-beam.

3.4.1.1. Condiciones y parámetros de caracterización de películas delgadas de NiO_x obtenidas mediante evaporación e-beam y oxidación

Se utilizó espectroscopia UV-Vis para determinar las propiedades ópticas de las capas de NiO_x sobre sustratos de vidrio. Se midieron en el rango de 200-1200 nm utilizando un espectrofotómetro (Shimadzu UV-2600). Los espesores de las películas se determinaron utilizando un refractómetro (F20-UV de Filmetrics) operado en el rango de 200 a 1100 nm. Las energías de enlace del oxígeno y la composición química de las películas de NiO_x se determinaron mediante XPS usando espectrómetro (Escalab 250 Instrumento Xi Thermofisher) con fuente monocromática de rayos X Al K α (1486.68 eV). Se adquirieron los espectros survey scans utilizando un analizador de energía de paso de 200 eV con una resolución de 1 eV. Para los espectros de alta resolución, se utilizó una energía de paso de 20 eV y una resolución de 0.1 eV. La energía de enlace precisa (0.2 eV) se determinó tomando

como referencia el pico C 1s a 284.8 eV. Los datos de XPS sin procesar se ajustaron mediante un procedimiento iterativo utilizando el software de ajuste de picos CasaXPS®.

El efecto de la temperatura de oxidación en las propiedades estructurales de NiO_x fueron estudiados mediante XRD. Las mediciones se realizaron en un difractor (Panalytical Empyrean) en modo incidencia rasante ($\omega=0.5^\circ$) usando radiación Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm) y un detector multipaso en tiempo real X'Celerator. La morfología y el espesor de la película delgada de NiO_x sobre silicio se evaluaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión TITAN 80-300. La muestra para el análisis de TEM se preparó mediante la técnica de haz de iones focalizados (FIB) acoplado a SEM. Antes de la erosión con iones, se depositó una capa delgada de Pt utilizando un precursor organometálico para proteger la película de NiO_x.

Los diodos de NiO_x/n-Si estudiados como sensores de luz se obtuvieron por evaporación térmica de electrodos de Au semitransparentes sobre NiO_x a través de una máscara, los electrodos traseros de Al con espesor de ~300 nm, fueron depositados mediante evaporación térmica. Los electrodos superiores de Au tenían un área de $95 \times 95 \mu\text{m}^2$ y un espesor de ~35 nm, la figura 3-12 muestra un esquema de la heteroestructura. La caracterización eléctrica de los diodos NiO_x/n-Si se llevó a cabo utilizando el sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200. Se realizaron mediciones de capacitancia-voltaje (C-V) de alta frecuencia a 1 MHz con una amplitud de señal de prueba de 25 MV. La iluminación de la luz se llevó a cabo con diodos emisores de luz (LED) rojo, verde, azul y ultravioleta con las potencias ópticas indicadas en la Tabla 3-4. Cabe señalar que las potencias ópticas en el contacto superior durante las mediciones eléctricas fueron menores que las presentadas en la (Tabla 3-4), debido a una sombra creada por la punta de la sonda, que depende de la posición del LED en relación con el micromanipulador.

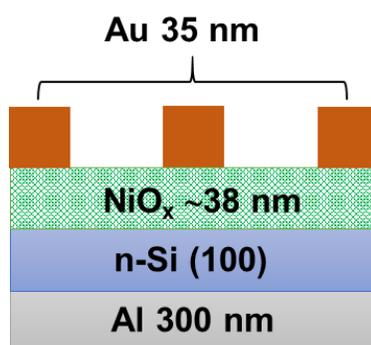


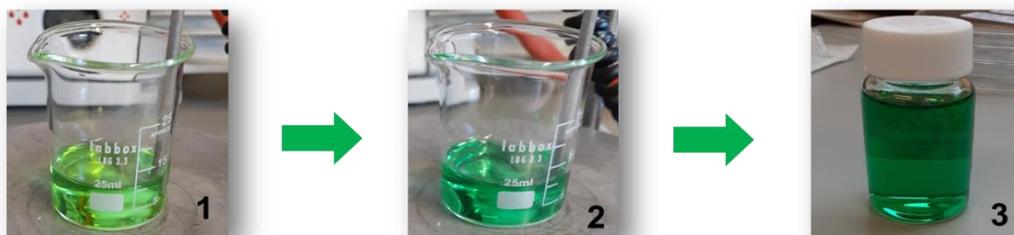
FIG. 3-12. (a) Esquema de la heteroestructura de los fotodiodos basados en $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$.

TABLA. 3-4. Potencia óptica de los diferentes diodos emisores de luz utilizados en este estudio.

Color	Longitud de onda/energía del fotón (nm/eV)	Potencia óptica (mW/cm^2)
Red	635/1.95	3.71
Green	530/2.34	1.03
Blue	400/3.1	1.31
UV	365/3.4	0.335

3.4.2. Síntesis y deposición de NiO_x mediante el método Sol-Gel

La figura 3-13, muestra el proceso de síntesis y deposición de películas delgadas de NiO_x , empleando una solución precursora obtenida por el método Sol-Gel, la cual se depositó sobre sustratos de vidrio mediante deposición por giro o “*spin coating*” y que se oxidaron térmicamente a presión atmosférica en un horno de mufla a $400\text{ }^\circ\text{C}$, para finalmente obtener películas de NiO_x .



Disolver 254 mg de Acetato de Níquel Tetrahidratado $[\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ en 10 mL de 2-Metoxietanol.

Agregar 60 μL de Monoetanolamina, agitación constante durante 1 h a 60 °C en reflujo.

Envejecer la solución precursora de NiO_x durante 24 h.



Depositar por spin coating a 3000 rpm durante 30 s.

Calentar en plancha térmica a 250 °C durante 10 min, estos pasos se repiten tantas veces sean necesarios para lograr el espesor deseado.

Oxidación térmica en horno de mufla a 400 °C.

FIG. 3-13. Diagrama del proceso deposición de películas delgadas de NiO_x mediante Sol-Gel.

TABLA. 3-5. Condiciones del proceso deposición de películas de NiO_x mediante Sol-Gel.

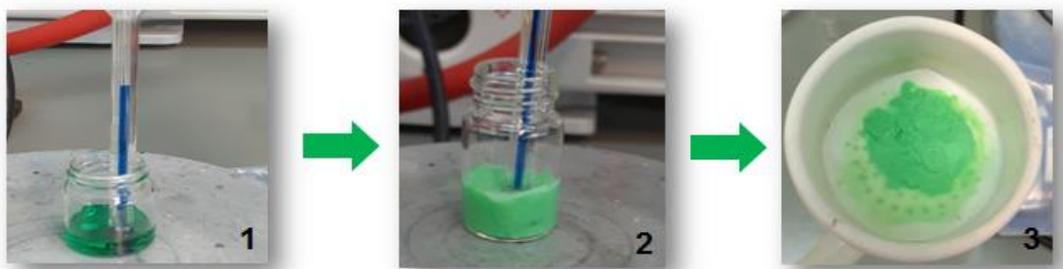
Muestras	# de capas	# de pretratamiento térmico a 250 °C durante 10 min	Temperatura de oxidación (°C)	Tiempo (h)
NiO_x - 250-1	1	1	-	-
NiO_x - 250-3	3	3	-	-
NiO_x - 400-1	1	1	400	1
NiO_x - 400-3	3	3	400	1

3.4.2.1. Condiciones y parámetros de caracterización de películas delgadas de NiO_x obtenidas mediante Sol-Gel

Los espectros de transmitancia ultravioleta-visible (UV-Vis) de las películas sobre sustratos de vidrio se midieron en el rango de 200-800 nm utilizando un espectrofotómetro (JASCO V-670 UV-Vis/NIR). El análisis XRD se realizó en un difractómetro (Bruker D8 Advance) equipado con un monocromador (002) Ge usando la línea Cu K α a 1.5405 Å; las muestras se escanearon de 20° a 90° (2 θ). Las mediciones de XPS y UPS se realizaron en un espectrómetro de análisis de superficie (Kratos AXIS Ultra DLD). Para las mediciones de XPS, las muestras se excitaron con una fuente de Al K α (1486.6 eV), monocromatizada a 12 kV y 5 mA. Los espectros se registraron con una energía de paso de 20 eV. Para las medidas del UPS se utilizó una fuente monocromática de HeI con una energía de radiación de 21.2 eV.

3.4.3. Síntesis y deposición de nanopartículas de NiO_x por métodos coloidales

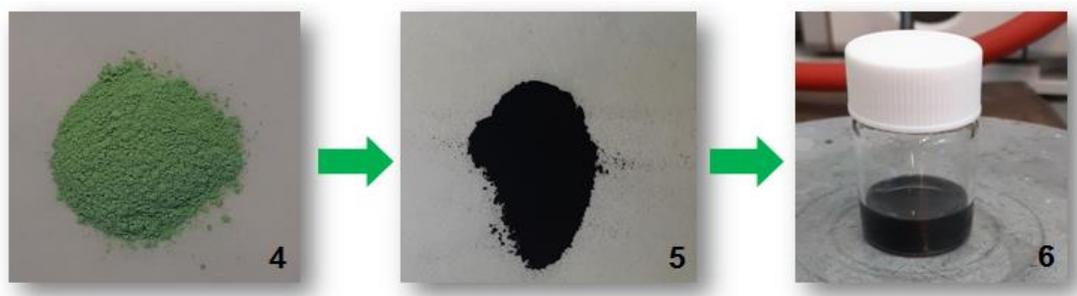
Se sintetizaron nanopartículas (NPs) de NiO_x mediante el método de precipitación controlada basadas en el procedimiento publicado anteriormente [11]. Posteriormente se funcionalizaron para formar una dispersión coloidal estable, la cual se utilizó para depositar películas delgadas de NPs de NiO_x mediante deposición por giro o spin coating. La figura 3-14 muestra paso a paso, la metodología implementada para la síntesis de NPs de NiO_x.



Disolver 1.4 g de Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O en 1 mL de H₂O DI.

Ajustar el pH a 10 con una solución de NaOH al 10 M, para formar suficiente precipitado de Ni(OH)₂.

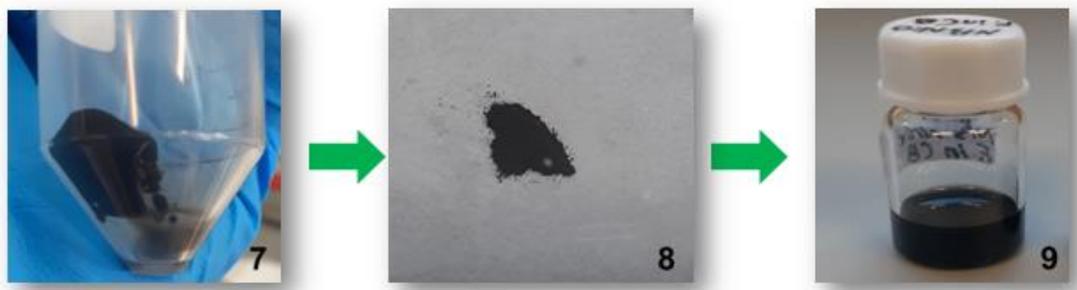
Centrifugar a 5000 rpm durante 5 min, luego filtrar y lavar 2 veces con H₂O DI. Por último se calienta en la estufa durante 12 h a 80 °C.



El Ni(OH)_2 obtenido se macera para homogenizar el tamaño de partícula y luego se calcina a $270\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.

Nanopartículas de NiO_x

Dispersar 150 mg de NPs NiO_x en 1.5 mL de clorobenceno, agregar 500 μL de ácido oleico mantener en agitación constante durante 24 h.



Lavar con etanol y centrifugar a 4000 rpm durante 5 min, este proceso es por duplicado.

Secar en la estufa las NPs de NiO_x funcionalizadas durante 2 horas a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Dispersar 80 mg de NPs funcionalizadas con ácido oleico (NPs A.O- NiO_x) en 1 mL de clorobenceno, y sonicar durante 2 horas, luego centrifugar la dispersión a 6000 rpm durante 5 min y extraer el sobrenadante de NPs A.O- NiO_x .

FIG. 3-14. Metodología empleada para la síntesis de NPs de NiO_x .

Deposición de películas delgadas de nanopartículas de NiO_x mediante el método layer-by-layer.

Se depositaron NPs de NiO_x funcionalizadas con ácido oleico (NPs A.O-NiO_x), a partir de una dispersión de NPs A.O-NiO_x de concentración 20 mg/mL en clorobenceno, para ello, se tomaron 2 gotas de la dispersión de NPs con una pipeta de transferencia y se agregaron sobre sustratos de vidrio con un área ~1.5×1.5 cm, luego se aplicó una velocidad de giro de 3000 rpm durante 30 s, a continuación se agregó 1 gota de la disolución del ligando a intercambiar las cuales se indican en la Tabla 3-6; luego se aplicó una velocidad de giro de 3000 rpm durante 10 s, inmediatamente se lavó la superficie de la muestra con el disolvente con el cual se preparó la disolución del ligando utilizado, luego se lavó con clorobenceno, el procedimiento descrito anteriormente se repite para el número de capas que se requieran depositar, una vez depositadas las capas de NPs NiO_x deseadas, se calienta la muestra a 100 °C durante 10 min en la plancha térmica. La figura 3-16 describe el método “*layer by layer*”, el cual consiste en sustituir los ligandos de ácido oleico por ligandos de cadena corta que además actúan como moléculas que entrelazan las nanopartículas; con esto se consigue la formación de una primera capa y que además las NPs ya no sean solubles en clorobenceno, con lo que se pueden crecer las capas siguientes [12]. Los espesores de las películas se midieron mediante perfilometría tal y como se describe en la sección 3.4.3.1.

TABLA 3-6. Disoluciones empleadas para el intercambio de ligandos.

Abreviatura	Nombre	Concentración	Preparación	Disolvente
EDA	1,2-Etilendiamina	2% (v/v)	20 µL en 1 mL	Metanol
MPA	Ácido 3-mercaptopropiónico	2% (v/v)	20 µL en 1 mL	Acetonitrilo

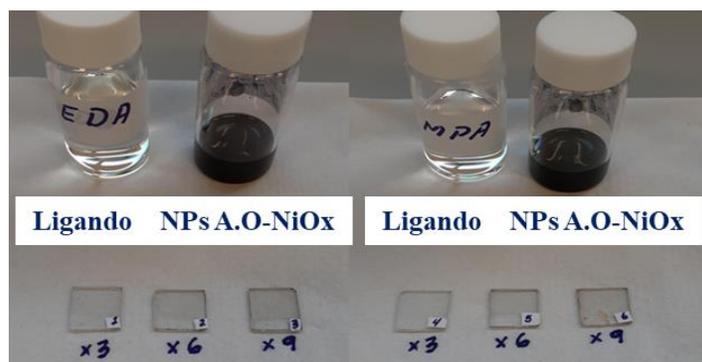


FIG. 3-15. Películas delgadas de NPs NiO_x funcionalizadas con EDA y MPA, con 3, 6 y 9 capas de NPs NiO_x depositadas.

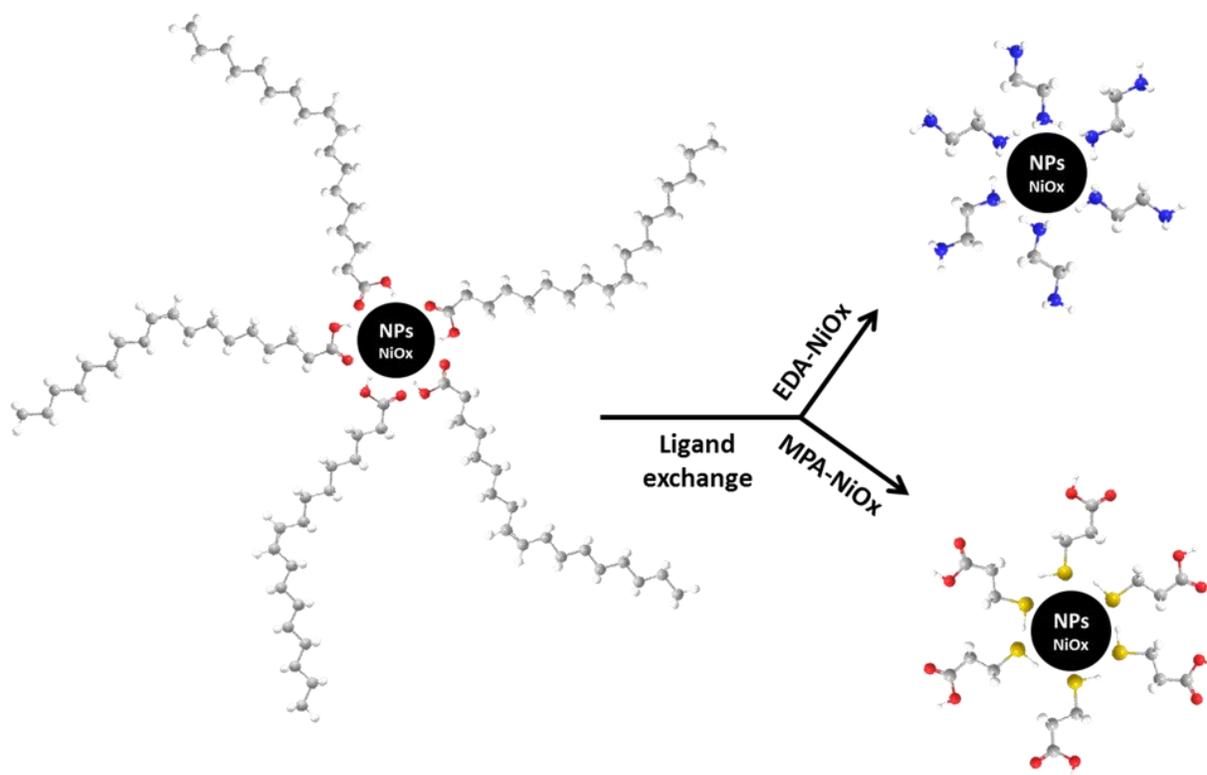


FIG. 3-16. Imagen del proceso de intercambio de ligando.

TABLA 3-7. Espesores de las películas de NPs NiO_x funcionalizadas, determinados por perfilometría.

Muestra	# de capas	Espesor promedio (nm)	Espesor por capa (nm)
EDA-NiO _x ×3	3	~ 7.1 ± 1.463	~ 2.37
EDA-NiO _x ×6	6	~ 16.6 ± 1.485	~ 2.76
EDA-NiO _x ×9	9	~ 109.7 ± 3.724	~ 12.18
MPA-NiO _x ×3	3	~ 29.4 ± 6.80	~ 9.80
MPA-NiO _x ×6	6	~ 108 ± 0.235	~ 18.00
MPA-NiO _x ×9	9	~ 168 ± 1.633	~ 18.66

3.4.3.1. Condiciones y parámetros de caracterización de películas delgadas de nanopartículas de NiO_x depositadas por el método layer-by-layer.

La morfología de las NPs de NiO_x se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión, utilizando un microscopio (TITAN 80-300). El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo usando un difractómetro (Bruker D8 Advance) equipado con un monocromador (002) Ge usando la línea Cu K α a 1.5405 Å; la muestra se escaneó de 20° a 90° (2 θ). Los espesores de las capas de NPs de NiO_x depositadas sobre vidrio, se midieron en un perfilometro Bruker Dektak XT. Los espectros de transmitancia ultravioleta-visible (UV-Vis) de películas sobre sustratos de vidrio y los espectros de absorción de dispersión coloidal de NP OA-NiO_x se midieron en el rango de 200-800 nm utilizando el espectrofotómetro (JASCO V-670 UV-Vis/NIR). Los espectros infrarrojos se midieron en el rango de 400–4000 cm⁻¹ utilizando un espectrofotómetro (FTIR Perkin Elmer Frontier). Las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y espectroscopía de fotoelectrones ultravioleta (UPS) se realizaron en un espectrómetro de análisis de superficie (Kratos AXIS Ultra DLD). Para las mediciones de XPS, las muestras se excitaron con una fuente de Al K α (1486.6 eV), monocromatizada a 12 kV y 5 mA. Se midió un espectro de estudio con una energía de paso de 160 eV, para las regiones de pico individuales, los espectros se registraron con una energía de paso de 20 eV. Los picos fueron estudiados por el software CasaXPS, adoptando una suma ponderada de las curvas de componentes de Lorentzian y Gaussian después de la sustracción del fondo de Shirley. Las energías de enlace

se ajustaron al estándar interno de C 1s a 284.9 eV. Para las medidas del UPS se utilizó una fuente monocromática de HeI con una energía de radiación de 21.2 eV.

Referencias

1. Z. Zhu, P. Sippola, H. Lipsanen, H. Savin, S. Merdes, Influence of plasma parameters on the properties of ultrathin Al₂O₃ films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition below 100 °C for moisture barrier applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 125502.
2. A. Lale, M. Joly, S. Mekkaoui, X. Joly, E. Scheid, J. Launay, J. Pierre Temple-Boyer, Effect of thermal annealing on the dielectric passivation and pH detection properties of aluminium oxide thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 735 (2021) 138761.
3. E. Schilirò, P. Fiorenza, G. Greco, F. Roccaforte, R.L. Nigro, Plasma enhanced atomic layer deposition of Al₂O₃ gate dielectric thin films on AlGaIn/GaN substrates: The role of surface predeposition treatments. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 35 (2017) 35 01B140.
4. Z. Zhu, S. Merdes, O.M.E. Ylivaara, K. Mizohata, M.J. Heikkilä, H. Savin, Al₂O₃ Thin Films Prepared by a Combined Thermal-Plasma Atomic Layer Deposition Process at Low Temperature for Encapsulation Applications. *Phys. Status Solidi A.* 217 (2020) 1900237.
5. J. Haeberle, K. Henkel, H. Gargouri, F. Naumann, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeißer, Ellipsometry and XPS comparative studies of thermal and plasma enhanced atomic layer deposited Al₂O₃-films. *Beilstein J. Nanotechnol.* 4 (2013) 732–742.
6. J.A. Woollam, *Manual of Ellipsometry - WVASE32*, New York, 1997, Wextech System, Inc.
7. S.M. Sultan, O.D. Clark, T.B. Masaud, Q. Fang, R. Gunn, M.M.A. Hakim, K. Sun, P. Ashburn, H.M.H. Chong, Remote plasma enhanced atomic layer deposition of ZnO for thin film electronic applications, *Microelectron. Eng.* 97 (2012) 162–165.
8. J. Pilz, A. Perrotta, P. Christian, M. Tazreiter, R. Resel, G. Leising, T. Griesser, A.M. Coclite, Tuning of material properties of ZnO thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition at room temperature. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 36 (2018) 01A109.

9. Y.-Y. Lin, C.-C. Hsu, M.-H. Tseng, J.-J. Shyue, F.-Y. Tsai, Stable and High-Performance Flexible ZnO Thin-Film Transistors by Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 22610.
10. M. Napari, M. Lahtinen, A. Veselov, J. Julin, E. Ostreng, T. Sajavaara, Room-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of ZnO: Film growth dependence on the PEALD reactor configuration. *Surf. Coat. Technol.* 326 (2017) 281–290.
11. J. Tirado, M. Vásquez, C. Roldán, M. Ralaierisoa, N. Koch, M.K. Nazeeruddin, F. Jaramillo, Air-Stable n-i-p planar perovskite solar cells using nickel oxide nanocrystals as sole hole-transporting material *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 4890-4899.
12. L. Martínez, M. Bernechea, F. Pelayo García de Arquer, G. Konstantatos, Near IR-Sensitive, Non-toxic, Polymer/Nanocrystal Solar Cells Employing Bi₂S₃ as the Electron Acceptor, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1029–1035.

Capítulo 4

Resultados y discusión

“En esta sección se muestran los resultados obtenidos mediante la caracterización y aplicación de las películas delgadas de Al_2O_3 , ZnO y NiO_x ; también se discute a detalle dichos resultados”.

4.1. Caracterización de películas delgadas de Al_2O_3

En este apartado se muestran y se discuten los resultados obtenidos mediante las diversas técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades ópticas, morfológicas, composicionales y eléctricas, de las películas delgadas de Al_2O_3 obtenidas por PE-ALD a 70°C utilizando plasma de H_2O y O_2 como agentes oxidantes.

4.1.1. Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

La Figura 4-1 muestra los espectros de transmitancia de películas de Al_2O_3 de ~ 50 nm de espesor depositadas sobre sustratos de cuarzo. La transparencia de ambos óxidos es alta, $\sim 90\%$, los resultados obtenidos son típicos para películas delgadas de Al_2O_3 [1-3]. Sin embargo, la transmitancia de la capa depositada con plasma de O_2 es ligeramente superior a la de la película depositada con plasma de H_2O .

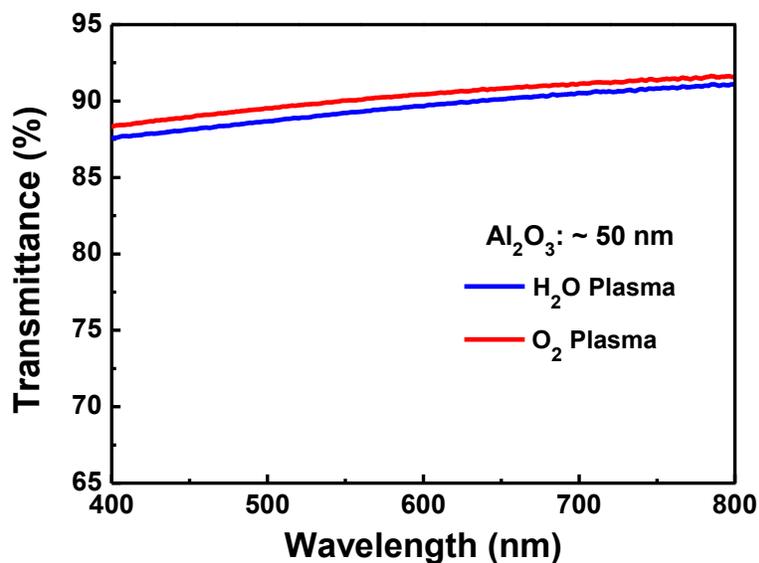
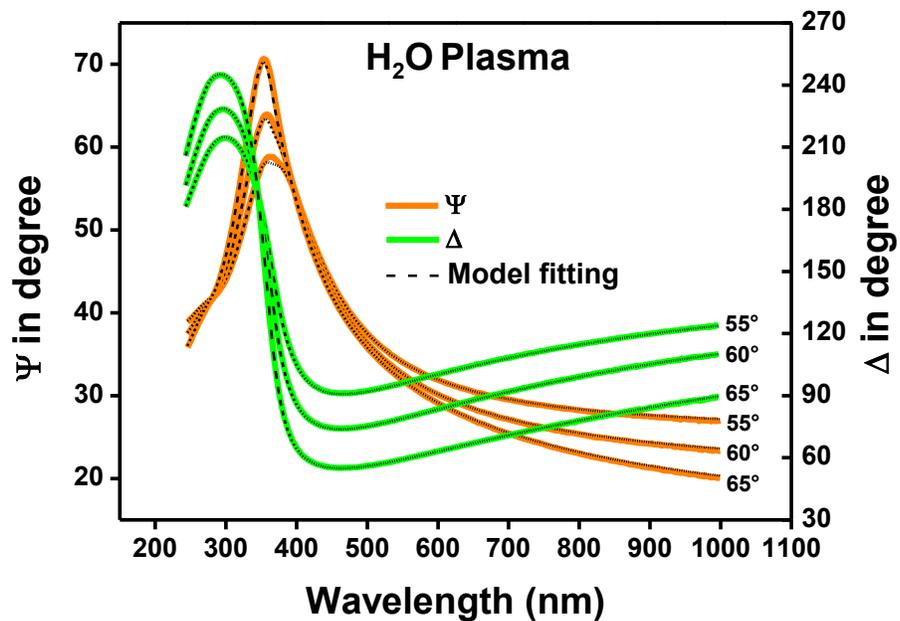


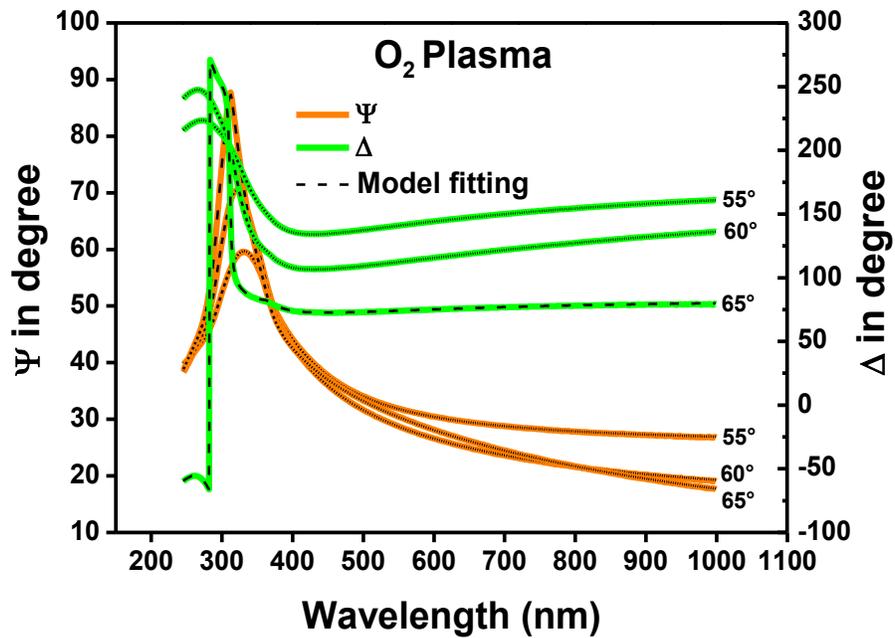
FIG. 4-1. Espectro UV-Vis para películas delgadas de Al_2O_3 espesores de ~ 50 nm sobre sustrato de cuarzo.

4.1.2. Elipsometría

Se aplicó el modelo Cauchy [4], para ajustar los datos experimentales a los parámetros elipsométricos Psi (Ψ) y Delta (Δ) (Figura 4-2). La figura 4-3 muestra la dependencia del índice de refracción (n) con respecto a la longitud de onda (λ), para películas depositadas con plasmas de H_2O y O_2 . Se obtuvieron dependencias n vs λ cercanas entre sí para ambos tipos de oxidantes con valores de n ligeramente superiores para películas preparadas con plasma de H_2O . Los valores de n a 632.8 nm y los espesores de las películas se presentan en la Tabla 4-1. Los resultados obtenidos concuerdan con los informados en la literatura (Tabla 4-2) [5-10].



(a)



(b)

FIG. 4-2. Espectros de los parametros elipsometricos Ψ y Δ de películas delgadas de Al_2O_3 con un espesor de ~ 50 nm depositadas con plasma de H_2O (a) y O_2 (b) sobre silicio.

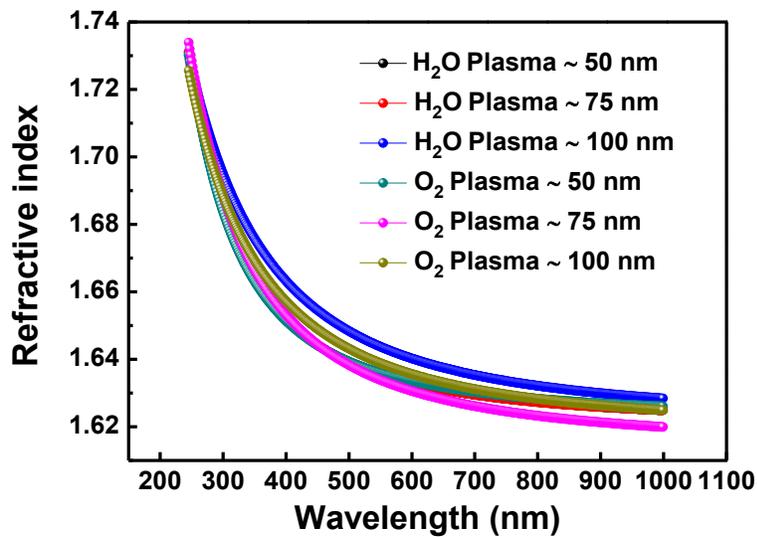


FIG. 4-3. Índices de refracción de películas delgadas de Al_2O_3 preparadas con plasmas de H_2O y O_2 .

TABLA. 4-1. Valores del índice de refracción de películas delgadas de Al₂O₃ con dos tipos de oxidantes de plasma.

Muestras	Espesores (nm)	MSE	<i>n</i> (a $\lambda = 632.8$ nm)
Plasma-H₂O ~50 nm	59.8	4.9	1.63
Plasma-H₂O ~75 nm	89.7	3.7	1.63
Plasma-H₂O ~100 nm	120.6	3.9	1.64
Plasma-O₂ ~50 nm	52.0	3.2	1.63
Plasma-O₂ ~75 nm	81.5	3.4	1.63
Plasma-O₂ ~100 nm	112.4	4.1	1.63

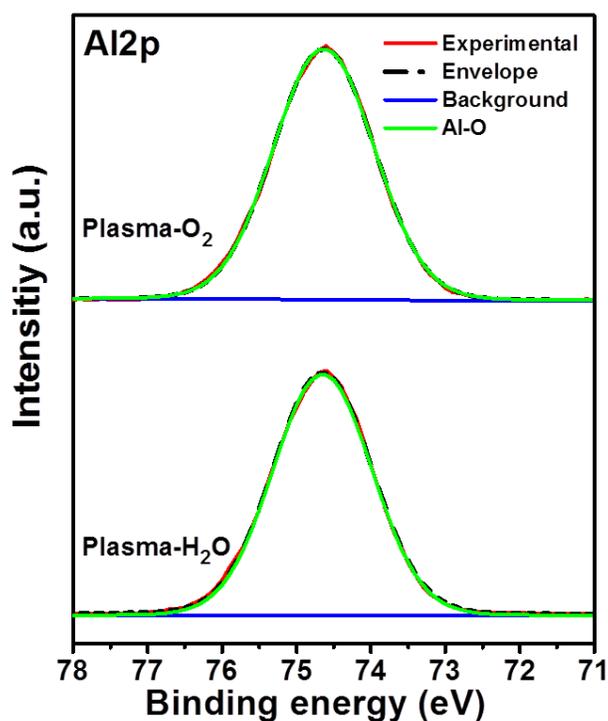
TABLA. 4-2. Valores del índice de refracción reportados en literatura para Al₂O₃.

Techniques	Thickness (nm)	<i>n</i>	Year/Ref.
ALD	200-400	1.64	2009/[5]
ALD	210-380	1.64	2010/[8]
PE-ALD	10-50	1.62-1.66	2011/[9]
HIPIMS	240-1030	1.59-1.77	
Pulsed sputtering	1140-1960	1.65-1.66	2012/[10]
Annealing of Al	300-350	1.66-1.67	
ALD	50	1.64	2013/[7]
ALD	50-100	1.65	2016/[6]
PE-ALD	50-100	1.63-1.64	Este trabajo

4.1.3. Caracterización composicional mediante espectroscopia XPS

La composición química de las películas delgadas de Al₂O₃ se determinó mediante XPS. Los espectros se tomaron después de una limpieza con iones de Ar⁺ de la superficie de la película tal y como se describe en la sección 3.1.1 del capítulo 3. Solo se observó una contribución en el espectro de Al 2p para ambos óxidos con diferentes plasmas (Figura 4-4 (a)), mientras que los espectros de O 1s se deconvolucionaron en dos contribuciones, utilizando una forma de pico de Voigt y un fondo de Shirley-Sherwood tal y como se muestran en la figura 4-4 (b) y (c). La contribución con mayor área y menor energía se posiciona en 531.18 eV y 531.11 eV para la película depositada con plasma de H₂O y O₂, respectivamente. Este pico está asociado con el enlace Al-O [7,11,12]. La contribución a mayor energía, 532.70 eV para

plasma de H₂O y 532.55 eV para plasma de O₂, se atribuye al enlace Al-OH [7,11,12]. Las relaciones atómicas se determinaron utilizando las áreas de los picos y los factores de sensibilidad del instrumento, 0.56 para Al 2p y 2.88 para O 1s. La relación entre la cantidad total de O, como Al₂O₃ y Al (OH)₃, y Al (Total O/Al) resultó ser de 1.48 y 1.50 para los oxidantes H₂O y O₂, respectivamente (Tabla 4-3). Sin embargo, la relación O/Al correspondiente al O en Al₂O₃ se calculó en 1.39 y 1.36 para plasma de H₂O y O₂, lo que indica películas delgadas de Al₂O₃ ligeramente fuera de la estequiometría para ambos oxidantes. Además, el número de grupos OH en el óxido depositado con plasma de H₂O fue menor que en el óxido depositado con plasma de O₂ (Tabla 4-3). Este resultado concuerda con lo esperado, ya que el número de radicales hidroxilos en el plasma de H₂O es mayor. Una mayor reactividad del plasma de H₂O en comparación con el plasma de O₂ podría ser una posible explicación, de acuerdo con los resultados de [7]. Haeberle et al. [7] informaron que, a temperaturas inferiores a 80 °C, los radicales de oxígeno son menos efectivos para oxidar los precursores organometálicos del aluminio en los procesos PE-ALD. Los resultados de XPS revelaron una alta pureza de las películas de Al₂O₃ obtenidas y no se detectó carbono.



(a)

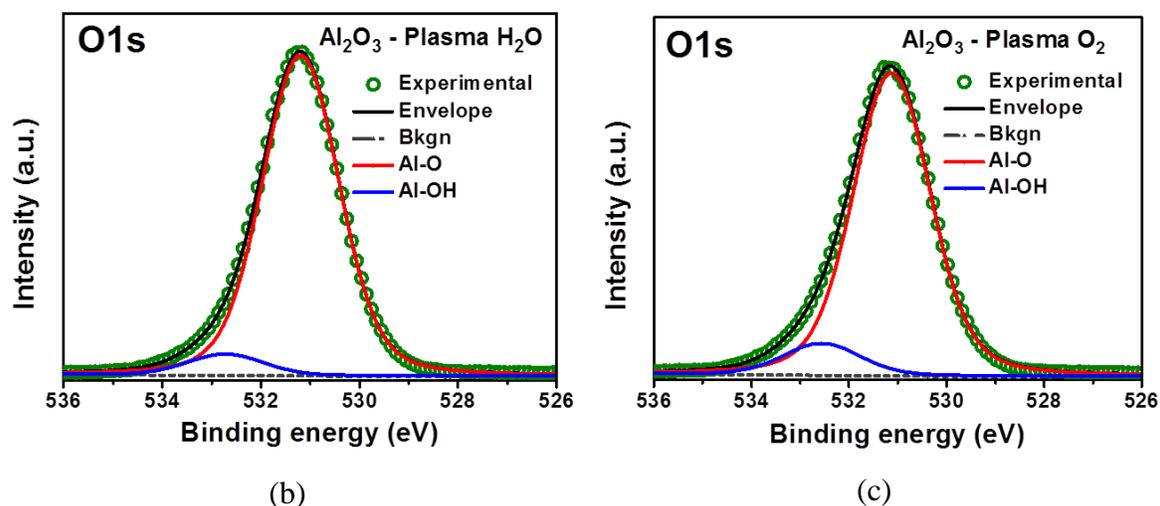


FIG. 4-4. Espectros XPS de alta resolución de Al 2p (a) y O 1s de películas delgadas de Al_2O_3 depositadas por plasmas de H_2O (b) y O_2 (c).

TABLA. 4-3. Relaciones de concentración de películas de Al_2O_3 obtenidas con los dos tipos oxidantes.

Muestra	Total O/Al	O _{Al-O} /Al _{Al-O}	OH/Al
H ₂ O-plasma	1.48	1.39	0.09
O ₂ -plasma	1.50	1.36	0.14

XPS también se utilizó para evaluar la banda prohibida (band gap) de las películas de Al_2O_3 . El método se basa en la pérdida de energía de los electrones de alta energía debido a la excitación de los electrones desde el máximo de la banda de valencia hasta el mínimo de la banda de conducción [13,14]. Los electrones O1s se utilizaron como electrones de alta energía para obtener la banda prohibida de las muestras [15,16]. A partir de la figura 4-5 se determinaron valores de 6.64 y 6.58 eV para los óxidos obtenidos con plasma de H_2O y O_2 , estos valores son cercanos a los reportados en la literatura [13].

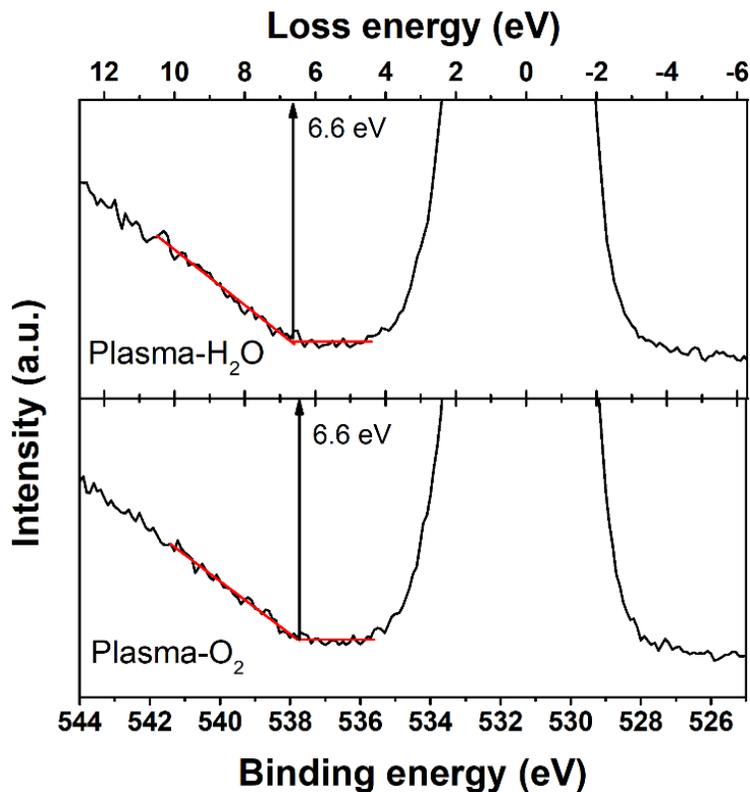


FIG. 4-5. Band gap de Al_2O_3 determinados por espectros XPS de O1s.

4.1.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La figura 4-6 muestra imágenes AFM tridimensionales de películas de Al_2O_3 con un espesor de ~ 100 nm depositadas sobre Si con ambos oxidantes. Los valores de la raíz cuadrada media de la rugosidad (RMS) de las películas depositadas con plasma de H_2O y O_2 fueron de ~ 0.32 nm y ~ 0.29 nm, respectivamente, lo que indica que la morfología superficial de ambos óxidos era similar. Los resultados de AFM muestran que las condiciones de deposición utilizadas no provocaron pulverización, bombardeo iónico ni daño de la película durante su crecimiento.

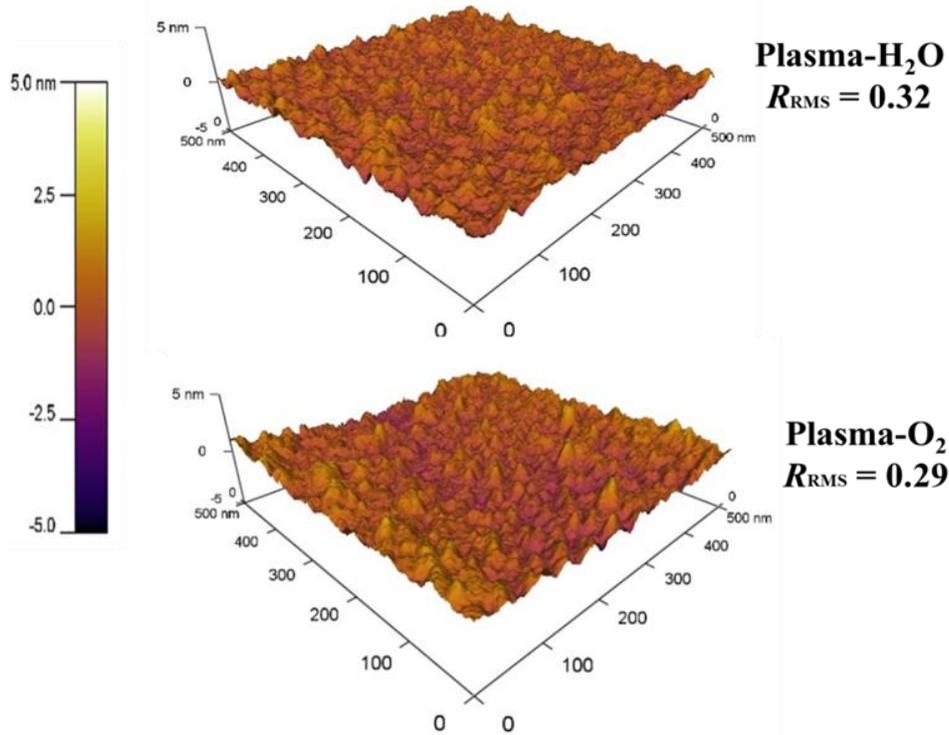
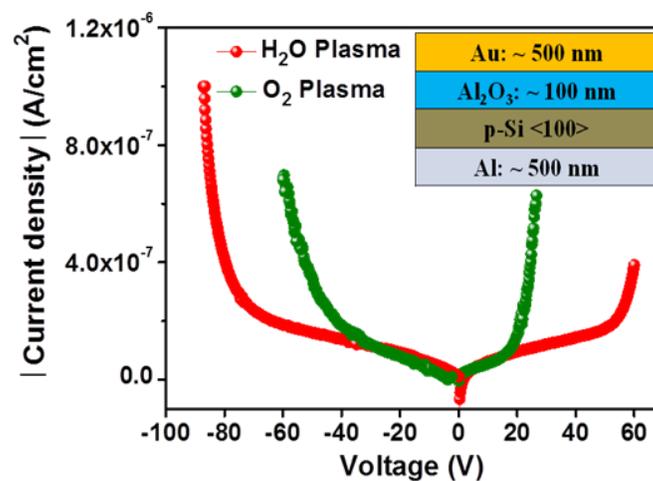


FIG. 4-6. Imágenes AFM de la superficie de películas delgadas de Al_2O_3 depositadas con plasmas de H_2O y O_2 , tomadas en áreas seleccionadas al azar de $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

4.1.5. Caracterización eléctrica mediante mediciones corriente-voltaje (I-V)

La figura 4-7 muestra el valor absoluto de la densidad de corriente frente a la tensión aplicada ($|J|$ -V) de los capacitores de Al_2O_3 con espesores de $\sim 100 \text{ nm}$ depositados sobre sustratos de Si con plasmas de O_2 y H_2O . La asimetría en las características $|J|$ -V en la Figura 4-7 (a) se debe a las diferencias en los “band offset” de conducción (ΔE_C) y valencia (ΔE_V) entre Si y Al_2O_3 , $\Delta E_C \sim 2.1\text{--}2.44 \text{ eV}$ y $\Delta E_V \sim 2.95\text{--}3.24 \text{ eV}$ [17,18]. Por ejemplo, el flujo de corriente a través de la película depositada con plasma de O_2 comenzó con campos eléctricos de ~ 2 y -4 MV/cm con voltajes de polarización positivos y negativos, mientras que, para el óxido obtenido con plasma de H_2O , estos valores fueron mucho más altos, ~ 5 y -7.5 MV/cm . La corriente en campos eléctricos más bajos (antes del comienzo del flujo de corriente) fue de $\sim 15 \text{ pA}$ ($|J| \sim 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), lo que indica buenas propiedades aislantes de las películas

de Al_2O_3 . Se encontró que los campos eléctricos de ruptura para los óxidos de plasma de oxígeno y agua eran ~ 3 y 6 MV/cm con voltajes de polarización positiva y aproximadamente -5.8 y -9 MV/cm con voltajes de polarización negativa, respectivamente. Dado que la corriente a través de las películas depositadas con plasma de H_2O comienza con campos eléctricos más altos, es decir, las películas son mejores aislantes, este oxidante fue seleccionado para la preparación de capacitores con Al_2O_3 de 25 nm de espesor sobre sustratos de ITO/vidrio. Se midieron características J-V similares a las de los óxidos depositados sobre Si con plasma de H_2O a $V > 0$ (Figura 4-7 (b)). El flujo de corriente a través del Al_2O_3 partió de ~ 4 MV/cm, independientemente del área del capacitor, mientras que para el campo de ruptura se obtuvieron valores entre 4.8 y 5 MV/cm. El campo eléctrico de ruptura ligeramente más alto, así como el campo en el que comienza la conducción a través del óxido, en el caso de un capacitor en una oblea de Si, probablemente se deba al SiO_2 nativo, formado por la oxidación del sustrato de Si en el aire antes de la deposición de Al_2O_3 . La caída de tensión en el SiO_2 no se tuvo en cuenta cuando se estimó la tensión de ruptura. La constante dieléctrica (k) de las películas depositadas con plasma de H_2O en sustrato de vidrio/ITO se determinó mediante mediciones de capacitancia-voltaje de alta frecuencia (HF C-V) a 100 kHz. Se obtuvieron valores de k entre 6.3 y 7.6 (Tabla 4-4). Cabe señalar que el valor de k determinado a partir del capacitor de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ es más alto que los valores obtenidos a partir de los capacitores de mayor área, lo que probablemente se deba a algún error en la medición de capacitancias muy pequeñas, ~ 1.7 pF.



(a)

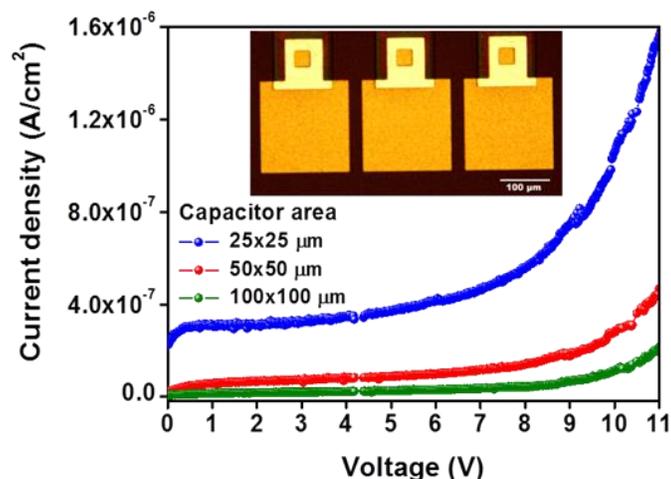


FIG. 4-7. $|J|$ -V características de los capacitores con capas de Al_2O_3 : (a) 100 nm depositados sobre Si usando oxidantes H_2O y O_2 ; (b) 25 nm depositados sobre sustrato de ITO/vidrio con plasma de H_2O .

TABLA. 4-4. Constante dieléctrica de las películas depositadas con plasma de H_2O en sustrato de ITO/vidrio determinada a partir de mediciones de C-V.

Área del capacitor	Espesor del dieléctrico	Capacitancia (pF)	Constante dieléctrica (κ)
25x25 μm	25 nm	1.69	7.6
50x50 μm		5.77	6.5
100x100 μm		22.3	6.3

En la tabla 4-5 se comparan los resultados obtenidos en este trabajo para películas de Al_2O_3 crecidas con H_2O oxidante con datos informados en la literatura. La constante dieléctrica estuvo cerca de los valores reportados para películas obtenidas por ALD y PE-ALD. Sin embargo, el campo eléctrico de ruptura fue mayor que el de las capas de ALD depositadas a bajas temperaturas [11,19-22] y cercano al campo de ruptura de los óxidos depositados a temperaturas superiores a 200 °C [17,23]. Otra ventaja del proceso de deposición propuesto es el mayor GPC. Además, el tiempo de TMA fue más corto que el de los óxidos de Al_2O_3 depositados por ALD [21,23,24] y PE-ALD a bajas temperaturas [25].

TABLA. 4-5. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con películas delgadas de Al₂O₃ y los resultados reportados en la literatura.

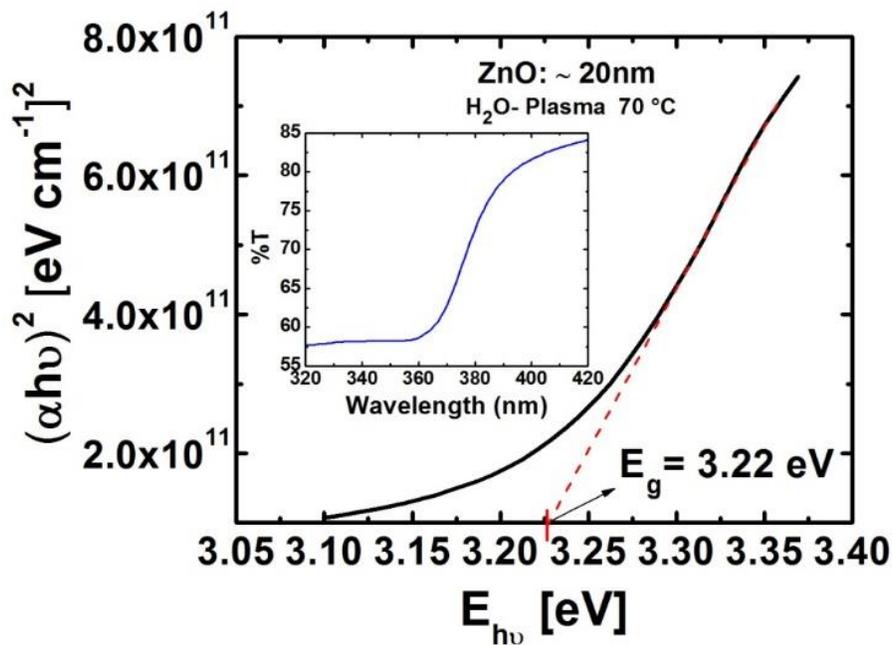
Técnica	T (°C)	Oxidante	TMA (s)	GPC (Å/cycle)	Espesor del dieléctrico (nm)	(κ)	Campo eléctrico de rompimiento (MV/cm)	Año/Ref.
PEALD	300	O ₂	0.025	~0.94	~37.5	8.6	-	2021 [26]
PEALD-ALD	90	O ₂ /H ₂ O	0.2	0.84-1.28	-	-	-	2020 [27]
PEALD	250	O ₂	0.25	~1.37	~40	9 ±1	-	2020 [28]
ALD	200-300	H ₂ O	0.1	-	3.5 - 4.2	6.2 - 6.9	4.7 – 6.5	2020 [23]
ALD	200-300	H ₂ O	0.1	-	3.5 - 4.2	6.2 - 6.9	-	2019 [24]
PEALD	90	O ₂	0.2	1.07-1.57	~4	-	-	2018 [25]
PEALD	250	O ₂	0.06	~1.1	27 - 28	5 – 6.1	-	2017 [29]
ALD	100-450	H ₂ O	-	0.73-0.98	33 - 44	7 - 9	2 – 4	2016 [19]
ALD	85	H ₂ O	-	0.80	20	10 ± 3	~2.5	2015 [20]
AALD	25-50	H ₂ O	-	0.62 -0.97	20	-	0.75 – 1.8	2014 [11]
ALD	35	H ₂ O	2	1.14	19	-	-	2014 [21]
ALD	80	H ₂ O and O ₃	-	0.90 – 0.95	60	-	~1.3	2013 [22]
PEALD	70	H ₂ O	0.05	~1.7	~25	6.3 - 7.6	4.8 - 5	Este trabajo

4.2. Caracterización de películas delgadas de ZnO

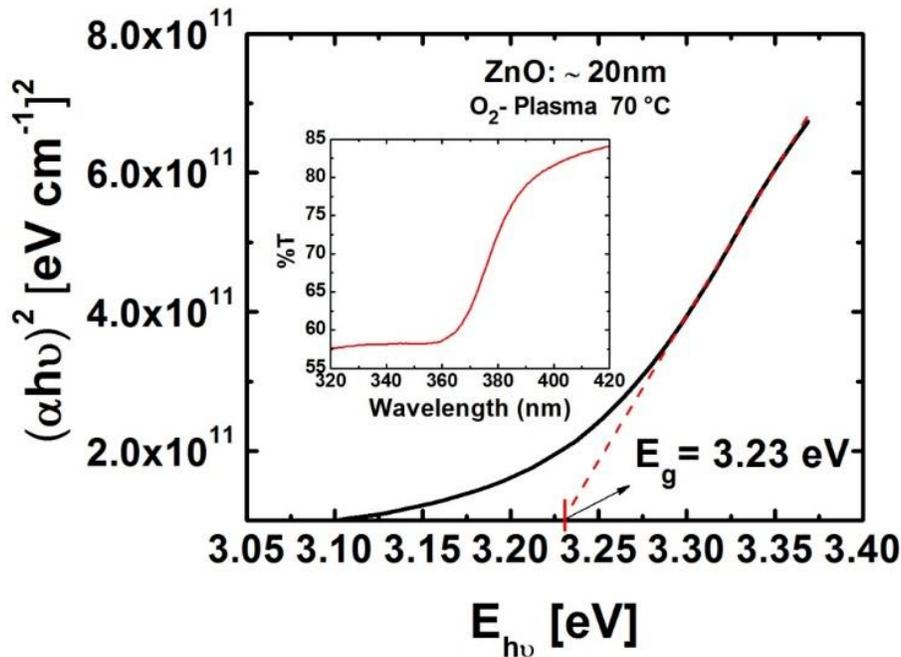
A continuación, se muestran los resultados producto de la caracterización óptica, composicional, estructural, morfológica y eléctrica, de las películas delgadas de ZnO depositadas por PE-ALD utilizando la metodología descrita en el apartado 3.1 del capítulo 3.

4.2.1. Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

El band gap óptico de las películas se determinó aplicando el método de Tauc plot a partir de los espectros de transmitancia tal y como se describe en la sección 1.6.1 del capítulo 1. Las inserciones en las figuras 4-8 (a) y (b) muestran los espectros de transmisión de películas de ZnO con espesores de ~20 nm de espesor depositadas sobre cuarzo a 70 °C con plasmas de agua y oxígeno. Los espectros obtenidos tienen la forma típica para las características ópticas de películas delgadas de ZnO con absorción en el rango UV, que comienza en ~390 nm. Los valores de la banda prohibida obtenidos de películas depositadas con plasma de H₂O y O₂ son 3.22 y 3.23 eV, respectivamente, estos valores son similares a los reportados en la literatura [30].



(a)



(b)

FIG. 4-8. Gráficos de Tauc con el ajuste lineal (línea discontinua) de películas de ZnO depositado con plasmas de H_2O (a) y O_2 (b). Las figuras insertadas muestran los espectros de transmisión en la región azul-UV.

4.2.2. Elipsometría

Se utilizó la técnica de elipsometría espectroscópica para determinar los espesores y el GPC de las películas de ZnO depositadas sobre sustratos de silicio, cuarzo y vidrio, utilizando el equipo, condiciones y parámetros descritos en la sección 3.2.1 del capítulo 3 metodología y detalles experimentales. Particularmente en la figura 4-9 se muestran de ejemplo los espectros de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ para una película delgada de ZnO depositada con plasma de H_2O . El espesor determinado para película fue de $\sim 65.7 \text{ nm}$, con un MSE de 4.78. Estos resultados son consistentes con el espesor determinado por SEM (Fig. 4-15).

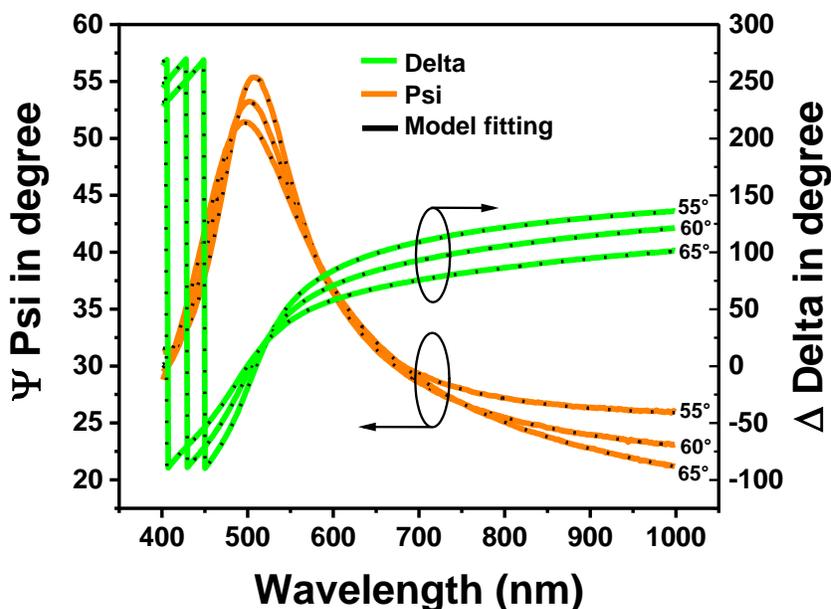


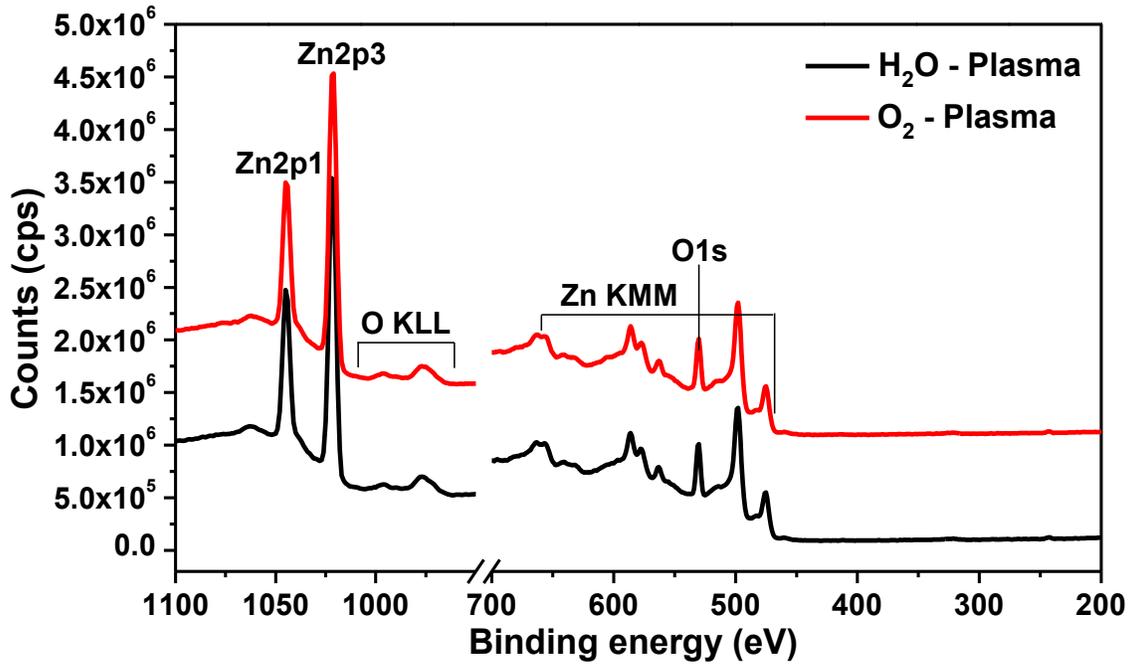
FIG. 4-9. Espectros de los parametros elipsométricos Ψ y Δ de una película delgada de ZnO sobre silicio depositada con plasma de H_2O .

4.2.3. Caracterización composicional mediante espectroscopia XPS

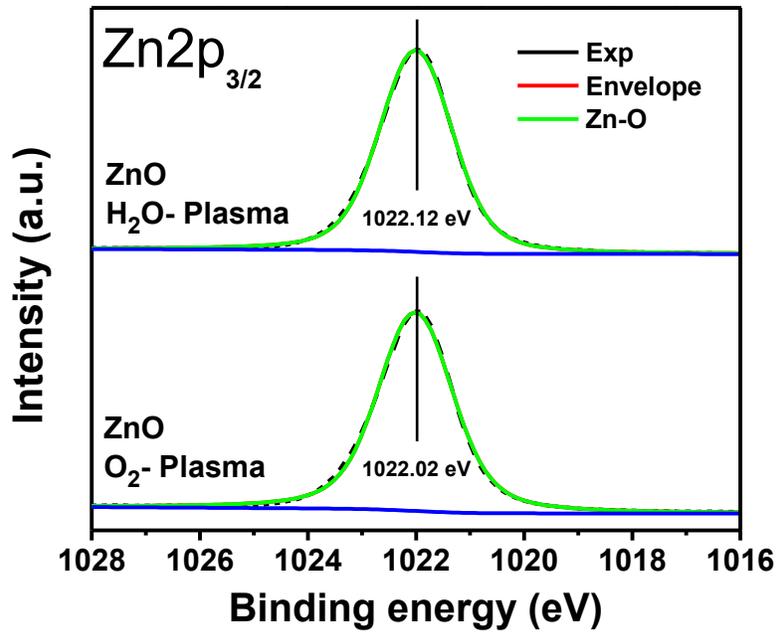
La Figura 4-10 (a)-(c) muestra el espectro de la encuesta XPS (survey scan) y los espectros de alta resolución para Zn $2p_{3/2}$ y O $1s$ de películas de ZnO depositadas usando plasmas de H_2O y O_2 después de la limpieza con iones de Ar^+ . El pico de Zn $2p_{3/2}$ es simétrico y de un componente (Fig. 4-10 (b)). La energía de enlace de los electrones de Zn $2p_{3/2}$ de la muestra depositada con plasma de H_2O es ligeramente superior al de la muestra depositada con plasma de O_2 . Es bien sabido que la energía de enlace exacta de un nivel central depende del entorno químico local. Se ha demostrado que cambios en la estructura local, morfología y las deficiencias de oxígeno en las redes cristalinas dan como resultado la variación de la energía de enlace de Zn $2p_{3/2}$ [31,32]. El efecto observado puede deberse a la inclusión de defectos en la estructura, que a su vez modifican la red de ZnO. Una variación de la densidad de electrones libres proporcionada por defectos como las vacantes de oxígeno o defectos de OH podrían explicar el desplazamiento de los picos observado en los espectros de alta resolución.

Los espectros de alta resolución para O 1s son complejos con varios picos superpuestos, que se pueden atribuir a diversos tipos de contribuciones de oxígeno, como se ve en figura 4-10 (c). Las regiones O 1s en ambas muestras se ajustaron con tres picos con forma de pico Voigt y un fondo de Shirley-Sherwood. La deconvolución se realizó usando una función de Voigt con anchos gaussianos y lorentzianos de 1.0 y 0.36 eV, respectivamente. La posición del pico y las intensidades relativas dependen ligeramente del tipo de oxidante. El pico principal de oxígeno en la (Fig. 4-10 (c)) en ambas muestras está centrado en 530.6 eV y corresponde al enlace zinc-oxígeno (O_{Zn-O}) en ZnO [33,34]. Para comparar las concentraciones de defectos en los óxidos obtenidos por plasma de O_2 y plasma de H_2O , se calcularon las relaciones de áreas de O_{OH}/O_{Zn-O} y O_V/O_{Zn-O} de la región O 1s para ambos tipos de óxidos (Tabla 4-6). La relación O_{OH}/O_{Zn-O} cambia de 0.04 para plasma O_2 a 0.07 para plasma H_2O , mientras que la relación O_V/O_{Zn-O} aumenta de 0.04 a 0.1. Los resultados obtenidos muestran que la oxidación del plasma H_2O conduce a un aumento importante de las vacantes de oxígeno en comparación a la oxidación de O_2 , pero al mismo tiempo a un pequeño aumento de los grupos OH incorporados. Una mayor concentración de vacantes se relaciona con un aumento en la concentración de electrones libres, lo que implica una disminución de la resistividad.

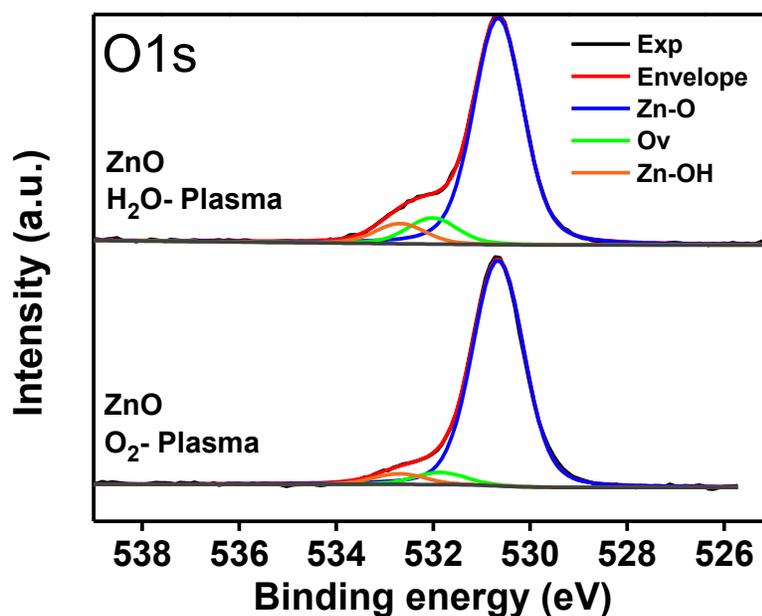
Algunos estudios [33-38] reportan alta concentración de impurezas de carbono en películas de PE-ALD depositado a bajas temperaturas, debido a reacciones similares a la combustión, que dependen de la dosificación de oxígeno en el paso del plasma. Lo más probable es que en nuestro caso la cantidad de la dosis de oxígeno y el tiempo de pulso de plasma fueron suficiente para romper enlaces como C=O o COO y para obtener la terminación superficial química deseada, ya que no se observan picos de carbono en los espectros de alta resolución.



(a)



(b)



(c)

FIG. 4-10. Espectros XPS de encuesta (a) y de alta resolución Zn 2p_{3/2} (b) y O 1s (c) de películas de ZnO depositadas con plasma de H₂O y O₂.

TABLA. 4-6. Relación de las áreas obtenidas de la región O 1s de los espectros XPS de películas de ZnO con dos tipos de plasmas oxidantes.

Muestras	O/Zn	O _v /O _{Zn-O}	O _{OH} /O _{Zn-O}
O ₂ -Plasma	0.80	0.04	0.04
H ₂ O-Plasma	0.84	0.10	0.07

4.2.4. Caracterización estructural

4.2.4.1. Difracción de rayos X (XRD)

La figura 4-11 muestra los difractogramas de películas de ZnO depositadas sobre silicio con oxidantes de plasma H₂O y O₂. Dado que las tres reflexiones principales se encuentran en el rango $2\theta = 30^\circ - 40^\circ$ solo esta parte del espectro es presentado. Estudios previos han demostrado que, independientemente del precursor oxidativo en el PE-ALD, las películas de

ZnO son policristalinas con estructura de wurtzita [36,37]. El difractograma de la película depositada con plasma de H₂O tiene dos picos bien definidos en 31.96° y 34.96°, que se puede asignar a los planos (100) y (002). El pico ancho y de baja intensidad en 36.44° se asigna al plano (101) [34,37].

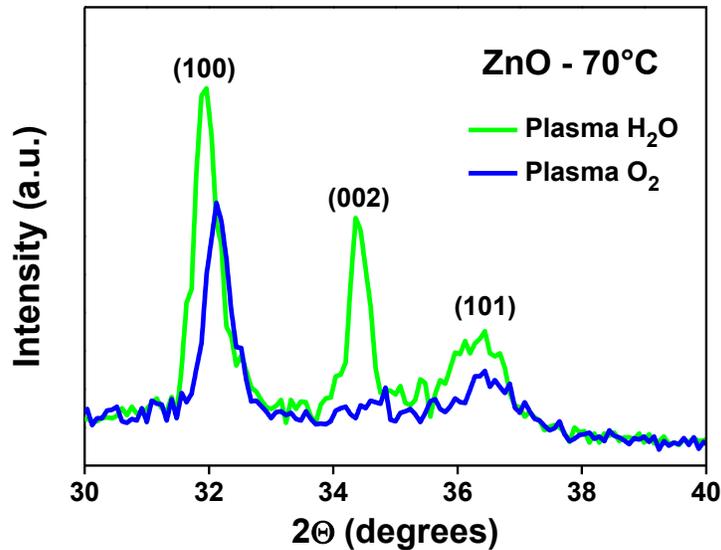


FIG. 4-11. Patrones de difracción de películas de ZnO depositadas con plasma H₂O y O₂ sobre Si.

Los picos (100) y (002) indican la orientación del crecimiento de los nanocristalitos a lo largo de los ejes a y c. La menor intensidad del pico (002) en el difractograma de la película depositada con H₂O plasma indica que el crecimiento no es preferente a lo largo del eje c, lo que podría deberse a cambios impuestos por el plasma en el mecanismo de crecimiento del grano [36]. Las películas depositadas con plasma de O₂ exhiben características cristalográficas similares, pero con menor intensidad de los picos, que están ligeramente desplazados a ángulos más grandes. Una diferencia importante es que la reflexión (002) está ausente. Por lo tanto, se puede suponer que los radicales del plasma de H₂O son de mayor reactividad en comparación a los radicales plasmáticos de O₂. Un efecto similar fue reportado para la estructura cristalina de películas delgadas de ZnO con plasmas de H₂O y O₂ [36].

El resultado obtenido se contrasta con lo reportado por Napari et al. [37], donde se obtuvieron las reflexiones de los planos (100) y (002) en películas depositadas a temperatura ambiente. Se ha señalado en la referencia [37] que la comparación entre diferentes estudios del crecimiento de ZnO es complicada de establecer, puesto que la orientación preferencial depende de varios factores tales como: la elección del precursor, tiempos de pulso y purga, tipo de sustrato, temperatura de deposición, espesor de la película y condiciones y configuraciones del plasma oxidante. El efecto del plasma de O₂ sobre la cristalinidad, es similar a los resultados obtenidos en [34], donde se ha observado que la orientación preferencial está en el plano (100) para películas de ZnO depositadas casi a temperatura ambiente sobre sustratos de Si (100) con plasma de O₂.

Uno de las motivaciones a futuro de esta investigación, es lograr transferir este proceso de deposición de ZnO a baja temperatura por PE-ALD, en sustratos poliméricos flexibles como por ejemplo el ITO/PET, con el objetivo de fabricar dispositivos electrónicos y optoelectrónicos transparentes y flexibles. Por esta razón se realizaron intentos exitosos en la deposición de películas delgadas de ZnO utilizando plasma de H₂O, puesto que fueron las películas que mejores propiedades presentaron bajo las condiciones de depósito empleadas. La Figura 4-12 muestra el difractograma de una película de ZnO depositado sobre sustrato ITO/PET con oxidante de plasma de H₂O. El difractograma presenta las mismas características que el de la capa depositada sobre Si, indicando un crecimiento policristalino. Los dos picos principales relacionados con los planos (100) y (002) corresponden a los ángulos 31.88° y 34.53°, mientras que el tercero, correspondiente al plano (101) está en 36.12°. Los picos (100) y (002) están con casi la misma intensidad, pero son más anchos en comparación con los de la Fig. 4-10, hecho que indica la presencia de cristales más pequeños. La diferencia en los difractogramas XRD de películas depositadas con el mismo oxidante bajo las mismas condiciones puede ser atribuido a los sustratos sobre los que fueron crecidos. Se utilizó la ecuación de Scherrer (Eq 1-7) para calcular el tamaño de cristal (Tabla 4-7).

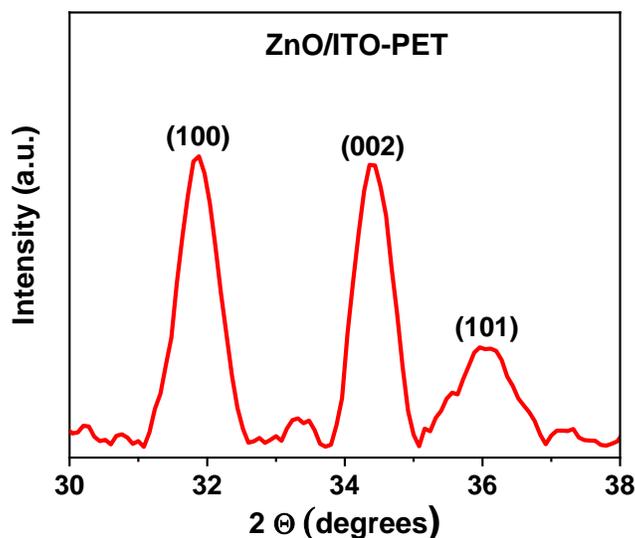


FIG. 4-12. Patrones XRD de películas de ZnO sobre sustrato ITO/PET depositado con plasma H_2O .

TABLA. 4-7. Tamaños de cristal de películas de ZnO.

Muestra	2θ (°)	FWHM	(hkl)	Crystallite size (nm)
ZnO PL H_2O	31.96	0.46	(100)	18.14
ZnO PL O_2	32.12	0.47	(100)	17.64
ZnO/PET PL H_2O	31.88	0.68	(100)	12.20

4.2.4.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La morfología de la superficie de las películas de ZnO se estudió mediante mediciones AFM en áreas seleccionadas al azar de $0.5 \times 0.5 \mu m$; los cambios en la morfología se cuantificaron por la raíz cuadrada media de la rugosidad (R_a). La figura 4-13 muestra escaneos 2D AFM de películas depositadas con plasma de H_2O y O_2 sobre sustratos de silicio. Se obtuvo un valor de $R_a \sim 0.22$ nm para ambas muestras, es decir, la morfología de la superficie no depende del tipo de plasma. Los resultados de AFM muestran que las condiciones de deposición utilizadas no provocan pulverización, bombardeo iónico ni daños en la superficie de las películas y el sustrato. Los resultados obtenidos se contrastaron con los reportados para

procesos de deposición a baja temperatura [31,34,39-41], y se observó una rugosidad relativamente alta comparada con los resultados obtenidos en este trabajo.

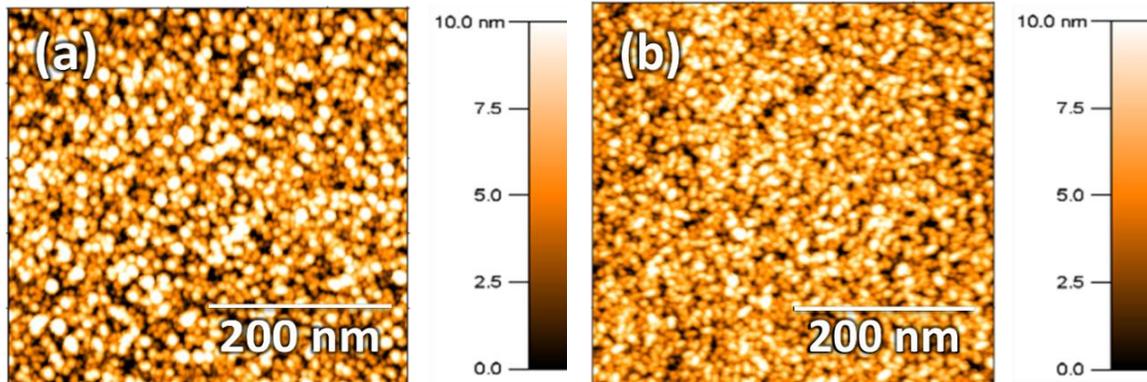


FIG. 4-13. Imágenes AFM obtenidas en un área de $1 \times 1 \mu\text{m}$ de ZnO delgada películas depositadas por plasma H_2O (a) y plasma de O_2 (b).

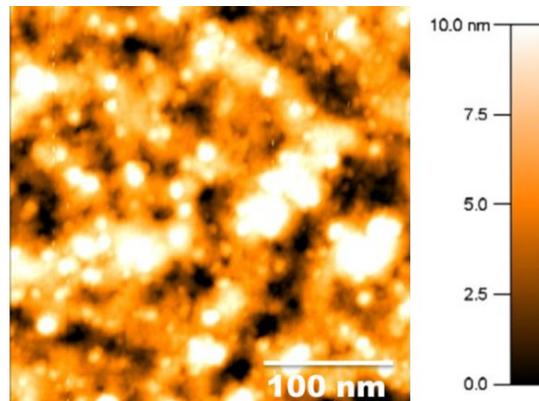


FIG. 4-14. Imagen 2D AFM de una película de ZnO depositada con plasma H_2O sobre sustrato ITO/PET.

La figura 4-14 muestra una imagen de AFM para una película de ZnO depositada sobre sustrato de ITO/PET. La superficie del PET es más rugosa que la de los sustratos de Silicio, y por esta razón el valor de la rugosidad para la película depositada sobre ITO/PET es mayor que los valores de rugosidad obtenidos para las películas crecidas sobre sustratos silicio. Los

resultados de AFM muestran que las condiciones de deposición utilizadas no provocan daños en la superficie de las películas y el sustrato, y que el crecimiento de ZnO sobre sustratos de ITO/PET fue exitoso.

4.2.4.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Mediante microscopia electrónica de barrido se determinó el espesor de una película de ZnO depositada sobre Si, utilizando plasma de H₂O como agente oxidante. Las mediciones se realizaron en un microscopio SEM (LYRA3 TESCAN), las imágenes se tomaron empleando un voltaje de 10.0 kV y una magnificación de 75.0 kx. La Figura 4-15 muestra la imagen de SEM de la sección transversal de la película de ZnO. El espesor medido fue de ~ 61.2 nm para 500 ciclos de PE-ALD a 70°C. Estos resultados concuerdan con el espesor obtenido por elipsometría (Fig. 4-9), lo que confirma que el ajuste realizado con el modelo de Cauchy en los espectros de elipsometría son confiables.

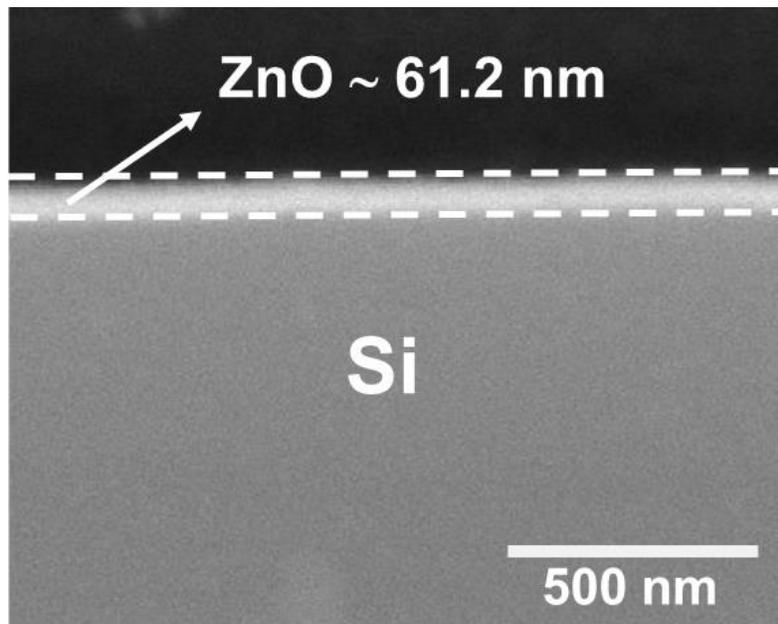


Fig. 4-15. Imagen SEM de la sección transversal de una película de ZnO depositada con plasma de H₂O.

4.2.5. Caracterización eléctrica mediante mediciones corriente-voltaje (I-V)

La figura 4-16 muestra las características I-V típicas medidas entre dos contactos adyacentes en películas depositado con plasma de H₂O y O₂. Como era de esperar, el aluminio (Al) proporcionó buenos contactos óhmicos con ZnO. Los resultados obtenidos indican que la capa depositada con plasma H₂O tiene menor resistividad, lo que concuerda con los datos obtenidos por XPS para la concentración de vacantes de oxígeno en ambos los materiales.

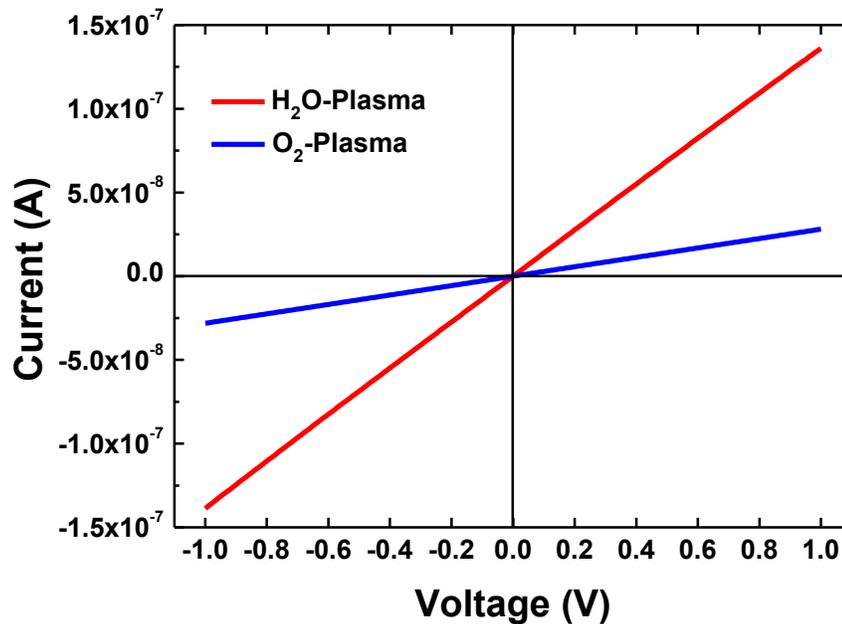


FIG. 4-16. Curvas I-V comparativas de películas de ZnO obtenidas con plasma de H₂O y O₂.

4.3. Caracterización de TFTs basados en ZnO

Luego de caracterizar por diversas técnicas las películas de Al₂O₃ y ZnO obtenidas con plasma de H₂O y O₂, y comparar los resultados, se observó que las mejores propiedades las presentan las películas depositadas con plasma de H₂O, por lo tanto se utilizó este proceso para fabricar TFTs empleando una película de Al₂O₃ con espesor de ~26 nm y una capa de

ZnO con espesor de ~62 nm como semiconductor, tal y como se describió en la sección 3.3 del capítulo 3.

Esta sección está dedicada al análisis y discusión de los resultados obtenidos para el funcionamiento de los TFTs.

4.3.1. Caracterización del dieléctrico de compuerta

El dieléctrico de compuerta se caracterizó usando capacitores Metal/Al₂O₃/Metal con un espesor de Al₂O₃ de ~26 nm. Los capacitores se caracterizaron mediante mediciones de capacitancia-voltaje, corriente-voltaje y capacitancia-frecuencia. Se utilizó una señal de AC de 50 mV durante las mediciones de capacitancia. A partir de la caracterización I-V se estimó una tensión de ruptura de 14-15 V que corresponde a un campo eléctrico de ruptura de 5.6 MV/cm en concordancia con los resultados I-V obtenidos bajo un voltaje positivo aplicado al electrodo superior para capacitores depositados sobre Si e ITO/Vidrio (Figura 4-7). La densidad de corriente del condensador era del orden de 5×10^{-9} A/cm². La capacitancia por unidad de área (C_{ox}) fue de 275 nF/cm². La dependencia lineal de la capacitancia con respecto a el área se muestra en la figura 4-17 (a). La constante dieléctrica para cada área se obtuvo de la siguiente ecuación [42,23]:

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{t_{ox}} \quad (\text{Eq 4-1})$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, A es el área del capacitor, t_{ox} es el espesor del dieléctrico y k es la constante dieléctrica la cual resultó ser 8. Este valor concuerda con los valores reportados en la literatura [44,45]. Por otro lado, se encontró que la capacitancia de la película dieléctrica es estable en el rango de frecuencia de algunos kilohercios a varios megahercios, (Fig. 4-17 (b)).

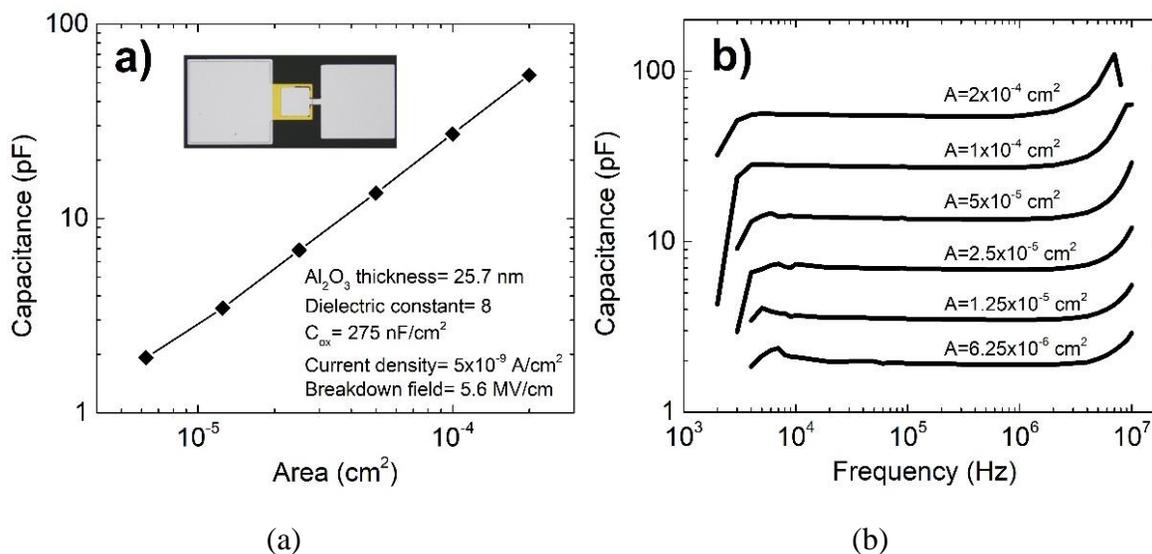


FIG. 4-17. (a) Capacitancia en función del área del capacitor. En el recuadro se muestra una imagen de un capacitor de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. (b) Dependencia de la capacitancia a diferentes frecuencias y áreas.

La película de Al_2O_3 tiene la calidad suficiente para la fabricación de otros dispositivos electrónicos, como los transistores de película delgada, según los resultados obtenidos.

4.3.2. Caracterización de los transistores

En la Figura 4-18 (a) se muestra una imagen de TEM de una sección transversal de la estructura bicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ depositada sobre un sustrato de silicio, la misma que se utilizó para fabricar los TFTs sobre sustratos de vidrio. Las imágenes fueron tomadas en un microscopio HR-TEM (Nanotech TEM JEOL JEM 2200FS+CS). Se encontró que los espesores de las capas de Al_2O_3 y ZnO eran $\sim 26 \text{ nm}$ y $\sim 62 \text{ nm}$, respectivamente. Estos valores están de acuerdo con los resultados obtenidos por elipsometría (figura 4-19). Las capas aislantes y semiconductoras están bien definidas con buena uniformidad y baja rugosidad interfacial. Lo cual es importante para el transporte de electrones y el funcionamiento de los TFT. Las imágenes HR-TEM que muestran la microestructura de la película de ZnO y la interfaz $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ se presentan en la Fig. 4-18 (b) y (c). Se encontró que la película de ZnO era policristalina. La distancia interplanar (d-spacing) en la Fig. 4-18

(b) es ~ 0.26 nm, un valor que corresponde a la distancia entre los planos (002) [46,47]. La figura 4-19 muestra el espectro de los los parametros elipsométricos Ψ y Δ para la bicapa ZnO/Al₂O₃ depositada sobre Si, se obtuvieron espesores de ~ 26.4 nm para la película de Al₂O₃ y ~ 63.8 nm para la película de ZnO. El espectro se ajustó con el modelo de Cauchy con un MSE de 5.16. Estos resultados son similares a los obtenidos por TEM.

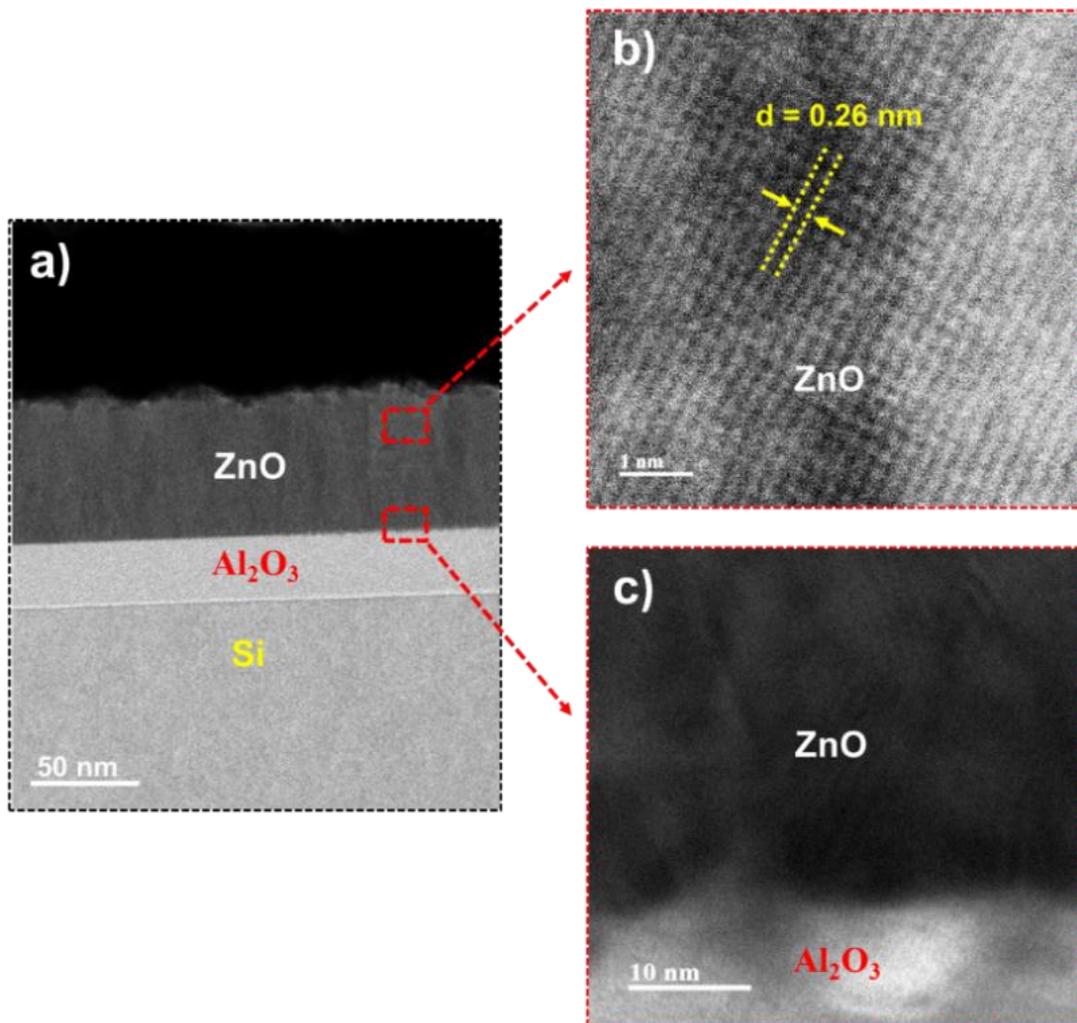


FIG. 4-18. Imagen TEM de la sección transversal de la bicapa ZnO/Al₂O₃ depositadas a 70 °C sobre Si, (b) imagen HR-TEM de la película delgada de ZnO y (c) imagen HR-TEM de la interfaz ZnO/Al₂O₃.

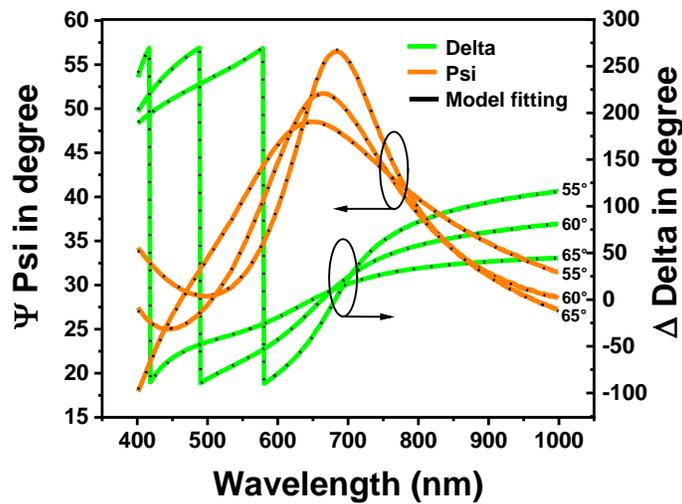


FIG. 4-19. Espectros de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ de la bicapa $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositada sobre Si.

Las características de TFT para las cuatro longitudes de canal diferentes se muestran en la Fig. 4-20. Se observa una corriente de compuerta (I_G) muy baja del orden de 10^{-13} A que indica buenas propiedades aislantes de la película dieléctrica (Figuras 4-20 (a), (c)).

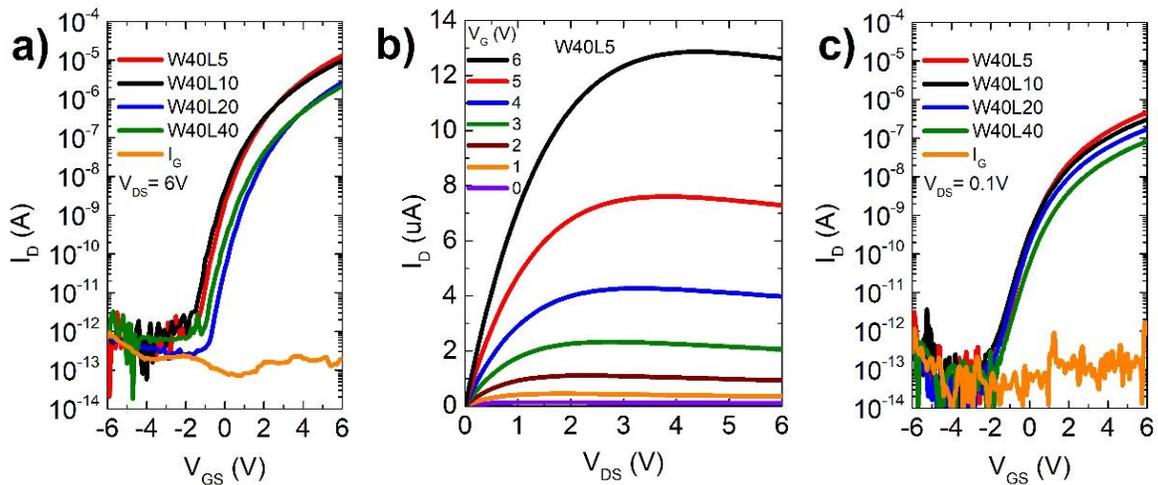


FIG. 4-20. Característica TFT: (a) curvas de transferencia de saturación, $V_{DS} = 6$ V (b) curvas de salida para el TFT con dimensiones del canal $W40 \mu\text{m}/L 5 \mu\text{m}$, y (c) curvas de transferencia lineal, $V_{DS} = 0.1$ V.

El voltaje de umbral y la movilidad de saturación se extraen de la raíz cuadrada de la ecuación de la corriente de drenaje en régimen de saturación (Eq 2-1) [48].

Como se predijo a partir de la (Eq. 2-1), la corriente máxima será mayor para las longitudes de canal pequeñas que se observan en la Fig. 4-20 (a). A partir de esta figura, también se observa una buena relación de encendido y apagado (I_{on}/I_{off}) de más de seis órdenes de magnitud. En Fig. 4-20, las curvas de transferencia y salida no están completamente saturadas, lo que indica que la condición de estrangulamiento (“pinch off”) en el canal está casi alcanzada. Otro parámetro importante, relacionado con la calidad de la interfaz entre el dieléctrico y el semiconductor, es la pendiente subumbral (SS), que se puede estimar mediante la (Eq 2-2) [49].

Los parámetros extraídos de la (Eq 2-2) se presentan en la Tabla 4-8. El V_T varió de aproximadamente 2.0 a 2.6 V mientras que SS es casi constante en el valor bajo de 200 mV/dec. Un voltaje bajo de SS es favorable porque implica baja corriente de fuga cuando el transistor está apagado (off-state leakage current). El único parámetro que no es óptimo para este tipo de TFT es la movilidad cuyo valor ronda $\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La temperatura de deposición del sustrato de 70 °C durante el proceso PE-ALD podría ser responsable de la baja movilidad, debido a que el crecimiento de ZnO no es preferencial a lo largo del eje c [50].

TABLA. 4-8. Parámetros extraídos de las características TFT.

Parámetro	W40L5	W40L10	W40L20	W40L40
V_T (V)	2.23	1.96	2.61	2.29
SS (mV/dec)	207	202	190	205
I_{on}/I_{off}	10^7	10^7	10^6	10^6
Mobility ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	0.83	1.07	0.82	1.10

A partir de las curvas de transferencia lineal, Fig. 4-20, se calculó la resistencia total (R_T) o la resistencia ON según el método de la línea de transmisión [31] mediante la ecuación:

$$R_T = R_{ch}L + R_C \quad (\text{Eq 4-2})$$

Donde L es la longitud del canal, R_{ch} es la resistencia del canal por unidad de longitud y R_c es la resistencia acumulativa en serie de las regiones de la fuente y drenaje. La relación entre R_{ch} y la resistencia laminar es $R_{ch} = R_{sh}/W$. La resistencia total es significativa cuando el canal ya está formado, es decir, cuando V_{GS} es mayor que V_T . R_T frente a la longitud del canal se representa en la Fig. 4-21 (a) y se ajusta para obtener R_{ch} y R_c . De acuerdo con la teoría relacionada con la (Eq 4-4), este método está enfocado a obtener la longitud efectiva del canal (L_{eff}) y los valores de resistencia en serie. El hecho de que las líneas de ajuste en la Fig. 4-21 (a) no se crucen en un punto como en el caso del transistor metal-óxido-semiconductor de Si, indica que L_{eff} y R_c dependen del voltaje de la compuerta [51]. El $R_{ch}W$ (10^7 a $10^6 \Omega/\square$) mostró una pequeña dependencia del voltaje de la compuerta (Fig. 4-21 (b)), lo que indica que la compuerta controla correctamente la acumulación de los portadores. Por otro lado, el valor de R_c (10^5 a $5 \times 10^4 \Omega$) es superior a los valores encontrados en la literatura, lo que indica la formación de una barrera de Schottky entre el ZnO y el electrodo fuente/drenador [52,53].

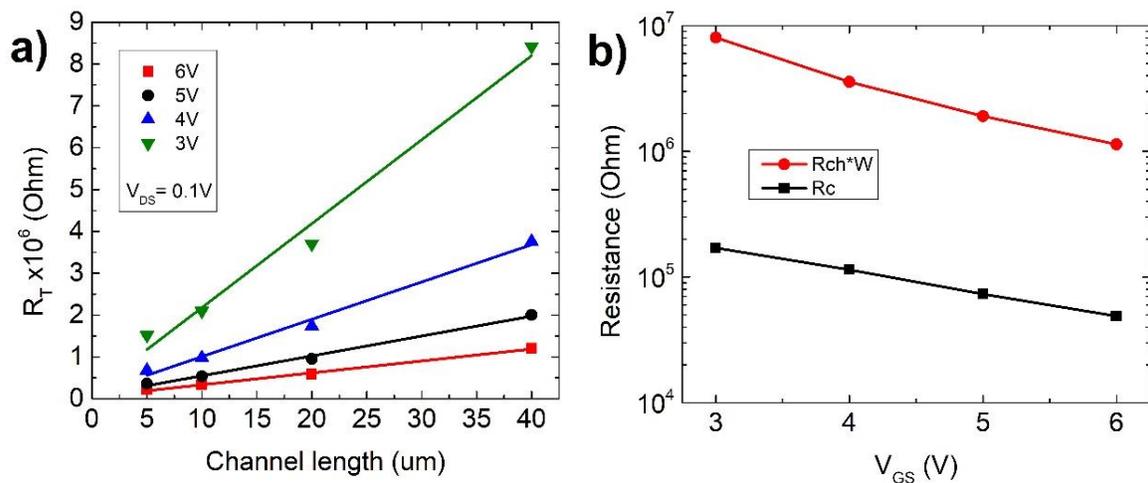


FIG. 4-21 (a) Resistencia total en función de la longitud del canal, y (b) resistencia del canal $R_{ch} \times W$ y resistencia en serie R_c en función del voltaje de compuerta.

Finalmente, los TFT se caracterizaron bajo estrés con voltaje positivo y negativo aplicado en la compuerta, PBS (positive bias stress) y NBS (negative bias stress), respectivamente. El

tiempo de estrés máximo fue de 1800 segundos, y el estrés de voltaje de compuerta fue de ± 6 V. Los resultados de PBS y NBS para dos longitudes de canal representativas se muestran en la Fig. 4-22. Se observa que las curvas de transferencia a diferentes tiempos de estrés presentaron el mismo comportamiento independientemente de la longitud del canal. Los parámetros eléctricos se calcularon para cada curva de transferencia. Se encontró que la movilidad, SS y relación I_{on}/I_{off} no cambiaron de sus valores, tal y como se recoge en la Tabla 4-8. El único parámetro que cambió en función del tiempo de estrés fue V_T . El cambio del voltaje de umbral ΔV_T , calculado como la diferencia entre el V_T después de cierto tiempo de estrés y el V_T en el tiempo de estrés cero, se muestra en la Fig. 4-23.

Durante NBS, ΔV_{TH} aumentó con el tiempo de estrés alcanzando un gran valor negativo de $\Delta V_T \geq -1$ V (Fig. 4-23 (b)), mientras que durante PBS primero se observó un cambio negativo y luego, después de ~ 100 s de tiempo de estrés, se observó un cambio opuesto (Fig. 4-23 (a)). Debido a que los TFT no estaban pasivados, el cambio de V_T está relacionado con la interacción del canal posterior con el ambiente. La adsorción de agua y oxígeno está relacionada con un cambio negativo durante NBS y un cambio positivo durante PBS del voltaje V_T , respectivamente [54]. En otras palabras, el efecto de la adsorción de agua (en forma molecular o hidroxilo) es similar al de los donantes de electrones, mientras que la adsorción de oxígeno actúa como captura de electrones [55]. En ambos casos, el estrés con voltaje positivo y negativo juega un papel de catalizador. La donación de electrones puede explicar el cambio en sentido negativo del V_T durante NBS con el aumento del tiempo de estrés, porque la concentración de electrones de ZnO aumenta, lo que lleva a un V_T más negativo. En el caso de PBS, la condición inicial del dispositivo es con moléculas de agua preadsorbidas o grupos OH incorporados en la superficie de ZnO. Esto se ha observado previamente en este tipo de películas [50]. Las especies preadsorbidas podrían ser responsables del cambio negativo neto durante los primeros 100 segundos de PBS. Después de eso, la adsorción de especies de oxígeno comenzará a dominar cambiando la variación del ΔV_T .

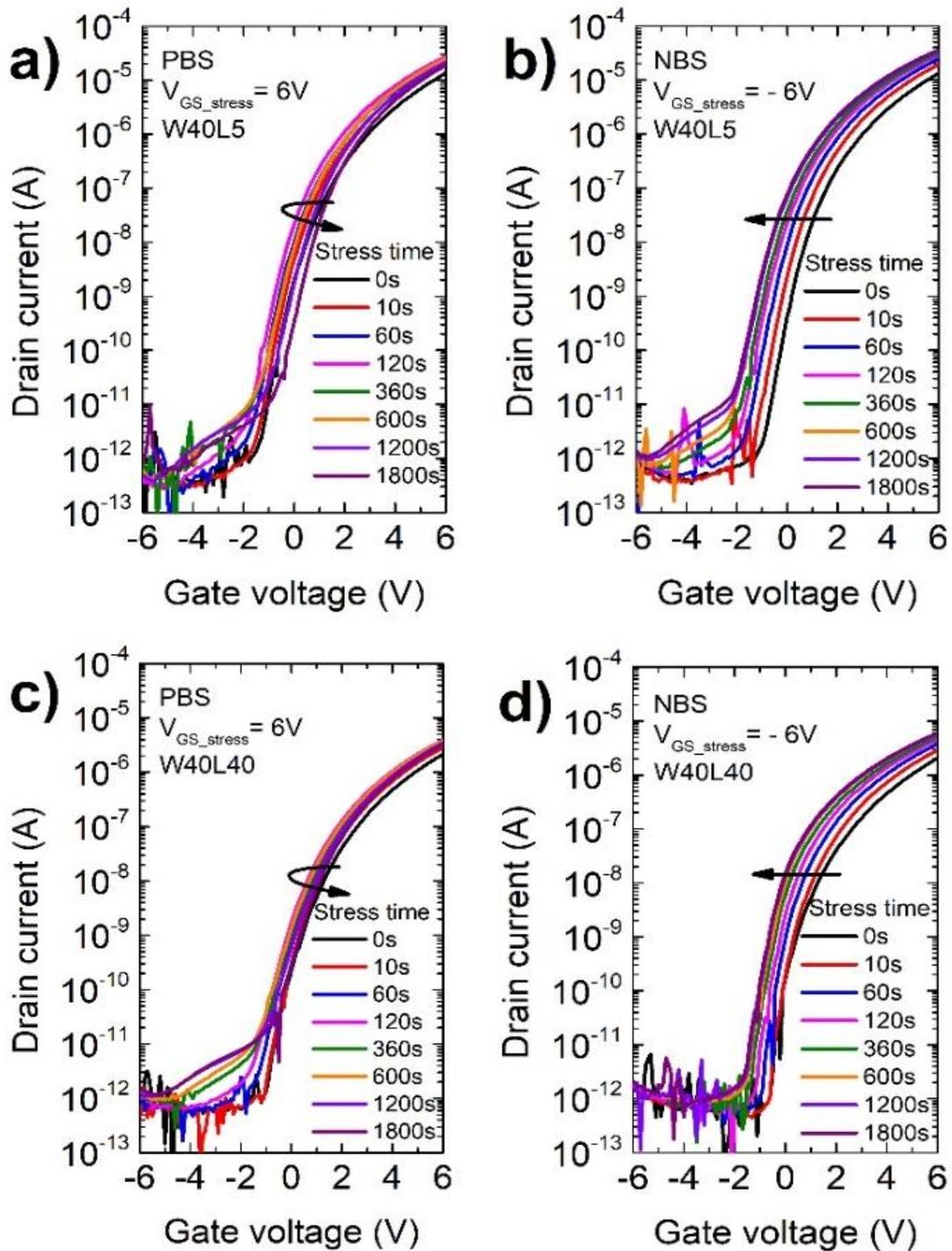


FIG. 4-22. Resultados de estrés con voltajes positivos y negativos aplicados en la compuerta: (a) PBS y (b) NBS para un TFT con dimensiones W40L5; (c) PBS y (d) NBS para un TFT con dimensiones W40/L40.

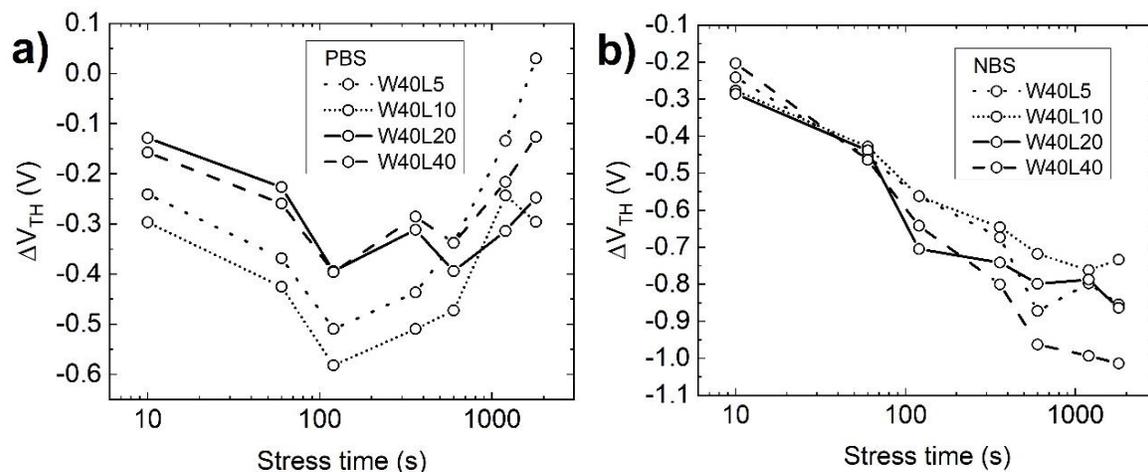


FIG. 4-23. Variación de ΔV_T en función del tiempo de estrés para (a) PBS y (b) NBS.

TABLA. 4-9. Comparación de los resultados obtenidos con TFTs de ZnO reportados en la literatura.

Substrato/ Dieléctrico.	Técnica	W×L (μm)	μ_{FE} ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	μ_{sat} ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	SS (mV/dec)	Relación I_{on}/I_{off}	T ($^{\circ}\text{C}$)	Año/Ref.
Glass/ Al_2O_3	PE-ALD	40×5	-	~1.1	190	10^8	70	Este trabajo
p-Si/ Al_2O_3	ALD	200×50	31.2	-	170	10^8	100	2021 [55]
PET/ Al_2O_3	ALD	100×10	14.32	-	210	10^7	100	2021 [56]
Si/ Al_2O_3	ALD	200×50	38.2	-	320	10^7	80-100	2019 [33]
PET/ Al_2O_3			37.1		380	10^7		
Glass/ Al_2O_3	PE-ALD	500×5	13.4			10^9	200	2016 [57]
PI/ Al_2O_3			8					
PET/ Al_2O_3	ALD	1500×100	20	-	400	10^5	110	2015 [58]
p-Si/ Al_2O_3	ALD	50×40	3.96-8.94		116-170	10^9	80-100	2015 [59]
Si/ SiO_2	PE-ALD	20×10	1.1	-	-	10^9	100	2013 [36]
p-Si/ Al_2O_3	ALD	2000×300	-	0.20	720	10^7	110	2011 [60]
p-Si/ SiO_2	RPE-ALD	400×100	-	0.72 -1.63	500-1700	10^4 - 10^6	100	2010 [61]

También se fabricaron resistencias en forma de serpentín, con las películas delgadas de ZnO tal y como se describe en la sección 3.3 del cap. 3. Cada resistencia se midió aplicando un voltaje de barrido de 0 a 5 V, y la resistencia se calculó a partir de la inversa de la pendiente de corriente-voltaje (I-V). El incremento de la resistencia del ZnO en función de la longitud del serpentín se muestra en la Fig. 4-24.

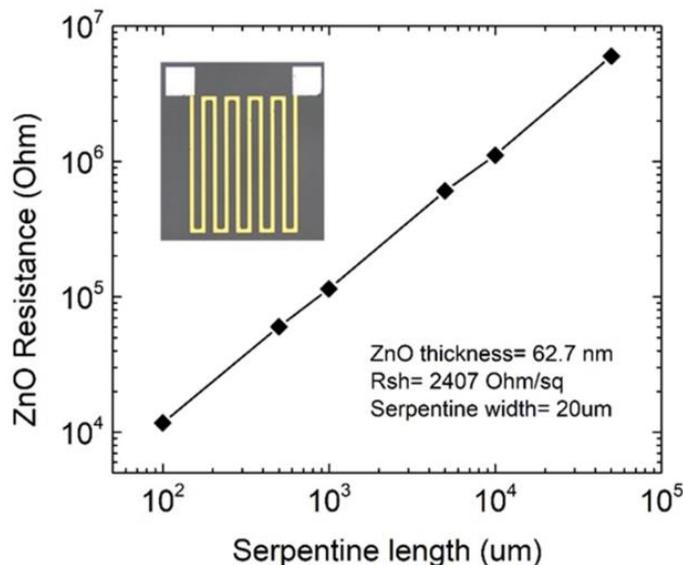


FIG. 4-24. Resistencia del ZnO en función de la longitud del serpentín. En el recuadro se muestra una imagen de una resistencia de 5000 μm × 20 μm.

La resistencia laminar se calculó a partir de la siguiente ecuación [43]:

$$R_{sh} = R \frac{W}{L} \quad (4-3)$$

Donde R es la resistencia, L y W son la longitud y el ancho de la resistencia. La resistencia laminar obtenida fue de 2407 Ω/□. Este valor está en el orden de la resistencia laminar reportada en literatura para películas de ZnO depositado por ALD y PE-ALD [62,63]. Para aplicaciones en circuitos integrados, se pueden fabricar resistencias personalizadas con valores entre 10 kΩ y 10 MΩ variando la longitud de la resistencia de acuerdo con la (Eq 4-5). La resistividad de ZnO ρ determinada a partir de R_{sh} fue ρ = 0.015 Ω·cm.

4.4. Caracterización de películas delgadas de NiO_x

4.4.1. NiO_x obtenido por evaporación e-beam y oxidación

Caracterización mediante espectroscopia UV-Vis

La Figura 4-25 (a) muestra los espectros de transmisión de películas oxidadas a 400, 500 y 600 °C durante 1 hora. Las curvas tienen la forma típica para películas delgadas de NiO_x con absorción en la región UV-Vis [64,65]. El band gap óptico de las películas se estimó mediante

el método Tauc plot [65], tal y como se muestra en la Fig. 4-25 (b) utilizando coeficientes de absorción obtenidos de las mediciones de transmisión y refracción. El valor de E_g aumenta de 3.6 a 3.7 eV con el aumento de la temperatura de oxidación de 400 a 500 °C y luego permanece constante. El pequeño aumento de banda óptica puede estar relacionado con la mayor transmitancia de las muestras oxidadas a 500 y 600 °C (Fig. 4-25 (a)) como resultado de una oxidación mejorada [66].

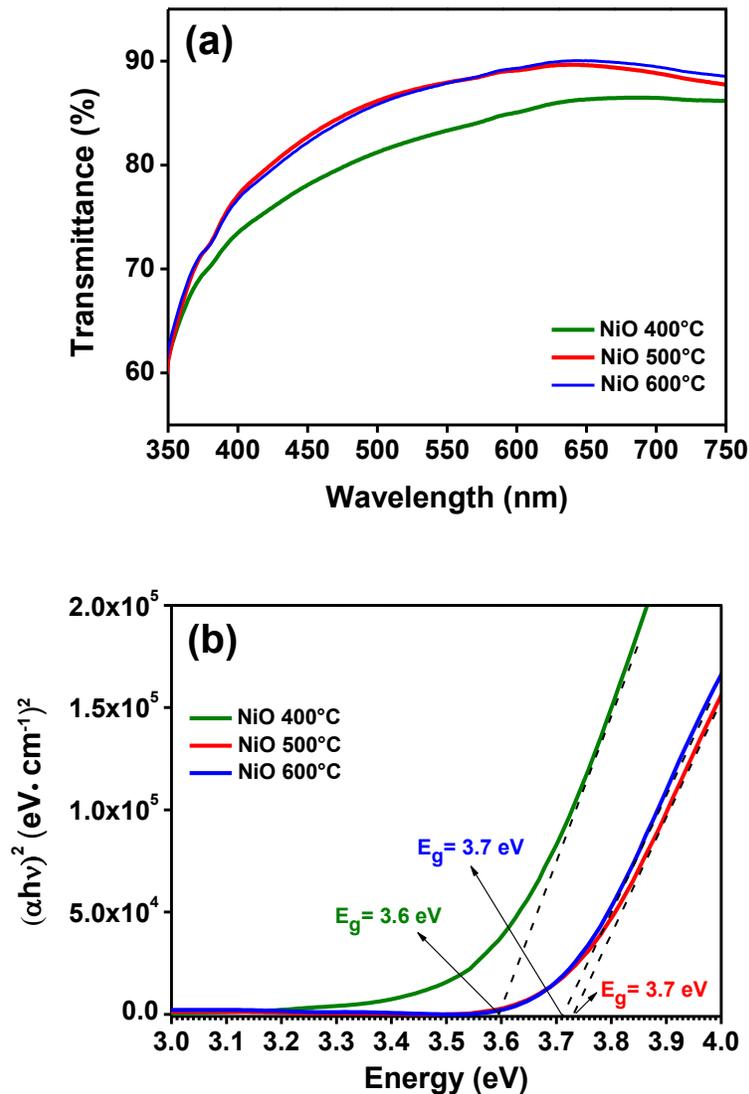


FIG. 4-25. (a) Transmitancia óptica y (b) Diagramas de Tauc de películas delgadas de NiO_x obtenidas a diferentes temperaturas de oxidación.

Caracterización composicional mediante XPS

Las Figuras 4-26 (a) y (b) muestran espectros XPS de Ni 2p_{3/2} y O 1s de alta resolución de películas delgadas de NiO_x obtenidas a las tres temperaturas de oxidación.

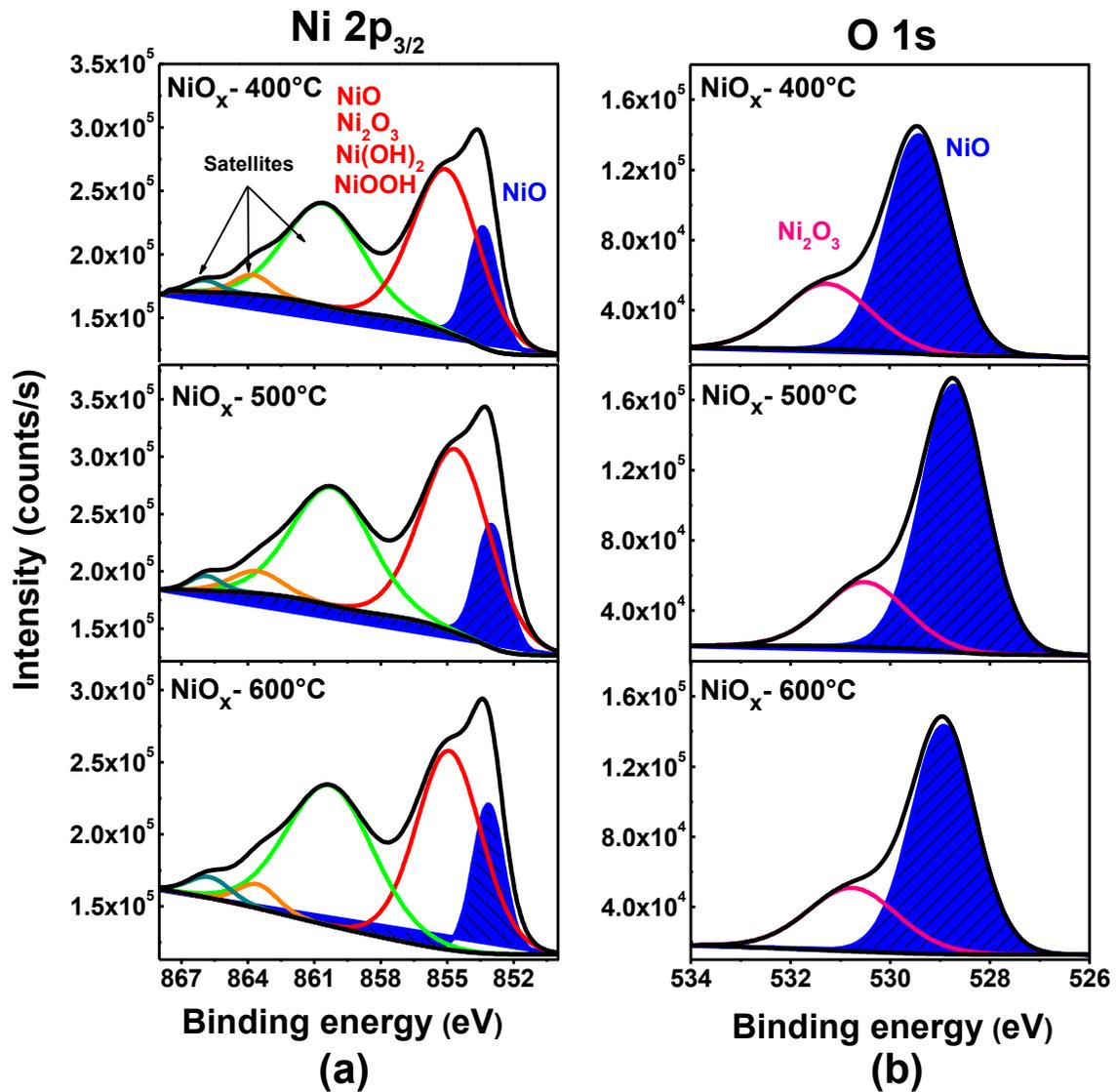


FIG. 4-26. (a) espectros Ni 2p_{3/2} y (b) O 1s XPS de las películas preparadas a 400, 500 y 600 °C.

Se ha informado que el nivel básico de Ni 2p en NiO consta de varios multipletes y satélites con energías de enlace que dependen de la técnica de deposición. Kim et al. han encontrado tres picos del estado de oxidación de Ni²⁺ en 854.5, 856, 861.5 eV [67] y dos de Ni³⁺ en 856.1 y 861.7 eV [68]. La región 2p_{3/2} en la Fig. 4-26 (a) se ajustó con cinco picos, dos correspondientes a los dos estados de oxidación de Ni y tres satélites. El primer pico a 853.4, 853.0 y 853.1 eV, para muestras oxidadas a 400, 500 y 600 °C, respectivamente, corresponde a Ni²⁺ en NiO [69,70]. El segundo a 855.1, 854.7 y 855.0 eV, para temperatura de oxidación de 400, 500 y 600 °C, contiene contribuciones de los estados Ni²⁺ y Ni³⁺ en NiO y Ni₂O₃, respectivamente, [67,68,71] así como contribuciones de NiOOH y Ni(OH)₂ [72]. La región O 1s muestra dos picos relacionados con NiO y Ni₂O₃, respectivamente. El primer pico a 529.4 eV (400 °C), 528.7 eV (500 °C) y 529.0 eV (600 °C) se asignó al NiO, mientras que el segundo a 531.3 eV (400 °C), 530.5 eV (500 °C) y 530.8 eV (600 °C) a Ni₂O₃ [69,70]. Los resultados obtenidos indican formación de óxido de níquel no estequiométrico a todas las temperaturas de oxidación probadas.

Difracción de rayos X

La figura 4-27 muestra los patrones de difracción de películas de Ni metálico y películas de NiO_x oxidadas a 400, 500 y 600 °C durante 1 hora, depositadas sobre Si. La película de Ni depositada presenta tres picos de difracción a 44.9°, 52.3° y 76.8° correspondientes a los planos de red (111), (200) y (220), respectivamente [64]. Las películas de NiO_x, a diferencia del Ni, presentan cuatro picos a 37.4°, 43.5°, 63.1° y 75.8°, resultantes de los planos (111), (200), (220) y (311) en una estructura cristalina cúbica [64,73,74]. Dado que no se encontraron picos de Ni metálico en los difractogramas de las capas de NiO_x, se puede concluir que la oxidación tuvo lugar en todo el espesor de la capa. La tabla 4-10 muestra los tamaños de cristal de las películas de Ni y NiO_x calculados con la ecuación de Scherrer (Eq 1-7).

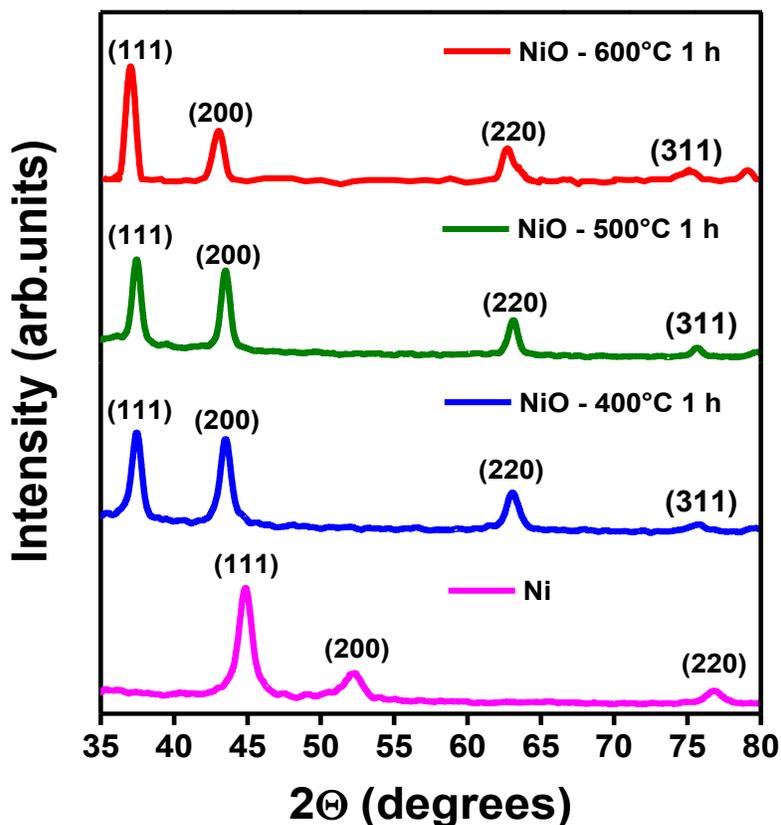


FIG. 4-27. Patrones XRD de películas de Ni y NiO_x obtenidos a 400, 500 y 600 °C.

TABLA. 4-10. Tamaños de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer.

Muestras	2θ (°)	FWHM	(hkl)	Tamaño de cristal (nm)
Ni	44.8	0.97	(111)	8.8
NiO _x -400°C 1h	37.4	0.66	(111)	12.6
NiO _x -500°C 1h	37.4	0.55	(111)	15.3
NiO _x -600°C 1h	37.3	0.52	(111)	16.1

Caracterización mediante TEM

La Figura 4-28 muestra una imagen de TEM de una sección transversal de una película de Ni depositada sobre Si y oxidada a 400 °C. La imagen revela la formación de una capa de NiO_x con un espesor de ~38 nm. La parte superior de la imagen corresponde al Pt depositado para proteger la capa de NiO_x. La espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS)

indica una distribución uniforme de los átomos de Ni y O en el espesor de la capa. También se observa una capa de óxido de silicio nativo con un espesor de ~2 nm.

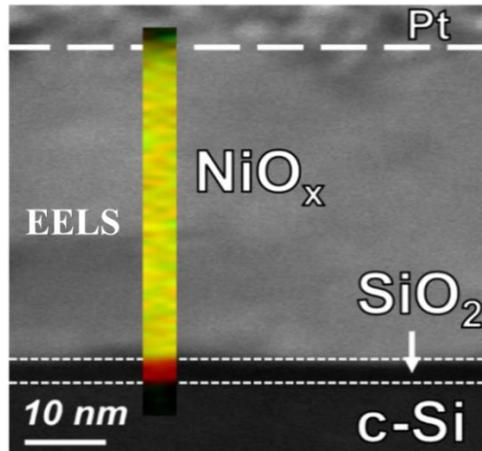


Fig. 4-28. Imagen TEM de una muestra de NiO_x/Si obtenida a 400°C . Los resultados de EELS en la capa de NiO_x se presentan en colores, verde para Ni y rojo para O.

4.4.2. Caracterización de fotodetectores basados en NiO_x obtenidos por e-beam

La Figura 4-29 muestra las características corriente-voltaje ($|I|$ -V) en oscuridad y bajo iluminación de estructuras de $\text{NiO}_x/\text{n-Si}$ con NiO_x obtenidas a 500°C . Las dependencias típicas de los diodos se obtuvieron en la oscuridad. Por ejemplo, la corriente inversa es menor que 3.5×10^{-8} A (densidad de corriente $J < 3.5 \times 10^{-4}$ A/cm²) para polarizaciones inversas entre 0 y -2 V, mientras que la corriente directa con polarización de 1.5 V es 3.3×10^{-5} A ($J = 0.33$ A/cm²). Bajo iluminación, la corriente inversa aumenta aproximadamente dos órdenes de magnitud dependiendo de la intensidad de la luz y la energía del fotón. Con una polarización inversa de 1.5 V, las corrientes bajo iluminación con luz roja, verde, azul y ultravioleta son 1.2×10^{-5} , 3.3×10^{-6} , 6.5×10^{-6} y 2.0×10^{-6} A con las correspondientes relaciones $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 393, 105, 208 y 65. Los altos valores medidos de fotocorriente son el resultado de una alineación apropiada entre las bandas de Si y NiO_x (Fig. 4-30). La afinidad electrónica del NiO_x se estimó en ~ 1.5 eV [75,76], mientras que la del Si es de 4.05 eV [71].

Un valor de ~ 3.7 eV para la brecha de banda de NiO_x da como resultado un valor pequeño para el desplazamiento de la banda de valencia entre Si y NiO , $\lesssim 0,1$ eV. Cuando se deposita un NiO de tipo-p sobre n-Si, las bandas de Si se doblan hacia arriba. Esto conduce a un decremento de la concentración de electrones cerca de la interfaz de óxido de silicio nativo (SiO_2) y a la formación de una región de carga espacial en Si, agotada de portadores móviles. Los fotones con energía más pequeña que la banda prohibida de NiO_x alcanzan el Si y son absorbidos, principalmente cerca de la interfaz con el SiO_2 , generando pares electrón-hueco. El campo eléctrico en la región de carga espacial de Si separa los portadores fotogenerados. Los electrones entran en la región neutra del Si donde son portadores mayoritarios, mientras que los huecos se acumulan en la interfaz con el SiO_2 . Parte de ellos, con suficiente energía, hacen un túnel a través del SiO_2 de ~ 2 nm de espesor y a través de la pequeña barrera de energía en el lado de NiO_x e ingresa a la región de agotamiento en NiO_x . Allí, el campo eléctrico acelera estos agujeros hacia la región neutral de NiO_x y, de esta manera, se produce una separación efectiva de los portadores fotogenerados.

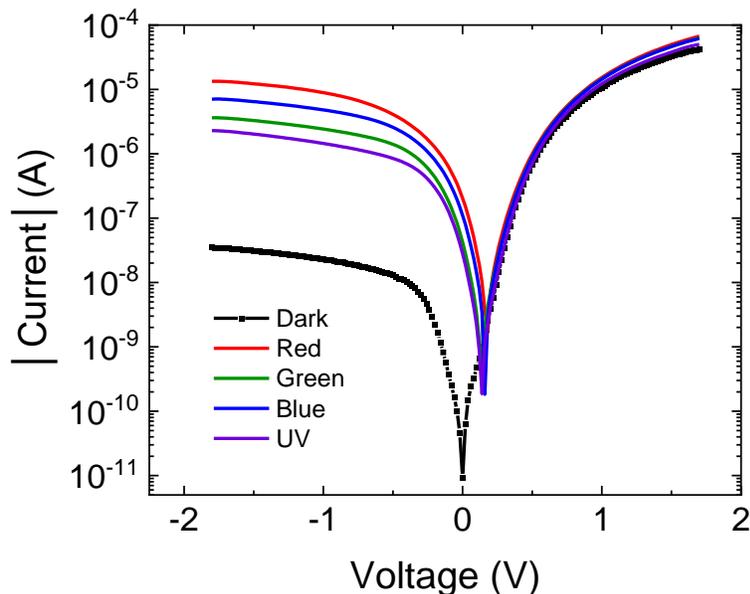


FIG. 4-29. Valor absoluto de las características corriente vs tensión del fotodiodo $\text{NiO}_x/n\text{-Si}$ con NiO_x obtenido a 500°C medido en oscuridad y bajo iluminación con luz roja, verde, azul y UV.

La fotocorriente con polarización cero en la (Fig. 4-29) generada por la luz roja, verde, azul y ultravioleta es 2.0×10^{-7} , 4.2×10^{-8} , 1.1×10^{-7} y 2.8×10^{-8} A, mientras que la corriente en oscuridad es 9.1×10^{-12} A. Se midieron fotocorrientes con polarización cero más pequeñas bajo iluminación de luz en diodos oxidados a 400°C , mientras que en diodos oxidados a 600°C esas fotocorrientes estaban cerca de cero.

En la Figura 4-31 se muestra una comparación de la fotorrespuesta bajo iluminación con luz azul de los tres tipos de fotodetectores. Vale la pena señalar que no solo las fotocorrientes del diodo de 500°C son más altas sino que también su corriente en oscuridad es menor que la del diodo de 400°C .

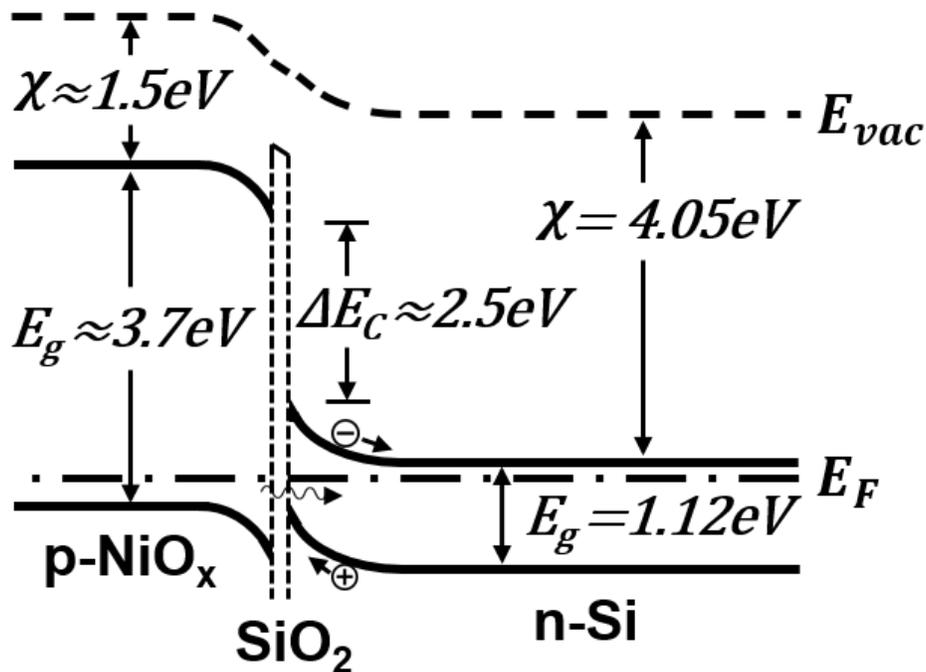


FIG. 4-30. Diagrama de bandas de energía de la estructura $p\text{-NiO}_x/\text{SiO}_2$ nativo/ $n\text{-Si}$.

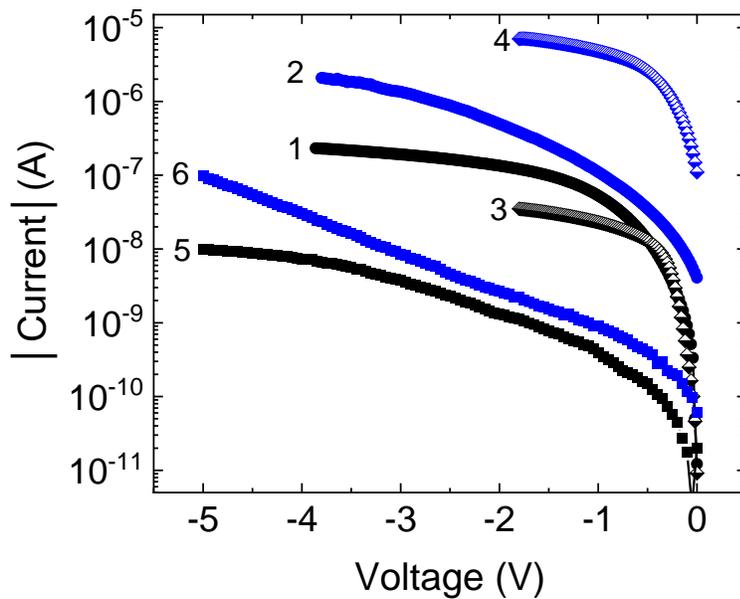


Fig. 4-31. Fotorrespuesta de estructuras con NiO_x obtenida a 400 (curvas 1, 2), 500 (curvas 3, 4) y 600 °C (curvas 5, 6). Las curvas 1, 3 y 5 se midieron en la oscuridad, mientras que las curvas 2, 4 y 6 se midieron con luz azul.

Se llevaron a cabo mediciones de C-V de alta frecuencia para comprender mejor el efecto de la iluminación sobre fotodiodos con óxidos formados a 400, 500 y 600 °C. La Figura 4-32 muestra las características C-V medidas en oscuridad y con iluminación de luz roja. Las mediciones bajo luz verde, azul y ultravioleta fueron similares a las obtenidas bajo luz roja. La capacitancia de un dispositivo con óxido obtenido a 500 °C medido en la oscuridad con voltaje de polarización positivo (V_b) de 1 V es ~ 14 pF. La capacitancia de los dispositivos con óxidos obtenidos a 400 y 600 °C a $V_b = 1$ V es aproximadamente 0.5 pF y permanece casi constante con polarizaciones de hasta 10 V. La pequeña capacitancia, ~ 0.5 pF, en polarizaciones directas indican que existe una gran región de carga espacial en uno de los dos materiales, NiO_x o Si, debido a trampas cargadas de alta densidad en la interfaz NiO_x/Si . Tal carga interfacial mantiene fijo el nivel de Fermi, en NiO_x o Si, y la capacitancia no varía con polarización directa. Una capa de NiO_x completamente agotada de los portadores móviles con un espesor de 40 nm tiene una capacitancia de ~ 20 pF, lo que indica que la región de

agotamiento no está en NiO_x. La región de carga espacial de silicio con un espesor de 1.5 μm tiene una capacitancia de ~ 0.6 pF, valor cercano a la de estructuras con óxidos a 400 y 600 °C a V_b ≥ 1 V. Cabe señalar que la capacitancia medida (C_m) es menor que las de NiO_x y Si, C_{NiO_x} y C_{Si}, ya que la heteroestructura consta de dos condensadores en serie:

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{NiO_x}} + \frac{1}{C_{Si}} \quad (\text{Eq 4-4})$$

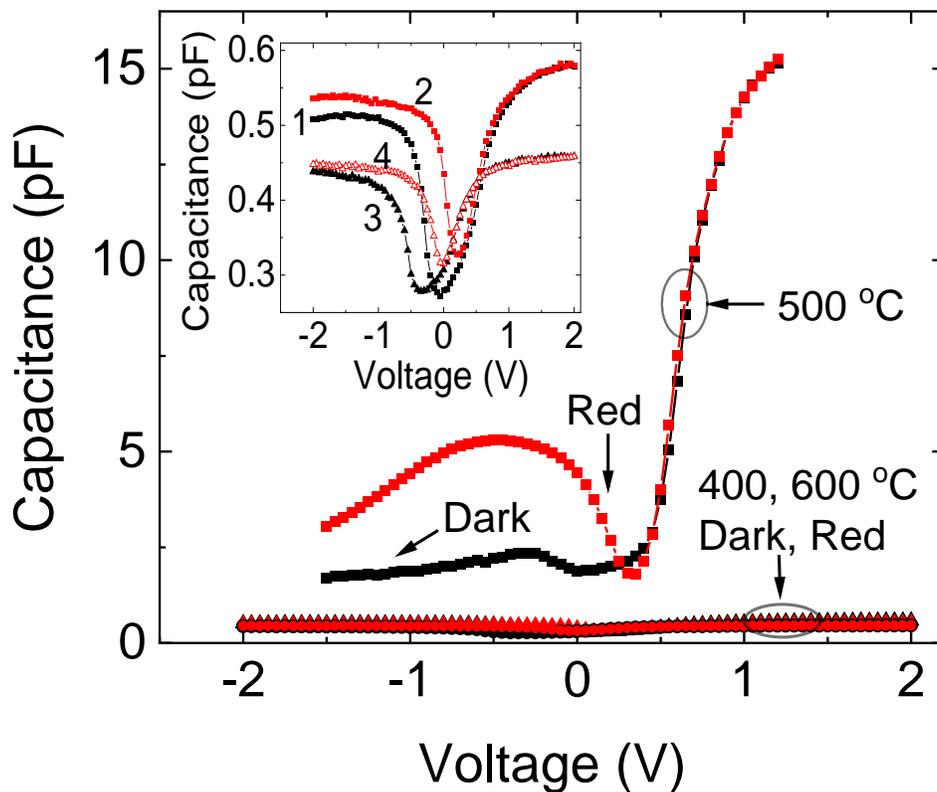


FIG. 4-32. Características C-V de alta frecuencia de fotodiodos con capas de NiO_x obtenidas a 400, 500 y 600 °C medidas en oscuridad y bajo iluminación de luz roja. La figura insertada muestra la capacitancia frente al voltaje de polarización de dispositivos con óxidos de 400 (curvas 1, 2) y 600 °C (curvas 3, 4): curvas 1 y 3, medidas en la oscuridad, curvas 2 y 4, bajo luz roja.

La capacitancia de los fotodiodos con polarización directa con cualquiera de los tres óxidos no depende de la iluminación de la luz. Sin embargo, a voltajes de polarización inversa bajo iluminación, se observa un fuerte aumento de la capacitancia del dispositivo de 500 °C. Por ejemplo, con $V_b = -0.5$ V, la capacitancia aumenta de 2.2 pF en la oscuridad a 5.3 pF con luz roja. Este aumento se debe a la contribución de los portadores minoritarios fotogenerados en la región de carga espacial. Dado que la energía de los fotones rojos es de 1.95 eV, los pares electrón-hueco pueden generarse solo en Si y el aumento de la capacitancia observado se debe a la contribución de los huecos generados por la luz en Si. A voltajes más negativos que -0.5 V, la capacitancia comienza a disminuir en la oscuridad, así como bajo iluminación, porque una gran corriente inversa comienza a fluir a través del diodo. Dado que un componente principal de esta corriente son los huecos, como puede deducirse del diagrama de bandas de energía de la (Fig. 4-30), un aumento de la corriente inversa conduce a una disminución de la concentración de huecos en la región de carga espacial y a una disminución de la capacitancia. La iluminación ligera conduce a un aumento muy pequeño de la capacitancia de los fotodiodos polarizados inversamente con óxidos formados a 400 y 600 °C, solo ~0.02 pF (ver el recuadro en la Fig. 4-32). Se puede suponer que los huecos de los pares electrón-hueco fotogenerados no contribuyen a la capacitancia en inversión porque una gran fracción de los pares electrón-hueco recombinan a través de defectos en la región interfacial NiO_x/Si. Tal recombinación suprime la separación efectiva de los portadores fotogenerados y reduce fuertemente la fotorrespuesta de estos dispositivos.

La responsividad (R) de los diodos estudiados se calculó a partir de la ecuación:

$$R = \frac{I_{ph}}{P \times A} \quad (\text{Eq 4-5})$$

Donde $I_{ph} = I_{light} - I_{dark}$ es fotocorriente, P es potencia óptica y A es área del dispositivo. Valores altos de R a polarización cero se obtuvieron para los sensores de 500 °C, entre 0.85 y 0.55 A/W para longitudes de onda en el rango de 365 a 635 nm (Tabla 4-11). Estos valores son más altos que los reportados para fotodiodos NiO_x/Si autoalimentados [71,77,78]. La responsividad obtenida a 0 V y con polarización inversa en comparación con los resultados

informados en la literatura para fotodiodos basados en NiO se recopilan en la Tabla 4-12. La capacidad de respuesta de un diodo de 500 °C bajo una polarización inversa de -1.5 V se presenta en la (Fig. 4-33). También se muestra la comparación R del mismo diodo con polarización cero. Bajo polarización inversa de -1.5 V la capacidad de respuesta es más de 60 veces mayor que a 0 V y para rojo, verde, azul, y luz UV sus valores son 33, 32, 50 y 59 A/W. Los fotodiodos muestran detección de banda ancha con tendencia a una mayor capacidad de respuesta a longitudes de onda más cortas (Fig. 4-33), un resultado relacionado a un cambio de la distribución de energía de los huecos hacia energías más altas cuando se irradia con fotones más energéticos. Tal cambio aumenta la cantidad de huecos que pueden atravesar la pequeña barrera de energía potencial en el lado del NiO_x.

TABLA. 4-11. Capacidad de respuesta de los tres tipos de fotodiodos con polarización cero.

λ (nm)	R at 0 V, 400°C (A/W)	R at 0 V, 500°C (A/W)	R at 0 V, 600°C (A/W)
635	0.013	0.55	-
530	0.036	0.41	1.3×10^{-5}
400	0.031	0.85	3.1×10^{-4}
365	0.12	0.83	-

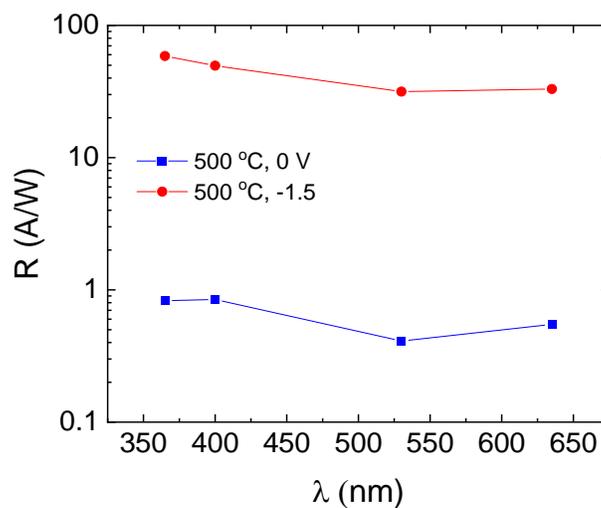
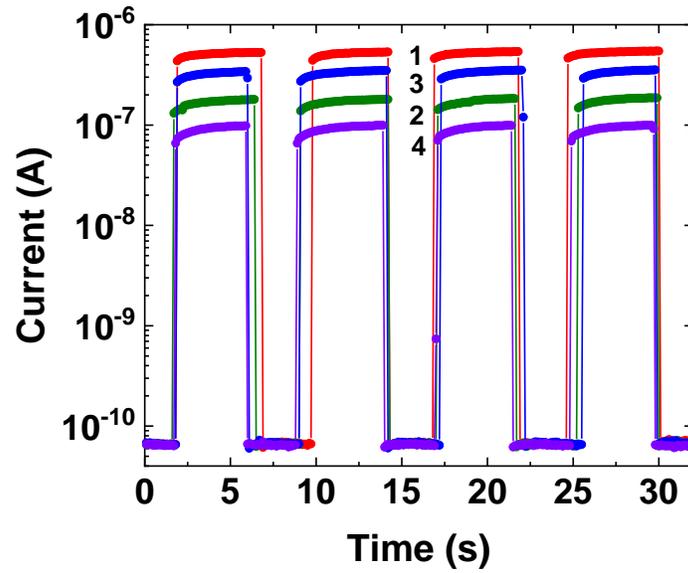


FIG. 4-33. Capacidad de respuesta a polarización cero y polarización inversa de -1.5 V del fotodiodo con película de NiO_x obtenida a 500 °C.

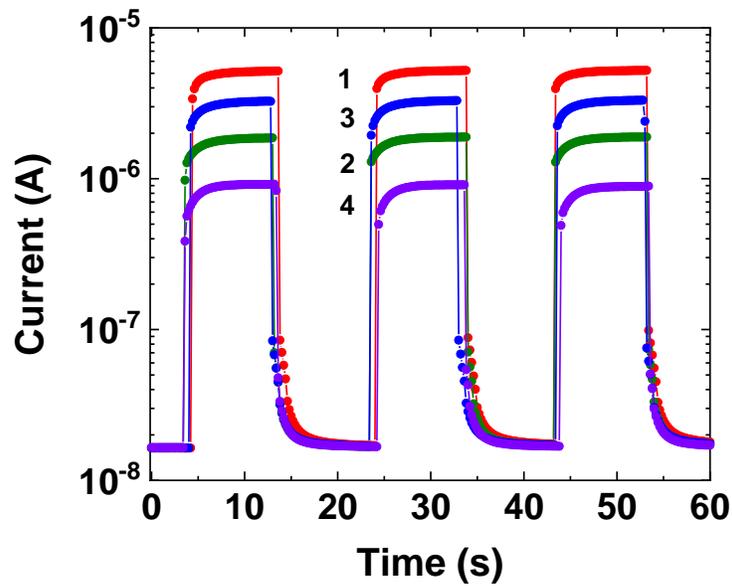
TABLA. 4-12. Comparación de los valores de responsividad (R) de fotodiodos NiO/Si obtenidos en este estudio con los reportados en la literatura.

Dispositivo	Rango de longitudes de onda	R (A/W)	I_{dark} (A)	Ref.
p-NiO/p-Si	UV/Visible	$0.16 \times 10^{-3} / 1.7 \times 10^{-3}$ at - 1 V	3.91×10^{-8} at - 3 V	[75]
p-NiO/n-Si	UV/Visible	0.15/0.36 at 0 V 0.17/0.40 at 30 V	-	[72]
p-NiO/n-Si	UV/Visible	0.815 at - 2 V	6×10^{-3} at - 2 V	[79]
p-NiO/n-Si	UV/Visible	0.43 at - 2 V	-	[80]
p-NiO _x /n-Si	UV/Visible	0.83/0.55 at 0 V 59/33 at - 1.5 V	9.1×10^{-12} at 0 V 3.1×10^{-8} at - 1.5 V	Este trabajo

Las excelentes características de los fotodiodos obtenidos a 500 °C pueden estar relacionadas con la menor densidad de defectos en la interfaz NiO_x/Si y a la estructura y composición de la capa de NiO_x. Los nanocristales de NiO_x son más grandes que los obtenidos a 400 °C y su tamaño es cercano al de los cristales formados a 600 °C. El aumento del tamaño de los nanocristales conduce a una menor densidad de trampas de borde de grano que facilitan el transporte de portadores a través de la capa de NiO_x. Otro factor importante es la relación Ni²⁺/Ni³⁺. Es bien sabido que los iones Ni³⁺, inducidos por los huecos casi localizados alrededor de las vacantes de Ni²⁺ en la red son responsables de la conductividad tipo-p de las películas delgadas de NiO_x [80]. A partir de los espectros XPS estimamos que el Ni²⁺/Ni³⁺ relación es aproximadamente la misma para los óxidos obtenidos a 400 y 500 °C, lo que indica que para temperaturas en este rango NiO_x sigue siendo un buen semiconductor de tipo p.



(a)



(b)

FIG. 4-34. La fotorrespuesta dependiente del tiempo a la luz roja, verde, azul y ultravioleta de un fotodiodo fabricado con películas de NiO_x preparada a 500°C . Voltaje de polarización: (a) $V_b = 0\text{ V}$; (b) $V_b = -0.5\text{ V}$.

La fotorrespuesta dependiente del tiempo bajo iluminación con luz roja, azul verde y ultravioleta de un fotodiodo fabricado con la película preparada a 500 °C se muestra en la Fig. 4-34. Se observa una buena repetibilidad y se ve la estabilidad de la variación de corriente cuando la luz se encendió y se apagó. Otras características importantes de un fotodetector son los tiempos de subida (τ_r) y decaimiento (τ_d) definidos como el tiempo necesario para que la fotocorriente aumente del 10 al 90 % de su valor máximo o disminuya del 90 al 10%, respectivamente. Se puede ver que los tiempos de subida y bajada a un voltaje de polarización de 0 V son $\tau_r, \tau_d < 0.1$ s, mientras que a -0.5 V son < 0.2 s.

4.4.3. Nanopartículas y películas delgadas de NiO_x obtenidas por métodos coloidales

La morfología de las nanopartículas (NPs) de NiO_x se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión, la imagen TEM de una muestra de NPs OA-NiO_x se muestra en la Figura 4-35 (a). La imagen revela la formación de nanopartículas polidispersas, con un tamaño promedio de $\sim 5.1 \pm 1.5$ nm, calculado para 100 partículas. La distribución de tamaño se muestra en la Figura 4-35 (b).

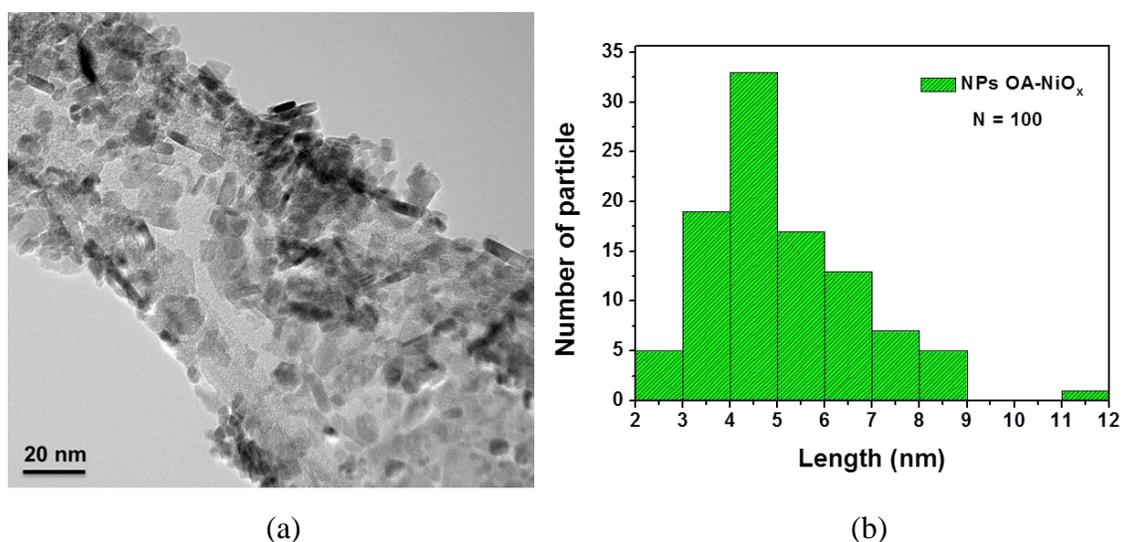


FIG. 4-35. (a) imagen TEM de nanopartículas de NiO_x y (b) distribución del tamaño de las partículas.

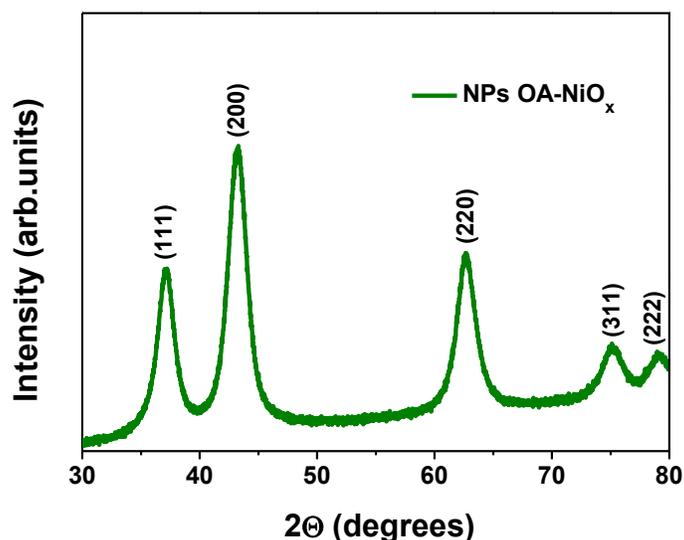


FIG. 4-36. Patrones XRD de nanopartículas de NiO_x funcionalizadas con ácido oleico.

La Figura 4-36 muestra el patrón de difracción de NPs OA-NiO_x. El difractograma exhibe cinco picos a 37.2°, 43.3°, 62.7°, 75.1° y 78.9°, resultantes de los planos (111), (200), (220), (311) y (222), para una estructura cristalina cúbica [64,73,74] La Tabla 4-13 muestra el tamaño de cristal de las NPs OA-NiO_x calculado a partir de los resultados de XRD utilizando la ecuación de Scherrer (Eq 1-7).

TABLA. 4-13. Tamaño de cristalito de NPs OA-NiO_x obtenidos por la ecuación de Scherrer.

2θ (°)	FWHM	(hkl)	Tamaño de cristal (nm)
43.2	1.79	(200)	~ 4.8

Se utilizó espectroscopia UV-Vis para determinar las propiedades ópticas de las nanopartículas de NiO_x obtenidas. La figura 4-37 muestra los espectros de absorción y el band gap óptico de las NP OA-NiO_x dispersas en clorobenceno. Las curvas tienen la forma típica de las nanopartículas de NiO_x con absorción en la región UV-Vis [70]. La banda óptica de las NPs OA-NiO_x se estimó por el método Tauc plot, el valor de E_g fue de ~ 3.8 eV, este valor está de acuerdo con lo reportado en la literatura [64]. También se analizaron las propiedades ópticas de películas delgadas de NiO_x, las cuales se obtuvieron depositando 3

capas de la dispersión coloidal de NPs OA-NiO_x sobre sustratos de vidrio, y empleando ácido mercaptopropiónico (MPA) y etilendiamina (EDA) para el intercambio de ligando en la deposición, tal y como se muestran en la Fig. 3-12 del Cap. 3. La figura 4-38 muestra los gráficos de Tauc y los valores comparativos del band gap óptico de las capas de NiO_x para los ambos ligandos (MPA y EDA) respectivamente. El valor del band gap (~3.78 eV) para las películas es el mismo y es indistinto del ligando. Este valor de la banda prohibida es consistente con lo reportado [70]. En la (Fig. 4-38) se encuentra un recuadro con los espectros de transmitancia comparativos entre EDA-NiO_x y MPA-NiO_x.

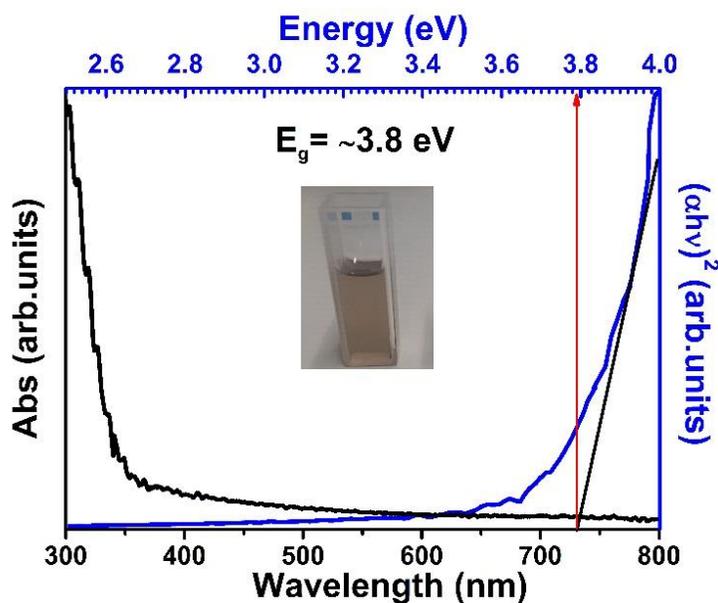


FIG. 4-37. Espectros de absorción UV-Vis y gráfico Tauc de NPs OA-NiO_x dispersas en clorobenceno.

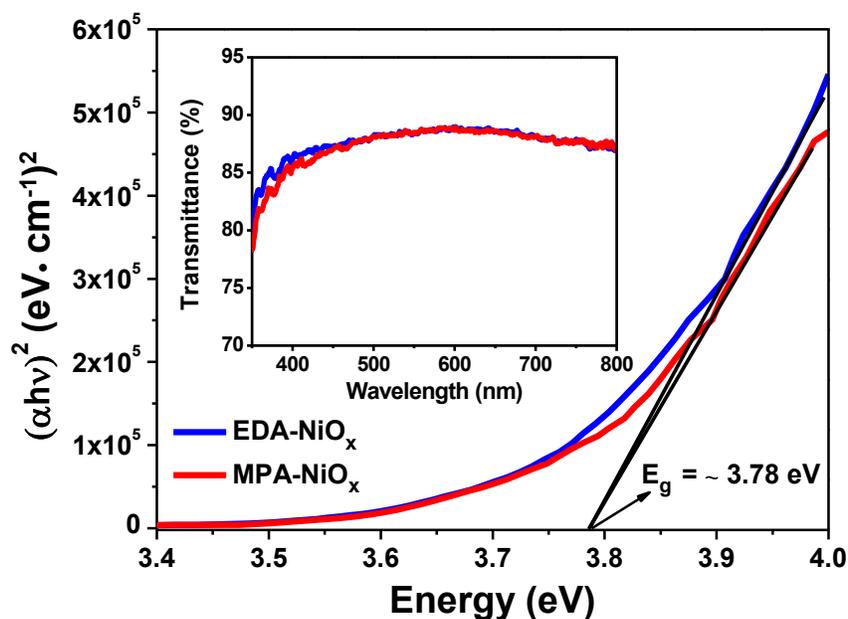


FIG. 4-38. Espectros de transmitancia UV-Vis y gráfico Tauc comparativos entre EDA- NiO_x y MPA- NiO_x en sustratos de vidrio.

Adicionalmente se realizó un análisis FT-IR para verificar el intercambio del ligando en la superficie de las nanopartículas. La figura 4-39 muestra los espectros FT-IR comparativos, para la película depositada sin intercambiar ligando (OA), y las películas que se depositaron sustituyendo el ácido oleico (OA) por 1,2-etilendiamina (EDA) o ácido 3-mercaptopropiónico (MPA). Los espectros muestran unas diferencias muy notables en las bandas de absorción características de los grupos funcionales que conforman la estructura molecular de los ligandos utilizados. Para el caso de las películas depositadas sin intercambiar ligando, se observa una banda que va de $2800 - 3020 \text{ cm}^{-1}$ conformada por dos picos, el primero a 2850 cm^{-1} y el segundo a 2923 cm^{-1} , ambos picos se asocian con unidades $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; también se observa una banda entre $1365 - 1635 \text{ cm}^{-1}$ la cual presenta dos picos uno a 1405 y otro a 1545 cm^{-1} , estos picos se asocian a grupos funcionales carbonilo y ácido carboxílico ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COO}^-$), confirmando la presencia de ácido oleico en la superficie de las nanopartículas de NiO_x . En el espectro de la muestra EDA- NiO_x se observa la presencia del grupo funcional amino $-\text{NH}_2$ en $2304 - 2390 \text{ cm}^{-1}$ lo que confirma la presencia

de la etilendiamina, también se observa una disminución de la intensidad de las bandas en la zona $1365 - 1635 \text{ cm}^{-1}$, lo que confirma la sustitución del OA por EDA. Por último se observa la presencia del ligando ácido 3-mercaptopropiónico en la muestra MPA-NiO_x, este espectro también presenta picos en el intervalo $1365 - 1635 \text{ cm}^{-1}$ similar a los observados en la muestra de OA-NiO_x, lo que confirma la presencia del grupo ácido carboxílico presente en el MPA. Este espectro también presenta un pico ancho en 3500 cm^{-1} típico de los grupos hidroxilos (-OH) que también confirmarían la presencia de este ligando. Sin embargo, no se observó la contribución del grupo funcional mercapto (-SH), posiblemente por la debilidad de la señal asociada a la energía de absorción de esta especie en el espectro IR, adicionalmente la baja concentración. Además, esto podría ser indicativo de que el ligando se coordina a las NPs por medio del grupo azufre, dejando libre el grupo carboxílico.

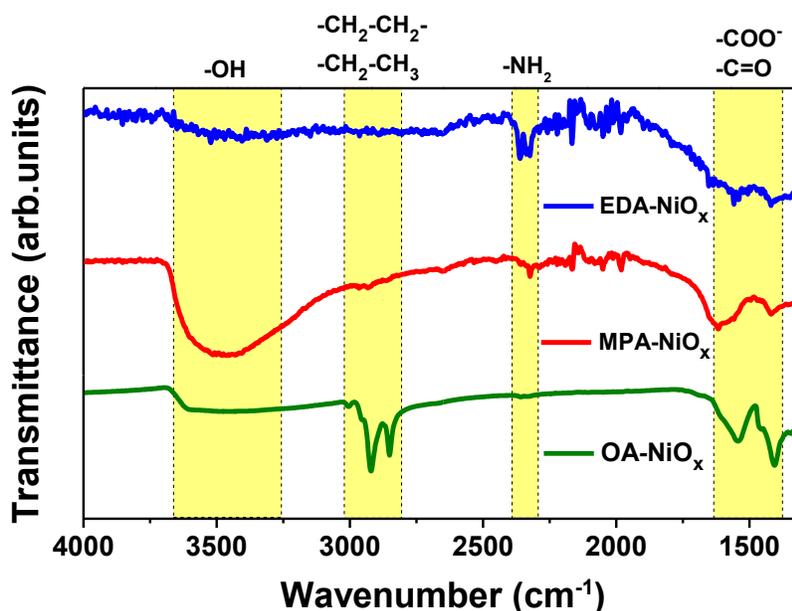


FIG. 4-39. Espectro FT-IR comparativo de películas delgadas de NPs OA-NiO_x, EDA-NiO_x y MPA-NiO_x sobre sustratos de vidrio.

La Figura 4-40 muestra los espectros XPS de alta resolución comparativos de las muestras EDA-NiO_x y MPA-NiO_x, para las regiones correspondientes a Ni 2p_{3/2} y O 1s. La tabla 4-14 muestra los porcentajes atómicos relativos para las muestras EDA-NiO_x y MPA-NiO_x

respectivamente, se observa la presencia de nitrógeno (N) en la muestra de EDA-NiO_x y azufre (S) en la muestra de MPA-NiO_x lo que confirma la presencia de ligandos 1,2-etilendiamina en EDA-NiO_x y ligandos de ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) en MPA-NiO_x. Las regiones de O 1s en ambas muestras, se ajustaron con tres picos, con una forma de pico Voigt y fondo Shirley-Sherwood. La deconvolución se realizó usando una función de Voigt con anchos gaussianos y lorentzianos, respectivamente. Los ajustes para Ni 2p se realizaron considerando únicamente la región correspondiente al multiplete Ni 2p_{3/2}. La figura 4-40 muestra la posición de los picos y la asignación correspondiente a cada uno de los enlaces relacionados con las especies Ni²⁺, Ni³⁺ y O. Las energías de enlace y el área de los picos son similares en ambas muestras (Tabla 4-15), la presencia de Ni²⁺ y Ni³⁺ nos confirman la no estequiometría de las NPs de óxido de níquel. Los valores de energía de enlace asignados corresponden a los reportados en la literatura [67-71].

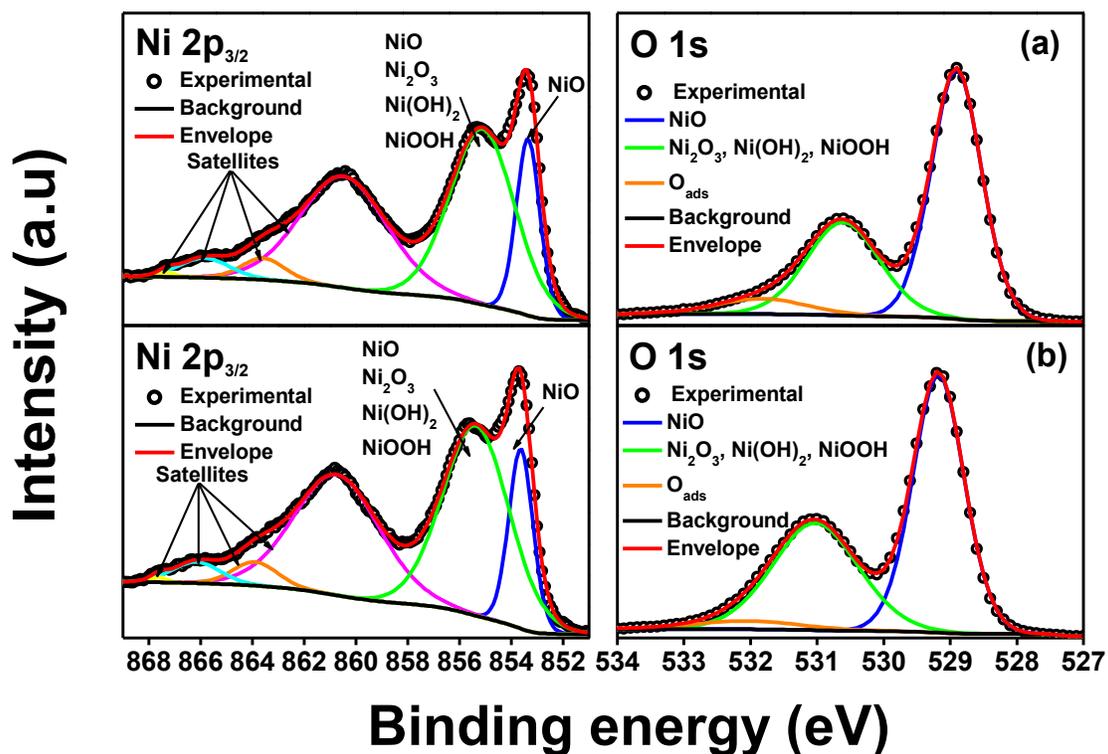


FIG. 4-40. Espectros XPS de alta resolución para Ni 2p_{3/2} y O 1s de las muestras EDA-NiO_x (a) y MPA-NiO_x (b).

TABLA. 4-14. Porcentajes atómicos determinados por XPS para las muestras OA- NiO_x, EDA-NiO_x y MPA-NiO_x.

Muestra	% Ni 2p	% O 1s	% C 1s	% N 1s	% S 2p
OA-NiO _x	7.10	62.94	29.96	0	0
EDA-NiO _x	22.55	48.26	28.41	0.78	0
MPA-NiO _x	21.29	46.90	27.89	0	3.92

TABLA. 4-15. Energía de enlace y areas obtenidas en la región O 1s de los espectros XPS las muestras EDA-NiO_x y MPA-NiO_x.

Muestra	O 1s	Ni-O	Ni ₂ O ₃ , NiOOH, Ni(OH) ₂	O _{ads}
EDA-NiO _x	BE (eV)	528.9	530.6	531.8
	Area	58302	31603	6411.5
MPA-NiO _x	BE (eV)	529.2	530.9	532.1
	Area	53511	37106	3604.8

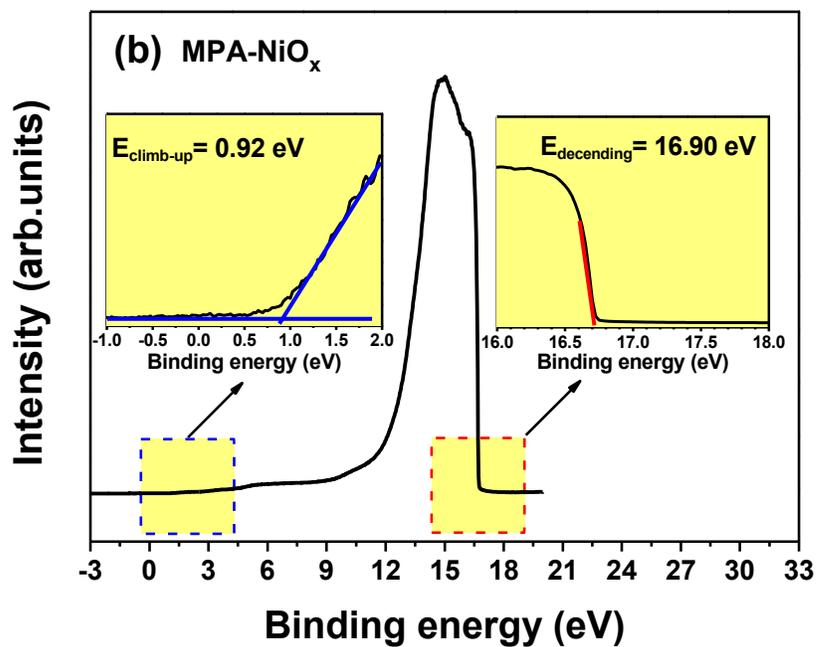
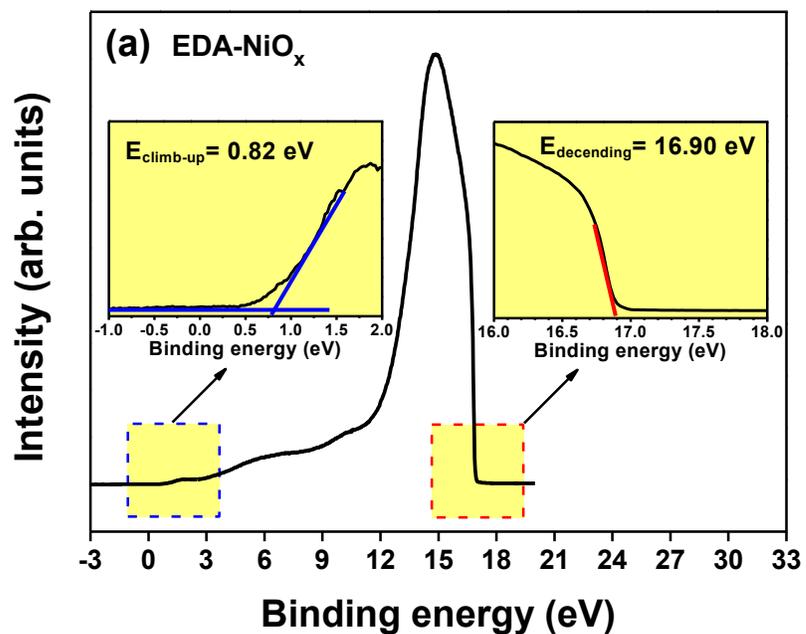
Para la determinación del nivel de Fermi y la banda de valencia por UPS, se depositaron películas de NiO_x NPs tratadas con EDA o MPA sobre sustratos de ITO/Glass con un área de 1x1 cm. El ácido oleico (OA) es una molécula orgánica de cadena larga que permite mantener en dispersión coloidal las nanopartículas de NiO_x en un solvente apolar como el clorobenceno. Sin embargo, por ser una molécula de cadena de carbono larga y por su naturaleza resistiva, este ligando disminuye la conductividad de las nanopartículas de NiO_x, lo que dificulta las mediciones por UPS. El intercambio de ligandos se aplica para poder emplear las NPs de NiO_x en dispositivos. Por esta razón se recurre al proceso de intercambio de ligandos con moléculas de cadena de carbono cortas, que pueden mejorar la conductividad de la superficie de las películas depositadas a partir de la dispersión coloidal de NPs de NiO_x. La figura 4-41 (a) y (b) muestran los espectros UPS para las películas depositadas con los ligandos EDA y MPA respectivamente. Se realizaron mediciones por duplicado con el objetivo de tener una estadística de las mediciones, y para observar si existen modificaciones en los valores de energía del nivel de Fermi y la banda de valencia. Los valores del nivel de Fermi y la energía de la banda de valencia se obtuvieron a partir de las siguientes ecuaciones:

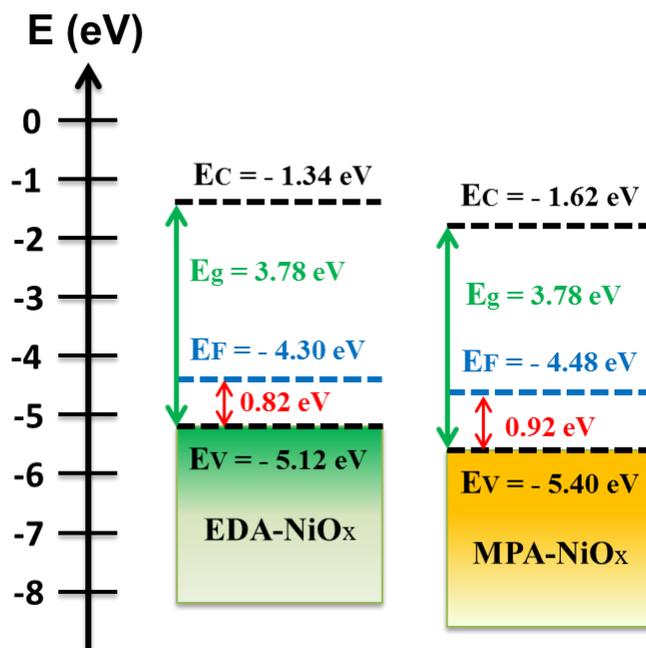
$$E_f = -21.2 \text{ eV} + E_{\text{descending}} \quad (\text{Eq 4-6})$$

$$E_{VB} = E_f + E_{\text{climb-up}} \quad (\text{Eq 4-7})$$

Los valores para la energía de subida ($E_{\text{climb-up}}$) se extraen mediante la extrapolación del punto de corte entre la pendiente de subida y la recta de fondo a bajas energías. Los valores de energía descendiente ($E_{\text{descending}}$) están determinados por extrapolación del punto de corte de la pendiente de bajada a altas energías de enlace con el eje de abscisas. La Figura 4-41 (c) muestra los diagramas de banda comparativos para las dos muestras. Se observan ligeras diferencias en los valores de las energías del nivel de Fermi y la banda de valencia entre las muestras, estas diferencias se pueden atribuir a los ligandos [81]. La posición del nivel de Fermi en ambas muestras, confirman la conductividad de tipo-p del NiO_x, los resultados obtenidos concuerdan con los valores reportados para NiO_x [70].

Los resultados obtenidos mediante las diversas técnicas de caracterización nos confirman que el proceso de síntesis y deposición de NPs de NiO_x, desarrollado en este trabajo fue exitoso. Se logró obtener películas de NPs-NiO_x a baja temperatura, con muy buenas propiedades, lo que las convierte en candidatas prometedoras para futuras aplicaciones como capa de transporte de huecos en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.



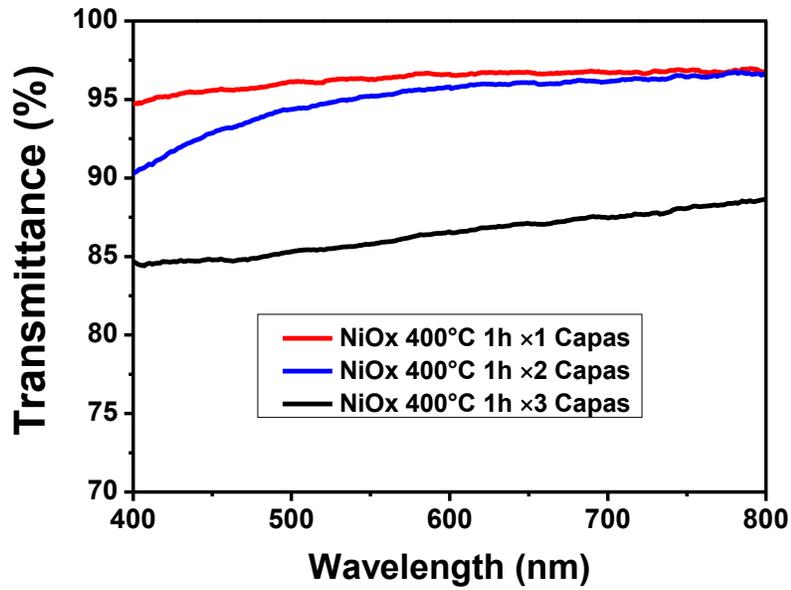


(c)

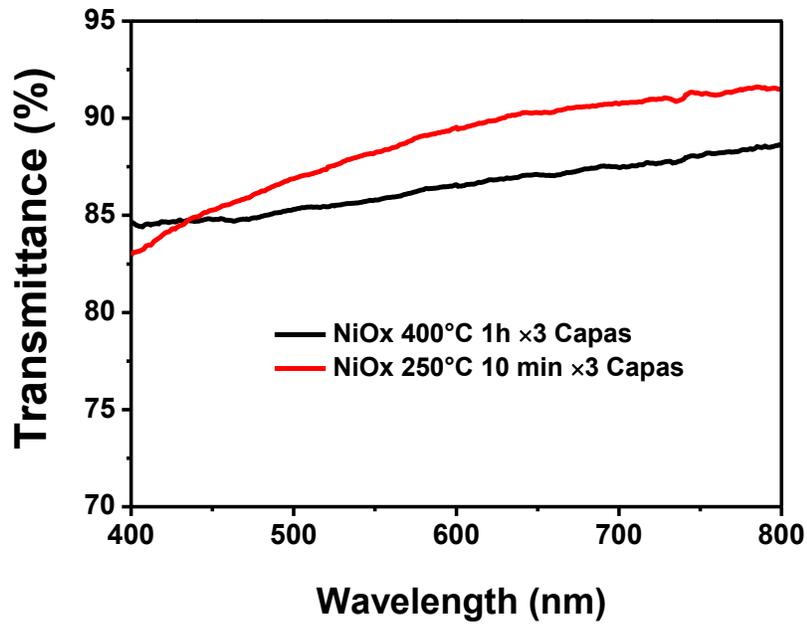
FIG. 4-41. (a) y (b) Espectros UPS de las muestras EDA- NiO_x y MPA- NiO_x respectivamente; (c) diagramas de bandas comparativo.

4.4.4. Películas delgadas de NiO_x obtenidas por sol-gel

La Figura 4-42 (a) muestra los espectros de transmisión UV-Vis comparativos para películas de NiO_x con diferentes espesores tratadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Se observa una tendencia esperada, a medida que aumenta el número de capas depositadas disminuye el porcentaje de transmitancia, manteniendo un valor alto, por arriba de 85%. La Figura 4-42 (b) muestra los espectros de transmitancia UV-Vis comparativos para películas tratadas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min o $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Se observa que la película depositada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ presenta una menor transmitancia, esto se debe a la densificación, cristalización y oxidación del NiO_x , producto del recocido térmico. En general las películas obtenidas presentan una alta transmitancia óptica, estos resultados son similares a los reportados para espectros UV-Vis en el rango de 400-800 nm para películas delgadas de NiO_x depositadas por el método Sol-Gel [82].



(a)



(b)

FIG. 4-42. (a) Espectros de transmisión UV-Vis comparativos de películas tratadas a 400 °C variando el número de capas, (b) espectro comparativo entre la película tratadas a 250 y 400 °C, respectivamente.

La Figura 4-43 muestra los difractogramas XRD comparativos, para las películas depositadas a 250 y 400 °C respectivamente. La muestra depositada a 400 °C presenta 5 picos de difracción a 37.38°, 43.52°, 62.92°, 75.77° y 79.63°, que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente. Estos son los planos de difracción típicos para la estructura cubica del NiO_x [64,73,74]. La muestra tratada a 250 °C, presenta 3 picos de difracción a 36.98°, 43.23° y 62.57°, que se asignan a los planos cristalográficos (111), (200) y (220). Se observan claras diferencias entre las muestras, la película de 400 °C muestra picos más definidos y con mayor intensidad; a diferencia de la película depositada a 250 °C, la cual presenta picos anchos y de baja intensidad, lo que se atribuye directamente a la oxidación incompleta del NiO_x, provocada por la baja temperatura y el tiempo de deposición.

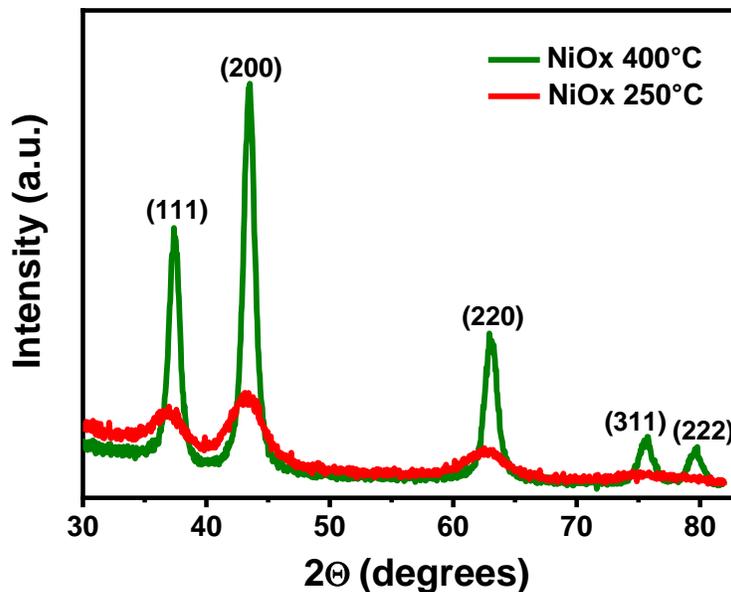


FIG. 4-43. XRD comparativos de películas de NiO_x depositadas por Sol-Gel a diferentes temperaturas de oxidación.

La Figura 4-44 muestra los espectros XPS de alta resolución comparativos de las muestras de NiO_x para las muestras oxidadas a 250 °C (a) y 400 °C (b), respectivamente. La tabla 4-16 muestra los porcentajes atómicos relativos para ambas muestras, se observa que el porcentaje de oxígeno (% O) en la muestra oxidada a 400 °C es mayor que en la muestra

oxidada a 250 °C, este incremento confirma la relación directa entre la temperatura de oxidación y el porcentaje de oxígeno respectivamente. Los espectros de alta resolución Ni 2p_{3/2} y O 1s se deconvolucionaron tal y como se describe en la Sección 4.4.1 y 4.4.3 y las asignaciones a los picos se realizaron de la misma manera que se muestra en la (Fig. 4-40). Los resultados obtenidos confirman la formación de NiO_x en ambas muestras. Sin embargo, el hallazgo más llamativo se observa en el pico asignado para las especies Ni(OH)₂, NiOOH y Ni₂O₃, en el espectro de O1s de la muestra de 250 °C, el cual es más intenso y tiene mayor área en comparación con el pico asignando para las mismas especies en la muestra de 400 °C (Tabla 4-17). Este resultado confirma la oxidación incompleta del óxido de níquel en la muestra de 250 °C, y también es consistente con los resultados de XRD.

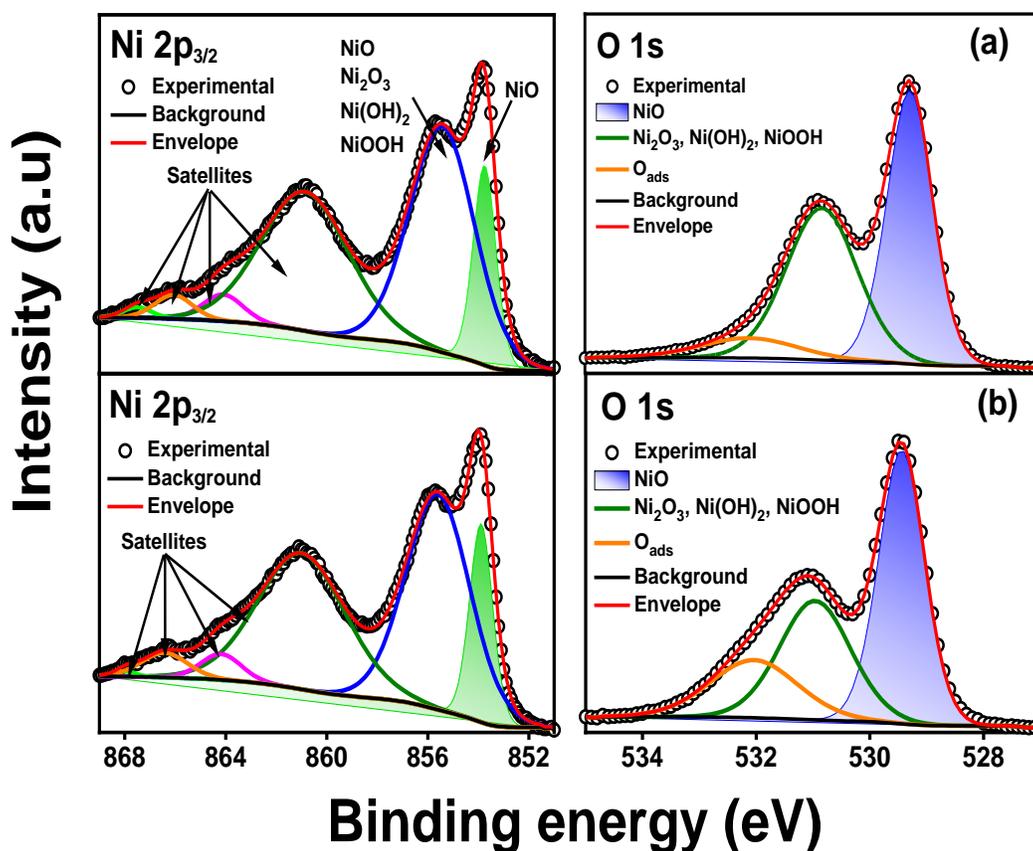


FIG. 4-44. Espectros XPS de alta resolución para Ni 2p_{3/3} y O 1s de las muestras depositadas a 250 °C (a) y 400 °C (b).

TABLA. 4-16. Porcentajes atómicos determinados por XPS para las películas de NiO_x depositadas por Sol-Gel.

Muestra	% Ni 2p	% O 1s	% C 1s
NiO _x -250°C	18.86	45.66	35.44
NiO _x -400°C	18.62	48.92	26.31

TABLA. 4-17. Energía de enlace y areas obtenidas en la región O 1s de los espectros XPS las películas de NiO_x depositadas por Sol-Gel.

Muestra	O 1s	Ni-O	Ni ₂ O ₃ , NiOOH, Ni(OH) ₂	O _{ads}
NiO _x -250°C	BE (eV)	529.3	530.8	532.1
	Area	45238.2	39191	7027.1
NiO _x -400°C	BE (eV)	529.4	530.9	532.1
	Area	48008.3.2	32396	19261.6

Mediante mediciones de espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta, se determinó la posición del nivel de Fermi y la banda de valencia, mientras que la posición de la banda de conducción se deduce a partir del valor del band gap, de las muestras de NiO_x a 250 y 400 °C. Estos resultados se obtuvieron a través del método descrito en la sección 4.4.3. La Figura 4-45 muestra los diagramas de banda comparativos. Se observa unas ligeras diferencias en las posiciones de E_f , E_v y E_c . Sin embargo, la posición del nivel de Fermi en ambas muestras es cercana a la banda de valencia, lo que confirmaría la conductividad de tipo-p de las películas. Un hecho a resaltar es que se logró obtener una película de NiO_x con conductividad tipo-p a baja temperatura (250 °C) y con un tiempo muy corto (10 min) de tratamiento térmico. Otro hecho importante es que se puede ajustar la posición del nivel de Fermi o de la banda de conducción según el tratamiento térmico, esto permitiría adecuar las posiciones del nivel de Fermi y de las bandas de energía, según con que otros materiales se vaya a combinar las películas de NiO_x. Esto resulta prometedor para aplicaciones que requieren procesos a baja temperatura, tal y como la electrónica y optoelectrónica flexible. En general se obtuvieron películas de óxido de NiO_x con muy buenas propiedades, ópticas, estructurales y composicionales mediante el método sol-gel.

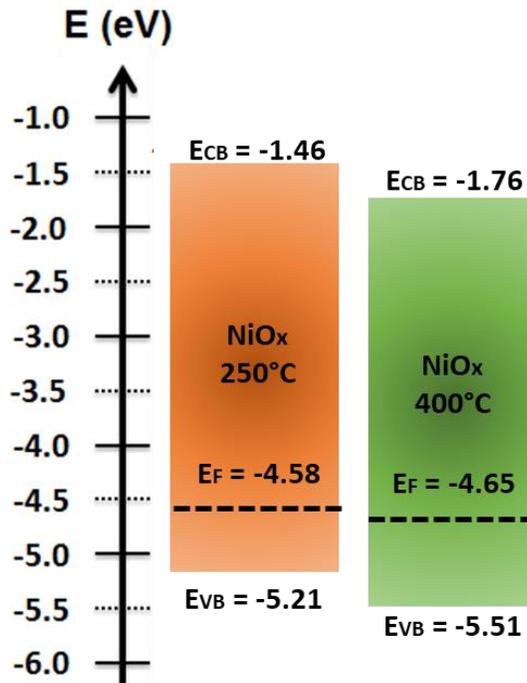


FIG. 4-45. UPS Diagramas de bandas comparativos para películas de NiO_x depositadas a 250 y 400°C.

Referencias

1. G. Zhou, L. Wang, X. Wang, Y. Yub, A. Mutzke, Effect of bias voltage on microstructure and optical properties of Al₂O₃ thin films prepared by twin targets reactive high power impulse magnetron sputtering, *Vacuum* 166 (2019) 88–96.
2. H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29 (2011) 050801.
3. M. A. L. Castillo, P.G Toledo-Guizar, J.A.A Adame, R. Garcia, F.J.H Cuevas, M. Aleman, N. Hernandez-Como, Decreasing the V_{th} shift of InGaZnO thin-film transistors under positive and negative bias stress using SU-8 as etch-stop and passivation layer. *Semicond. Sci. Technol.* 35 (2020) 125024.

4. J.A.Woollam, Manual of Ellipsometry - WVASE32, New York, 1997, Wextech System, Inc.
5. P. Kumar, M.K. Wiedmann, C.H. Winter, I. Avrutsky, Optical properties of Al₂O₃ thin films grown by atomic layer deposition. *Appl. Opt.* 48 (2009) 5407–5412.
6. C. Barbos, D. Blanc-Pelissier, A. Fave, C. Botella, P. Regreny, P.; G. Grenet, E. Blanquet, A. Crisci, M. Lemiti, M. Al₂O₃ thin films deposited by thermal atomic layer deposition: Characterization for photovoltaic applications. *Thin Solid Films* 2016, 617, 108–113.
7. J. Haeberle, K. Henkel, H. Gargouri, F. Naumann, B. Gruska, M. Arens, M. Tallarida, D. Schmeißer, Ellipsometry and XPS comparative studies of thermal and plasma enhanced atomic layer deposited Al₂O₃ films. *Beilstein J. Nanotechnol.* 4 (2013), 732–742.
8. Aslan, M.M.; Webster, N.A.; Byard, C.L.; Pereira, M.B.; Hayes, C.M.; Wiederkehr, R.S.; Mendes, S.B. Low-loss optical waveguides for the near ultra-violet and visible spectral regions with Al₂O₃ thin films from atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 2010, 518, 4935–4940.
9. Kim, H.G.; Kim, S.S. Aluminum oxide barrier coating on polyethersulfone substrate by atomic layer deposition for barrier property enhancement. *Thin Solid Films* 2011, 520, 481–485.
10. Houska, J.; Blazek, J.; Rezek, J.; Proksova, S. Overview of optical properties of Al₂O₃ films prepared by various techniques. *Thin Solid Films* 2012, 520, 5405–5408.
11. Ali, K.; Choi, K.-H. Low-Temperature Roll-to-Roll Atmospheric Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ Thin Films. *Langmuir* 2014, 30, 14195–14203.
12. Iatsunskyi, I.; Kempinski, M.; Jancelewicz, M.; Załeski, K.; Jurga, S.; Smyntyna, V. Structural and XPS characterization of ALD Al₂O₃ coated porous silicon. *Vacuum* 2015, 113, 52–58.
13. Singh, S.D.; Nand, M.; Das, A.; Ajimsha, R.S.; Upadhyay, A.; Kamparath, R.; Shukla, D.K.; Mukherjee, C.; Misra, P.; Rai, S.K.; et al. Structural, electronic structure, and band alignment properties at epitaxial NiO/Al₂O₃ heterojunction evaluated from synchrotron based X-ray techniques. *J. Appl. Phys.* 2016, 119, 165302.

14. Tahir, D.; Kwon, H.L.; Shin, H.C.; Oh, S.K.; Kang, H.J.; Heo, S.; Chung, J.G.; Lee, J.C.; Tougaard, S. Electronic and optical properties of Al₂O₃/SiO₂ thin films grown on Si substrate. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2010, 43, 255301.
15. Nichols, M.T.; Li, W.; Pei, D.; Antonelli, G.A.; Lin, Q.; Banna, S.; Nishi, Y.; Shohet, J.L. Measurement of bandgap energies in low-k organosilicates. *J. Appl. Phys.* 2014, 115, 094105.
16. Hudait, M.K.; Zhu, Y. Energy band alignment of atomic layer deposited HfO₂ oxide film on epitaxial (100) Ge, (110) Ge, and (111) Ge layers. *J. Appl. Phys.* 2013, 113, 114303.
17. Lu, H.L.; Yang, M.; Xie, Z.Y.; Geng, Y.; Zhang, Y.; Wang, P.F.; Sun, Q.Q.; Ding, S.J.; Zhang, D.W. Band alignment and interfacial structure of ZnO/Si heterojunction with Al₂O₃ and HfO₂ as interlayers. *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104, 161602.
18. Afanas'ev, V.V.; Houssa, M.; Stesmans, A.; Merckling, C.; Schram, T.; Kittl, J.A. Influence of Al₂O₃ crystallization on band offsets at interfaces with Si and TiN_x. *Appl. Phys. Lett.* 2011, 99, 072103.
19. Hiraiwa, A.; Matsumura, D.; Kawarada, H. Effect of atomic layer deposition temperature on current conduction in Al₂O₃ films formed using H₂O oxidant. *J. Appl. Phys.* 2016, 120, 084504.
20. Gieraltowska, S.; Wachnicki, L.; Witkowski, B.S.; Mroczynski, R.; Dluzewski, P.; Godlewski, M. Characterization of dielectric layers grown at low temperature by atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 2015, 577, 97–102
21. Choi, K.-H.; Ali, K.; Kim, C.Y.; Muhammad, N.M. Characterization of Al₂O₃ Thin Films Fabricated at Low Temperature via Atomic Layer Deposition on PEN Substrates. *Chem. Vap. Depos.* 2014, 20, 118–124.
22. Yang, Y.-Q.; Duan, Y.; Chen, P.; Sun, F.-B.; Duan, Y.-H.; Wang, X.; Yang, D. Realization of Thin Film Encapsulation by Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ at Low Temperature. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 20308–20312.
23. Rahman, M.; Shin, K.Y.; Kim, T.W. Characterization of Electrical Traps Formed in Al₂O₃ under Various ALD Conditions. *Materials* 2020, 13, 5809.
24. Rahman, M.M.; Kim, J.-G.; Kim, D.-H.; Kim, T.-W. Border Trap Extraction with Capacitance- Equivalent Thickness to Reflect the Quantum Mechanical Effect on Atomic

- Layer Deposition High-k/In_{0.53}Ga_{0.47}As on 300-mm Si Substrate. *Sci. Rep.* 2019, 9, 9861.
25. Zhu, Z.; Sippola, P.; Lipsanen, H.; Savin, H.; Merdes, S. Influence of plasma parameters on the properties of ultrathin Al₂O₃ films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition below 100 °C for moisture barrier applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2018, 57, 125502.
 26. Lale, A.; Joly, M.; Mekkaoui, S.; Joly, X.; Scheid, E.; Launay, J. Pierre Temple-Boyer, Effect of thermal annealing on the dielectric, passivation and pH detection properties of aluminium oxide thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Thin Solid Films* 2021, 735, 138761.
 27. Zhu, Z.; Merdes, S.; Ylivaara, O.M.E.; Mizohata, K.; Heikkilä, M.J.; Savin, H. Al₂O₃ Thin Films Prepared by a Combined Thermal-Plasma Atomic Layer Deposition Process at Low Temperature for Encapsulation Applications. *Phys. Status Solidi A* 2020, 217, 1900237.
 28. Kim, Y.; Kwon, H.; Han, H.S.; Kim, H.K.; Kim, B.S.Y.; Lee, B.C.; Lee, J.; Asheghi, M.; Prinz, F.B.; Goodson, K.E.; et al. Tunable Dielectric and Thermal Properties of Oxide Dielectrics via Substrate Biasing in Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 44912–44918.
 29. Schilirò, E.; Fiorenza, P.; Greco, G.; Roccaforte, F.; Nigro, R.L. Plasma enhanced atomic layer deposition of Al₂O₃ gate dielectric thin films on AlGaIn/GaN substrates: The role of surface predeposition treatments. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2017, 35, 01B140.
 30. M. Kumar, M. Patel, T.T. Nguyen, J. Kim, J. Yi, High-performing ultrafast transparent photodetector governed by the pyro–phototronic effect *Nanoscale* 10, (2018) 6928.
 31. I.G. Morozov, O.V. Belousova, D. Ortega, M.-K. Mafina, M.V. Kuznetsov, Structural, optical, XPS and magnetic properties of Zn particles capped by ZnO nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 633, (2015) 237.
 32. H. Xu, P. Song, C. Liu, Y. Zhang, Y. Du, Facile construction of ultrafine nickel-zinc oxyphosphide nanosheets as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 530, (2018) 58.

33. X. Chen, G. Zhang, J. Wan, T. Guo, L. Li, Y. Yang, H. Wu, C. Liu, Transparent and Flexible Thin-Film Transistors with High Performance Prepared at Ultralow Temperatures by Atomic Layer Deposition, *Adv. Electron. Mater.* 5, (2018) 1800583.
34. J. Pilz, A. Perrotta, P. Christian, M. Tazreiter, R. Resel, G. Leising, T. Griesser, A.M. Coclite, Tuning of material properties of ZnO thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition at room temperature, *J. Vac. Sci. Technol. A* 36, (2018) 01A109.
35. Y.-Y. Lin, C.-C. Hsu, M.-H. Tseng, J.-J. Shyue, F.-Y. Tsai, Stable and High-Performance Flexible ZnO Thin-Film Transistors by Atomic Layer Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, (2015) 22610.
36. Y. Kawamura, N. Hattori, N. Miyatake, Y. Uraoka, Comparison between ZnO films grown by plasma-assisted atomic layer deposition using H₂O plasma and O₂ plasma as oxidant, *J. Vac. Sci. Technol. A* 31, (2013) 01A142.
37. M. Napari, M. Lahtinen, A. Veselov, J. Julin, E. Ostrengc, T. Sajavaara, Room-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of ZnO: Film growth dependence on the PEALD reactor configuration, *Surf. Coat. Technol.* 326, (2017) 281.
38. G. Dingemans, W.M.M. Kessels, Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells, *J. Vac. Sci. Technol. A* 30, (2012) 040802.
39. T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata, Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 366, (2000) 63.
40. L. Jiang, K. Huang, J. Li, S. Li, Y. Gao, W. Tang, X. Guo, J. Wang, T. Mei, X. Wang, High carrier mobility low-voltage ZnO thin film transistors fabricated at a low temperature via solution processing, *Ceram. Int.* 44, (2018) 11751.
41. R. Pietruszka, B.S. Witkowski, S. Gieraltowska, P. Caban, L. Wachnicki, E. Zielony, K. Gwozdz, P. Bieganski, E. Placzek-Popko, M. Godlewski, New efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 143, (2015) 99.
42. K. Ali, K.H. Choi, Low-Temperature Roll-to-Roll Atmospheric Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ Thin Films *Langmuir* 30 (2014) 14195–14203.
43. D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005.

44. J.R. Castillo-Saenz, N. Nedev, B. Valdez-Salas, M.A. Martinez-Puente, F.S. AguirreTostado, M.I. Mendivil-Palma, D. Mateos, M.A. Curiel-Alvarez, O. Perez-Landeros, E. Martinez-Guerra, Growth of ZnO thin films at low temperature by plasma-enhanced atomic layer deposition using H₂O and O₂ plasma oxidants *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 20274–20283.
45. S. Gieraltowska, L. Wachnicki, B.S. Witkowski, E. Guziewicz, M. Godlewski, Thin Films of High-k Oxides and ZnO for Transparent Electronic Devices, *Chem. Vap. Depos.* 19 (2013)
46. M.F. Melendrez, K. Hanks, F. Leonard-Deepak, F. Solis-Pomar, E. Martinez-Guerra, E. Perez-Tijerina, M. Jose-Yacamán, Growth of aligned ZnO nanorods on transparent electrodes by hybrid methods *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 2025–2032.
47. S. Hu, K. Lu, H. Ning, Z. Zheng, H. Zhang, Z. Fang, R. Yao, M. Xu, L. Wang, L. Lan, J. Peng, X. Lu, High mobility amorphous indium-gallium-zinc-oxide thin-film transistor by aluminum oxide passivation layer, *IEEE Electron. Dev. Lett.* 38 (2017) 879–882. 213–220.
48. E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2945–2986.
49. Y. Li, Y.L. Pei, R.Q. Hu, Z.M. Chen, Y. Zhao, Z. Shen, B.F. Fan, J. Liang, G. Wang, Curr, Effect of channel thickness on electrical performance of amorphous IGZO thin-film transistor with atomic layer deposited alumina oxide dielectric, *Appl. Phys.* 14 (2014) 941–945.
50. W. Wang, L. Li, C. Lu, Y. Liu, H. Lv, G. Xu, Z. Ji, M. Liu, Analysis of the contact resistance in amorphous InGaZnO thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015), 063504.
51. W. Park, S.F. Shaikh, J.-W. Min, S.K. Lee, B.H. Lee, M.M. Hussain, Contact resistance reduction of ZnO thin film transistors (TFTs) with saw-shaped electrode, *Nanotechnology* 29 (2018), 325202.
52. P.T. Liu, Y.T. Chou, L.F. Teng, Environment-dependent metastability of passivation-free indium zinc oxide thin film transistor after gate bias stress, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009), 233504.

53. J.S. Park, J.K. Jeong, H.J. Chung, Y.G. Mo, H.D. Kim, Electronic transport properties of amorphous indium-gallium-zinc oxide semiconductor upon exposure to water, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), 072104.
54. M.P. Hung, D. Wang, J. Jiang, M. Furuta, Negative Bias and Illumination Stress Induced Electron Trapping at Back-Channel Interface of InGaZnO Thin-Film Transistor, *ECS Solid State Lett.* 3 (2014) Q13.
55. X. Chen, J. Wan, H. Wu, C. Liu, Effective encapsulation of ZnO thin film transistors controlled by thermal energy, *Appl. Surf. Sci.* 548 (2021), 149253.
56. J. Dong, Q. Li, Z. Yi, D. Han, Y. Wang, X. Zhang, High-Performance ZnO Thin-Film Transistors on Flexible PET Substrates With a Maximum Process Temperature of 100 °C, *IEEE J. Electron Dev. Soc.* 9 (2021) 10–13.
57. Y. Afsar, J. Tang, W. Rieutort-Louis, L. Huang, Y. Hu, J. Sanz-Robinson, N. Verma, S. Wagner, J.C. Sturm, Impact of bending on flexible metal oxide TFTs and oscillator circuits, *J. Soc. Inf. Disp.* 24 (2016) 371–380.
58. Y.Y. Lin, C.C. Hsu, M.H. Tseng, J.J. Shyue, F.Y. Tsai, Stable and High-Performance Flexible ZnO Thin-Film Transistors by Atomic Layer Deposition *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 22610–22617.
59. F.B. Oruc, L.E. Aygun, I. Donmez, N. Biyikli, A.K. Okyay, H.Y. Yu, Low temperature atomic layer deposited ZnO photo thin film transistors *J. Vac. Sci. Technol. A* 33 (2014) 01A105.
60. B.Y. Oh, Y.H. Kim, H.J. Lee, B.Y. Kim, H.G. Park, J.W. Han, G.S. Heo, T.W. Kim, K. Y. Kim, D.S. Seo, High-performance ZnO thin-film transistor fabricated by atomic layer deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 26 (2011), 085007.
61. S. Lee, S. Bang, J. Park, S. Park, W. Jeong, H. Jeon, The effect of oxygen remote plasma treatment on ZnO TFTs fabricated by atomic layer deposition, *Phys. Status Solidi A* 207 (2010) 1845–1849.
62. J. Laube, D. Nübling, H. Beh, S. Gutsch, D. Hiller, M. Zacharias, Resistivity of atomic layer deposition grown ZnO: The influence of deposition temperature and post-annealing, *Thin Solid Films* 603 (2016) 377–381.

63. P.C. Rowlette, C.G. Allen, O.B. Bromley, A.E. Dubetz, C.A. Wolden, Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Semiconductor Grade ZnO Using Dimethyl Zinc, *Chem. Vap. Depos.* 15 (2009) 15–20.
64. H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 236 (1993) 27–31.
65. P. Mohanty, C. Rath, P. Mallick, R. Biswal, N.C. Mishra, UV–visible studies of nickel oxide thin film grown by thermal oxidation of nickel, *Physica B* 405 (2010) 2711–2714.
66. A. Venter, J.R. Botha, Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications, *South African J. Sci.* 107 (2011) 1–6.
67. D.S. Kim, H.C. Lee, Nickel vacancy behavior in the electrical conductance of nonstoichiometric nickel oxide film, *J. Appl. Phys.* 112 (2012), 034504.
68. P. Salunkhe, M. Ali A.V, D. Kekuda, Structural, spectroscopic and electrical properties of dc magnetron sputtered NiO thin films and an insight into different defect states, *Appl. Phys. A* 127 (2021) 390.
69. A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.St.C. Smart, N.S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1771–1779.
70. J. Tirado, M. V´ asquez, C. Rold´ an, M. Ralaiaisoa, N. Koch, M.K. Nazeeruddin, F. Jaramillo, Air-Stable n-i-p planar perovskite solar cells using nickel oxide nanocrystals as sole hole-transporting material, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 4890–4899.
71. K.C.S. Reddy, I.Santos-Sauceda P.Sahatiya, O. Cort´ azara, R. Ram´ ırez-Bon, One-step fabrication of 1D p-NiO nanowire/n-Si heterojunction: development of selfpowered ultraviolet photodetector, *Appl. Surf. Sci.* 513 (2020), 145804.
72. Y. Chen, L. Hao, X. Zhang, X. Zhang, M. Liu, M. Zhang, J. Wang, W. N-Yong Lai, W. Huang, Highly efficient solution-processed phosphorescent organic light emitting devices with double-stacked hole injection layers, *J. Appl. Phys.* 122 (2017), 065304.
73. Y.H. Seo, I.H. Cho, S.I. Na, Investigation of sol-gel and nanoparticle-based NiOx hole transporting layer for high-performance planar perovskite solar cells, *J. Alloys Compound.* 797 (2019) 1018–1024.

74. H.M. Yates, J.L. Hodgkinson, S.M.P. Meroni, D. Richards, T.M. Watson, Flame assisted chemical vapour deposition of NiO hole transport layers for planar perovskite cells, *Surf. Coating. Technol.* 385 (2020), 125423.
75. T. Mahmoudi, Y. Wang, Yoon-Bong Hahn, Highly stable perovskite solar cells based on perovskite/NiO-graphene composites and NiO interface with 25.9 mA/cm² photocurrent density and 20.8% efficiency, *Nano Energy* 79 (2021), 105452.
76. B. Zhang, J. Su, X. Guo, L. Zhou, Z. Lin, L. Feng, J. Zhang, J. Chang, Y. Hao, NiO/Perovskite heterojunction contact engineering for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Adv. Sci.* 7 (2020), 1903044.
77. J.M. Choi, S. Im, Ultraviolet enhanced Si-photodetector using p-NiO films, *Appl. Surf. Sci.* 244 (2005) 435–438.
78. Y. Zhang, T. Ji, J. Zhu, R. Zou, J. Hu, A high performance self-powered heterojunction photodetector based on NiO nanosheets on an n-Si (100) modified substrate, *Mater. Lett.* 285 (2021), 128995.
79. E. Thimsen, A.B.F. Martinson, Jeffrey W. Elam, M.J. Pellin, Energy levels, electronic properties, and rectification in ultrathin pNiO films synthesized by atomic layer deposition, *J Phys. Chem. C* 116 (2012) 16830–16840.
80. T.T. Nguyen, M. Patel, J. Kim, Self-powered transparent photodetectors for broadband applications, *Surf. Interfac.* 23 (2021), 100934.
81. Patrick R Brown, Donghun Kim, Richard R Lunt, Ni Zhao, Mounji G Bawendi, Jeffrey C Grossman, Vladimir Bulović, Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange, *ACS Nano* 8 (2014), 5863–5872.
82. T. Selvan Ponmudi, Ching-Wei Lee, Chien-Chih Lai, Chih-Hung, Comparative study on the effect of annealing temperature on sol–gel-derived nickel oxide thin film as hole transport layers for inverted perovskite solar cells. *J Mater Sci: Mater Electron* 32, (2021) 8157–8166.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajos futuros

En este capítulo se establecen las conclusiones de este trabajo de tesis doctoral, en base al análisis de los resultados obtenidos a través del desarrollo experimental y los objetivos planteados. Además, se establecen las perspectivas futuras entorno a los resultados derivados de esta investigación.

5.1. Conclusiones generales

En base a los resultados obtenidos se llegó a las siguientes conclusiones:

- ✚ Se logró desarrollar con éxito un proceso de síntesis y deposición de películas delgadas de Al_2O_3 y ZnO a baja temperatura, mediante la técnica de deposición por capas atómicas mejorada con plasma PE-ALD, utilizando como agente oxidante plasmas de H_2O y O_2 .
- ✚ Se encontró que el GPC para las capas de Al_2O_3 depositadas a $70\text{ }^\circ\text{C}$ con plasma de H_2O y O_2 y que tenían un espesor $\geq 50\text{ nm}$ era de 1.6 y 1.7 \AA/ciclo , respectivamente. La transmitancia de las películas depositadas con plasma de O_2 es ligeramente superior a la de las películas de plasma de H_2O . Las medidas elipsométricas arrojaron un valor para el índice de refracción de ~ 1.63 para ambos tipos de plasmas. El análisis XPS reveló una composición cercana a la estequiometría para ambos tipos de óxidos. Sin embargo, se encontró que el oxígeno que participa en el enlace Al-O es ligeramente mayor en las películas crecidas con plasma de H_2O . Los valores de banda prohibida estimados fueron 6.64 y 6.58 eV para las capas depositadas con plasma de H_2O y O_2 , respectivamente. AFM reveló una morfología superficial similar para las películas depositadas con ambos tipos de oxidantes. Los óxidos de plasma de agua son superiores relativamente a los de oxígeno porque tienen campos eléctricos de ruptura más altos. Los campos eléctricos de ruptura determinados son superiores a los de las capas de ALD depositadas a bajas temperaturas y se acercan a los campos de ruptura de los óxidos depositados a temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Las excelentes propiedades ópticas, morfológicas, composicionales y eléctricas de las capas de Al_2O_3 preparadas por PE-ALD a $70\text{ }^\circ\text{C}$ las convierten en un candidato prometedor para aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos que requieren dieléctricos obtenidos a baja temperatura.
- ✚ Se depositaron películas delgadas de ZnO mediante PE-ALD a $70\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando H_2O y O_2 como oxidantes. La tasa de crecimiento estuvo entre 1.1 y 1.4 \AA/ciclo dependiendo del oxidante y el espesor de la película. Los resultados de XRD indican que la orientación de los nanocristales crecidos es a lo largo de los ejes a y c cuando se usa plasma de H_2O , en contraste con las películas depositadas usando plasma de

O₂. Los valores de la de banda óptica obtenidos por el método Tauc plot son 3.22 y 3.23 eV para plasma de H₂O y O₂, respectivamente. Los resultados de XPS indican la alta pureza de las películas depositadas con ambos agentes oxidantes, no se detectó carbono en el análisis composicional. Las películas depositadas con plasma de H₂O presentaron mayor concentración de vacancias de O en contraste con las películas obtenidas con plasma de O₂. La microscopía de fuerza atómica muestra que ambos tipos de películas son suaves con una rugosidad de ~0.22 nm. La rugosidad aumenta a ~2.0 nm para películas depositadas sobre sustrato ITO/PET usando plasma H₂O. Sin embargo, no se observaron daños en la superficie de la película ni en el sustrato. Las curvas I-V revelan que las películas obtenidas con plasma de H₂O presentan menor resistividad que las depositadas con O₂, este comportamiento se atribuye a la presencia de una mayor concentración de vacancias de O en la muestra obtenida con H₂O, lo que provoca una disminución de la resistividad. Según los resultados obtenidos las películas de ZnO depositadas con oxidante de plasma H₂O presentaron mejores propiedades en contraste con las películas depositadas con plasma de O₂. En términos generales se obtuvieron películas de ZnO con excelentes propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y de composición, lo que las convierte en candidatas prometedoras para aplicaciones electrónicas flexibles.

- ✚ Se logró fabricar con éxito TFT, capacitores y resistores, mediante fotolitografía de escritura directa con láser, utilizando las películas delgadas de Al₂O₃ y ZnO como dieléctrico y semiconductor, respectivamente; depositadas por PEALD a baja temperatura (70 °C) con plasma de H₂O. La relación W/L de los transistores fabricados se varió entre 1 y 8 variando la longitud del canal L (40, 20, 10 y 5 μm), mientras que el ancho del canal W se mantuvo constante en 40 μm. Las mediciones de capacitancia-voltaje revelaron una buena uniformidad de la capa de Al₂O₃ con un valor de constante dieléctrica de ~8. Se encontró que la resistencia laminar de la capa de ZnO era ~2400 Ω/sq. La caracterización eléctrica de los TFTs mostró que la movilidad de saturación no depende sustancialmente de la relación W/L y tuvo valores entre 0.82 y 1.1 cm² /V-s, mientras que la pendiente subumbral varió entre 190 y 207 mV/dec. Además, se determinó una alta relación de corriente de

encendido/apagado de $\sim 10^7$. En general, los TFT presentaron muy buenas características de transferencia en contraste con las propiedades de los TFT reportados en la literatura para películas de ZnO y Al₂O₃ depositadas a baja temperatura. La inestabilidad de la tensión de umbral (V_{TH}) también se caracterizó por una tensión de polarización positiva y negativa que condujo a un cambio de V_{TH} de aproximadamente -0.3 V y -0.8 V, respectivamente. Los TFT mostraron características prometedoras para aplicación en electrónica transparente y flexible.

- ✚ Se obtuvieron películas de NiO_x por oxidación térmica a 400, 500 y 600 °C durante 1 hora de películas delgadas de Ni metálico depositado por evaporación con haz de electrones. Estas películas se emplearon en la fabricación de fotodiodos basados en una heteroestructura de NiO_x/Si. Los diodos con capa de NiO_x obtenidos a 500 °C mostraron el mejor desempeño en términos de corriente inversa y fotorrespuesta. A 0 V, estos diodos tienen responsividades entre 0.85 y 0.41 A/W para longitudes de onda en el rango de 365 a 635 nm, mientras que con una polarización inversa de -1.5 V, la responsividad aumenta a valores entre 59 y 32 A/W. Estas responsividades son mucho más altas que las reportadas previamente para fotodiodos basados en heteroestructura de NiO/Si y se encuentran entre los valores más altos publicados para detectores de banda ancha. Las excelentes propiedades de los diodos en una muestra a 500 °C se pueden atribuir a la baja densidad de defectos en la interfaz NiO_x/Si y la baja densidad de trampas profundas en NiO_x, lo que da como resultado una separación eficaz de los fotoportadores y un mejor transporte de huecos a través de la capa de NiO_x.
- ✚ Es posible obtener películas delgadas de NiO_x con buenas propiedades composicionales, estructurales, ópticas y morfológicas, a baja temperatura, mediante el método “*layer by layer*” empleando NPs de NiO_x obtenidas por métodos coloidales. Adicionalmente, es posible modular la posición del nivel de Fermi y la banda de valencia según el ligando empelado en el proceso layer by layer.
- ✚ Se desarrolló un proceso de síntesis y deposición de películas delgadas de NiO_x mediante el método Sol-Gel. El cual permitió obtener películas de NiO_x sobre sustratos de vidrios, tratadas a 250 °C durante 10 min en plancha térmica y 400 °C

durante 1 hora en horno de mufla. Los resultados de XRD presentaron una fase policristalina para ambas condiciones, siendo la muestra tratada a 400 °C la que presento mejores propiedades cristalinas. Los espectros UV-Vis indican que ambas películas presentan una transmitancia superior a 85 %. Los resultados de XPS muestran la formación de NiO_x en ambas muestras, sin embargo, se observó una oxidación incompleta de la muestra de 250 °C en contraste con la muestra de 400°C. El análisis de UPS mostro ligeras diferencias en las posiciones de E_f, E_v y E_c. Sin embargo, la posición del nivel de Fermi en ambas muestras es cercana a la banda de valencia, lo que confirmaría la conductividad de tipo-p de las películas. Un hecho a resaltar es que se logró obtener una película de NiO_x con conductividad tipo-p a baja temperatura (250 °C) y con un tiempo muy corto (10 min) de tratamiento térmico. Esto resulta prometedor para aplicaciones que requieren procesos a baja temperatura, tal y como la electrónica y optoelectrónica flexible. En general se obtuvieron películas de óxido de NiO_x con muy buenas propiedades, ópticas, estructurales y composicionales mediante el método sol-gel.

5.2. Trabajos futuros

Considerando los resultados obtenidos se propone continuar con las siguientes actividades, para la continuidad de esta investigación:

- ✚ Estudiar las propiedades de las películas de Al₂O₃ y ZnO depositadas por PE-ALD, variando algunos parámetros como la potencia del plasma y la configuración del plasma.
- ✚ Estudiar y optimizar el crecimiento de las películas de Al₂O₃ y ZnO depositadas por PE-ALD sobre diferentes sustratos flexibles, ejemplo: PET, PEN, poliamida, poliimida, etc.
- ✚ Aplicar las películas delgadas Al₂O₃ y ZnO en la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles.
- ✚ Ampliar el estudio del efecto de la temperatura y el tiempo de oxidación de películas delgadas de Ni depositadas por evaporación e-beam, y evaluar cómo influyen estos

parámetros en las propiedades de los fotodetectores basados en la heteroestructura NiO/Si.

- ✚ Evaluar la posibilidad de aplicar las películas de NPs NiO_x como capa de transporte de huecos, en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos flexibles, tales como fotodetectores y celdas fotovoltaicas.
- ✚ Optimizar el proceso de síntesis y deposición de películas delgadas de NiO_x mediante el proceso Sol-Gel, para aplicar las películas obtenidas en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.
- ✚ Se propone estudiar el efecto del dopaje de las películas de NiO_x depositadas por Sol-Gel, con algunos elementos bivalentes y trivalentes tales como (Cu²⁺, Co²⁺, Al³⁺ y Ga³⁺), con el objetivo de mejorar las propiedades eléctricas de las películas delgadas de NiO_x y evaluar su comportamiento como capa de transporte de huecos en fotodetectores.

Tomando en cuenta las perspectivas futuras anunciadas, se espera que esta investigación continúe desarrollándose y permita la generación de nuevos conocimientos y aportaciones a la comunidad científica, a su vez la generación de nuevos proyectos de investigación, relacionados con las películas de Al₂O₃, ZnO y NiO_x y sus diversas aplicaciones en electrónica y optoelectrónica.

Anexos

I. Publicaciones en revistas de investigación

1. Bias-stress instabilities in low-temperature thin-film transistors made of Al₂O₃ and ZnO films deposited by PEALD. *Microelectronic Engineering* 259 (2022), 111788, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111788>. **Primer autor.**
2. Effect of oxidation temperature on the properties of NiO_x layers for application in optical sensors, *Thin Solid Films*, 734 (2021) 138849, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138849>. **Primer autor.**
3. Properties of Al₂O₃ thin films grown by PE-ALD at low temperatures using H₂O and O₂ plasma oxidants. *Coatings* 11 (2021), 1266, <https://doi.org/10.3390/coatings11101266>. **Primer autor.**
4. Growth of ZnO thin films at low temperature by plasma enhanced atomic layer deposition using H₂O and O₂ plasma oxidants, *J Mater Sci: Mater Electron*, 32 (2021) 20274–20283, <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06533-x>. **Primer autor.**
5. Ultrahigh purity beta gallium oxide microstructures, *Ceramics International*, (2022) <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.205>. **Coautor.**
6. Synthesis of high purity nickel oxide by a modified sol-gel method, *Ceramics International* 45 (2019) 11403–11407, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.005>. **Coautor.**

II. Participación en congresos

1. 45th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF) Abril 2018, San Diego, California EE.UU. **Poster presentation.**
2. XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, septiembre 2019, San Luis Potosí, México. **Poster presentation.**
3. MRS Fall, Noviembre 2020, Boston, Massachusetts EE.UU. Oral presentation.
4. 47th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), Abril 2021, San Diego, California EE.UU. **Poster and oral presentation.**

5. XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, octubre 2021, Cancún, México. **Poster presentation.**
6. XVII Encuentro de Física, Escuela Politécnica Nacional, octubre 2021, Quito, Ecuador. **Oral presentation.**
7. Symposium of Nanoscience and Nanomaterials, agosto 2022, Ensenada, Baja California, México. **Poster.**
8. XV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, septiembre 2022, Puerto Vallarta, Jalisco, México. **Oral and poster presentation.**

III. Estancias de investigación

1. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), 01 de enero al 30 de junio de 2019, Monterrey, Nuevo León, México.
2. Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Instituto Politécnico Nacional, noviembre 2019, Ciudad de México, México.
3. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), Universidad de Zaragoza, enero – diciembre de 2020, Zaragoza, España.
4. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), enero 2022, Monterrey, Nuevo León, México.
5. Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Instituto Politécnico Nacional, noviembre 2022, Ciudad de México, México.



FIG. A-1. Laboratorio de Semiconductores Microelectrónica y Nanotecnología (LSMN) Instituto de Ingeniería, UABC, Mexicali-México.



FIG. A-2. Laboratorio de películas delgadas, Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Monterrey-México.



FIG. A-3. Sala limpia clase 100, Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) IPN, Ciudad de México- México.



FIG. A-4. Instituto de Nanociencias y Materiales de Aragón (INMA) UNIZAR, Zaragoza-España.

IV. Equipos e instrumentos de caracterización, deposición y fabricación



Reactor ALD Beneq TFS 200



e-Beam Torr International INC modelo EB4P7CC-3KW-L



Sistema de Sputtering Intercovamex



Spin Coater



**Escritor de máscaras Heidelberg
Instruments DWL 66+**



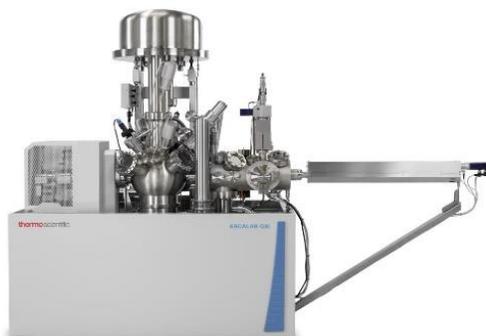
Elipsometro J.A. Woollam 2000



Espectrofotómetro Shimadzu UV-2600



**Espectrofotómetro JASCO V-670 UV-
Vis/NIR**



**Espectrómetro XPS Escalab 250 Xi
Thermofisher**



**Espectrómetro XPS Kratos
AXIS Ultra DLD**



Espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer Frontier



Microscopio AFM MFP3D-SA Asylum Research



Difractómetro XRD Panalytical Empyrean



Difractómetro XRD Bruker D8



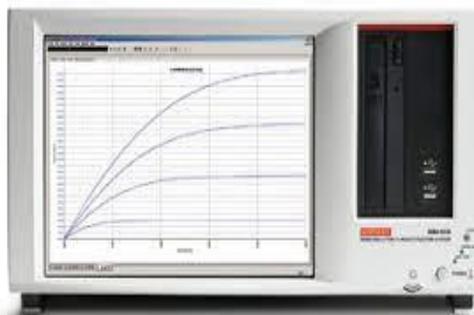
Microscopio SEM-FIB LYRA3 TESCAN



Microscopio TEM JEOL JEM 2200FS+CS



Microscopio TEM TITAN 80-300



Keithley 4200



Perfilometro Bruker Dektak XT



Refractómetro F20-UV de Filmetrics



**Universidad
Zaragoza**



**Universidad
Autónoma de
Baja California**

**CONVENIO ESPECÍFICO DE COLABORACIÓN ENTRE LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA Y
LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA PARA COTUTELA DE TESIS**

REUNIDOS

De una parte, D. José Antonio Mayoral Murillo, Rector en funciones de la Universidad de Zaragoza, con domicilio social en c/ Pedro Cerbuna n.º 12 (50009) Zaragoza.

De otra parte, Dr. Daniel Octavio Valdez Delgadillo que actúa en nombre y representación de Universidad Autónoma de Baja California, con domicilio social en Av. Álvaro Obregón sin número Colonia Nueva 21100 Mexicali, Baja California, México.

Las partes, en el concepto en que intervienen, aseguran la vigencia de las representaciones con las que actúan y se reconocen recíprocamente la capacidad legal suficiente y necesaria para suscribir el presente convenio y, a tal efecto

EXPONEN

Que ambas instituciones tienen como objetivo común fomentar y desarrollar la cooperación científica en la formación de investigadores y favorecer la movilidad de los doctorandos y doctorandas de las respectivas instituciones.

ACUERDAN

De conformidad a las leyes y a los reglamentos vigentes en cada uno de los países y a las normativas internas de cada universidad, suscribir el presente convenio de cotutela de tesis doctoral:

Apellidos y nombre: Jhonathan Rafael Castillo Saenz

DNI/Documento de identificación vigente: AS807389

Fecha y lugar de nacimiento: 11-12-1989

Nacionalidad: Colombiana

[Handwritten signatures in blue ink on the right margin]

UABC
OFICINA DEL
ABOGADO GENERAL
[Signature]
REVISE

Programa de doctorado por la Universidad de Zaragoza: Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Programa de doctorado por la Universidad Autónoma de Baja California: Doctorado en Ingeniería (Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería).

Título de la tesis doctoral: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE (ZnO, Al₂O₃ y NiO_x) PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS.

Para que la mencionada tesis doctoral pueda defenderse bajo la modalidad de cotutela, de conformidad con las siguientes

CLÁUSULAS

Primera. El doctorando/a realizará su tesis doctoral bajo la supervisión y responsabilidad de los siguientes directores de tesis:

Por la Universidad de Zaragoza,

Dra. Bernechea Navarro, María, Investigadora ARAID y colaboradora extraordinaria del programa de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.

Por la Universidad Autónoma de Baja California,

Dr. Nedev Nicola, Investigador titular C.

Dr. Valdez Benjamín, Investigador titular C.

Estos directores se comprometen a ejercer coordinada y conjuntamente la dirección de la tesis doctoral objeto del presente convenio. En caso de cambio en la dirección de la tesis se deberá comunicar a la otra Universidad, y recogerse el hecho en una adenda, que podrá ser firmada por los correspondientes directores de las Escuelas de Doctorado, dando comunicación a los respectivos rectorados.

Segunda. El desarrollo de los trabajos de investigación y de elaboración de la tesis doctoral se realizará en estancias continuadas o alternas en las dos universidades, no pudiendo ser inferior a nueve meses la duración del conjunto de ellas en cualquiera de las dos universidades.

El período de elaboración de la tesis doctoral no será superior a tres años, pudiéndose prorrogar este periodo, y recogerse el hecho en una adenda, tras acuerdo entre las partes y conforme a la normativa al respecto vigente en cada Universidad.

La distribución temporal estimada de las estancias en cada institución es la siguiente:

En la Universidad de Autónoma de Baja California: 24 meses

En la Universidad de Zaragoza: 12 meses

Tercera. El doctorando se inscribirá cada curso académico en las dos universidades, abonando el importe de la matrícula en una de ellas y con dispensa de pago en la otra.

En la Universidad de Zaragoza el doctorando abonará la matrícula el curso 2019 - 2020 y en la Universidad Autónoma de Baja California los restantes.

[Nota: como norma general en la Universidad "origen" se abonarán todas las matrículas menos una, y en la universidad de acogida la matrícula de un curso, el que se corresponda mayormente con la estancia]

En la Universidad de Zaragoza deberá abonar todos los años las tasas administrativas y el primer año las de apertura y gestión de expediente.

El doctorando será reconocido como alumno de ambas universidades y se beneficiará de los servicios y estructuras de cada una de ellas.

Cuarta. La tesis será redactada y defendida bien en una de las lenguas de las universidades firmantes de este convenio, bien en una lengua habitual de difusión científica del área de conocimiento a la que pertenezca. En todo caso, se deberá incluir un resumen y las conclusiones en las lenguas oficiales de las universidades que suscriben el convenio.

Los requisitos de depósito, publicidad y defensa de la tesis doctoral serán los que rijan en las respectivas universidades.

Una vez elaborada, el doctorando depositará la tesis en las dos universidades. Pagará los derechos de admisión a trámite en la universidad donde se defienda la tesis y será exonerado de los mismos en la otra universidad.

Quinta. La tesis será objeto de una defensa única, que se llevará a cabo en la Universidad Autónoma de Baja California.

El tribunal ante el que deberá defenderse la tesis será designado de común acuerdo por las dos universidades, atendiendo a las exigencias normativas de ambas. Estará compuesto por cinco miembros, todos ellos investigadores doctores con experiencia reconocida de los cuales la mayoría serán ajenos a las universidades que suscriben el convenio.

[Nota: Cuando la normativa de la otra universidad obligue a la presencia de los directores de tesis, esta circunstancia deberá especificarse en el convenio integrando en el tribunal a otros tres miembros además de los directores]

La financiación de los gastos del tribunal será responsabilidad de la universidad en la que se desarrolle la defensa, de acuerdo con su reglamentación al respecto.

En virtud del presente convenio, ambas instituciones reconocen la validez de la tesis doctoral defendida en este marco y se comprometen a expedir el título de doctor, de acuerdo con la legislación que esté en vigor en el momento de la lectura de la tesis doctoral.

El archivo y la difusión de la tesis se llevará a cabo en las dos universidades interesadas conforme a los procedimientos específicos de cada una.

Sexta. Cualquier gasto de movilidad de los profesores de la Universidad Autónoma de Baja California, que se genere para el seguimiento en el proceso de cotutela será responsabilidad del Instituto de Ingeniería.

Séptima. Las entidades e investigadores se acogerán a las normativas de propiedad intelectual e industrial vigentes en ambos países.

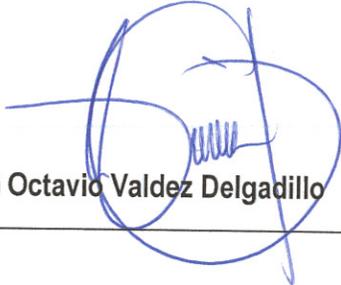
En el caso de que, como resultado de la actividad del doctorando, se espere la obtención de resultados que puedan estar sujetos a aspectos de propiedad, gestión y explotación de propiedad intelectual o industrial las entidades participantes y los investigadores iniciarán negociaciones y firmarán un acuerdo específico posterior sobre los derechos de dicha propiedad intelectual o industrial.

En particular, antes de que se realice el registro o la comercialización de cualquier propiedad intelectual, los propietarios se comprometen a llegar a un acuerdo escrito por separado que incluirá al menos temas tales como derechos de explotación, distribución de ingresos y publicaciones relacionadas con dicha propiedad intelectual.

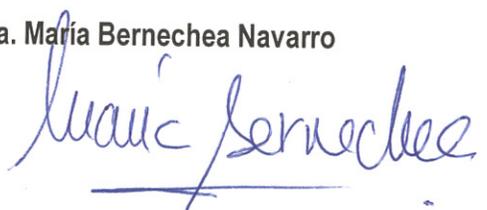
Octava. Este convenio permanecerá en vigor desde su firma hasta la obtención del título de Doctor por parte del doctorando.

Cualquier modificación de este convenio, bien sea solicitada por las partes, bien sea impuesta por cambios normativos, deberá ser ratificada por escrito por las dos partes.

Y para que así conste, se firman por duplicado los ejemplares de este convenio.

El Rector de la Universidad Autónoma de Baja California.  Dr. Daniel Octavio Valdez Delgadillo	El Rector en funciones de la Universidad de Zaragoza  D. José Antonio Mayoral Murillo
Testigos	
Coordinador General de Investigación y Posgrado  Dr. Juan Guillermo Vaca Rodríguez	El Director en funciones de la Escuela de Doctorado  D. Juan José Mazo Torres
Coordinador General de Vinculación y Cooperación Académica  REVISADO	La Directora de tesis de la U. de Zaragoza



<p>Dr. David Guadalupe Toledo Sarracino</p> <p>Universidad Autónoma de Baja California</p>	<p>Dra. María Bernechea Navarro</p> 
<p>El Director del Instituto de Ingeniería del Doctorado</p>  <p>Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez</p>	
<p>Los Directores de tesis en la Universidad Autónoma de Baja California</p>  <p>Dr. Nicola Nedev</p>  <p>Dr. Benjamín Valdez Salas</p>	
<p>El Doctorando</p>  <p>Jhonathan Rafael Castillo Saenz</p>	



Conforme a lo dispuesto en la legislación vigente (Reglamento (UE) 2016/679, de 27 de abril), de protección de datos de carácter personal, le informamos que sus datos pasarán a ser tratados por la Universidad de Zaragoza con la finalidad de tramitar la gestión académica y administrativa de sus estudiantes, así como su participación en actividades y servicios universitarios. Puede ejercer sus derechos de acceso, rectificación, limitación, oposición o portabilidad ante el Gerente de la UZ.