



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO
COBALTO NÍQUEL TIPO-*p* POR LA TÉCNICA DE BAÑO QUÍMICO PARA
ELECTRÓNICA TRANSPARENTE**

**TESIS,
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:
MARIO RODRÍGUEZ CUIEL**

**TUTOR PRINCIPAL
DR. WENCEL JOSÉ DE LA CRUZ HERNÁNDEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DRA. MARÍA DEL CARMEN MAYA SÁNCHEZ
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE
ENSENADA**

**DR. MARIO HUMBERTO FARIÁS SÁNCHEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, ABRIL DE 2023.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

En primera instancia, agradezco a mis padres por haberme forjado en la persona que soy en la actualidad, por compartir su sabiduría, valores y enseñanzas conmigo. La culminación de este proceso de formación académica, una vez más, es gracias a ustedes y a toda la motivación, confianza y esfuerzo que han depositado en mí.

De la misma manera, agradezco al Dr. Wencel De La Cruz por sus consejos, paciencia, compromiso y dedicación que muestra día a día con todos sus alumnos, en general, a todo el apoyo brindado a lo largo de este proyecto de investigación como director de tesis. Asimismo, agradezco al Dr. Mario Humberto Farías Sánchez y la Dra. María del Carmen Maya Sánchez, miembros del comité tutor, por brindarme su ayuda, tiempo y aportes en la realización de este proyecto de investigación.

Agradezco a mi grupo de trabajo NanoDID, principalmente a Santiago Cortez, Ivonne Silva, Miguel Martínez, Josh Cervantes, Ana Luisa Aguayo, Ferney Castro y Ángel Regalado quienes hicieron de esta etapa algo especial. Adicionalmente, debo expresar mi agradecimiento a Kassandra Barajas por siempre apoyarme, escucharme y animarme en los momentos más difíciles.

Quiero agradecer al Dr. Harvi Castillo, a la M.I. Irene Barberena y a la Dra. Noemí Abundiz por brindarme el conocimiento suficiente en las técnicas de la UNaFab para poder desarrollar este trabajo.

Agradezco al Laboratorio Nacional de Nanofabricación, al proyecto PAPIIT-IT101021 y al proyecto CONACyT No 194758 por el financiamiento de este trabajo de tesis.

Finalmente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico recibido durante estos dos años para la realización de este trabajo.

Resumen

“Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxido cobalto níquel tipo-*p* por la técnica de baño químico para electrónica transparente”

Este trabajo aborda el estudio del óxido de cobalto níquel (NiCo_2O_4) y su comparación con el óxido de níquel (NiO) y óxido de cobalto (Co_3O_4), todos ellos sintetizados por la técnica de depósito por baño químico. Los óxidos metálicos sintetizados se caracterizaron por espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS), efecto Hall con una configuración de Van der Pauw, microscopía de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos X (XRD) y el análisis espectroscópico UV-Vis. La caracterización por XPS confirma la síntesis de NiO , Co_3O_4 y la formación de un nuevo compuesto, donde la composición química obtenida fue de $\text{Ni}_{1.10}\text{Co}_{2.06}\text{O}_4$. Además, fue posible estudiar el efecto de la temperatura en los tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las películas para la transformación de hidróxido metálico a óxido metálico. Las películas delgadas sintetizadas mostraron una conductividad tipo-*p* y la película más conductora presentó una concentración de portadores mayoritarios de 6×10^{19} ($1/\text{cm}^3$), un valor de movilidad de 0.1 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) y una resistividad de 0.94 ($\Omega\cdot\text{cm}$). Las micrografías de AFM indican que las películas tienen una superficie rugosa con valores entre 10.21 y 19.16 nm. Los estudios de difracción de rayos X revelaron que las películas delgadas presentan un comportamiento amorfo. Finalmente, los espectros de transmisión indicaron valores de transmitancia máximos en la región visible de 80% , 75% y 90% para las películas de NiO , Co_3O_4 y NiCo_2O_4 , respectivamente. Se obtuvieron brechas prohibidas de energía de 3.70 , $1.48 - 1.90$ y $2.18 - 2.20$ eV, para las películas de NiO , Co_3O_4 y NiCo_2O_4 , respectivamente. Una película delgada de NiCo_2O_4 se utilizó como semiconductor activo para la fabricación de un transistor de películas delgadas, el cual mostró curvas I-V típicas de un transistor de canal-*p*.

Índice general

Agradecimientos	3
Resumen	4
1. Introducción	9
1.1 Materiales semiconductores	10
1.2 Óxidos semiconductores transparentes	12
1.3 Transistores de películas delgadas	16
1.4 Técnicas de fabricación.....	20
1.5 Hipótesis	23
1.6 Objetivos.....	23
2. Metodología.....	25
2.1 Síntesis de películas delgadas	25
2.1.1 Depósito por baño químico	25
2.2 Caracterización de películas delgadas	31
2.2.1 Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X.....	31
2.2.2 Efecto hall y método de Van der Pauw	33
2.2.3 Microscopía de fuerza atómica	36
2.2.4 Difracción de rayos X	36
2.2.5 Espectroscopía UV-Vis	37
2.3 Fabricación del dispositivo	38
2.3.1 Proceso de fotolitografía	38
2.3.2 Proceso de fabricación del dispositivo.....	40
2.3.3 Caracterización del dispositivo	47
3. Resultados y discusiones	50
3.1 Películas delgadas por baño químico.....	50
3.1.1 Películas delgadas de NiCo ₂ O ₄	50
3.2 Caracterización de las películas delgadas	53
3.2.1 Caracterización química por XPS	53
1) Películas delgadas de NiO y Co ₃ O ₄	53
2) Películas delgadas de NiCo ₂ O ₄ (M-1, M-2, M-3 y M-4).....	59

3) Películas delgadas con diferentes tratamientos térmicos usando la formulación M-3.	63
3.2.2 Caracterización eléctrica	65
1) Películas delgadas de NiO, Co ₃ O ₄ y Ni _x Co _y O ₄	65
2) Películas delgadas de M-3 sintetizadas a diferentes tratamientos térmicos.....	68
3.2.3 Morfología de la Superficie.....	69
3.2.4 Propiedades estructurales	71
3.2.5 Transmitancia de las películas.....	72
3.3 Transistor de películas delgadas	75
3.3.1 Fabricación del dispositivo.....	75
3.3.2 Medición eléctrica del dispositivo.....	76
4. Conclusiones.....	78
5. Bibliografía.....	80

Índice de figuras

Figura 1.1. Esquema de estructura de bandas (suponiendo una temperatura de 0 K) para a) metales, b) semiconductores y c) aislantes.	10
Figura 1.2. Estructura cristalina del NiO y Co_3O_4	13
Figura 1.3. Estructura cristalina del tipo espinela del NiCo_2O_4	15
Figura 1.4. Esquema representativo de un transistor de películas delgadas.	18
Figura 1.5. Proceso de transferencia de patrones por la técnica de fotolitografía.	21
Figura 2.1. a) Mecanismos para el crecimiento de películas delgadas. b) Esquema representativo de un equipo de baño químico.	27
Figura 2.2. Proceso para la síntesis de hidróxidos metálicos a partir de la técnica de baño químico.	30
Figura 2.3. Etapas del tratamiento térmico para la síntesis de óxidos metálicos.	31
Figura 2.4. Representación esquemática del efecto Hall.....	34
Figura 2.5. Esquema para arreglo experimental para aplicar el método de Van der Pauw. .	35
Figura 2.6. Esquemas representativos de la técnica de pulverización catódica con fuentes: a) DC y b) RF.	41
Figura 2.7. Representación esquemática de las compuertas de Cr.	42
Figura 2.8. Segunda etapa de transferencia de patrones micrométricos para delimitar el área del parileno y el NiCo_2O_4	44
Figura 2.9. Tercera etapa de transferencia de patrones micrométricos para abrir vías a la compuerta (Cr).....	44
Figura 2.10. Cuarta etapa de transferencia de patrones micrométricos para abrir vías al NiCo_2O_4	45
Figura 2.11. Etapas del proceso de <i>lift-off</i>	45
Figura 2.12. Representación esquemática de un equipo PLD.	46
Figura 2.13. Representación esquemática del transistor de películas delgadas.	47
Figura 2.14. Representación esquemática del transistor de películas delgadas aplicando las fotomáscaras.	47
Figura 2.15. Representación esquemática de la polarización aplicada al dispositivo.	48
Figura 2.16. Instrumentación empleada para la caracterización del dispositivo. a) Medidor Keithley 4200-SCS, b) fuente de voltaje, c) estación de prueba con microscopio.....	49

Figura 3.1. Fotografías de las películas depositadas sobre vidrio con las diferentes películas delgadas de óxidos metálicos obtenidas en este trabajo: NiO, Co ₃ O ₄ y NiCo ₂ O ₄ (M-1, M-2, M-3 y M-4).	51
Figura 3.2. Fotografía de las películas depositadas con formulación M-3 al variar la temperatura de los tratamientos térmicos.	51
Figura 3.3. Espectros de baja resolución de las películas delgadas de NiO y de Co ₃ O ₄ obtenidas en este trabajo de tesis.	54
Figura 3.4. Espectro de XPS de alta resolución de oxígeno 1s en NiO.	56
Figura 3.5. Espectro de XPS de alta resolución de níquel 2p en a) NiO (preparado en este trabajo). b) NiO, Ni(OH) ₂ y NiOOH reportado por Biesinger (2012).	56
Figura 3.6. Espectro de XPS de alta resolución del oxígeno 1s en Co ₃ O ₄ .	58
Figura 3.7. Espectro de XPS de alta resolución de cobalto 2p en a) Co ₃ O ₄ (preparado en este trabajo). b) Co ₃ O ₄ , Co(OH) ₂ , CoO y Co reportado por Biesinger (2011).	59
Figura 3.8. Espectros de XPS de baja resolución de las películas delgadas de NiCo ₂ O ₄ .	60
Figura 3.9. Espectros de XPS de alta resolución de a) níquel 2p y b) cobalto 2p en NiCo ₂ O ₄ .	61
Figura 3.10. Espectros de XPS de alta resolución del oxígeno 1s en NiCo ₂ O ₄ .	61
Figura 3.11. Comparación de los espectros de XPS de a) Ni 2p de NiO y M-3, b) Co 2p de Co ₃ O ₄ y M-3 y c) región de la banda de valencia para NiO, Co ₃ O ₄ y M-3.	62
Figura 3.12. Espectros de XPS de alta resolución de a) cobalto 2p y b) níquel 2p en películas con formulación M-3 preparadas a diferentes temperaturas.	64
Figura 3.13. Espectros de XPS de alta resolución de oxígeno 1s en películas delgadas preparadas con formulación M-3, preparadas a diferentes temperaturas.	64
Figura 3.14. Comportamiento de las propiedades eléctricas de las películas delgadas de Ni _x Co _y O ₄ y Co ₃ O ₄ tipo <i>p</i> .	66
Figura 3.15. Mediciones AFM de los escalones y la topografía de las películas delgadas de a) NiO, b) Co ₃ O ₄ , c) M-1, d) M-2, e) M-3 y f) M-4.	70
Figura 3.16. Difractogramas de XRD de las películas delgadas de NiO, Co ₃ O ₄ , M-1, M-2, M-3 y M-4.	72
Figura 3.17. Espectros de transmisión UV-Vis de las películas delgadas de NiO (en sustrato de vidrio), Co ₃ O ₄ , M-1, M-2, M-3 y M-4 (en sustrato de cuarzo).	73
Figura 3.18. Diagrama de Tauc utilizado para determinar E_g de las películas delgadas.	74
Figura 3.19. Proceso de fabricación del dispositivo.	76
Figura 3.20. Curva I-V para el transistor de películas delgadas.	77

Capítulo 1

1. Introducción

El desarrollo de muchas de las tecnologías que han incrementado la confortabilidad de nuestra existencia y que constituyen hoy un poderoso pilar del crecimiento cultural, social, económico y, en general, de la vida en la sociedad moderna, ha estado íntimamente asociado al desarrollo de la ciencia e ingeniería de los materiales. Esta disciplina estudia y manipula la composición y estructura de los materiales para controlar sus propiedades por medio de su síntesis y su procesamiento. El avance en la comprensión de ciertos tipos de materiales, a menudo, representa ser el precursor en el desarrollo y progreso de una tecnología. Por ejemplo, los adelantos en los dispositivos electrónicos en las últimas décadas se basan en componentes fabricados a partir de materiales denominados semiconductores, los cuales hasta la fecha de hoy son un área de enfoque en diferentes sectores de investigación. [1]

Los semiconductores y sus aplicaciones representan una de las revoluciones tecnológicas de mayor impacto en la sociedad, generando cambios industriales, nuevas empresas, empleos, profesiones y el desarrollo de nuevos productos que han cambiado el modo de vida de muchas personas en todo el mundo. Los semiconductores permiten regular la corriente eléctrica de forma inteligente. El dispositivo semiconductor más simple es el diodo, sus aplicaciones más evidentes son: el proceso de rectificación, las celdas solares y la emisión de luz (LED, por sus siglas en inglés de *Light-Emitting Diode*). Por otro lado, el dispositivo semiconductor con mayor aplicación tecnológica en la industria del mercado global es el transistor, el cual es utilizado para producir una señal de salida como respuesta a una señal de entrada. Este dispositivo permite la fabricación de una gran variedad de productos, por ejemplo, computadoras, celulares, equipos de música, relojes, televisores, etcétera. [2]

1.1 Materiales semiconductores

Una forma útil para visualizar la diferencia entre conductores, aislantes y semiconductores es dibujando las energías disponibles de los electrones en el material y dependiendo de esta distribución presentarán diferentes propiedades eléctricas. En lugar de tener energías discretas como en el caso de los átomos libres, los estados de energía disponibles forman bandas, tal como se ilustra en la Figura 1.1, las cuales son conocidas como banda de valencia (banda inferior) y banda de conducción (banda superior). En la formación de un sólido, cuando los átomos se aproximan unos a otros, los electrones son “perturbados” por los núcleos y los electrones de los átomos vecinos. Esta influencia es tal que cada nivel de energía del átomo se reacomoda en una serie de estados electrónicos, distintos pero muy próximos, que forman lo que se denomina una banda de energía. Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, aunque la diferencia de energía entre estados adyacentes es muy pequeña. El número de estados dentro de cada banda es igual al número total de estados con que contribuyen los N átomos que conforman al sólido. Con respecto a la ocupación, cada estado de energía puede acomodar dos electrones, con espines opuestos. [1]

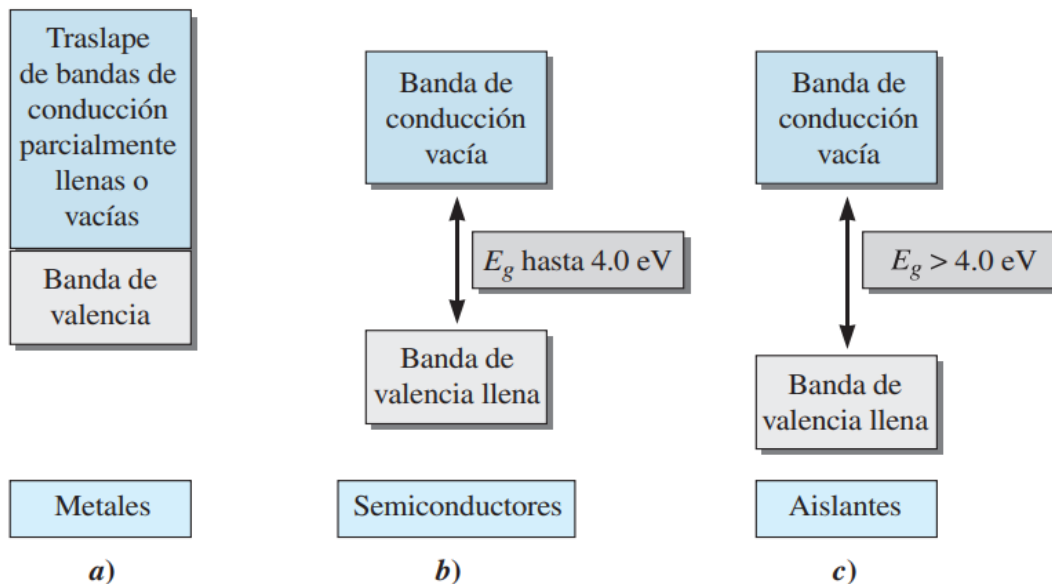


Figura 1.1. Esquema de estructura de bandas (suponiendo una temperatura de 0 K) para a) metales, b) semiconductores y c) aislantes.

Las propiedades eléctricas de un sólido dependen de la distribución de los niveles de energía en su estructura de bandas. En el caso de un material semiconductor (considerando una temperatura de 0 K), los niveles de energía de la banda de valencia están completamente llenos y separados de la banda de conducción por una brecha prohibida de energía (E_g), donde los niveles de energía de la banda de conducción están vacíos. La brecha prohibida E_g entre las bandas de valencia y conducción en los semiconductores es relativamente pequeña, mayor que cero y menor de 3 o 4 eV. Por consiguiente, al aumentar la temperatura, algunos electrones pueden ganar la suficiente energía para ascender de la banda de valencia a la de conducción. Al ser excitados los electrones, dejan niveles de energía desocupados, mejor conocidos como huecos, en la banda de valencia. Por otro lado, también se tiene que la formación de un hueco se lleva a cabo en el momento que un electrón se mueve para llenar otro hueco. Este proceso se repite cada vez que el electrón llene un hueco, por lo tanto, los huecos actúan como electrones con carga positiva y llevan una carga eléctrica. En este caso, decimos que el semiconductor es tipo p si su conductividad es mayoritariamente por huecos en la banda de valencia. Si la conducción es por electrones en la banda de conducción mayoritariamente, se dice que se tiene un semiconductor tipo n . Cuando se aplica una diferencia de potencial al material, los electrones de la banda de conducción se aceleran hacia la terminal positiva, en el caso de los huecos de la banda de valencia se mueven hacia la terminal negativa. Existen dos tipos de semiconductor, conocidos como intrínseco y extrínseco, que a su vez pueden ser tipo n o p . El semiconductor intrínseco se caracteriza por ser un material muy puro, en donde sus propiedades eléctricas no han sido modificadas mediante la introducción de impurezas. La introducción controlada de impurezas atómicas (procedimiento conocido como dopado) en un semiconductor intrínseco modifica su comportamiento electrónico y es un paso crítico en la fabricación de dispositivos semiconductores. Estos materiales se denominan semiconductores extrínsecos. Para el caso del Si, que es un semiconductor intrínseco muy conocido, en el momento que sea dopado tipo n (pasando a ser un semiconductor extrínseco), el dopante “dona” una cierta cantidad de electrones libres por cada átomo de impureza agregado, estos electrones extras se acomodan en niveles de energía justo por debajo de la banda de conducción; en consecuencia, solo se requiere de un pequeño aumento de energía para que el electrón entre a la banda de conducción. En el caso de que el Si sea dopado tipo p , las impurezas crean niveles de energía

justo por encima de la banda de valencia que “aceptan” electrones, lo cual a su vez produce huecos en la banda de valencia. Por lo tanto, los portadores mayoritarios en los semiconductores tipo n y tipo p son los electrones y los huecos, respectivamente. [1]

1.2 Óxidos semiconductores transparentes

Los semiconductores se presentan en diferentes composiciones químicas con una gran variedad de estructuras cristalinas e inclusive sin una estructura cristalina definida (amorfos). Los semiconductores pueden estar formados por un solo elemento como el silicio, selenio, carbono en la forma de nanotubos o pueden estar formados por compuestos binarios, ternarios, etcétera, por ejemplo, el arseniuro de galio (GaAs) y el titanato de calcio (CaTiO_3), respectivamente. Los semiconductores pueden presentar diferentes características y comportamientos, por ejemplo, el $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ o el SnSI tienen un comportamiento magnético, mientras que otros pueden ser transparentes. [3]

Los óxidos semiconductores transparentes constituyen una clase inusual de materiales que poseen dos propiedades físicas que típicamente son mutuamente excluyentes: alta transparencia óptica y alta conductividad eléctrica. Esta combinación de propiedades físicas sólo se puede obtener si el material tiene una amplia brecha prohibida de energía lo suficientemente grande para ser transparente en el espectro visible, es decir, mayor a 3.1 eV, junto con una alta concentración de portadores de electrones o huecos, mayor o aproximadamente 10^{19} cm^{-3} y, a su vez, una movilidad (μ) aproximada de $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, para que, entonces, el material pueda considerarse un “buen” conductor de la electricidad. Las transparencias visuales y propiedades eléctricas de estos materiales son útiles para aplicaciones como celdas solares, sensores de estado sólido, pantallas planas, ventanas inteligentes y dispositivos electrónicos y flexibles. Los tres óxidos semiconductores más comunes son el óxido de indio (In_2O_3), óxido de estaño (SnO_2) y el óxido de zinc (ZnO). Estos tres materiales presentan una conductividad tipo n , una brecha prohibida superior al necesario para ser transparentes en todo el espectro visible y desde una perspectiva de los semiconductores son muy buenos conductores. Los óxidos semiconductores tipo p son un tema relativamente nuevo y presentan una pobre conductividad en comparación al tipo n

(movilidades menores a $\approx 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por consiguiente, muchas de las posibles aplicaciones electrónicas transparentes están limitadas por la falta de disponibilidad de óxidos semiconductores tipo *p* de alto rendimiento. Por lo tanto, sólo las aplicaciones que pueden realizarse utilizando dispositivos unipolares (basados en semiconductores tipo *n*) pueden aprovechar actualmente las propiedades de los óxidos semiconductores transparentes. Sin embargo, si se dispusiera de un óxido semiconductor tipo *p* con un rendimiento comparable a los de tipo *n* (el ZnO tiene las siguientes propiedades eléctricas: $\mu = 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $E_g = 3.35 \text{ eV}$ y $n > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) se podrían fabricar dispositivos transparentes en los que se necesitan uniones *p-n* y desarrollar tecnología comparable a la del silicio, pero con alto valor agregado. Por esta razón, hasta el día de hoy es de gran importancia la búsqueda y desarrollo de óxidos semiconductores con una conductividad tipo *p* con alto rendimiento. [4, 5]

El óxido de níquel (NiO) y el óxido de cobalto (Co_3O_4), también conocidos como óxidos de metales de transición, son dos materiales que presentan una conductividad tipo *p* y una brecha prohibida entre 3.4 – 4.3 y 1.5 – 2.5 eV, respectivamente [6, 8]. El NiO y el Co_3O_4 tienen celdas unitarias cúbicas, el NiO adopta una estructura cristalina de NaCl en donde los iones Ni^{2+} y O^{2-} se encuentran en sitios octaédricos y Co_3O_4 cristaliza en una espinela con iones Co^{2+} y Co^{3+} , en posiciones tetraédricas y octaédricas, como se ilustra en la Figura 1.2 [6, 8]. Debido a sus diferentes propiedades eléctricas, ópticas y fisicoquímicas, estos materiales se han utilizado en diversas aplicaciones como sensores de gas, baterías, dispositivos fotovoltaicos y supercapacitores. [6, 7, 8]

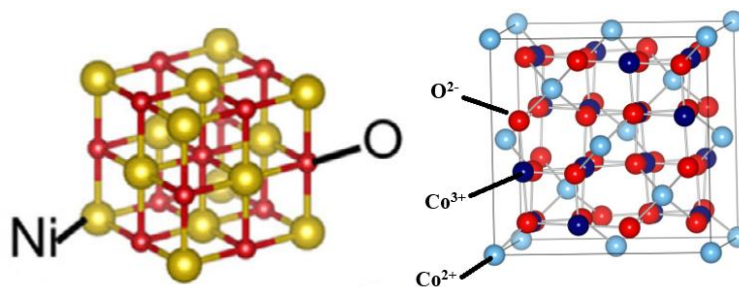


Figura 1.2. Estructura cristalina del NiO y Co_3O_4 .

La mayoría de las publicaciones científicas se centran en el desarrollo de la síntesis y la caracterización del material y muy pocos trabajos presentan y discuten las propiedades

eléctricas de estos materiales. En la Tabla 1.1 se resumen algunos de los resultados reportados.

Tabla 1.1. Propiedades eléctricas de diversas películas de NiO y Co₃O₄ tipo *p*.

Material	Método de síntesis	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Movilidad ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)	Concentración de huecos (cm^{-3})	Referencias
NiO	CVD	460 - 1940	0.28 – 0.54	5.9×10^{15} – 4.8×10^{16}	[9]
NiO	ALD	$\approx 10^3$	3×10^{-3}	1.6×10^{18}	[10]
NiO	Pulverización catódica	85	0.45	1.6×10^{17}	[11]
Co ₃ O ₄	CVD	28.28 – 87.5	0.11 – 0.16	4.6×10^{17} – 2×10^{18}	[12]
Co ₃ O ₄	Rocío pirolítico	≈ 1330 - 6660	-	-	[13]

Se ha encontrado, en diferentes reportes, que sintetizar mezclas de óxidos de cobalto y níquel permite obtener un mayor desempeño en la conductividad, al menos dos órdenes de magnitud superior al NiO y Co₃O₄. [14, 15]

La cobaltita de níquel u óxido de cobalto níquel (NiCo₂O₄) es un óxido semiconductor que presenta una conductividad tipo *p*, el cual ha ganado mucha atención en los últimos años debido a su baja toxicidad, la gran abundancia de los elementos que conforman su composición (Ni y Co), su bajo costo y sus atractivas propiedades. Por ejemplo, una amplia brecha de energía prohibida (2.1 – 2.4 eV) y mucho mejor conductor que el NiO y Co₃O₄. Un ejemplo lo presenta Windisch, C. et al. (2001), donde lograron sintetizar películas delgadas por la técnica de pulverización catódica con un espesor de 100 nm y una resistividad mínima de 0.003 $\Omega \cdot \text{cm}$ [16]. El NiCo₂O₄ adopta una estructura cristalina de tipo espinela, en donde los iones de Ni ocupan sitios octaédricos y los iones de Co se distribuyen entre sitios tetraédricos y octaédricos, como se ilustra en la Figura 1.3 [17]. Asimismo, posee una gran estabilidad física y química, lo que es necesario para dispositivos electrónicos de alto rendimiento. El NiCo₂O₄ es un material multifuncional que se puede adaptar a diferentes

aplicaciones, por ejemplo, supercapacitores, fotodetectores, baterías de iones de litio, sensores de gases y en diferentes estructuras de celdas solares. [18]

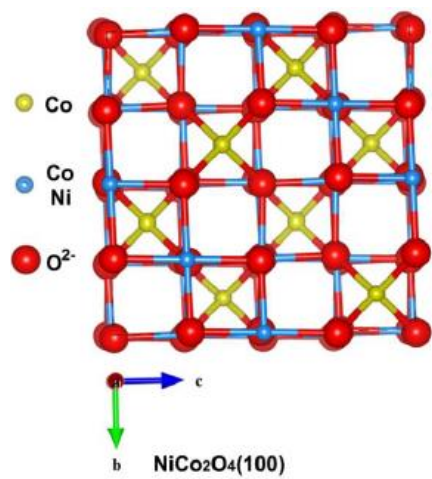


Figura 1.3. Estructura cristalina del tipo espinela del NiCo_2O_4

En la actualidad, se presume que el NiCo_2O_4 se puede sintetizar por métodos físicos y químicos, incluyendo pulverización catódica, depósito por láser pulsado, sol-gel, por solución mediante una reacción de combustión, electro-spinning, electrodeposición, hidrotermal y descomposición térmica [19, 20, 21]. Además, hasta el momento se han encontrado diferentes nanoestructuras de NiCo_2O_4 que se han sintetizado con diferentes morfologías, por ejemplo, Wei, T.-Y. et al. (2010) utilizando una síntesis de sol-gel lograron crecer nanopartículas, mientras que Wang, H. et al. (2011) mediante procesos hidrotermales y de descomposición térmica sintetizaron nanohilos [22, 23]. Sin embargo, muchos de los procesos mencionados para sintetizar NiCo_2O_4 tienen algunos inconvenientes, por ejemplo, son costosos, consumen mucha energía, procesos largos e implican múltiples pasos. Por lo tanto, es necesario hacer que las técnicas de síntesis utilizadas sean más amigables con el medio ambiente, más rápidas y energéticamente eficientes. Los reportes académicos indican que el depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés de *Chemical Bath Deposition*) es una de las técnicas más prometedoras para la síntesis de diferentes nanomateriales al ser una de las técnicas más sencilla que se conocen actualmente. El CBD es una técnica económica, no requiere de equipos sofisticados como aquellos que utilizan vacío, permite el depósito en grandes áreas y utiliza bajas temperaturas. Asimismo, es posible

variar las propiedades de los materiales controlando la concentración de los reactivos, temperatura de la reacción, pH y el tiempo del depósito.

La literatura revela que el NiCo_2O_4 ha sido sintetizado por la técnica de baño químico, Salunke et al. (2011) sintetizaron películas que contienen nanovarillas y nanoescamas sobre sustratos de óxido de indio y estaño (ITO), Waghmare et al. (2020) encontraron que, modificando la concentración de urea en su solución, podían obtener diferentes nanoestructuras sobre sustratos de acero inoxidable. Otro ejemplo lo presenta Alfa Sharma et al. (2016) que lograron sintetizar películas con una morfología de nanoescamas y, posteriormente, su aplicación en un sensor de amoníaco (NH_3) [24, 25, 26, 27]. Sin embargo, en la gran mayoría de los reportes no se discuten las propiedades eléctricas del material. Un aspecto preocupante de los reportes encontrados es que uno de los principales reactivos en la síntesis de NiCo_2O_4 por la técnica de baño químico es el amoníaco (NH_3). El amoníaco es una sustancia tóxica y altamente volátil, que puede entrar en contacto con las personas a través del aire, la ingesta, los ojos, o la piel, produciendo irritación, daño corrosivo, quemaduras, lesiones e incluso la muerte. Además de los daños a la salud, su uso excesivo en la industria produce contaminación al medio ambiente, principalmente por medio de insecticidas generadores de contaminación en suelos, agua y aire.

La trietanolamina (TEA), es un compuesto químico orgánico formado por una amina terciaria y tres grupos hidroxilos, económica, comercialmente disponible y su baja toxicidad la hace amigable con el medio ambiente. La aplicación de la TEA como sustituto del NH_3 en la formación de películas delgadas ha permitido sintetizar materiales con propiedades eléctricas características de semiconductores, por ejemplo, CdS , NiS , ZnS , y PbS [28, 29, 30]. Además, la TEA se ha utilizado como sustituto del NH_3 en la síntesis de NiO y Co_3O_4 por la técnica de baño químico [7, 8]. Nótese que la TEA es un buen candidato para la sustitución de NH_3 en la síntesis de NiCo_2O_4 por la técnica de baño químico, por lo tanto, fue utilizada en este trabajo para obtener nuestro material.

1.3 Transistores de películas delgadas

En la actualidad se ha popularizado el uso de óxidos semiconductores en los dispositivos basados en semiconductores, ya que permiten el desarrollo de diversas aplicaciones, como, por ejemplo, el de la electrónica transparente y flexible. El transistor fue inventado por John Bardeen, Walter Brattain y William Shockley, en los laboratorios Bell en diciembre de 1947. Con el pasar del tiempo, estos dispositivos han sido mejorados y han liderado el desarrollo de circuitos integrados y los dispositivos de procesamiento de información actuales. De manera general, estos dispositivos están constituidos por tres terminales y permiten controlar el flujo de corriente entre dos de sus terminales a través de la modulación de corriente o voltaje en su tercer terminal.

El transistor de películas delgadas (TFT, por sus siglas en inglés *Thin Film Transistor*) es un transistor de efecto campo de compuerta aislada (IGFET, por sus siglas en inglés de *Insulated-Gate Field Effect Transistor*), su funcionamiento y características eléctricas son análogas al transistor tipo MOSFET (por sus siglas en inglés *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*). En general, un transistor de efecto de campo es un tipo de dispositivo unipolar, en el que la conductancia de una región semiconductor, que se encuentra entre dos electrodos (llamados fuente y drenador y que forman contactos óhmicos de baja resistencia con dicha región), se modula mediante un campo eléctrico que se aplica a un tercer electrodo (llamado compuerta), que está separado del semiconductor por una capa dieléctrica [31]. La Figura 1.4 muestra un esquema representativo de las capas delgadas de un dispositivo TFT, el cual consiste en una capa semiconductor, un material dieléctrico y los contactos fuente, drenador y compuerta. Una de las principales diferencias que presenta un TFT con un MOSFET es en su estructura. El TFT se puede fabricar sobre diferentes sustratos, por ejemplo, vidrio o algún tipo de sustrato flexible, lo que permite el desarrollo de electrónica transparente o flexible. El funcionamiento general de estos dispositivos se puede explicar utilizando un TFT basado en un semiconductor tipo p (si fuese tipo n simplemente se invierte la polarización). El transistor TFT tipo p se polariza aplicando un voltaje negativo entre los contactos de la fuente y el drenador (V_{DS}). Un transistor se encuentra apagado si no se acumulan cargas entre la fuente y el drenador (solo tendremos un compartimiento resistivo). Para encender el transistor se aplica un voltaje negativo (V_{GS}) a la compuerta y dicho voltaje hace que se muevan los huecos del semiconductor tipo p (los portadores mayoritarios) a su superficie externa, creando un canal que permite el flujo de corriente (I_{DS}) del contacto de

drenador a la fuente, favoreciendo el flujo de la corriente. En un TFT, el canal de portadores en el semiconductor (formado al poner un potencial a la compuerta) es diferente para los MOSFET que para los TFT. Para el caso de los MOSFET, el canal se forma por los portadores minoritarios y se crea en la superficie del semiconductor cercana al dieléctrico. Lo anterior implica que la compuerta debe ser polarizada con un potencial contrario al del TFT para que se active el canal.

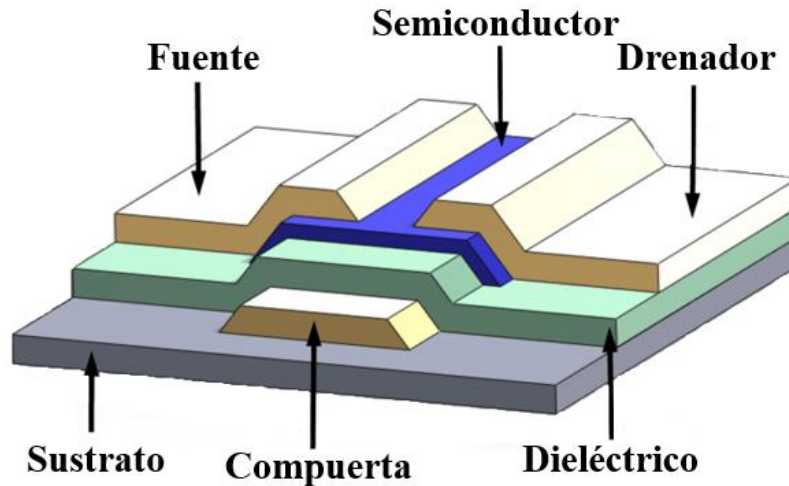


Figura 1.4. Esquema representativo de un transistor de películas delgadas.

La mayor parte de la investigación para el desarrollo de dispositivos TFT se ha centrado en los óxidos semiconductores tipo n , debido a que han mostrado muy buenos rendimientos en dispositivos electrónicos, buena transparencia y altos valores de movilidad de efecto de campo. Un ejemplo de la implementación de estos materiales lo presentan Carcia, et al. (2003), donde fabricaron dispositivos TFT basados en ZnO por pulverización catódica con una fuente de radiofrecuencia sobre sustratos de silicio y una temperatura cercana a la del ambiente. Los mejores dispositivos tuvieron un valor de movilidad de efecto de campo mayor a $2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y una razón de corriente de encendido/apagado mayor a 10^6 [32]. Otro ejemplo lo presentan Bayraktaroglu, et al. (2008), quienes fabricaron un dispositivo TFT con ZnO como semiconductor activo por la técnica de depósito por láser pulsado y los mejores dispositivos tuvieron un valor de movilidad de efecto de campo mayor a $110 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y una razón de corriente de encendido/apagado mayor a 10^{12} [33]. Uno de los desafíos que se deben

enfrentar es el desarrollo de circuitos complementarios (tecnología CMOS, por sus siglas en inglés de *complementary metal-oxide semiconductors*) utilizando óxidos semiconductores. Sin embargo, tanto los transistores de tipo *n* como los de tipo *p* son necesarios para realizar circuitos complementarios. En contraste, la falta de semiconductores adecuados con conductividad tipo *p* y buenas propiedades eléctricas ha retrasado su uso en aplicaciones prácticas, como de bajo consumo y alto rendimiento en la tecnología CMOS. Por esta razón, uno de los principales desafíos en la electrónica transparente es la obtención de semiconductores tipo *p* de rendimiento comparable al tipo *n* para el desarrollo de dispositivos CMOS. Estos dispositivos son clave para impulsar la revolución microelectrónica en las llamadas tecnologías de la información y la comunicación, al permitir el uso de circuitos altamente compactos con bajo consumo de energía [34]. Algunos de los óxidos semiconductores con una conductividad tipo *p* más comunes en la fabricación de dispositivos TFT son el monóxido de estaño (SnO), el óxido cuproso (Cu₂O) y el óxido de níquel (NiO) [35]. La Tabla 1.2 resume algunos de los mejores resultados obtenidos para diversos TFT fabricados bajo diversas técnicas y condiciones.

Tabla 1.2. Estado del arte de dispositivos TFT basados en SnO, Cu₂O y NiO [35].

Material	Método de síntesis	Dieléctrico	Movilidad (cm ² ·V ⁻¹ ·S ⁻¹)	I _{ON} / I _{OFF}	Referencias
NiO _x	PLD	SiO ₂	3	6.5x10 ⁴	Manojreddy et al. (2021)
NiO	Oxidación térmica	SiO ₂	5.2	2.2x10 ³	Jiang et al. (2013)
Sn:NiO _x	Sol-gel	AlO _x	0.97	1x10 ⁶	Lin, T et al. (2016)
SnO	Pulverización catódica DC	HfO ₂	4.4	1.2x10 ⁵	Kim, H.M et al. (2021)
SnO	ALD	SiO ₂	1	2x10 ⁶	Kim, S.H et al. (2017)
SnO	Pulverización catódica DC	SiO ₂	6.54	> 1x10 ⁵	Zhong, C.W et al. (2015)
Sb:Cu ₂ O	Electrodeposición	SiO ₂	8	2x10 ⁸	Jung, A et al. (2022)
Cu _x O	ALD	SiO _x	5.6	1.8x10 ⁵	Maeng, W et al. (2016)
Cu ₂ O	PLD	SiO ₂ /HfO ₂	2.7	1.5x10 ⁵	Zou, X et al. (2011)

En los últimos 20 años, se ha investigado mucho sobre los TFT tipo p basados en óxidos metálicos. Sin embargo, debido a su estructura de niveles de energía, sus propiedades eléctricas difíciles de mejorar, su complejo proceso de síntesis y su escasa reproducibilidad, los TFT tipo p basados en óxidos metálicos siguen siendo difíciles de utilizar en aplicaciones prácticas. En comparación con los TFT tipo n , los TFT tipo p deben desarrollarse en todos los aspectos. Por lo tanto, debe considerarse la posibilidad de encontrar nuevos óxidos inorgánicos transparentes tipo p .

1.4 Técnicas de fabricación

El desarrollo de la industria tecnológica, en su búsqueda de satisfacer las demandas actuales de las sociedades, se ha visto en la necesidad de promover la miniaturización de sus dispositivos asociados, por lo que emplear sofisticadas técnicas de fabricación es uno de los principales objetivos en el campo de la microelectrónica. La síntesis de películas delgadas y la transferencia de patrones son pasos esenciales para la fabricación de dispositivos a pequeña escala y usualmente se aplican en varias etapas de su proceso de producción. Por ejemplo, la fabricación de tecnología CMOS, transistores, diodos, sensores y una gran variedad de dispositivos micrométricos y/o nanométricos. La transferencia de patrones micrométricos se puede llevar a cabo mediante la técnica de litografía. La palabra litografía viene del griego lithos, que significa piedras, y graphia, que significa escribir; literalmente quiere decir escribir en piedras. En el caso de la fabricación de dispositivos mediante la técnica de litografía, nuestras piedras son sustratos de vidrio con algún depósito de película delgada y nuestros patrones son escritos en polímeros sensibles a la luz, llamados fotoresinas. [36]

La fotolitografía, también denominada litografía óptica o litografía UV, es un proceso utilizado en la microfabricación para moldear partes geométricas sobre una película delgada de interés. El proceso para transferir un patrón geométrico utiliza una fotomáscara, la cual es un vidrio de cuarzo con una película delgada de cromo (para que la luz no pase), que contiene el diseño a transferir. La fotomáscara se coloca directamente sobre la superficie del sustrato que previamente se recubrió con una capa de fotoresina y el conjunto se expone a radiación ultravioleta (UV) en un equipo llamado alineadora de máscaras. La luz UV cambia la composición de la fotoresina sobre la que incide, que, dependiendo si es positiva o negativa,

la vuelve soluble o insoluble con respecto a una sustancia alcalina llamada revelador. Una vez expuesta la fotoresina, se sumerge el sustrato en el revelador; la fotoresina se remueve de las áreas que fueron expuestas o de las que no, dependiendo si la fotoresina es positiva o negativa, respectivamente. En este proceso, el diseño de la fotomáscara queda grabado en el sustrato con la fotoresina. Después de completar el proceso de revelado, el sustrato pasa a una etapa donde será desbastada (o atacada), ya sea por vía húmeda (ácidos) o vía seca (plasma). En esta etapa, se remueve el material y se obtiene el patrón geométrico deseado, como se ilustra en la Figura 1.5. Finalmente, después de atacar el sustrato, se limpia con solventes (acetona), que se encargan de remover los remanentes de toda la fotoresina que aún quede depositada en el sustrato. [37, 38, 39]

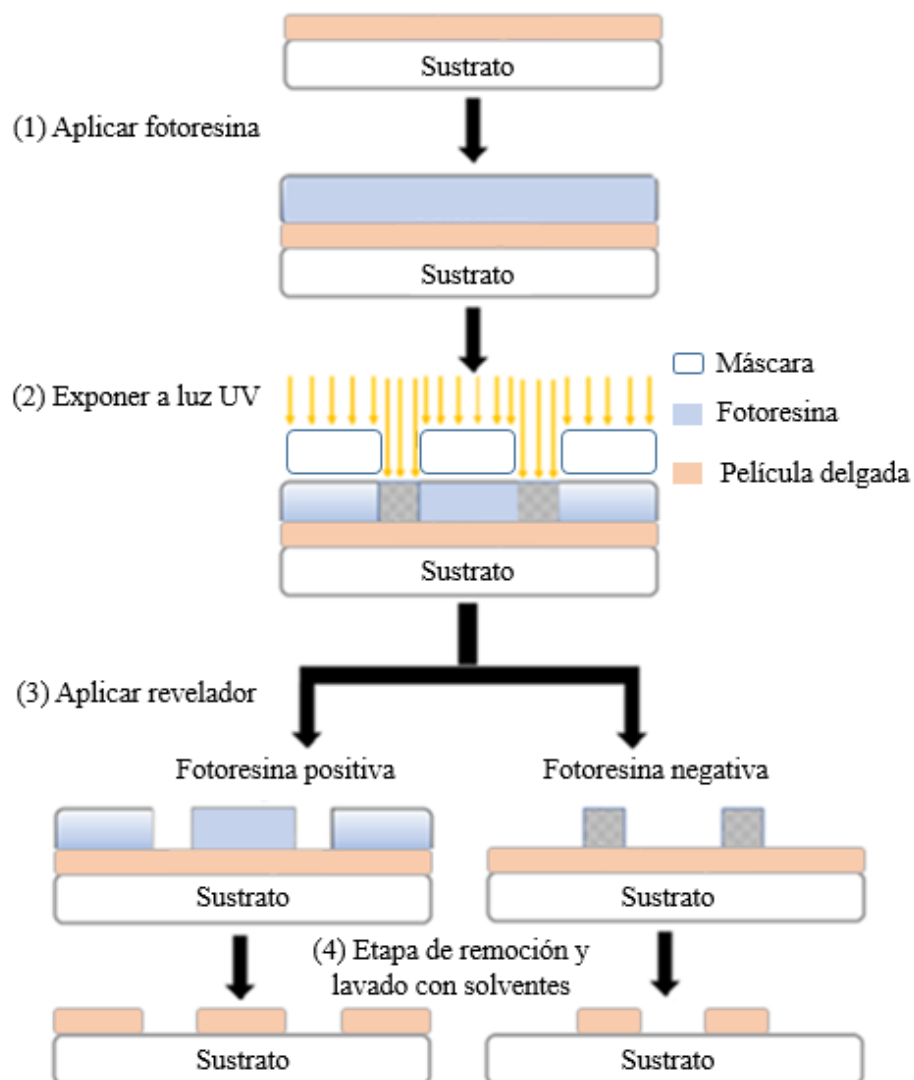


Figura 1.5. Proceso de transferencia de patrones por la técnica de fotolitografía.

La fotolitografía tiene los requisitos de limpieza más estrictos de todos los procesos de fabricación en la microelectrónica. La razón es que la contaminación por partículas provocaría errores en la transferencia del patrón, mientras que la contaminación superficial causaría problemas en la adhesión de la fotoresina. Por lo tanto, el proceso se ejecuta en un cuarto limpio, el cual es diseñado para mantener bajos niveles de partículas en el ambiente. Además, los cuartos limpios cuentan con iluminación amarilla para evitar la exposición de la fotoresina por la iluminación de la luz ambiental. En 2014 se aprobó el Laboratorio Nacional de Nanofabricación (LaNNaFab) del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Hoy en día el laboratorio cuenta con un ambiente controlado y la infraestructura necesaria para aplicar procesos de microfabricación.

El presente trabajo está orientado en encontrar los parámetros ideales para la síntesis de películas delgadas de óxido de cobalto níquel por la técnica de baño químico, utilizando reactivos más amigables con el medio ambiente en comparación a los reportados en la literatura. Además, se busca obtener propiedades eléctricas típicas de un semiconductor y mejorar su desempeño en comparación al NiO y Co_3O_4 . Finalmente, el trabajo se orienta en aprovechar dichas propiedades eléctricas para la fabricación de un transistor de películas delgadas tipo *p* aplicando la técnica de fotolitografía.

1.5 Hipótesis

Al mezclar los precursores de síntesis utilizados para obtener películas delgadas transparentes tipo p de óxido de cobalto con los de óxido de níquel en la técnica de depósito por baño químico usando un agente complejante amigable con el medio ambiente, podremos obtener películas delgadas de óxido de cobalto níquel transparentes tipo p con un procedimiento amigable con el medio ambiente. Además, dichas películas pueden ser utilizadas como parte importante de un transistor de película delgada de efecto de campo.

1.6 Objetivos

Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar películas delgadas transparentes de óxido de cobalto níquel tipo p por la técnica de baño químico y su implementación como semiconductor activo en un transistor de películas delgadas.

Objetivos específicos:

- 1.- Sintetizar películas delgadas de óxido de níquel y de óxido de cobalto por baño químico en solución con propiedades típicas de un semiconductor tipo p .
- 2.- Encontrar las condiciones experimentales que permiten el crecimiento de películas delgadas de óxido cobalto níquel por baño químico, con propiedades típicas de un semiconductor tipo p .
- 3.- Caracterizar las propiedades químicas, eléctricas y morfológicas de las películas delgadas obtenidas utilizando las técnicas de espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X, efecto hall con una configuración de Van der Pauw y de microscopía de fuerza atómica, respectivamente.

4.- Caracterizar las propiedades estructurales y de transparencia de las películas delgadas obtenidas utilizando las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía UV-Vis, respectivamente.

5.- Fabricar un transistor de películas delgadas basado en óxido cobalto níquel como semiconductor activo utilizando la técnica de fotolitografía.

Capítulo 2

2. Metodología

En el presente capítulo se describe el procedimiento para la síntesis de películas delgadas de óxido de cobalto (Co_3O_4), óxido de níquel (NiO) y óxido de cobalto níquel (NiCo_2O_4) obtenidas por la técnica de baño químico y su posterior tratamiento térmico. Además, el capítulo muestra la metodología seguida para estudiar el efecto en las propiedades eléctricas y químicas de las películas de NiCo_2O_4 al variar la temperatura en los tratamientos térmicos y la cantidad de reactivo del precursor de níquel en la solución de reacción. Asimismo, el capítulo presenta los aspectos básicos de las caracterizaciones utilizadas para medir las propiedades químicas, eléctricas, morfológicas, estructurales y de transparencia de las películas delgadas sintetizadas. Finalmente, se muestra el procedimiento para la fabricación y caracterización del transistor de películas delgadas basado en NiCo_2O_4 como semiconductor activo por la técnica de fotolitografía.

2.1 Síntesis de películas delgadas

2.1.1 Depósito por baño químico

La técnica de depósito por baño químico permite la síntesis de películas delgadas a presión atmosférica y a temperaturas menores a los 100°C . Además, es una técnica económica, donde es posible el crecimiento de películas delgadas en grandes áreas y con propiedades de materiales semiconductores. De manera general, esta técnica consiste en la síntesis de

películas delgadas a partir de la inmersión de un sustrato sólido en una solución (típicamente acuosa) donde se llevará a cabo una serie de reacciones. Para la síntesis de óxidos metálicos a partir de la técnica de baño químico, la solución acuosa, generalmente, está conformada de: una fuente de iones metálicos (una sal metálica), un agente complejante y una fuente de iones no metálicos (iones hidróxido). Aunque cabría esperar que el producto fuera un hidróxido y no un óxido, en muchos casos reportados se forman directamente óxidos [40]. Sin embargo, si el producto es un hidróxido, será necesario aplicar un tratamiento térmico para la formación del óxido metálico. Cuando una sal metálica se disuelve en agua, se disocia produciendo iones metálicos libres. La función del agente complejante es atrapar los iones metálicos formando un ion complejo (con una constante de estabilidad alta) y liberarlos paulatinamente. Este es un factor importante debido a que los hidróxidos metálicos son altamente insolubles. Por lo tanto, si no existe el ion complejo se tendría una precipitación inmediata y no gradual, lo que evitaría la formación de la película delgada. Por otro lado, los iones no metálicos se forman mediante una reacción de hidrólisis del compuesto que lo contiene. La formación de una fase sólida puede llevarse a cabo mediante dos procesos: nucleación homogénea en solución o nucleación heterogénea sobre el sustrato. En la nucleación homogénea, las fluctuaciones locales (producto de la concentración o temperatura de la solución) conllevan al crecimiento de núcleos, debido a las colisiones entre iones o moléculas. Por otro lado, en la nucleación heterogénea, los núcleos (o incluso iones individuales) se pueden adsorber sobre el sustrato mediante procesos de fisisorción o quimisorción. En un proceso de crecimiento de una película delgada, ambos procesos pueden estar presentes simultáneamente. Dos mecanismos de crecimiento se deben considerar en la formación de películas: mecanismo ion por ion y mecanismo de formación de partículas coloidales (Figura 2.1 a). En el mecanismo ion por ion, las especies iónicas disueltas pueden adherirse al sustrato. En este caso, la nucleación heterogénea conduce a un crecimiento de los núcleos de la fase sólida en el sustrato. En el mecanismo de formación de partículas coloidales, las partículas coloidales pueden formarse en la solución por reacciones de hidrólisis y condensación de las especies disueltas y, posteriormente, ser atraídas al sustrato por interacciones electrostáticas o de Van der Waals. Aquí, interviene la nucleación en solución. La síntesis de películas delgadas y sus espesores dependen de varios parámetros, tales como, el tipo de sustrato, el pH, la temperatura de reacción y la concentración de los reactivos. Cada

uno de estos parámetros influye, desde la velocidad de reacción y crecimiento hasta la adherencia de la película. En la Figura 2.1 b se ilustra un esquema representativo de un equipo de baño químico. [40, 41]

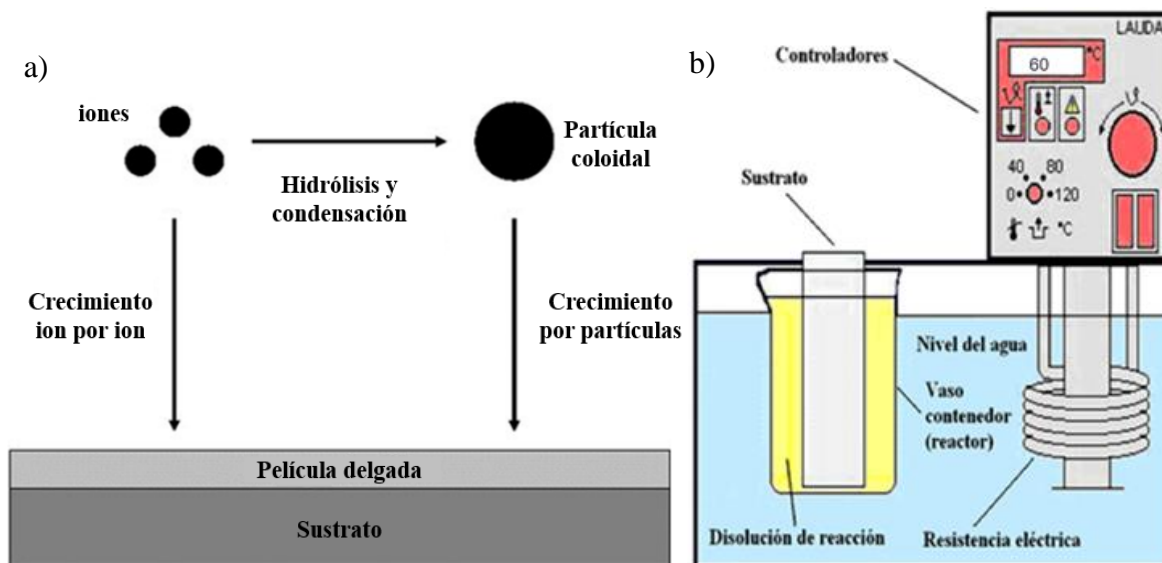


Figura 2.1. a) Mecanismos para el crecimiento de películas delgadas. b) Esquema representativo de un equipo de baño químico.

Materiales y reactivos

En la preparación de la solución de reacción utilizada en el baño químico para la obtención de las diferentes películas delgadas, se emplearon los siguientes reactivos: sulfato de níquel (II) hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una pureza del 99%) y sulfato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una pureza del 99%) como precursores de níquel y cobalto, respectivamente, trietanolamina (TEA) como agente complejante ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ con una pureza del 99.8%) y agua desionizada. Los sustratos de vidrio y cuarzo (con las siguientes dimensiones: 7.5 cm x 2.5 cm) donde se crecieron las películas delgadas se lavaron con detergente Alcanox®, acetona y alcohol isopropílico.

Para la síntesis de las películas delgadas se siguieron 3 etapas, la primera es la limpieza del sustrato, la segunda es la síntesis de los hidróxidos sobre los sustratos y la tercera es el tratamiento térmico a los hidróxidos. Cada etapa será descrita a continuación.

Etapa 1: Limpieza de sustratos

Previo a la síntesis, se realizó la limpieza de los sustratos de vidrio y cuarzo con un procedimiento consistente de tres pasos consecutivos de 15 minutos cada uno, en un baño ultrasónico de detergente Alcanox®, acetona y alcohol isopropílico, respectivamente. A continuación, los sustratos de vidrio y cuarzo se secaron con un flujo de N₂. La finalidad de la etapa 1 es remover cualquier tipo de contaminante o suciedad presente en el sustrato.

Etapa 2: Síntesis de películas delgadas de hidróxidos metálicos

La formulación base y el arreglo experimental para la síntesis de las películas delgadas de NiO y Co₃O₄ están basadas en los reportes de Martínez-Gil, et al. (2017, 2020) por la técnica de depósito por baño químico [7, 8]. En la Tabla 2.1 se presentan los parámetros de las formulaciones base para la síntesis de los hidróxidos de níquel y de cobalto (Ni(OH)₂ y Co(OH)₂). Los precursores metálicos y el agente complejante para la solución de reacción se prepararon con agua desionizada.

Tabla 2.1. Formulación base para la síntesis de hidróxidos de níquel y de cobalto a una temperatura de 60°C y un tiempo de inmersión de 4 horas.

Material	Precursor metálico	Agente complejante	Agua desionizada
Hidróxido de níquel	NiSO ₄ ·6H ₂ O 0.1875 M 10 ml	TEA 3.75 M 1.5 ml	88 ml
Hidróxido de cobalto	CoSO ₄ ·6H ₂ O 0.1 M 10 ml	TEA 3.75 M 3 ml	87 ml

Para obtener el material de interés, óxido de cobalto níquel (NiCo₂O₄), es necesario agregar el precursor metálico de una formulación a otra. En este proyecto de investigación, el procedimiento fue añadir a la formulación base de la síntesis de hidróxido de cobalto diferentes volúmenes del precursor de níquel (NiSO₄·6H₂O). A partir de esto se modificaron

otros parámetros, como los volúmenes del agente complejante y del agua desionizada y el tiempo de inmersión del sustrato en la solución reacción, como se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Formulaciones para la síntesis de hidróxidos de cobalto níquel a una temperatura de 60°C y un tiempo de inmersión de 3 horas.

Etiqueta de formulación	Volumen NiSO₄·6H₂O 0.1875 M (ml)	Volumen CoSO₄·6H₂O 0.1 M (ml)	Volumen TEA 3.75 M (ml)	Volumen de agua desionizada (ml)
M-1	1	10	5	84
M-2	2.5	10	5	82.5
M-3	5	10	5	80
M-4	7	10	5	78

El proceso de los depósitos por baño químico para la síntesis de los diferentes hidróxidos metálicos se describe a continuación:

1. La solución de reacción se preparó en un vaso de precipitado de 100 ml vertiendo los precursores metálicos, el agente complejante y llenando hasta 100 ml con agua desionizada.
2. Los sustratos se sumergieron en la solución de reacción durante un periodo de 3 o 4 horas (como se indica en las Tablas 2.1 y 2.2) a una temperatura de 60°C. Se utilizó un termo-baño recirculador Lauda Alpha RA8.
3. Por último, los sustratos con las películas de los hidróxidos metálicos se enjuagaron con abundante agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente.

En la Figura 2.2, se ilustra el proceso para la síntesis de hidróxidos metálicos a partir de la técnica de baño químico.



Figura 2.2. Proceso para la síntesis de hidróxidos metálicos a partir de la técnica de baño químico.

Etapa 3: Tratamientos térmicos

Para obtener las películas delgadas de óxidos metálicos, se realizaron tratamientos térmicos a las películas de hidróxidos metálicos, que consisten en las siguientes etapas:

1. En la primera etapa se coloca un aumento gradual de temperatura de 120 a 400°C durante un tiempo de 30 minutos.
2. Durante la segunda etapa del tratamiento térmico se mantiene la temperatura a 400°C en un tiempo de 4 horas.
3. La última etapa consiste en una disminución gradual de temperatura, es decir, una etapa de enfriamiento de los 400 a 60°C durante un tiempo de 3 horas y 30 minutos.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno con tubo de cuarzo de la compañía Thermo Scientific modelo Linderberg. En la Figura 2.3, se ilustra un esquema general de la rampa de temperatura utilizada durante el tratamiento térmico para la síntesis de los óxidos metálicos.

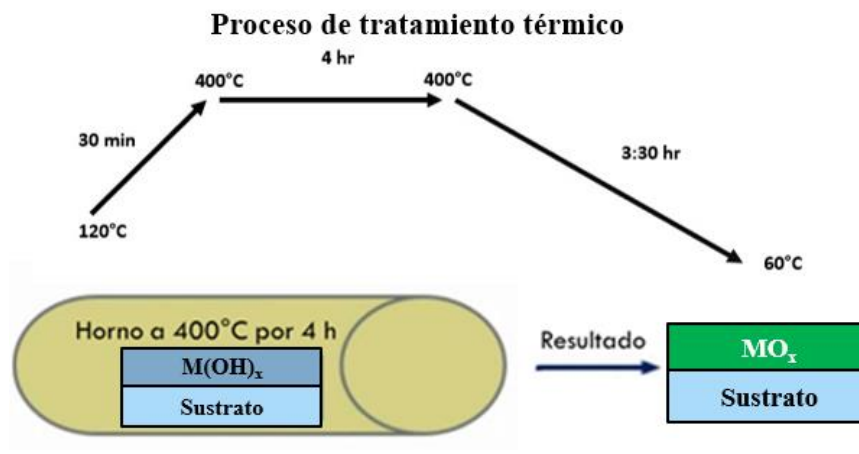


Figura 2.3. Etapas del tratamiento térmico para la síntesis de óxidos metálicos.

Con la finalidad de estudiar el efecto de la temperatura en las propiedades eléctricas y químicas del óxido cobalto níquel, se sintetizaron películas con la formulación M-3 (Tabla 2.2) sin y con tratamientos térmicos de 200, 300 y 400°C, siguiendo el tratamiento térmico descrito en la etapa 3.

2.2 Caracterización de películas delgadas

2.2.1 Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X

La espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés de *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica basada en la interacción entre la materia y los fotones; el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. De manera general, el XPS consiste en irradiar la superficie de un sólido con rayos X (en ultra alto vacío) y analizar la energía de los electrones fotoemitidos y con especial interés en los electrones que no perdieron energía al salir del sólido, por tanto, es una técnica de análisis superficial. El espectro se representa con un gráfico de la corriente de electrones fotoemitidos (o cuentas por segundo) en función de la energía cinética medida o la energía de enlace calculada a partir de la energía del electrón y la del fotón. Para cada elemento se produce un espectro con

un conjunto de picos característicos. El análisis más básico de XPS de una superficie permite obtener información cualitativa y cuantitativa en casi todos los elementos presentes con una concentración atómica mayor a 0.1% (con excepción del hidrógeno). Sin embargo, un análisis más detallado permite obtener información acerca del ambiente químico, por ejemplo, estado de oxidación, átomos vecinos, etc. Para que pueda tener lugar el fenómeno de fotoemisión, la energía que aporta el fotón se deberá dividir en: la energía necesaria para arrancar un electrón de su estado fundamental, energía de enlace (BE), función trabajo del espectrómetro (Φ), y la energía cinética (KE) que gana el electrón. Por lo tanto, la KE de los electrones fotoemitidos está dado por la ecuación (2.1).

$$KE = h\nu - BE - \Phi \quad (2.1)$$

donde el término $h\nu$ representa la energía del fotón. En un análisis típico de XPS, se debe realizar un espectro de amplio rango de energías con la finalidad de identificar los elementos presentes en la superficie, el cual se denomina espectro de baja resolución. Una vez que se identificaron los elementos en la superficie, se realiza un espectro de alta resolución, el cual cubre rangos de energía pequeños con el objetivo de obtener más información del ambiente químico. Actualmente, la técnica de XPS se caracteriza por su alta sensibilidad superficial y su gran variedad de campos de estudio, donde se utiliza como: catálisis, polímeros, cerámicos, semiconductores, etc. [42]

En el presente proyecto se realizó la caracterización por XPS de las películas de NiO, Co₃O₄ y NiCo₂O₄ con el propósito de comparar, analizar y estudiar sus propiedades químicas y la manera en que se modifican al variar los parámetros de síntesis mencionados anteriormente. La instrumentación utilizada fue: una fuente monocromática SPECS Focus de Al (1486.6 eV), un analizador de electrones Phoibos 100 y un compensador de carga eléctrica SPECS FG 500^a. Los efectos de la carga en los espectros XPS fueron corregidos acorde al valor de energía de enlace del pico de carbono 1s (284.5 eV). La Tabla 2.3 muestra los parámetros utilizados en los espectros de baja y alta resolución.

Tabla 2.3. Parámetros utilizados en los espectros de baja y alta resolución.

Espectro	Ciclos	Paso de la adquisición (eV)	Energía de paso (eV)
Baja resolución	3	1	100
Alta resolución	30	0.1	15

Se realizó un análisis cuantitativo mediante el cálculo de la concentración atómica relativa (C_x) de los elementos principales a partir de la ecuación (2.2).

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum_i \frac{I_i}{S_i} \quad (2.2)$$

donde: I es área bajo la curva del pico del elemento x descontando la radiación de fondo (más conocido por su nombre en inglés de *background*), S es el factor sensibilidad (que puede ser relativo a algún elemento de interés), el subíndice x indica que se trata del elemento del que se desea conocer su concentración atómica relativa (Ni, Co u O), y el subíndice i indica que hay que tener presente todos los elementos en la sumatoria (Σ) de los cocientes, para obtener el valor del denominador de la expresión 2.1. En este trabajo, S_x empleado para encontrar C_x de los diferentes elementos es calculado según la siguiente expresión:

$$S = \sigma \lambda_{IMPF}(E) T(E) \quad (2.3)$$

donde σ es la sección eficaz de fotoionización. El valor de σ depende de la fuente de radiación utilizada y sus valores fueron reportados por Scofield (1976) [65]. λ_{IMPF} representa el camino libre medio inelástico (IMFP, por sus siglas en inglés de *Inelastic Mean Free Path*) de los electrones que se mueven en el material de interés con energía KE. $T(E)$ es la función respuesta del equipo (conocida por algunos investigadores como función transmisión) y depende de la energía cinética de la transición de interés, para este trabajo la $T(E)$ fue igual a $1/KE$.

2.2.2 Efecto hall y método de Van der Pauw

En los materiales semiconductores, en ocasiones se desea determinar el tipo de portador de la carga mayoritaria, la concentración de portadores y el valor de la movilidad de los portadores. Estas propiedades eléctricas no son posibles de determinar de una simple medición de conductividad eléctrica, sino que es necesario realizar un experimento de efecto hall. Para llevar a cabo un experimento de efecto Hall, se aplica un campo eléctrico y los electrones y/o huecos se mueven en la dirección x y dan lugar a una corriente I_x . Cuando se ejerce un campo magnético en la dirección z positiva (denominada B_z), la fuerza resultante sobre los portadores de carga hace que se desvíen en la dirección y : los huecos (portadores con carga positiva) hacia la cara opuesta del material y los electrones (portadores con carga negativa) hacia la cara frontal, como se indica en la Figura 2.4.

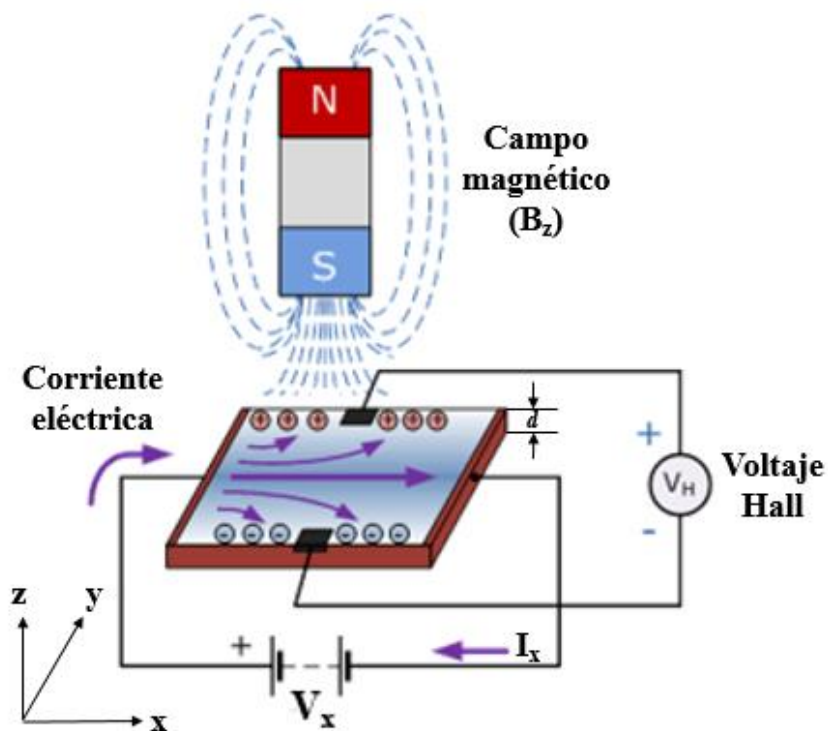


Figura 2.4. Representación esquemática del efecto Hall.

La acumulación de cargas en la dirección y induce un voltaje en dicha dirección, denominado voltaje Hall (V_H). En un semiconductor tipo p (donde los huecos son el portador mayoritario), el V_H es positivo y su magnitud se expresa acorde a la ecuación (2.4).

$$V_H = \frac{I_x B_z}{epd} \quad (2.4)$$

donde e representa la carga del electrón, d el espesor del material y p la concentración de portadores (que para el caso de los materiales tratados en este proyecto son huecos). A partir de esta ecuación es posible calcular otras propiedades eléctricas del material, por ejemplo, la movilidad. Un método usual para el cálculo de resistividad es el de Van der Pauw, en el que la muestra puede ser de forma arbitraria (aunque homogénea en composición y grosor) y los contactos se pueden tomar en cualquier punto del contorno, además de ser lo más pequeño posibles. La única restricción es que ha de ser delgada. La Figura 2.5 muestra un esquema del montaje correspondiente.

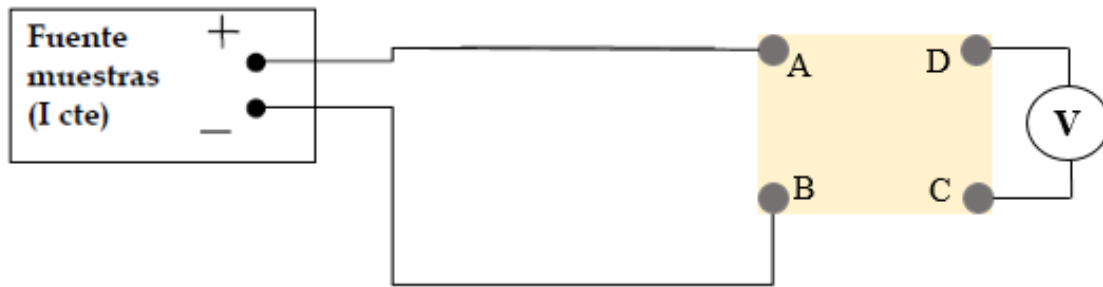


Figura 2.5. Esquema para arreglo experimental para aplicar el método de Van der Pauw.

En primer lugar, se mide el voltaje entre C y D, $V_{CD} = V_D - V_C$ haciendo pasar la corriente entre A y B, calculando: $R_1 = V_{CD} / I_{AB}$. Después se mide el voltaje entre A y D, $V_{DA} = V_A - V_D$, haciendo pasar la corriente entre B y C, calculando en este caso $R_2 = V_{AD} / I_{BC}$. De acuerdo con el método de Van der Pauw, la resistividad (ρ) vendrá dada por la expresión de la ecuación (2.5).

$$\rho \approx \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_1 + R_2}{2} \quad (2.5)$$

donde d representa el grosor de la muestra. Si en ese mismo arreglo de 4 puntas se aplica un campo magnético, es posible calcular el voltaje Hall y determinar las propiedades eléctricas mencionadas anteriormente. [43, 44, 45]

La caracterización de las propiedades eléctricas de las películas delgadas sintetizadas en este proyecto de investigación se llevó a cabo por medio de un sistema de medición por efecto Hall HMS-5000, de la marca Ecopia, obteniendo información del tipo de portador, concentración de portadores, resistividad y valores de movilidad. Además, se utilizó para corroborar que los contactos eléctricos hechos de películas delgadas de Níquel sí presentaran un comportamiento óhmico con las películas delgadas de óxido de cobalto níquel sintetizadas por baño químico.

2.2.3 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés de *Atomic Force Microscope*) es una técnica que se utiliza ampliamente para la obtención de imágenes superficiales de alta resolución. Las imágenes son resultado de la fuerza originada por la interacción entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la muestra de interés. La fuerza se mide a través del desplazamiento vertical de un cantiléver muy blando que toca la superficie y mapea en su recorrido su contorno topográfico. La forma más habitual de medir el desplazamiento del cantiléver es registrando en un fotodiodo el reflejo de un haz láser incidente sobre su superficie. La punta interacciona con la superficie a través de fuerzas atractivas y repulsivas, según sean los detalles de la situación. La fuerza resultante puede incluir fuerzas de Van der Waals, fuerzas capilares, interacciones químicas, fuerzas electroestáticas, fuerzas magnéticas, fuerzas de solvatación, etc. [42]

Los análisis morfológicos de las películas delgadas de NiO, Co_3O_4 y NiCo_2O_4 se caracterizaron mediante AFM utilizando un instrumento Park XE 70 equipado con un cantiléver Multi-75eg. Además, se obtuvo el espesor de las películas mediante la medición de un escalón y la rugosidad de la superficie a partir del valor de raíz media cuadrática (RMS, por sus siglas en inglés *Root Mean Square*).

2.2.4 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés de *X Ray Diffraction*) es bien conocida en su aplicación para la identificación de los componentes cristalinos en los materiales, los cuales se pueden encontrar en polvo o en forma de película delgada. De manera general, el XRD consiste en irradiar un haz de rayos X contra la superficie de un material, formando un ángulo θ . Si el material presenta cristalinidad en su estructura, una porción del haz es dispersado por la capa de átomos de la superficie. La segunda capa de átomos dispersa una fracción del haz de rayos X que no fue dispersada por la primera capa. De nuevo, en la tercera capa se dispersa otra porción del rayo X que no fue dispersada en la primer y segunda capa. El efecto acumulativo de esta dispersión es lo que se conoce como haz difractado y tiene lugar debido a los muchos planos paralelos del material. Los haces difractados procedentes de los sucesivos planos interferirán entre sí y habrá una interferencia constructiva solo cuando la diferencia de longitud de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos sea igual a un número entero de veces la longitud de onda (condición de difracción), justo como lo indica la ecuación (2.6).

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (2.6)$$

donde d es la distancia entre dos planos consecutivos y n es un número entero llamado orden de difracción. A esta ecuación se la conoce como la ley de Bragg. [42]

Las caracterizaciones de XRD para el análisis de las propiedades estructurales de las películas delgadas de NiO, Co₃O₄ y NiCo₂O₄ se registraron en un difractómetro de rayos X, Panalytical X'pert Pro MRD, con una fuente de radiación Cu-K α (longitud de onda de 1.54 Å). Los difractogramas fueron medidos en el intervalo 2θ entre 10° y 70° con un paso de 0.02° y un tiempo de adquisición de 0.5 segundos por paso.

2.2.5 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis se basa en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible y consiste en incidir un haz de luz de manera normal en la muestra. El sistema de medición determina las intensidades de los haces transmitido y reflejado relativas a la intensidad de la luz incidente. El rango de radiación electromagnética (luz) en los que está

basado esta técnica abarca ultravioleta cercano (UV), visible (Vis) y una pequeña parte del infrarrojo cercano, es decir, entre una longitud de onda de 200 y 1000 nm. El equipo de espectroscopía UV-Vis nos permite obtener una gráfica del porcentaje de luz transmitida (T) contra la longitud de onda. Además, si se conoce el espesor de las películas es posible conocer la brecha prohibida (E_g) del material. Para calcular la E_g mediante la transmitancia y el espesor de la película es necesario aplicar el modelo de Tauc, de la ecuación (2.7):

$$(\alpha * hv)^n = A(hv - E_g) \quad (2.7)$$

donde hv representa la energía del fotón, α el coeficiente de absorción, A una constante relativa al material y $n = 2$ para transiciones directas y $1/2$ para transiciones indirectas entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia (E_g). Por lo tanto, es necesario calcular α , que se puede obtener de la ecuación (2.7) y es expresado en la ecuación (2.8).

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.8)$$

donde d es el espesor del material, mientras que T representa la transmitancia obtenida por la espectroscopía UV-Vis. De modo que podemos ahora graficar $(\alpha * hv)^n$ vs *Energía* (hv). Si extrapolamos para encontrar el punto en que $(\alpha * hv)^n = 0$, entonces $E_g = hv$ (ver ecuación (2.7)). Así, la gráfica nos proporciona el valor de E_g en la intercepción con la parte lineal de la curva con el eje x. En este trabajo se estudió la transmitancia de las películas delgadas de NiO, Co₃O₄ y NiCo₂O₄ en sustratos de cuarzo, mediante un espectrómetro Perkin Elmer 330. Además, aplicando el modelo de Tauc se logró obtener los valores de E_g .

2.3 Fabricación del dispositivo

2.3.1 Proceso de fotolitografía

La fabricación del dispositivo con dimensiones micrométricas se desarrolló mediante varios procesos de fotolitografía, los cuales transfieren un patrón geométrico en las diferentes

películas delgadas para llevar a cabo el transistor. El proceso para transferir un patrón por medio de la técnica de fotolitografía consiste en las siguientes etapas:

- Aplicar unas cuantas gotas de fotoresina (positiva o negativa) por la técnica de spin coating al sustrato que contiene la película delgada a la cual se le transferirá el patrón.
- Posteriormente, se aplica un recocido en una plancha calefactora de 105 – 110°C durante 60 s para evaporar el solvente en el que viene la fotoresina, creando así un revestimiento de polímero bien adherido.
- Una vez que la fotoresina está adherida al sustrato, la fotomáscara se coloca directamente sobre la superficie del sustrato que posee la capa de fotoresina. Se aplica un proceso de alineación y el conjunto se expone a radiación ultravioleta (UV). La exposición en luz UV es durante ≈ 10 s a una intensidad entre 130 – 145 mJ/cm². El polímero cambia la solubilidad de la fotoresina debido a una reacción fotoquímica cuando se expone a la luz UV. La fotoresina positiva, de ser insoluble pasa a soluble y, en el caso de la fotoresina negativa, de ser soluble pasa a insoluble con respecto a un revelador.
- En el caso de la fotoresina negativa, después de haber sido expuesta a luz UV, es necesario aplicar otro recocido de 105 – 110°C durante 60 s.
- Uno de los últimos pasos en el proceso fotolitográfico es sumergir en un revelador la fotoresina durante un periodo de ≈ 45 s. Se dejan expuestas las zonas de la película delgada que se desean eliminar del sustrato y, luego, se remueven a partir de un ataque químico o físico.
- Eliminar la fotoresina restante lavando con abundante acetona y alcohol isopropílico aplicado por medio de una piseta.

Los procesos de fotolitografía aplicados en el desarrollo del dispositivo se llevaron a cabo en el Laboratorio Nacional de Nanofabricación (LaNNAFab) del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN).

2.3.2 Proceso de fabricación del dispositivo

Se realizó la fabricación de un transistor de películas delgadas tipo p basado en una película delgada de NiCo_2O_4 como semiconductor activo, utilizando la técnica de fotolitografía y procesos de remoción vía húmeda y seca. En el proceso de fabricación se hizo uso de vidrios como sustrato del dispositivo, los cuales previamente pasaron por el proceso de limpieza mencionado en la sección 2.1.1. Las etapas de fabricación se enlistan y se describen a continuación.

1- Depósito de película delgada de cromo (Cr) por pulverización catódica con fuente de corriente directa (DC).

El proceso de pulverización catódica o *sputtering* es una técnica que consiste en erosionar un blanco con iones energéticos acelerados por un campo eléctrico, dando lugar a un flujo de átomos del blanco hacia la superficie del sustrato. Con la ayuda de un magnetrón, se puede eficientizar la ionización de los iones energéticos de forma que incremente la cantidad de material pulverizado del blanco. Esto se logra colocando campos magnéticos cercanos a la superficie del blanco. Para el crecimiento de la película delgada, un gas inerte que funge como fuente de los iones energéticos, generalmente argón, se introduce en la cámara de crecimiento con ayuda de un sistema de regulación de gas. Debido al alto voltaje y al campo magnético, los electrones quedan atrapados cerca de la superficie del blanco, originando la ionización del argón y dando lugar a la formación de un plasma. De este modo, los iones de argón con carga positiva son atraídos hacia el blanco, dando lugar al fenómeno de pulverización catódica. Los átomos expulsados del sólido (que es llamado cátodo) viajan hacia el sustrato (que también puede ser llamado ánodo) para el crecimiento de una película delgada. En el sistema de sputtering DC, el blanco debe ser un material conductor para poder mantener un flujo de corriente entre los electrodos. Por la simple sustitución de un aislante por el blanco metálico en el sistema de sputtering DC, no se podría sostener un flujo de corriente debido a la inmediata acumulación de iones positivos en la superficie del blanco aislante. Para mantener un plasma con un aislante como blanco es necesario suministrar un voltaje de radiofrecuencia (RF) al sistema, lo que se conoce como sputtering con fuente RF. [46]. En la Figura 2.6 se ilustra un esquema representativo de las técnicas de sputtering.

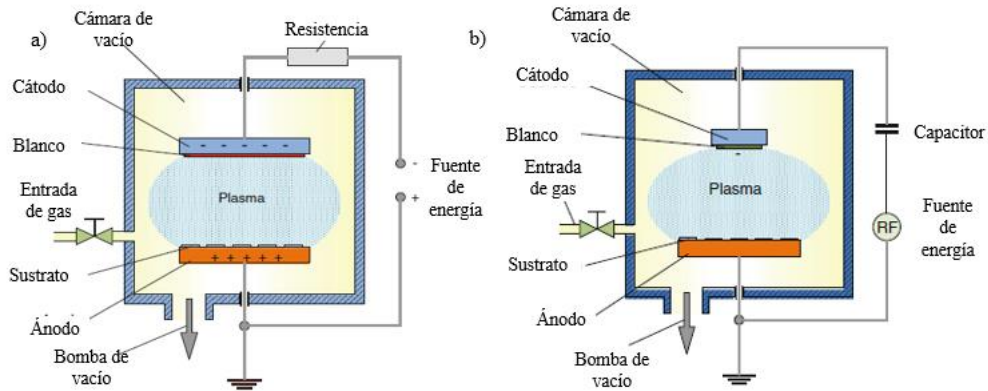


Figura 2.6. Esquemas representativos de la técnica de pulverización catódica con fuentes: a) DC y b) RF.

Para el depósito del metal de la compuerta de nuestro transistor se utilizó la pulverización catódica con fuente DC con un blanco de Cr de una pureza del 99.95%, un diámetro de 2.00" y un espesor de 0.250". El depósito se llevó a cabo a una presión base en el orden de 1×10^{-6} Torr; el gas inerte utilizado fue el argón y la distancia blanco-sustrato de ≈ 14 cm. Los parámetros experimentales para el depósito de Cr se muestran en la Tabla 2.4. Aplicando estos parámetros se obtuvo un espesor en la película delgada de Cr de ≈ 200 nm.

Tabla 2.4. Parámetros experimentales para depósito de película delgada de Cr.

Parámetros	Durante la limpieza del blanco	Durante el depósito de Cr
Flujo de Argón (sccm)	5	5
Presión de trabajo (mTorr)	14	10
Potencia (W)	50	50
Tiempo (minutos)	10	20

2- Fotolitografía (fotoresina positiva). Primera etapa de transferencia de patrones micrométricos para la fabricación de compuertas de Cr.

La remoción del material se realizó vía húmeda utilizando una solución de nitrato de amonio cerio (IV) disuelto en ácido nítrico (HNO_3) a una concentración de 16.67% en volumen. El

sustrato se sumergió en la solución ácida durante un tiempo de aproximadamente 8 minutos. En la Figura 2.7 se muestra una representación esquemática de las compuertas de Cr sobre el sustrato de vidrio.

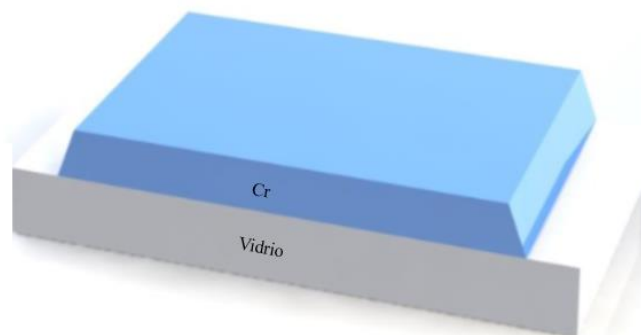


Figura 2.7. Representación esquemática de las compuertas de Cr.

3- Depósito de película delgada de óxido de silicio (SiO_2) por pulverización catódica con fuente RF. El SiO_2 se utiliza como la capa dieléctrica del dispositivo.

Para el depósito del dieléctrico de la compuerta se utilizó la pulverización catódica con fuente RF con un blanco de SiO_2 (pureza del 99.99%) y un diámetro de 2.00". El depósito se llevó a cabo a una presión base en el orden de 1×10^{-6} Torr; el gas inerte utilizado fue el argón y la distancia blanco-sustrato de ≈ 5 cm. Los parámetros experimentales para el depósito de SiO_2 se muestran en la Tabla 2.5. Aplicando estos parámetros se obtuvo un espesor en la película de ≈ 120 nm.

Tabla 2.5. Parámetros experimentales para el depósito de película delgada de SiO_2 .

Parámetros	Durante la limpieza del blanco	Durante el depósito de SiO_2
Flujo de Argón (sccm)	16	16
Presión de trabajo (mTorr)	8	8
Potencia (W)	70 W	70 W
Tiempo (minutos)	10	30

4- Depósito de película delgada de NiCo_2O_4 mediante la técnica de baño químico y posteriormente un tratamiento térmico. El NiCo_2O_4 se utiliza como la capa semiconductor del dispositivo.

El apilamiento de $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{vidrio}$ se sumergió en la solución para la síntesis de NiCo_2O_4 utilizando los parámetros M-3 que se muestran en la Tabla 2.2 y, posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico de 400°C , como se indica en la sección 2.1.1. La caracterización química, eléctrica, morfológica, estructural y de transparencia de esta película se muestra en la sección de resultados.

5- Depósito de película delgada de poli(p-xilileno), mejor conocido como parileno, utilizando la técnica de evaporación térmica. Esta capa de parileno es para proteger el semiconductor.

Este proceso se realizó en el equipo Labcoater 2010 con 210 mg de parileno C y una presión base de 17 mTorr. Primeramente, un vaporizador sublima gránulos de parileno C, posteriormente, en un tubo de pirólisis a 650°C se divide en vapor del parileno en sus monómeros reactivos. Los monómeros reactivos, por difusión, entran a la cámara de crecimiento, donde previamente se colocó el sustrato. Finalmente, los monómeros polimerizan en superficies frías, incluyendo el sustrato, dando lugar a la película delgada de parileno. Aplicando estos parámetros se obtuvo un espesor en la película de ≈ 215 nm.

6- Fotolitografía (fotoresina positiva). Segunda etapa de transferencia de patrones micrométricos para delimitar área del parileno y NiCo_2O_4 .

La remoción del parileno se llevó a cabo vía seca utilizando un plasma de oxígeno con un flujo de 30 s.c.c.m y una potencia de 50 W con 0 W de potencia reflejada en un tiempo de ≈ 4 minutos. La remoción del NiCo_2O_4 se llevó a cabo vía húmeda utilizando una solución de BOE (*Buffered oxide etchant*) 10:1 a una concentración del 1% en volumen. El sustrato se sumergió en la solución ácida durante un tiempo de aproximadamente 5 minutos.

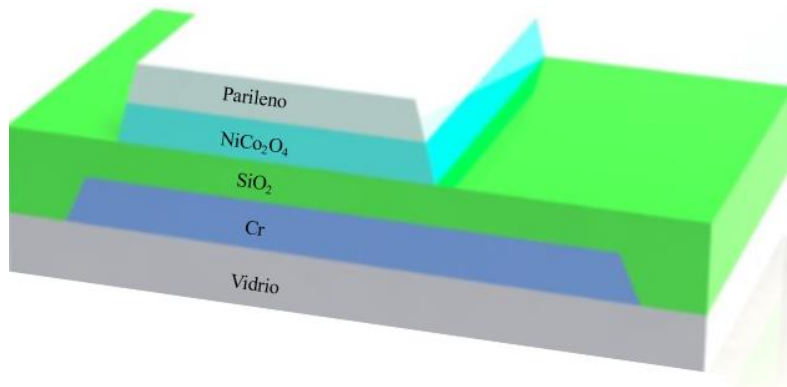


Figura 2.8. Segunda etapa de transferencia de patrones micrométricos para delimitar el área del parileno y el NiCo_2O_4 .

7- Fotolitografía (fotoresina positiva). Tercera etapa de transferencia de patrones micrométricos para abrir vías a la compuerta (Cr).

Para abrir vías a las compuertas de Cr es necesario la remoción de SiO_2 en la región en la que se requiere tocar eléctricamente el metal de la compuerta. El proceso de remoción se realizó vía seca utilizando un plasma de tetrafluoroetano (CF_4) con un flujo de 20 s.c.c.m y una potencia de 50 W con 0 W de potencia reflejada en un tiempo de ≈ 7 minutos.

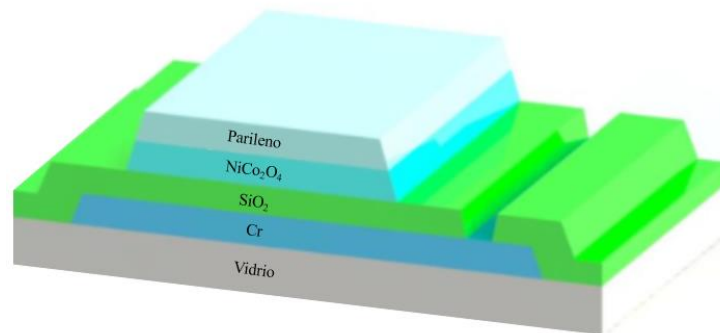


Figura 2.9. Tercera etapa de transferencia de patrones micrométricos para abrir vías a la compuerta (Cr).

8- Fotolitografía (fotoresina positiva). Cuarta etapa de transferencia de patrones micrométricos para abrir vías al NiCo_2O_4 .

En esta etapa, nuevamente, es necesario remover parileno en la región en la que se requiere tocar eléctricamente el semiconductor (fuente y drenador), por lo que se lleva a cabo el mismo proceso de remoción que en el paso 6, pero se utilizó otra fotomáscara que tiene un grabado diferente.

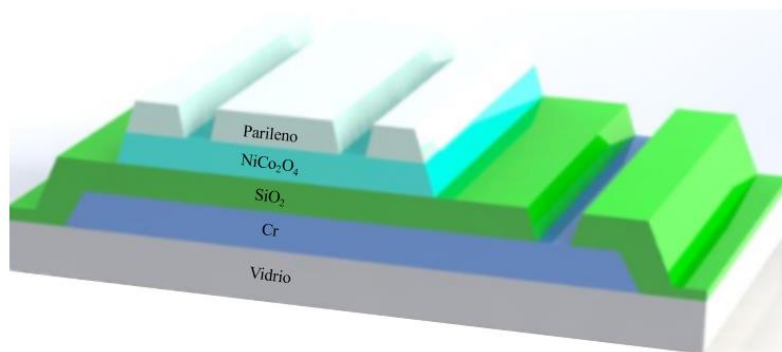


Figura 2.10. Cuarta etapa de transferencia de patrones micrométricos para abrir vías al NiCo_2O_4 .

9- Fotolitografía (fotoresina negativa). Quinta y última etapa de transferencia de patrones micrométricos para delimitar área de los contactos (fuente y drenador) a partir de un proceso de *Lift-off*.

El *lift-off* consiste en primero depositar la fotoresina y transferir el patrón, antes de hacer el depósito de las películas delgadas necesarias para el dispositivo. Una vez transferido el patrón en la fotoresina, se deposita el material requerido. Éste, rellenará huecos donde se desea que permanezca. Finalmente, se aplica acetona para remover la fotoresina, junto con el material que no se requiere en la fabricación del dispositivo. La Figura 2.11 permite visualizar el proceso de *lift-off* empleado para delimitar el área de los contactos. Por lo tanto, esta etapa consiste en transferir el patrón a la fotoresina y está representado en la Figura 2.11 A.

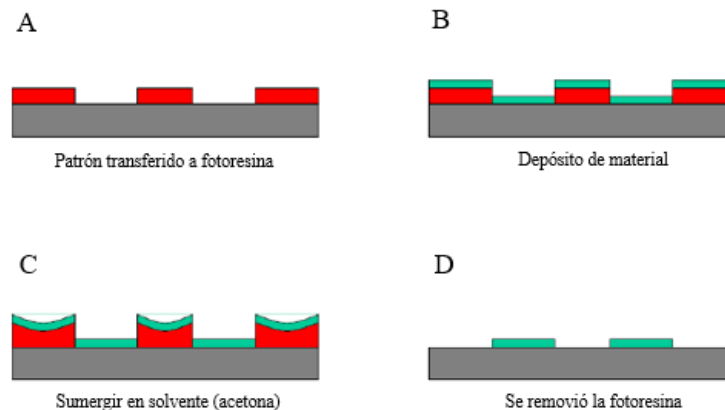


Figura 2.11. Etapas del proceso de *lift-off*.

10- Depósito de película delgada de Níquel (Ni) mediante la técnica de ablación laser.

La técnica de ablación por láser pulsado, conocida como PLD (de su acrónimo en inglés de Pulsed Laser Deposition), utiliza un láser pulsado de alta potencia, que se hace incidir, a través de un lente de cuarzo, a un blanco. El lente de cuarzo se utiliza para aumentar la densidad de energía del láser que llega al blanco. La incidencia del láser en la superficie del blanco provoca una ablación o evaporación en los átomos de la superficie del blanco. El material vaporizado forma una pluma de plasma que se expande rápidamente, alejándose del

blanco. El sustrato se coloca frente al blanco, donde el material vaporizado se condensa y forma una película delgada. [46]

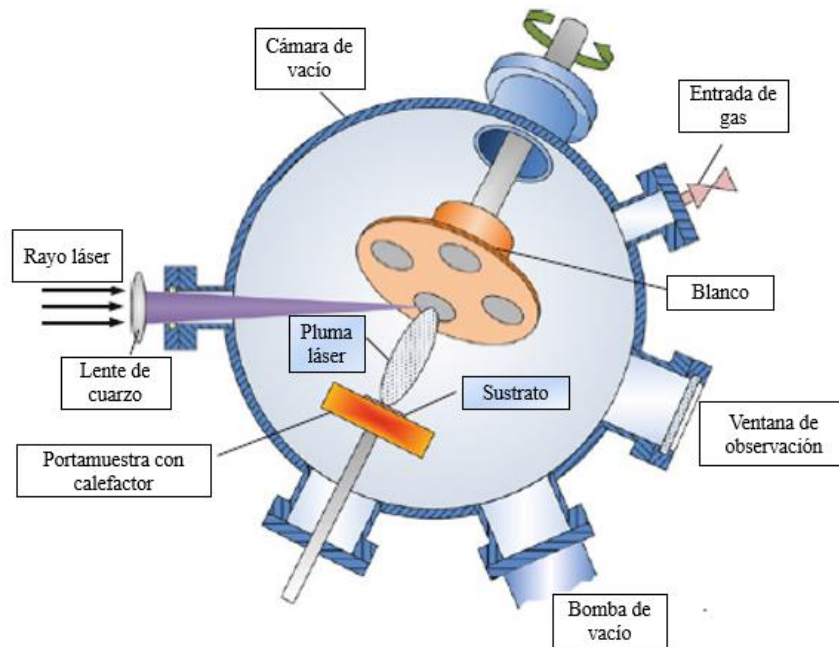


Figura 2.12. Representación esquemática de un equipo PLD.

Para el depósito de la película de Níquel por PLD se utilizó un sistema RIBER LDM-32, un blanco de Ni con una pureza del 99.5%, un diámetro de 1.00" y un espesor de 0.984", una presión base en el orden de 1×10^{-8} Torr, una energía del láser entre 70 - 80 mW y un tiempo de depósito de 4 horas. Aplicando estos parámetros se obtuvo un espesor en la película de ≈ 20 nm.

11- Depósito de película delgada de cromo (Cr) por pulverización catódica con fuente de corriente directa (DC).

Los parámetros experimentales utilizados para este depósito son los mismos que los mostrados en la Tabla 2.4. Finalmente, como última etapa del proceso de *lift-off*, la muestra se sumergió en acetona, en un baño ultrasónico durante un periodo de 5 minutos. El dispositivo terminado se presenta en la Figura 2.13.

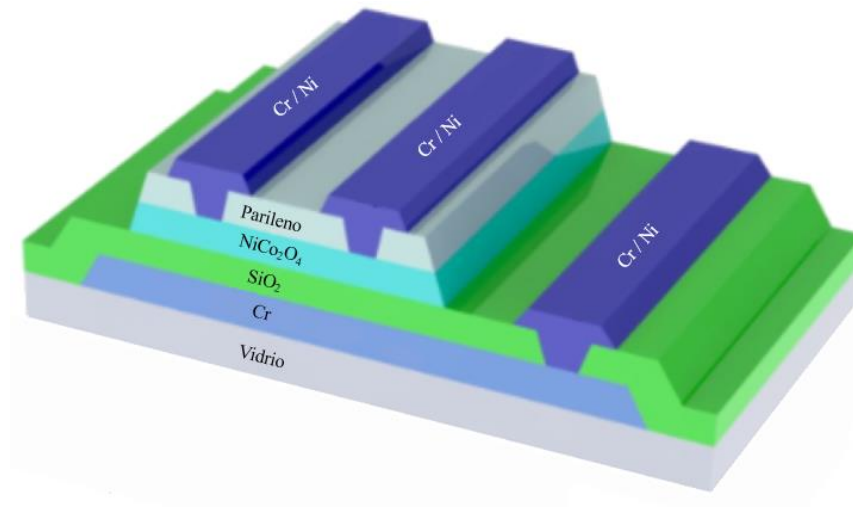


Figura 2.13. Representación esquemática del transistor de películas delgadas.

El diseño de las diversas fotomáscaras utilizadas, en el procedimiento mencionado anteriormente, resulta en la geometría que se muestra en la Figura 2.14

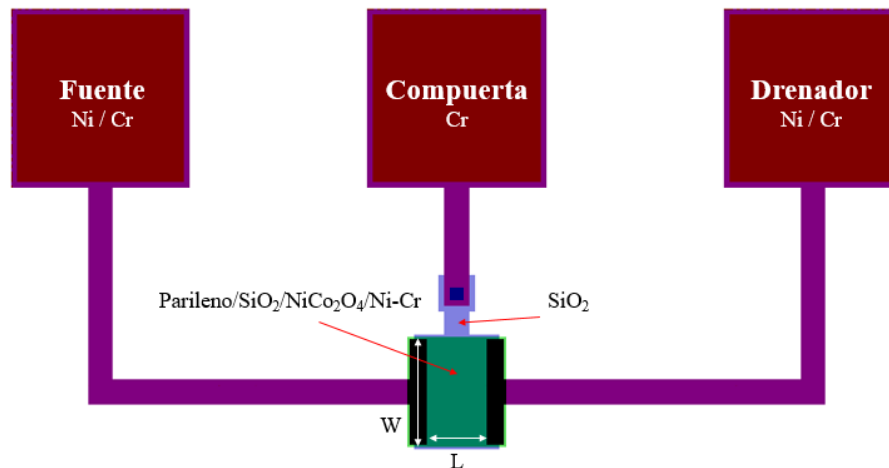


Figura 2.14. Representación esquemática del transistor de películas delgadas aplicando las fotomáscaras.

2.3.3 Caracterización del dispositivo

La caracterización de un transistor de películas delgadas (TFT) se hace mediante la obtención de curvas I-V, donde se mide la corriente en el electrodo drenador (I_D) al incrementar el

voltaje entre el drenador y la fuente (V_{DS}) a diferentes voltajes entre compuerta y fuente (V_{GS}). La polarización aplicada a un TFT tipo p se ilustra en la Figura 2.15.

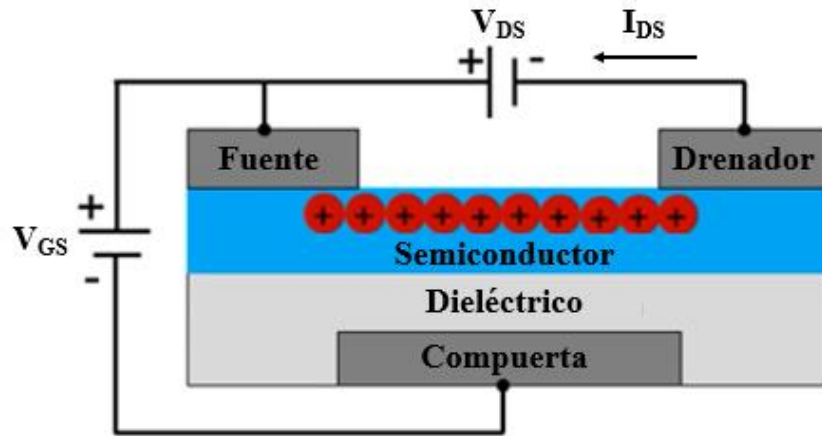


Figura 2.15. Representación esquemática de la polarización aplicada al dispositivo.

En una curva I-V típica de un TFT se pueden distinguir dos regiones de funcionamiento del dispositivo, la región lineal y de saturación. En la región lineal ($V_{DS} < V_{GS} - V_T$), la corriente I_D es aproximada a la ecuación (2.9).

$$I_D = \frac{W\mu C_i}{2L} [2(V_{GS} - V_T)V_{DS} - V_{DS}^2] \quad (2.9)$$

donde W y L son el ancho y largo del canal del transistor, μ es la movilidad de efecto campo de los portadores del canal, C_i la capacitancia específica del dieléctrico por unidad de área y V_T el voltaje umbral para la corriente, es decir, voltaje para activar el canal de portadores. Cuando se polariza el transistor con $V_{DS} > V_{GS} - V_T$ y $V_{GS} > V_T$, el transistor comienza a operar en la región de saturación. Así, la corriente I_D se aproxima a la ecuación (2.10).

$$I_D = \frac{W\mu C_i}{2L} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (2.10)$$

Para llevar a cabo la caracterización del dispositivo se utilizó la instrumentación mostrada en la Figura 2.16, la cual consiste en una estación de prueba con microscopio, un sistema de

caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS y una fuente de voltaje externa para suministrar voltaje entre la compuerta y la fuente.

Se realizó un barrido de voltaje entre la fuente y drenador de 0 a los -10 V y se registraron mediciones I-V aplicando voltajes entre la fuente y compuerta en el rango de 0 y -3.5 V.



Figura 2.16. Instrumentación empleada para la caracterización del dispositivo. a) Medidor Keithley 4200-SCS, b) fuente de voltaje, c) estación de prueba con microscopio.

Capítulo 3

3. Resultados y discusiones

En el presente capítulo se muestran los resultados de las mediciones y métodos de caracterización aplicadas a las películas delgadas de óxido de cobalto (Co_3O_4), de óxido de níquel (NiO) y de óxido de cobalto níquel (NiCo_2O_4), para estudiar, analizar y comparar sus propiedades químicas, eléctricas, morfológicas, estructurales y de transparencia. Además, a partir de las caracterizaciones realizadas, fue posible estudiar la modulación en las propiedades eléctricas del NiCo_2O_4 y cómo se ven afectadas al variar, tanto la temperatura en los tratamientos térmicos, como la cantidad de reactivo del precursor de níquel en la solución de reacción. Basado en los resultados obtenidos, se utilizó la película delgada sintetizada con la formulación M-3 presentada en la Tabla 2.2, aunado a un tratamiento térmico de 400°C , como semiconductor activo en la fabricación de un transistor de películas delgadas. Asimismo, el capítulo presenta la caracterización eléctrica del dispositivo TFT fabricado.

3.1 Películas delgadas por baño químico

3.1.1 Películas delgadas de NiCo_2O_4

Las formulaciones para la síntesis de las películas delgadas de NiO y de Co_3O_4 están basadas en los reportes de Martínez-Gil, et al. (2017, 2020), quienes presentan un estudio más a detalle de cómo la variación de temperatura en los tratamientos térmicos influye en las propiedades químicas, eléctricas, estructurales, morfológicas y ópticas de estos materiales.

La solución para la síntesis de hidróxido de cobalto níquel (M-1, M-2, M-3 y M-4, dichas formulaciones se muestran en la Tabla 2.2) presentó un característico color rosa fucsia en contacto con la TEA, pasando en cuestión de segundos a un morado oscuro y un $\text{pH} \approx 9$. Los óxidos metálicos productos de la solución reacción del baño químico y tratamientos térmicos de 400°C presentaron buena afinidad al sustrato de vidrio, favoreciendo la formación de películas delgadas transparentes. En la Figura 3.1, se puede observar la apariencia de las diferentes películas delgadas.

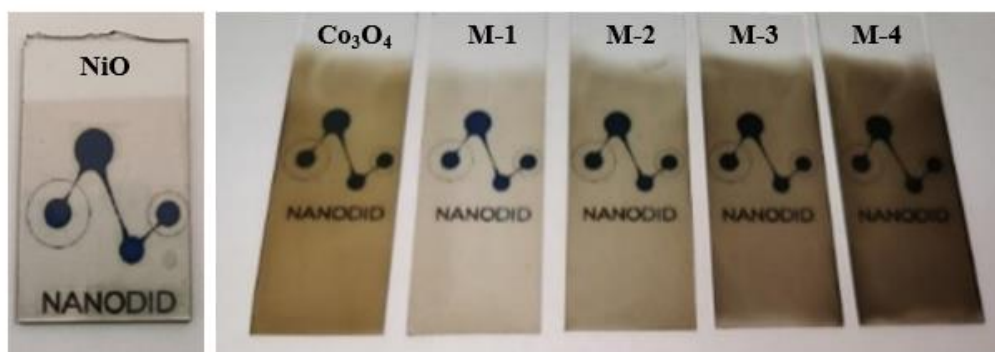


Figura 3.1. Fotografías de las películas depositadas sobre vidrio con las diferentes películas delgadas de óxidos metálicos obtenidas en este trabajo: NiO, Co_3O_4 y NiCo_2O_4 (M-1, M-2, M-3 y M-4).

Por otra parte, la Figura 3.2 presenta la apariencia de M-3 al variar la temperatura en los procesos de tratamientos térmicos:

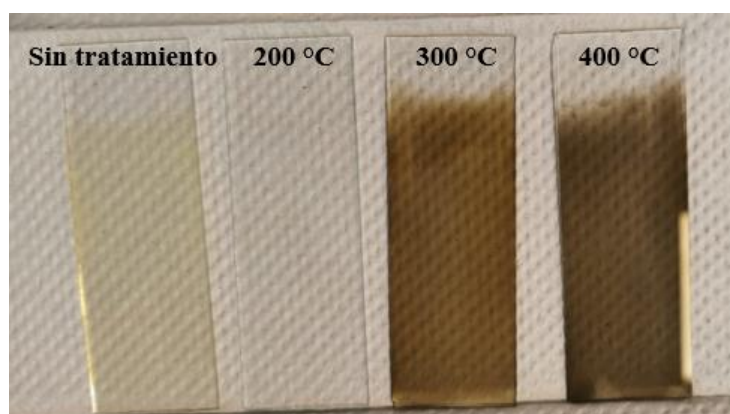
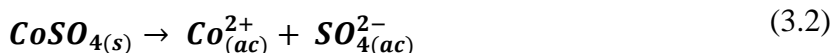
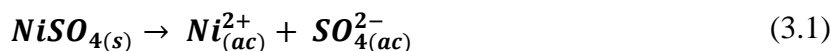


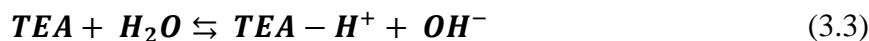
Figura 3.2. Fotografía de las películas depositadas con formulación M-3 al variar la temperatura de los tratamientos térmicos.

Basados en los mecanismos de reacción de Martínez-Gil, et al. [7,8] y Waghmode, et al. [25] y con la finalidad de explicar el producto final de las películas delgadas de NiCo_2O_4 fue propuesto el siguiente mecanismo de reacción, donde se involucra a los precursores metálicos NiSO_4 y CoSO_4 , el agente complejante TEA y agua.

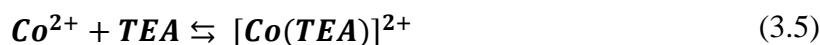
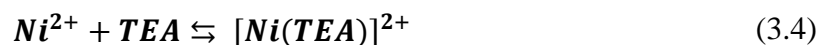
- 1) El primer paso de la reacción consiste en la disociación de NiSO_4 y CoSO_4 en presencia de agua (H_2O), que en las condiciones experimentales establecidas se puede considerar la completa formación de iones acuosos de Co^{2+} y Ni^{2+} (ecuación (3.1) y (3.2)).



- 2) Después de esto, la TEA en presencia del H_2O experimenta una reacción de hidrólisis a través de la protonación de la amina con los dos electrones no apareados del nitrógeno. De este modo, la TEA en medio acuoso proporciona la fuente de iones OH^- necesarios para las reacciones químicas posteriores, como se muestra en la ecuación (3.3).



- 3) Ahora bien, cuando el agente complejante y las fuentes metálicas interactúan, la reacción puede tomar diferentes rutas, debido a la formación de diferentes especies químicas en el medio acuoso. Sin embargo, la formación de hidróxido metálico puede ser subsiguiente a la formación de los iones complejos de TEA con Co^{2+} y Ni^{2+} , tal como se muestra en las ecuaciones (3.4) y (3.5).

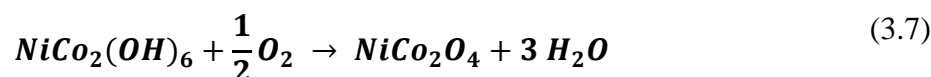


- 4) Algunas de las especies químicas están en contacto con la superficie del sustrato de vidrio y, a partir de un proceso de nucleación, permiten el crecimiento de hidróxidos metálicos en la superficie. Además, las reacciones (3.4) y (3.5) controlan la formación de los hidróxidos metálicos, limitando la concentración de iones libres en la solución que reaccionan de

manera inmediata en el medio alcalino. El hidróxido de cobalto níquel es generado a partir de la reacción de los iones Co^{2+} , Ni^{2+} y OH^- , como se observa en la ecuación (3.6).



- 5) Finalmente, las películas delgadas de hidróxido cobalto níquel se someten a un tratamiento térmico. Durante este proceso, las especies de agua adsorbidas se evaporan y la descomposición del hidróxido tiene lugar para formar una película delgada de NiCo_2O_4 sobre el sustrato de vidrio. Esta reacción puede expresarse mediante la siguiente ecuación (3.7).



3.2 Caracterización de las películas delgadas

3.2.1 Caracterización química por XPS

1) Películas delgadas de NiO y Co_3O_4

Se realizaron mediciones XPS a las películas delgadas de NiO y Co_3O_4 depositadas por la técnica de baño químico. Como primer paso, se procedió a identificar las señales XPS de las especies presentes en los espectros de baja resolución, mostrados en la Figura 3.3. En el espectro de baja resolución perteneciente al NiO se identificaron los picos correspondientes a las señales de níquel y oxígeno, además de señales muy débiles de azufre y carbono considerados contaminación proveniente del precursor de níquel (utilizado en la síntesis) y del ambiente adsorbidas en la superficie de la muestra, respectivamente. Aquí, se identificó el doblete proveniente a la señal de níquel 2p en una energía de enlace de ≈ 855 eV, el pico correspondiente al oxígeno 1s en ≈ 530 eV y el pico carbono 1s en 284.5 eV. En el espectro de baja resolución perteneciente al Co_3O_4 se ubicaron los picos correspondientes a las señales de cobalto y oxígeno, igualmente señales de azufre, sodio y carbono consideradas contaminación proveniente del precursor de cobalto y el ambiente. Asimismo, se identificó

el doblete proveniente de la señal de cobalto 2p en ≈ 780 eV, mientras que los picos correspondientes al oxígeno y carbono 1s se observan alrededor de las mismas energías de enlace que en el espectro de NiO.

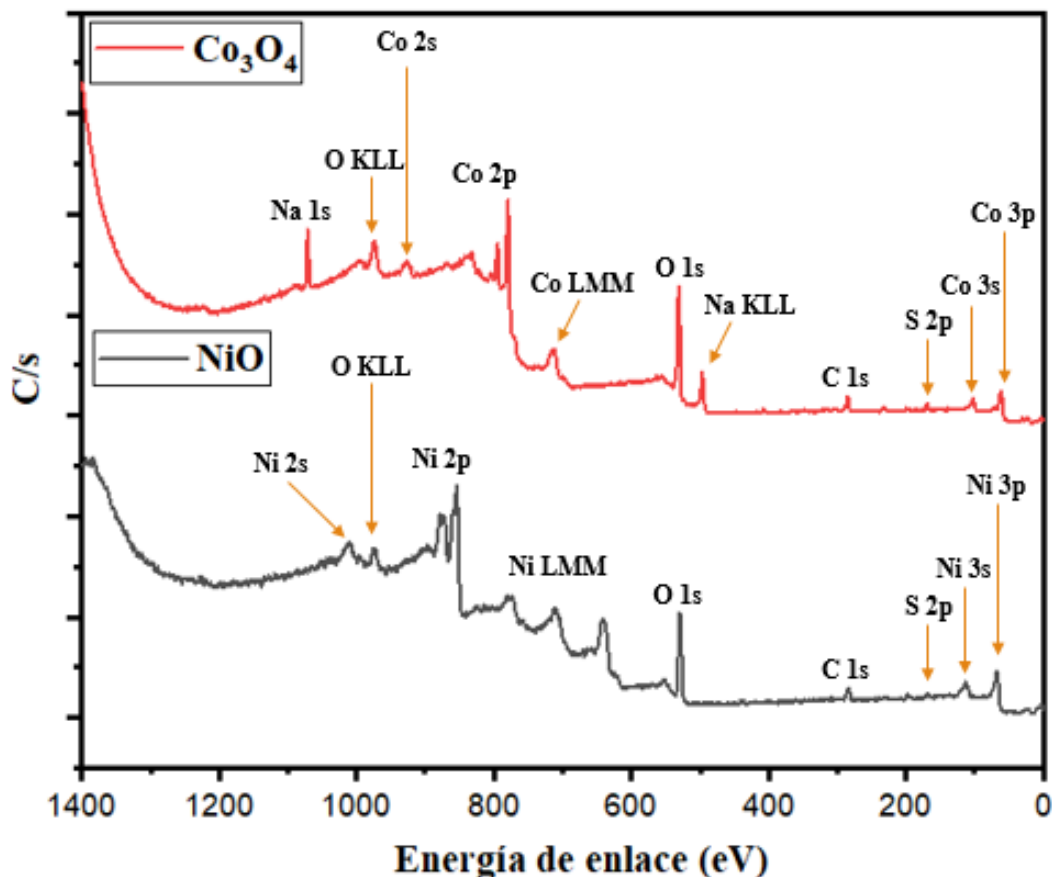


Figura 3.3. Espectros de baja resolución de las películas delgadas de NiO y de Co_3O_4 obtenidas en este trabajo de tesis.

Con la finalidad de conocer la composición química superficial de las películas delgadas de NiO y Co_3O_4 , se obtuvieron mediciones de los espectros de alta resolución. Las Figuras 3.4 y 3.5 muestran los espectros de alta resolución de las películas delgadas de NiO para las señales de oxígeno 1s y níquel 2p. El espectro del oxígeno 1s (Figura 3.4) se deconvolucionó en tres gaussianas utilizando un modelo de sustracción de fondo de Tougaard. La primera señal situada en una energía de enlace de 529.29 eV (señal roja) corresponde al oxígeno enlazado con níquel perteneciente a la red de NiO, asociado con la especie O^{2-} [7, 47]. Por

otro lado, la señal localizada en una energía de enlace de 531.22 eV (señal azul), generalmente, se atribuye a defectos dentro de la red del NiO y contaminación superficial. En los reportes de Jun Yang, et al. (2018) y Jung-Hoon Yu, et al. (2020) mencionan que pueden existir vacancias de Ni^{2+} en las películas delgadas no estequiométricas NiO_x . Para mantener la carga neutral en las especies vecinas de las vacancias, algunos iones con estado Ni^{2+} se oxidan a iones Ni^{3+} , generando, así, defectos de Ni_2O_3 en la muestra [48, 49]. Mientras que L. Berkat, et al. (2004) reportan que se puede deber a la contaminación superficial, debido a especies hidroxilo (OH) [50]. Finalmente, el pico en una energía de enlace de 532.81 eV (señal verde) se atribuye a los posibles enlaces del oxígeno con especies contaminantes en la muestra (azufre y carbono) [51]. El espectro del níquel 2p (Figura 3.5a) se descompone en un doblete relacionado al $\text{Ni } 2p_{3/2}$ y $\text{Ni } 2p_{1/2}$ en energías de enlace de 854.72 y 872.49 eV, respectivamente [52]. Las dos señales restantes “S-U” representan picos del tipo *Shake-Up* por su nombre en inglés. En la Figura 3.5b se presentan los espectros de alta resolución de níquel 2p correspondientes al óxido, hidróxido y oxihidróxido de níquel reportado por Biesinger, et al. (2012) [53]. La comparación de estos espectros permite identificar cambios en los picos S-U de los diferentes compuestos basados en níquel. Los picos S-U son electrones que provienen del proceso de fotoemisión, sin embargo, interactúan con electrones de valencia y, como consecuencia, pierden energía cinética (por lo que estos picos los observamos unos cuantos eV por debajo del pico principal o por encima en la escala de energía de enlace). Por lo tanto, identificar cambios en los picos S-U significa una interacción diferente con los electrones de valencia, es decir, que la banda de valencia se modificó. De modo que, los picos S-U permiten distinguir entre compuestos; en este caso, los diferentes compuestos basados en níquel. Es posible identificar la similitud de los picos S-U de la muestra sintetizada en este trabajo con el espectro correspondiente al NiO reportado [53]. La ubicación de los picos detectados y la similitud en los picos S-U permite deducir la existencia de NiO en la muestra.

Por medio de los espectros de alta resolución se llevó a cabo un análisis de cuantificación para determinar la concentración atómica relativa de oxígeno y níquel en la superficie de la película delgada, como se muestra en la Tabla 3.1. Es preciso mencionar que, para la cuantificación, se tomó en cuenta la señal completa de níquel 2p y únicamente las señales

atribuidas a los enlaces metal-oxígeno (señal roja y azul) del espectro de oxígeno 1s. Lo anterior fue con el fin de encontrar la relación atómica entre el Ni y el O.

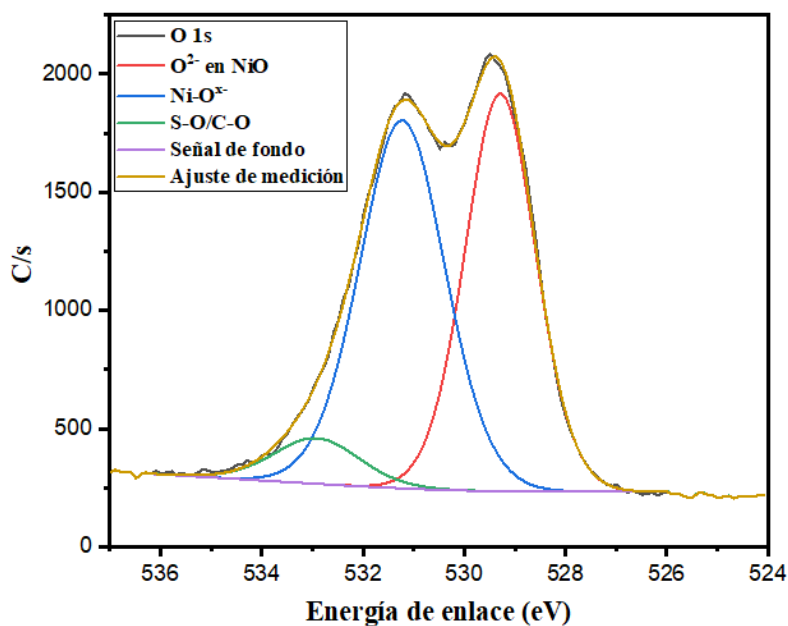


Figura 3.4. Espectro de XPS de alta resolución de oxígeno 1s en NiO.

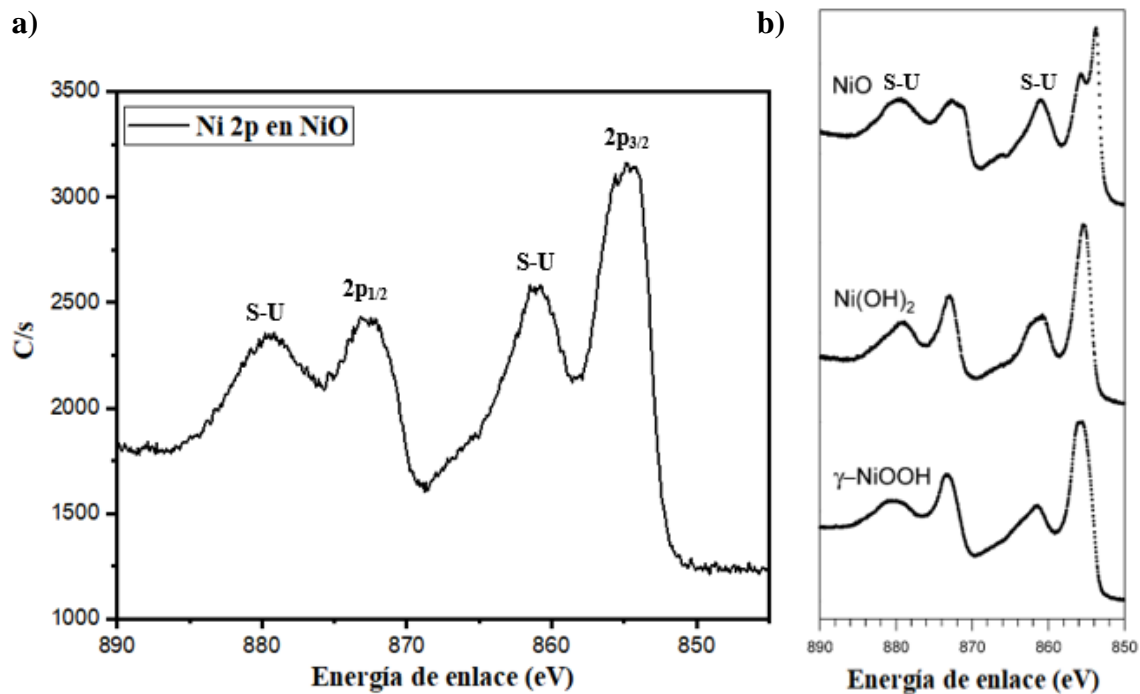


Figura 3.5. Espectro de XPS de alta resolución de níquel 2p en a) NiO (preparado en este trabajo). b) NiO, Ni(OH)₂ y NiOOH reportado por Biesinger (2012).

Tabla 3.1. Cuantificación química de la película delgada de NiO.

Película delgada	Porcentaje Ni (%)	Porcentaje O (%)	Razón O/Ni
NiO _x	45.5	54.5	1.19

Los resultados obtenidos muestran que la película delgada sintetizada tiene un ligero exceso de oxígeno, sin embargo, la razón O/Ni es comparable a lo reportado por Martínez-Gil, et al. (2017) de 1.17 ± 0.12 y Jun Yang, et al. (2018) entre 1.03 - 1.34. Estos últimos sintetizaron películas delgadas de NiO_x mediante una síntesis de solución basada en una reacción de combustión y tratamientos de luz ultravioleta.

Las Figuras 3.6 y 3.7 muestran los espectros de alta resolución de XPS de las películas delgadas de Co₃O₄ para las señales de oxígeno 1s y cobalto 2p. El espectro de oxígeno 1s (Figura 3.6) se deconvolucionó en tres gaussianas utilizando el modelo de sustracción de fondo de Tougaard. El primer pico, ubicado en una energía de enlace de 529.59 eV (señal roja), está relacionado con la componente del oxígeno que pertenece a la red del Co₃O₄ (asociado a la especie O²⁻) [54]. Por otra parte, la señal localizada en la energía de enlace de 531.10 eV (señal azul), generalmente, se atribuye a oxígeno de baja coordinación adsorbido en la superficie (O₂, O₂⁻, O⁻) [55]. En el reporte de Shengpeng Mo, et al. (2013) se menciona de la existencia de vacancias de oxígeno superficiales (defectos puntuales) en la estructura del Co₃O₄. En dichas vacancias, se pueden adsorber especies de oxígeno, por ejemplo, grupos OH. Finalmente, el pico situado en una energía de enlace de 532.35 eV (señal verde) se relaciona a los posibles enlaces del oxígeno con azufre y carbono, considerado contaminación. El espectro del cobalto 2p (Figura 3.7a) se descompone en los picos S-U y el doblete que corresponde a las señales de Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2} en energías de enlace de 779.42 y 794.55 eV, respectivamente [47]. En la Figura 3.7b se presentan los espectros de alta resolución de cobalto 2p correspondientes a Co₃O₄, Co(OH)₂, CoO y Co metálico reportado por Biesinger, M. C. et al. (2011). De manera similar que en el caso del NiO, es posible identificar la similitud de los picos S-U de la muestra sintetizada en este trabajo con respecto al espectro correspondiente al Co₃O₄ reportado. La ubicación de los picos detectados y la similitud en los picos S-U permite deducir la existencia de Co₃O₄ en la muestra sintetizada en este trabajo.

Para realizar la cuantificación atómica relativa del material se tomó en cuenta la señal completa de Co 2p y las señales atribuidas a enlaces metal-oxígeno (O^{2-} y $Co-O^x$). La concentración de oxígeno y cobalto en la superficie de la película delgada se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Cuantificación química de la película delgada de Co_3O_4 .

Película delgada	Porcentaje Co (%)	Porcentaje O (%)	Razón O/Co
CoO_x	42.4	57.6	1.36

Los resultados obtenidos muestran que la película delgada sintetizada tiene un ligero exceso de oxígeno. La razón O/Co reportado por Martínez-Gil, et al. (2020) es de 1.41, utilizando un tratamiento térmico de $400^\circ C$ con un tiempo de dos horas. La diferencia de la razón O/Co se puede explicar debido al aumento de tiempo en el tratamiento térmico de dos a cuatro horas, por lo que es posible la pérdida de más oxígeno en forma de vapor de agua y la desorción de oxígeno (O_2) durante el proceso del tratamiento térmico.

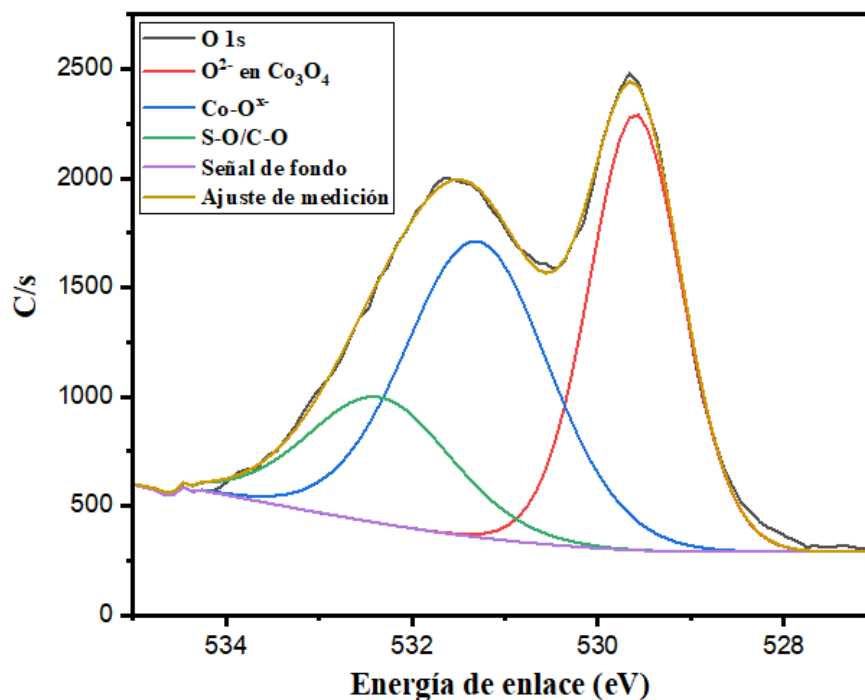


Figura 3.6. Espectro de XPS de alta resolución del oxígeno 1s en Co_3O_4 .

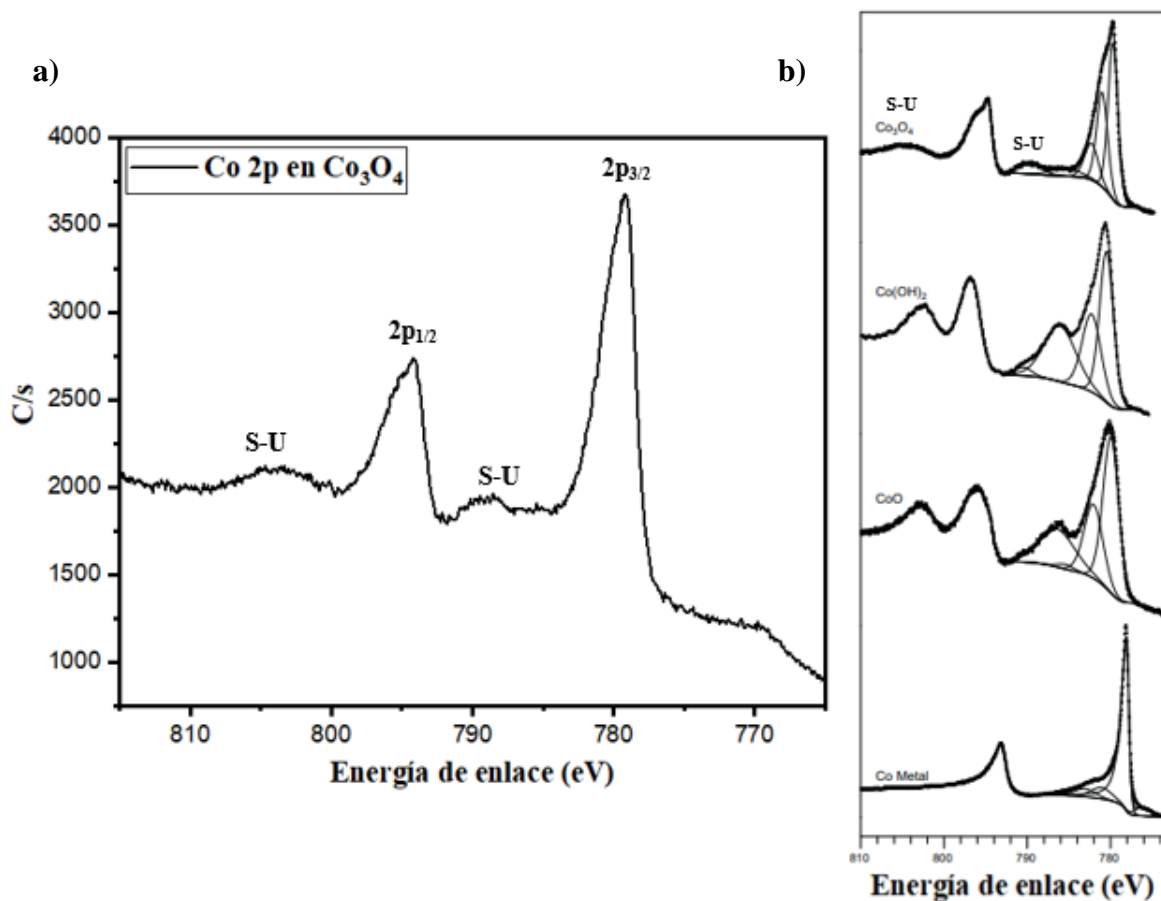


Figura 3.7. Espectro de XPS de alta resolución de cobalto 2p en a) Co_3O_4 (preparado en este trabajo). b) Co_3O_4 , Co(OH)_2 , CoO y Co reportado por Biesinger (2011).

2) Películas delgadas de NiCo_2O_4 (M-1, M-2, M-3 y M-4)

Se llevaron a cabo mediciones XPS a las películas delgadas sintetizadas con las formulaciones M-1, M-2, M-3 y M-4 depositadas por la técnica de baño químico con un tratamiento térmico de 400°C . Nos referiremos a estas muestras simplemente como las mismas etiquetas de la formulación utilizada. El espectro de baja resolución, como era de esperarse, muestra una combinación de las señales identificadas en los espectros de NiO y Co_3O_4 . Es posible destacar los picos correspondientes a las señales de níquel, cobalto y oxígeno, además de las señales contaminantes de carbono, azufre y sodio, como se muestra en la Figura 3.8.

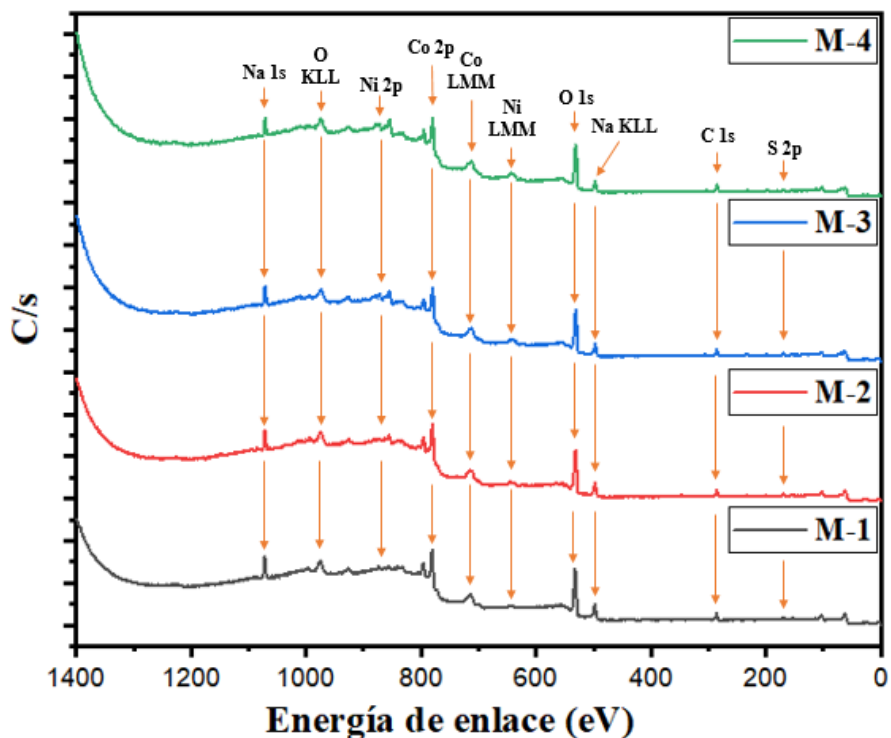


Figura 3.8. Espectros de XPS de baja resolución de las películas delgadas de NiCo_2O_4 .

Para conocer la composición química superficial de las películas delgadas de NiCo_2O_4 , se obtuvieron mediciones de los espectros de alta resolución. Las Figuras 3.9 y 3.10 muestran los espectros de alta resolución de las señales de níquel 2p, cobalto 2p y oxígeno 1s. La Figura 3.9a exhibe los picos S-U del níquel 2p y el doblete correspondiente a las señales de $\text{Ni } 2p_{3/2}$ y $\text{Ni } 2p_{1/2}$ en energías de enlace alrededor de 854.62 y 872.31 eV, respectivamente. Aquí, se puede observar que, mientras más precursor de níquel se añade a la solución de reacción en la síntesis del material, la señal del pico de níquel 2p detectada se vuelve más intensa, por lo que se espera una mayor incorporación de éste en la red del NiCo_2O_4 . En la Figura 3.9b, se puede observar que el aumento en la concentración de Ni en la solución no produce cambios en las señales de los picos S-U del cobalto 2p y el doblete correspondiente a las señales $\text{Co } 2p_{3/2}$ y $\text{Co } 2p_{1/2}$ con energías de enlace alrededor de 779.12 y 794.62 eV, respectivamente. Finalmente, en la Figura 3.10 se presenta el espectro perteneciente al oxígeno 1s, en donde se encontraron tres señales en las energías de enlace de 529.32, 531.18 y 532.27 eV, las cuales se atribuyen a las especies O^{2-} (los iones en la red del óxido), Ni/Co-O^x (los defectos en la red del óxido) y especies contaminantes, como azufre y carbono. [25, 56]

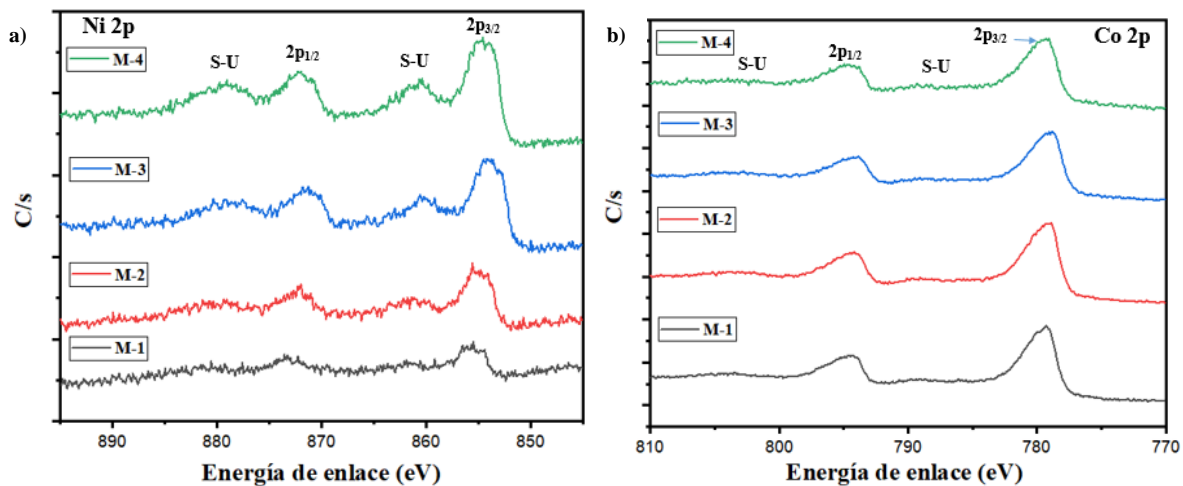


Figura 3.9. Espectros de XPS de alta resolución de a) níquel 2p y b) cobalto 2p en NiCo_2O_4 .

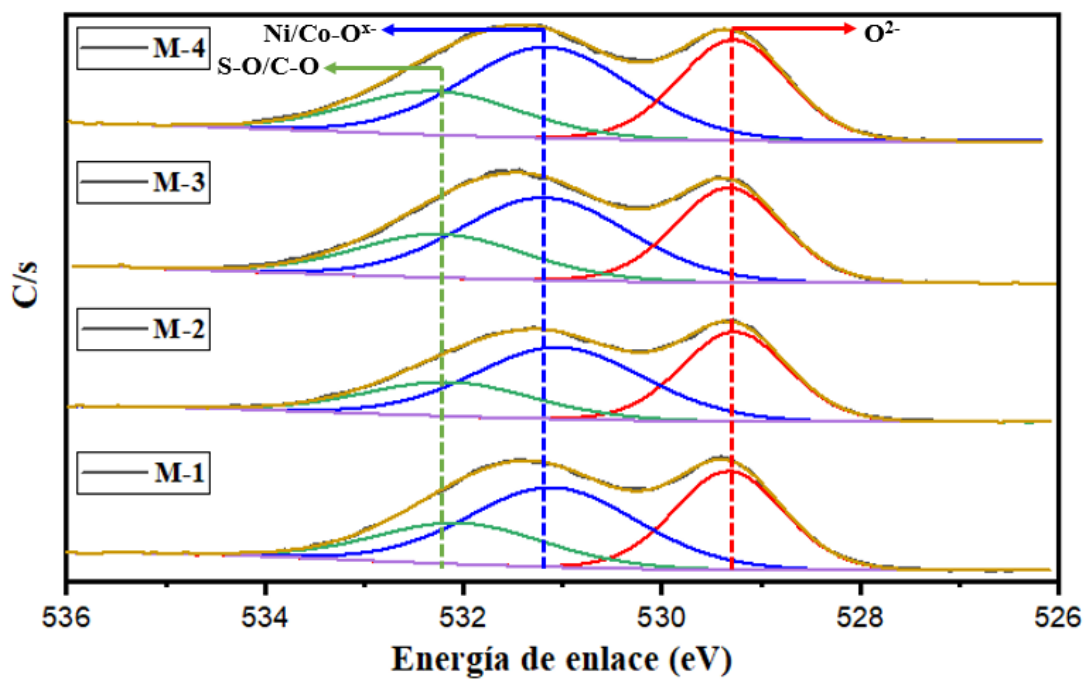


Figura 3.10. Espectros de XPS de alta resolución del oxígeno 1s en NiCo_2O_4 .

La comparación de los espectros de alta resolución de níquel 2p y cobalto 2p del NiO y Co_3O_4 con las muestras M-1, M-2, M-3 y M-4 (con intensidades normalizadas y las gráficas superpuestas), permite identificar solo cambios en las intensidades de los picos S-U. Además,

mediante una comparación de los espectros de baja resolución en las regiones de 0 – 50 eV se pueden observar diferencias en los picos con respecto a las muestras de NiO y Co₃O₄. La modificación en los picos S-U y los espectros en las regiones de 0 – 50 eV indica una alteración en la banda de valencia. Por lo tanto, esto revela que las muestras sintetizadas no son simples mezclas de NiO y Co₃O₄, sino se trata de un compuesto diferente (un ternario). La Figura 3.11 muestra la comparación de los espectros de XPS de Ni 2p, Co 2p y la banda de valencia para las películas de NiO, Co₃O₄ y la muestra M-3.

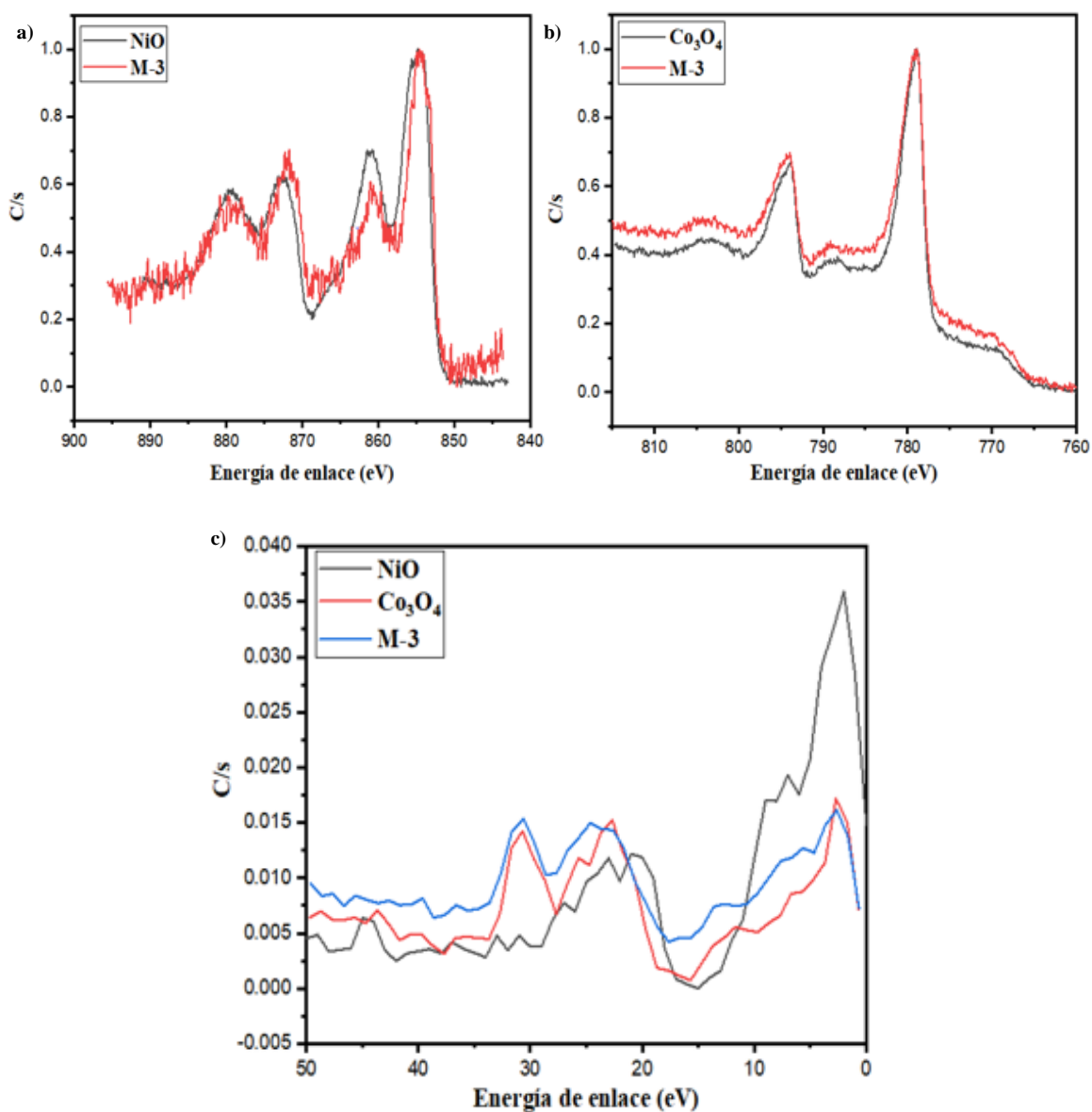


Figura 3.11. Comparación de los espectros de XPS de a) Ni 2p de NiO y M-3, b) Co 2p de Co₃O₄ y M-3 y c) región de la banda de valencia para NiO, Co₃O₄ y M-3.

Para realizar la cuantificación atómica relativa del material se tomó en cuenta las señales completas de níquel y cobalto 2p, además de las señales atribuidas a los enlaces entre metal y oxígeno (O^{2-} y $Ni/Co-O^x$). La concentración atómica relativa de níquel, cobalto y oxígeno, en la superficie de la película delgada, se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Concentración atómica relativa de las películas delgadas de $NiCo_2O_4$.

Película delgada	Ni (%)	Co (%)	O (%)	Estequiometria	Co/Ni	$x = Co/(Co+Ni)$
M-1	5.9	32.2	61.9	$Ni_{0.38}Co_{2.09}O_4$	5.51	0.85
M-2	9.5	30.5	60.0	$Ni_{0.64}Co_{2.04}O_4$	3.19	0.76
M-3	15.3	28.8	55.9	$Ni_{1.10}Co_{2.06}O_4$	1.88	0.65
M-4	17.3	27.5	55.2	$Ni_{1.25}Co_{2.00}O_4$	1.59	0.61

Los resultados mostrados en la Tabla 3.3 indican la tendencia del aumento en la concentración atómica del níquel presente en el material, al incrementar la cantidad de precursor de níquel en el proceso de la síntesis. Es evidente que la muestra M-3 (5 ml de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$) presenta la composición química más cercana a $NiCo_2O_4$, debido a que el valor ideal de x debe ser de 0.66 y dicha muestra mostró un valor de 0.65. Los valores obtenidos de x y Co/Ni (últimas dos columnas en la Tabla 3.3) son comparables con los trabajos de Charles F. Windisch, et al. (2000, 2001), quienes utilizaron las técnicas de pulverización catódica con fuente RF y de recubrimiento por giro (*spin coating*, por su nombre en inglés) con un post-tratamiento térmico a 350 - 400°C para obtener valores de x entre 0 y 1, además, razones Co/Ni menores a 2. En los trabajos de Windisch, et al. (2000, 2001) se encontró que la película con mejores propiedades es con $x = 0.67$ y que debajo de este valor se presentaba NiO en la muestra, afectando las propiedades del material [14, 16].

3) Películas delgadas con diferentes tratamientos térmicos usando la formulación M-3.

La transformación de las películas de $NiCo_2(OH)_6$ a $NiCo_2O_4$ se puede estudiar aplicando diferentes temperaturas en los procesos de tratamientos térmicos. En este trabajo se realizaron mediciones XPS de muestras preparadas con la formulación M-3 sin tratamiento térmico y

con tratamientos térmicos de 200, 300 y 400°C. Las Figuras 3.12 y 3.13 muestran los espectros de alta resolución para las señales de níquel 2p, cobalto 2p y oxígeno 1s.

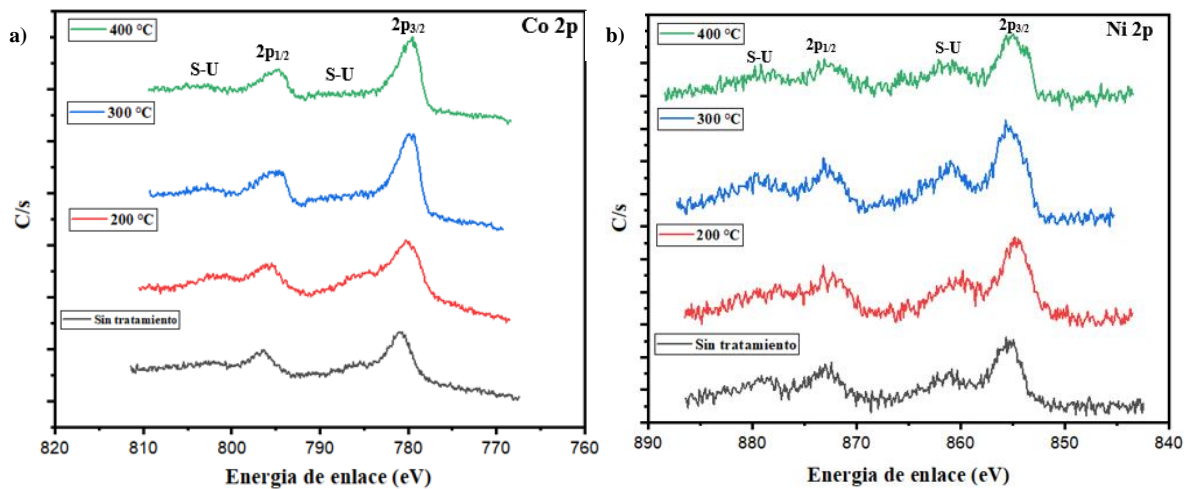


Figura 3.12. Espectros de XPS de alta resolución de a) cobalto 2p y b) níquel 2p en películas con formulación M-3 preparadas a diferentes temperaturas.

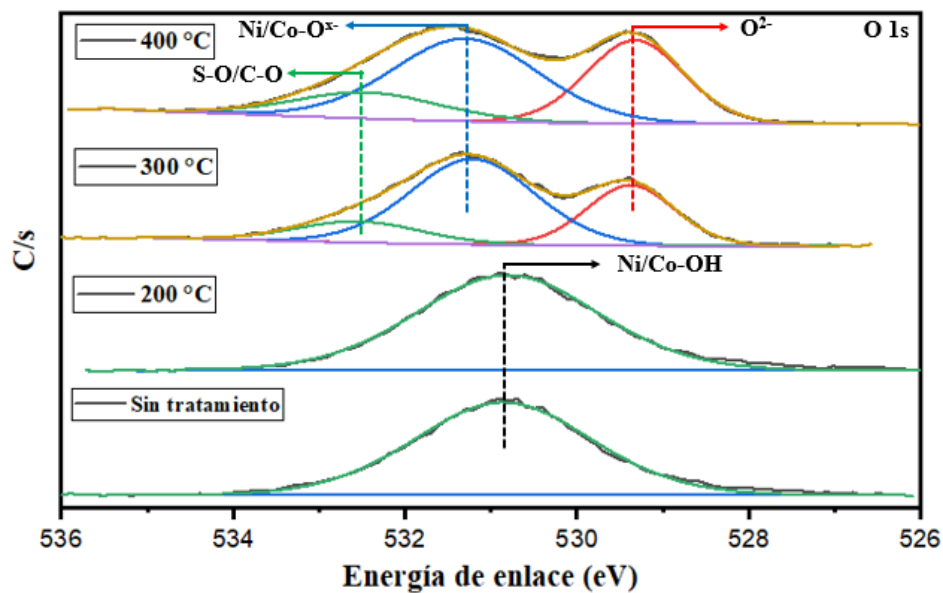


Figura 3.13. Espectros de XPS de alta resolución de oxígeno 1s en películas delgadas preparadas con formulación M-3, preparadas a diferentes temperaturas.

En el trabajo reportado por Lai, et al. (2022), un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés de *Thermal Gravimetric Analysis*) revela que existe una descomposición

oxidativa térmica del $\text{NiCo}_2(\text{OH})_6$ a NiCo_2O_4 en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 250 - 400°C. De la Figura 3.12 se puede notar como los picos S-U del espectro de cobalto 2p cambian levemente conforme se aumenta la temperatura en los tratamientos térmicos, lo que es difícil notar en los espectros de níquel 2p ya que la señal no es muy intensa y el ruido base no permite una definición clara de estos. Sin embargo, la notable transformación de $\text{NiCo}_2(\text{OH})_6$ a NiCo_2O_4 se puede confirmar a través de los espectros de alta resolución del oxígeno 1s. De la Figura 3.13 se puede observar que la muestras sin tratamiento y 200°C presentan un pico en una energía de enlace de 530.84 eV, el cual corresponde a especies de oxígeno en Ni/Co-OH. Las muestras de 300 y 400°C, al igual que en la Figura 3.10, presentan tres picos en energías de enlace de 529.32, 531.29 y 532.44 eV, los cuales se le atribuyen a las especies O^{2-} , Ni/Co- O^x y especies contaminantes, respectivamente. Aquí, se puede notar que el pico de O^{2-} del espectro de 300°C crece al aumentar la temperatura del tratamiento térmico a 400°C. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Lai, et al. (2022), en donde fue posible ver la transformación del hidróxido a óxido a una temperatura mayor de 250°C.

Por otro lado, también se realizó la cuantificación atómica relativa en la muestra de hidróxido de cobalto níquel (muestra sin tratamiento térmico), aquí se tomó en cuenta las señales completas de níquel 2p y cobalto 2p, además de la señal de Ni/Co-OH. La concentración atómica relativa de níquel, cobalto y oxígeno en la superficie de la película delgada se muestra en la Tabla 3.4. Los resultados obtenidos tienen una razón Co/Ni similar a la muestra M-3 que se observa en la Tabla 3.3, además de una estequiometría cercana a la ideal.

Tabla 3.4. Cuantificación química de las películas delgadas de NiCo_2OH_6 .

Película delgada	Ni (%)	Co (%)	OH (%)	Estequiometría	Co/Ni
Sin tratamiento	11	22	67	$\text{Ni}_{1.03}\text{Co}_{1.99}\text{OH}_6$	1.93

3.2.2 Caracterización eléctrica

1) Películas delgadas de NiO, Co_3O_4 y $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_4$

Para evaluar las propiedades eléctricas de las diferentes películas delgadas depositadas en sustratos de vidrios, se aplicó la técnica de Van der Pauw. Se utilizó una punta de diamante para cortar los sustratos de vidrio con una dimensión de 1 cm x 1 cm. Posteriormente, con ayuda de una máscara, se depositaron cuatro contactos de níquel metálico en la superficie de las películas delgadas. Los contactos de níquel se depositaron mediante la técnica de PLD y los parámetros se describen en el paso 10 de la sección 2.3.2 mencionados anteriormente (mismos parámetros que los contactos de níquel para la fabricación del dispositivo).

En la Figura 3.14 se muestra la resistividad, movilidad y la concentración de portadores a medida que la concentración atómica de níquel aumenta en las muestras (M-1, M-2, M-3 y M-4), partiendo del Co_3O_4 como referencia. Todas las muestras exhibieron una conductividad tipo p .

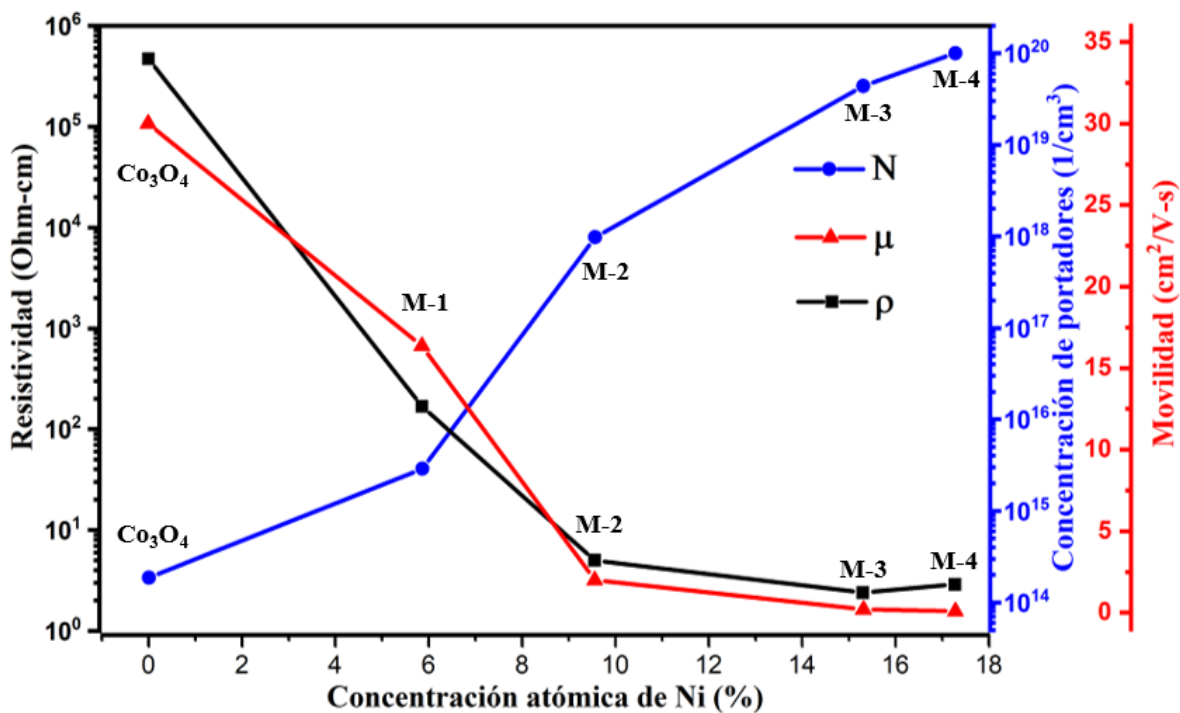


Figura 3.14. Comportamiento de las propiedades eléctricas de las películas delgadas de $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_4$ y Co_3O_4 tipo p .

A través de la Figura 3.14 se observa que la concentración de portadores incrementa de forma significativa conforme se aumenta la concentración atómica de níquel, incrementando aproximadamente 6 órdenes de magnitud en comparación a la película delgada de Co_3O_4 . Asimismo, se observa que tanto la resistividad y la movilidad disminuyen acorde al

crecimiento de la concentración atómica de níquel, es decir, se obtienen muestras más conductoras (aproximadamente una resistividad de 6 órdenes de magnitud menor con relación a la muestra de Co_3O_4). Esta tendencia es contraria en comparación a la concentración de portadores, lo que es de esperarse ya que son valores inversamente proporcionales ($p = \frac{1}{e \mu \rho}$). A partir de la muestra M-3 no hay un aumento notorio en las propiedades eléctricas del material, la resistividad aumenta levemente y la movilidad presenta una pequeña disminución. La muestra M-3 tiene la menor resistividad, una mayor movilidad que M-4 y una alta concentración de portadores, además, la composición química es la más cercana a la ideal. Por lo tanto, M-3 fue seleccionada para emplearse como semiconductor activo en la fabricación del transistor de películas delgadas. En la Tabla 3.5, se muestra la comparación del NiO y Co_3O_4 con M-3 y M-4, además de valores reportados por Le Chen, et al. (2015) de NiCo_2O_4 .

Tabla 3.5. Mediciones eléctricas de películas delgadas de NiO, Co_3O_4 , M-3, M-4 y valores reportados en la literatura.

Muestra	Concentración de portadores ($1/\text{cm}^3$)	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Tipo de portador
Co_3O_4	1.87×10^{14}	47×10^4	30	<i>p</i>
NiO	3.12×10^{14}	5×10^4	11	<i>p</i>
M-3	4.4×10^{19}	2.4	0.2	<i>p</i>
M-4	1×10^{20}	2.88	0.1	<i>p</i>
Valores reportados por Le Chen, et al. (2015) [57]				
NiCo_2O_4	3.2×10^{20}	0.017	0.94	<i>p</i>
NiCo_2O_4 (400°C)	1.05×10^{20}	0.020	1.61	<i>p</i>

De la Tabla 3.5, se puede notar que las propiedades eléctricas del NiO son muy similares al Co_3O_4 . Nótese que la combinación de las formulaciones para la síntesis de NiO y Co_3O_4 permiten la obtención de un material con mejores propiedades eléctricas. Además, la variación en la cantidad de precursor de níquel permite la modulación de las propiedades

eléctricas del material. En el trabajo reportado por Le Chen, et al. (2015) sintetizan películas de NiCo_2O_4 (con un espesor de ≈ 40 nm) por la técnica de sputtering reactivo con un post tratamiento térmico de 400°C en una atmósfera inerte (Ar). Es evidente que estas películas delgadas presentan mejores propiedades eléctricas en comparación a M-3 y M-4. La concentración de portadores es comparable, una resistividad de alrededor de 2 órdenes de magnitud menor (M-3 y M-4 son menos conductoras) y una movilidad mayor. Sin embargo, hay que destacar que la técnica por baño químico es mucho más económica, accesible y permite el depósito de películas delgadas en grandes áreas.

La mayoría de las publicaciones académicas en la síntesis por solución de NiCo_2O_4 se centra en el desarrollo de la síntesis y caracterización del material. Muy pocos trabajos presentan y discuten las propiedades eléctricas de este material. Uno de los pocos trabajos lo presenta Windisch, et al. (2001), que utiliza la técnica de spin coating y un post tratamiento térmico de 450°C , para sintetizar películas con una resistividad mínima de $0.06 \Omega \cdot \text{cm}$ (con un espesor de ≈ 100 nm). Además, utiliza la técnica de sputtering RF, obteniendo una resistividad mínima de $0.003 \Omega \cdot \text{cm}$. Aquí, se discute que, por la técnica de sputtering RF, es posible la incorporación de una mayor concentración atómica de níquel con valores de $x = 0.5$ (donde $x = \frac{Co}{Co+Ni}$), mientras que, por spin coating, valores mínimos de $x = 0.67$. [14, 16]

2) Películas delgadas de M-3 sintetizadas a diferentes tratamientos térmicos.

La aplicación de diferentes temperaturas en el proceso de tratamiento térmico a las muestras preparadas con la formulación M-3, también permite modular las propiedades eléctricas en el material sintetizado. La Tabla 3.6 permite observar el efecto de la temperatura en dicha modulación.

Tabla 3.6. Propiedades eléctricas de muestras con diferentes tratamientos térmicos.

M-3	Concentración de portadores (1/cm ³)	Resistividad (Ω·cm)	Movilidad (cm ² /V·s)	Tipo de portador
Sin tratamiento	-	-	-	-
200°C	-	-	-	-
300°C	1.5×10 ¹⁵	956	4	<i>p</i>
400°C	6×10 ¹⁹	0.94	0.1	<i>p</i>

La medición de las propiedades eléctricas de las muestras sin tratamiento térmico y a 200°C no fue posible debido a su alta resistividad y a las capacidades del equipo de efecto Hall utilizado en este trabajo. La muestra sintetizada a 400°C presenta un aumento de aproximadamente 4 órdenes de magnitud en comparación a la muestra de 300°C. Finalmente, la reproducibilidad de las propiedades eléctricas de la película sintetizada con la formulación M-3 (de la Tabla 3.5) se puede confirmar con la muestra de 400°C, ya que ambas se sintetizaron con los mismos parámetros y presentan propiedades eléctricas muy similares.

3.2.3 Morfología de la Superficie

Se realizaron mediciones de AFM para analizar la topografía de las diferentes películas delgadas, asimismo, los espesores obtenidos en este trabajo se obtuvieron a partir de mediciones de AFM de altura en un escalón en las películas (con relación al sustrato), fabricados intencionalmente para tal fin. En las imágenes AFM presentadas en la Figura 3.15, el NiO (Figura 3.15a) exhibe una superficie aparentemente lisa, sin embargo, es posible observar grandes aglomeraciones de aproximadamente 1 μm. La Figura 3.15b muestra la topografía del Co₃O₄, donde se pueden observar partículas distribuidas homogéneamente por la superficie de la película. De manera similar, las topografías de las muestras M-1, M-2, M-3 y M-4 (Figuras 3.15c, d, e y f) presentan una distribución de partículas semejante a la del Co₃O₄, sin embargo, una mayor cantidad de partículas junto con una distribución más compacta. Es posible notar que M-3 y M-4, que son las muestras con menor resistividad, también presentan una mayor distribución de partículas alrededor de la película delgada. La

rugosidad de las superficies fue evaluada a través del valor cuadrático medio (RMS, por sus siglas en inglés de *Root Mean Square*), que resultó de 13.1 nm para NiO, 10.2 nm para Co_3O_4 y 12.9, 18.4, 15.6 y 19.1 nm para las muestras M-1, M-2, M-3 y M-4, respectivamente.

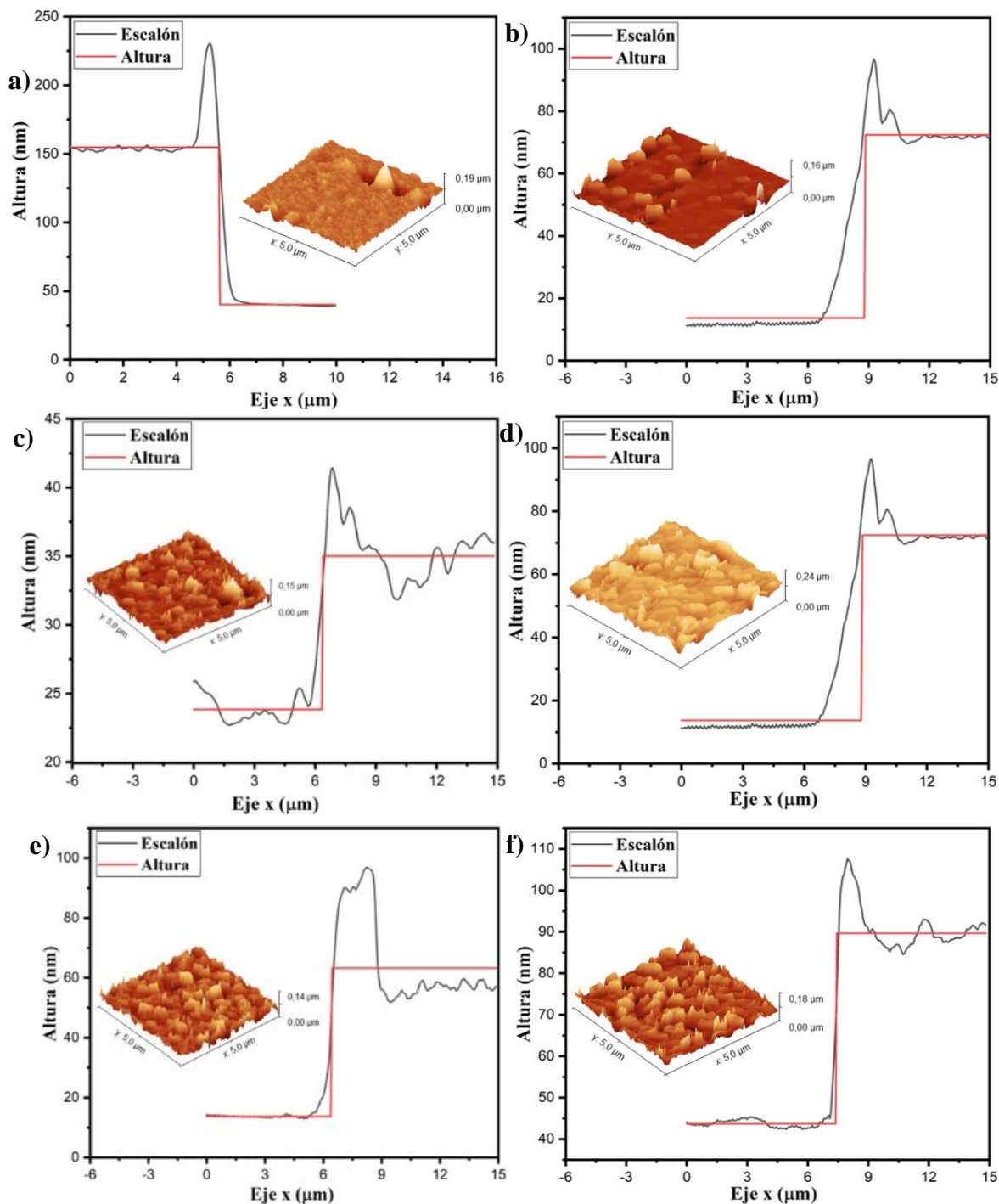


Figura 3.15. Mediciones AFM de los escalones y la topografía de las películas delgadas de a) NiO, b) Co_3O_4 , c) M-1, d) M-2, e) M-3 y f) M-4

Los resultados obtenidos para el espesor de las películas de NiO y Co₃O₄ es de 115.1 ± 7.4 y 59.9 ± 5.7 nm, respectivamente. Las muestras M-1, M-2, M-3 y M-4 presentaron valores de 11.3 ± 1.9 , 56.2 ± 5.5 , 51.4 ± 13 y 47.1 ± 3.3 nm, respectivamente. La muestra M-1 es considerablemente más delgada que M-2, M-3 y M-4, lo que puede atribuirse a un exceso de agente complejante (TEA) para la cantidad de cationes presentes en la solución. Esto puede provocar una disminución en la tasa de depósito, debido a la alta concentración de iones complejos que retrasan la formación de los hidróxidos metálicos. En caso contrario, a partir de M-2, los espesores de las películas comienzan a presentar una pequeña disminución. Esto puede atribuirse al aumento de cationes en la solución y la falta de agente complejante, por lo que se puede inducir la precipitación homogénea en la reacción.

3.2.4 Propiedades estructurales

En la Figura 3.16 se tienen los patrones XRD de las películas delgadas de NiO, Co₃O₄, M-1, M-2, M-3 y M-4. Los resultados no muestran ningún pico aparente, lo que puede evidenciar que las películas delgadas son, primordialmente, de naturaleza amorfa, incluso después del tratamiento térmico de 400°C. Estos resultados concuerdan con hallazgos anteriores utilizando diferentes métodos de síntesis sobre sustratos de vidrio, donde las películas delgadas presentaron un comportamiento amorfo [15, 58, 59]. En el trabajo de Martínez-Gil, et al. (2017), reportan que las películas delgadas de NiO (con un tratamiento térmico de 400°C) presentan una pobre cristalinidad, mostrando solo un pequeño pico en la medición de XRD perteneciente a un plano cristalino de la estructura FCC (por sus siglas en inglés de *Face Centered Cubic*), característica del NiO. Por otra parte, en el trabajo de Kandalkar, et al. (2008), sus mediciones de XRD no muestran ningún pico en películas de Co₃O₄ obtenidas por la técnica de baño químico y un post tratamiento térmico de 400°C. Posteriormente, un análisis de TEM (por sus siglas en inglés de *Transmission Electron Microscopy*) revela que la película está compuesta por aglomeraciones de nanocristales, demostrando una pobre cristalinidad. De manera similar, en el trabajo de Calin, et al. (2010), se recurrió a un análisis de XRD con ángulo de incidencia rasante para encontrar una nanocristalinidad en películas de NiCo₂O₄ sintetizadas por spin-coating y un post tratamiento térmico de 300°C (de 130 nm de espesor). Una explicación alternativa para la falta de picos de difracción en las mediciones

de XRD, puede ser que las películas delgadas tengan un espesor por debajo de la sensibilidad del instrumento de difracción de rayos X y, de hecho, los resultados muestran el patrón correspondiente al sustrato de vidrio.

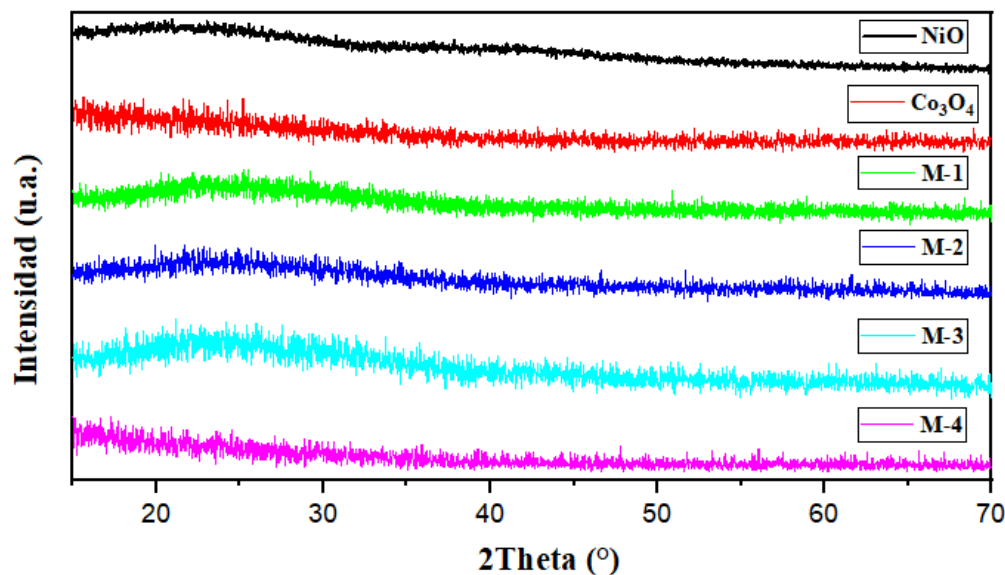


Figura 3.16. Difractogramas de XRD de las películas delgadas de NiO, Co_3O_4 , M-1, M-2, M-3 y M-4.

3.2.5 Transmitancia de las películas

La transmitancia de las películas delgadas de NiO, Co_3O_4 , M-1, M-2, M-3 y M-4, se midió en el rango de 200 a 1000 nm, y los resultados se muestran en la Figura 3.17. Es preciso mencionar que la transmitancia de la película de NiO se midió en un sustrato de vidrio, mientras que, para el resto de las películas, la caracterización se realizó sobre sustratos de cuarzo. La película de NiO presentó una transmitancia promedio de $\approx 80\%$ en la región visible, valor que se encuentra dentro del rango de lo reportado por Napari, et al. (2020) [6]. Para la película de Co_3O_4 , el espectro de transmitancia presenta un valor mínimo de $\approx 40\%$ y un máximo de 75% dentro del rango visible. En particular, en el espectro correspondiente al Co_3O_4 , es posible observar dos bordes de absorción pronunciados en la región del visible. En los reportes académicos, esto se lo atribuyen a la transferencia de carga del ligando al metal (LMCT, por sus siglas en inglés *Ligand to Metal Charge Transfer*) de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ y O^{2-}

$\rightarrow\text{Co}^{3+}$. De acuerdo con la literatura, esto indica la presencia de dos brechas prohibidas de energía [61, 62, 63]. En el trabajo de Lakehal, et al. (2009), se menciona que los estados p de los iones O^{2-} están situados muy cerca de los estados d de los iones Co^{2+} y Co^{3+} . Los electrones p pueden fácilmente someterse a una transición. La brecha prohibida de energía con mayor valor se asocia a la transferencia de carga $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Co}^{2+}$ (excitación de la banda de valencia a la de conducción) y la brecha prohibida de menor valor asociada a la transferencia de carga $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Co}^{3+}$ (con el nivel de Co^{3+} situado por debajo de la banda de conducción). Los resultados obtenidos para las películas M-1, M-2, M-3 y M-4 muestran una tendencia de disminución en la transmitancia promedio conforme aumenta la concentración de níquel en la muestra. Este comportamiento es reportado por Windisch, et al. (2001) [14, 16].

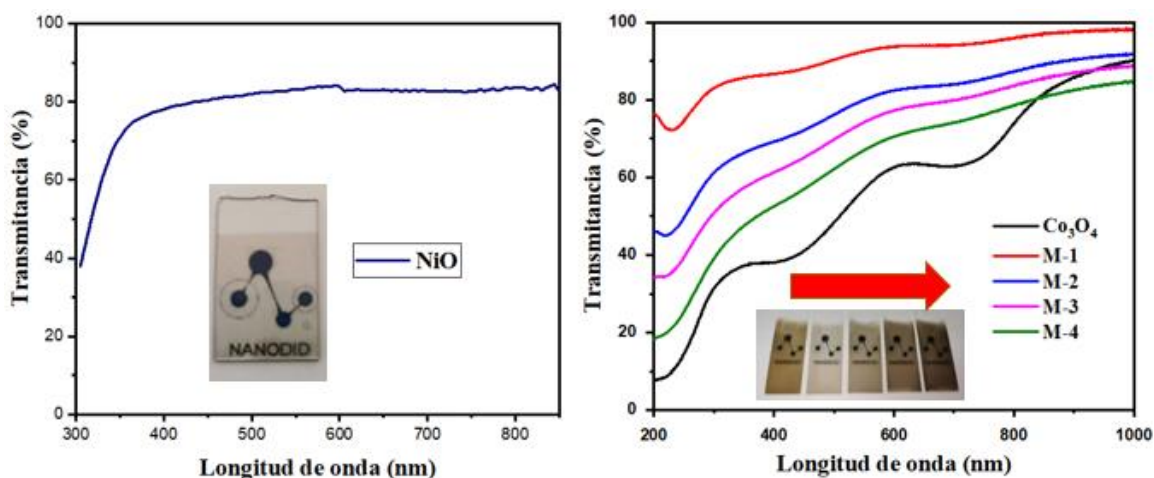


Figura 3.17. Espectros de transmisión UV-Vis de las películas delgadas de NiO (en sustrato de vidrio), Co_3O_4 , M-1, M-2, M-3 y M-4 (en sustrato de cuarzo).

Es posible notar que la transmitancia no disminuye a cero, incluso en la región del ultravioleta. Esto se puede atribuir a que el espesor de las películas es muy pequeño, provocando que parte de luz se siga transmitiendo. A partir de las mediciones de transmitancia, se puede estimar la brecha prohibida de energía (E_g) mediante el modelo de Tauc. En este caso, se emplea el gráfico de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ frente a $h\nu$ para lograr un ajuste lineal y encontrar la intercepción de la curva con el eje x , que representa el valor de E_g .

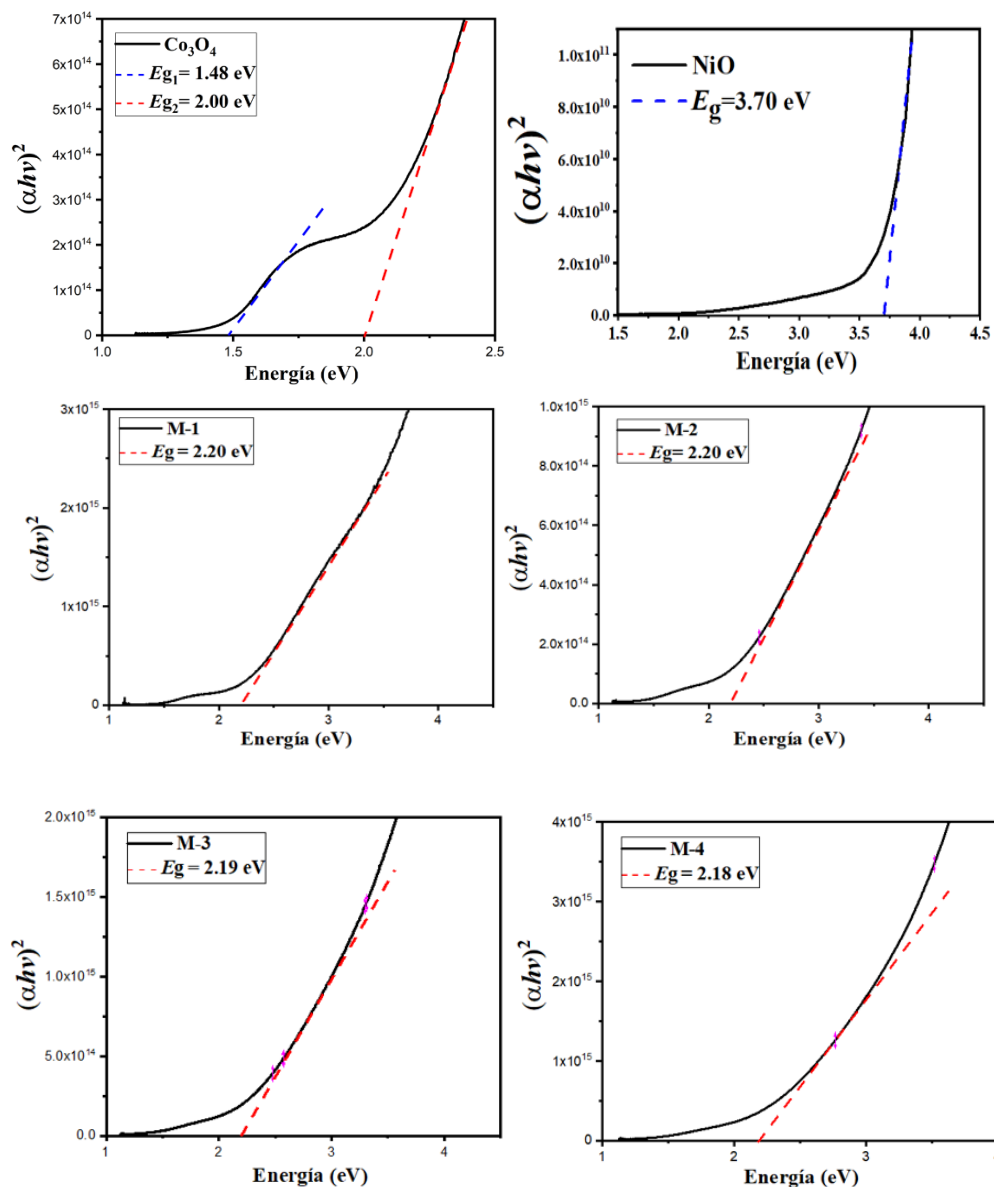


Figura 3.18. Diagrama de Tauc utilizado para determinar E_g de las películas delgadas.

El ajuste lineal para calcular el E_g que se muestra en la Figura 3.18, indica que nuestra película de NiO presenta un valor de E_g de 3.70 eV, que cae dentro del rango de los valores reportados (3.4 – 4.3 eV) [6]. Del ajuste lineal para la película de Co_3O_4 se pueden observar dos extrapolaciones, las cuales corresponden a las transiciones $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ con valores de 2.00 y 1.48 eV, respectivamente. El resultado para el E_g de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ se encuentra dentro de los valores típicamente reportados de 2.00 – 2.20 eV, sin embargo, el segundo E_g para la transición $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ difiere ligeramente de los valores reportados [61]. Finalmente,

las muestras M-1, M-2, M-3 y M-4 presentaron valores en un rango de 2.18 – 2.20 eV que coinciden dentro del rango de los valores reportados (2.1 – 2.4 eV [64]).

3.3 Transistor de películas delgadas

3.3.1 Fabricación del dispositivo

En este proyecto de investigación, en el dispositivo fabricado se empleó cromo como electrodo compuerta, SiO_2 como material dieléctrico, NiCo_2O_4 (M-3) como material semiconductor y, finalmente, una bicapa de níquel y cromo como contacto superior. En la Figura 3.19 se pueden observar los resultados obtenidos de las etapas de fotolitografía mencionados en la sección 2.3.2. Las imágenes mostradas en la Figura 3.19 corresponden a:

- a) Resultado de la primera etapa de transferencia de patrones micrométricos para la fabricación de la compuerta de cromo.
- b) Después de la fabricación de la compuerta de cromo, se depositan las capas de $\text{SiO}_2/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Parileno}$ (protección del semiconductor). Aquí, se presenta el resultado de la segunda etapa de transferencia de patrones micrométricos para la delimitación de la capa de parileno y, posteriormente, de NiCo_2O_4 . Es preciso mencionar que, en la etapa de remoción del NiCo_2O_4 , la solución acida también removía parte del SiO_2 . Esto no fue un problema grave, debido a que la mayor parte del cromo (compuerta) no se dañaba. Sin embargo, en las imágenes e y d es posible notar manchas oscuras de SiO_2 , debido a la remoción no deseada del material.
- c) Aquí, se muestra el resultado de la tercera y cuarta etapa de transferencia de patrones para abrir vías a la compuerta de cromo y al NiCo_2O_4 , respectivamente.
- d) Posteriormente, la quinta y última etapa de transferencia de patrones para delimitar el área de los contactos superiores (níquel y cromo). Aquí se utiliza fotoresina negativa para preparar el sustrato y, en la última etapa, aplicar el proceso de *lift-off*.
- e) Finalmente, se muestra la geometría del dispositivo terminado correspondiente a un

ancho (W) y largo (L).

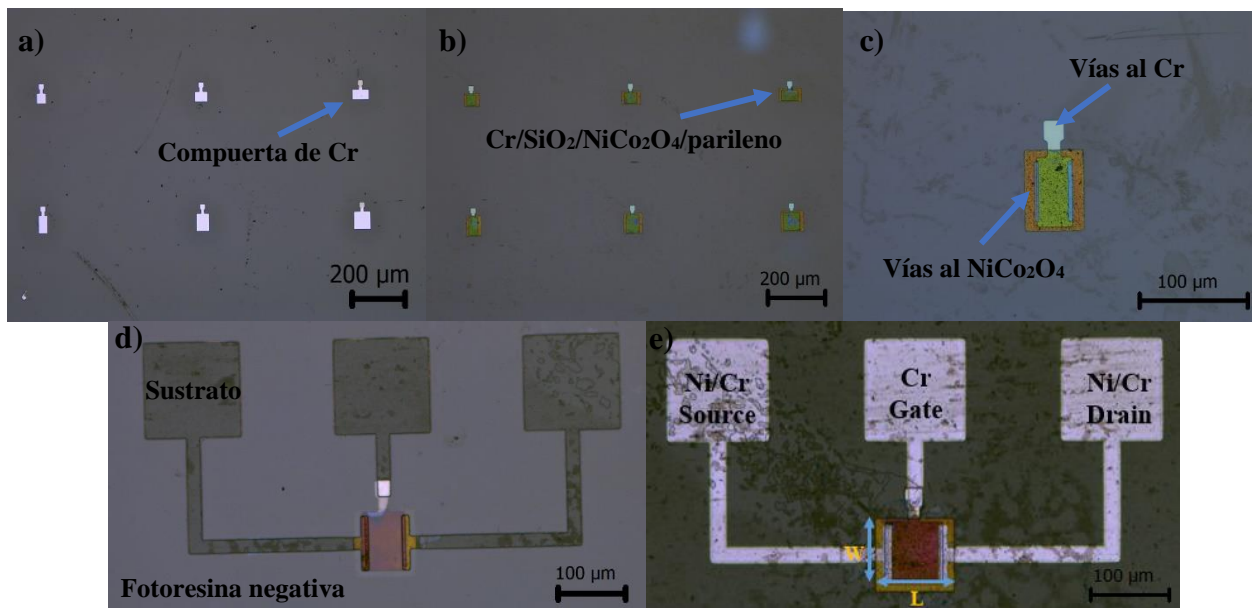


Figura 3.19. Proceso de fabricación del dispositivo.

3.3.2 Medición eléctrica del dispositivo

En este trabajo, uno de los objetivos fue lograr el desarrollo de un dispositivo a base de NiCo_2O_4 , específicamente un transistor de películas delgadas, debido a sus grandes aplicaciones en la industria. Se hicieron mediciones de corriente-voltaje para el dispositivo fabricado. Las mediciones se tomaron haciendo un barrido de voltaje entre los electrodos fuente y drenador de 0 a -10 V. El voltaje suministrado entre los electrodos de fuente y compuerta se varió entre 0 y -3.5 V. La polarización aplicada es específicamente para el funcionamiento de un TFT tipo p . La Figura 3.20 presenta los resultados experimentales de la curva de corriente-voltaje obtenida para el transistor de películas delgadas. Las dimensiones del transistor fabricado son un ancho de canal de $W = 80 \mu\text{m}$ y una longitud de canal de $20 \mu\text{m}$. Las cargas se inyectan a través del electrodo fuente y son recogidas por el electrodo drenador. La Figura 3.20 evidencia este comportamiento al incrementarse la corriente en el drenador, I_{DS} , al incrementar el voltaje suministrado entre los electrodos de fuente y compuerta (V_{GS}), es decir, el transistor cumple con las cualidades de un dispositivo

modulador de corriente. Además, es posible distinguir las regiones lineales y de saturación típicas de estos dispositivos. La medición obtenida es típica de un transistor TFT tipo *p* y, como consecuencia, afirma el comportamiento tipo *p* del semiconductor sintetizado en este trabajo (NiCo_2O_4). No obstante, cuando se incrementa el voltaje entre los electrodos de fuente y compuerta, es posible observar un incremento en la corriente de $\approx -1 \times 10^{-6}$ a -3×10^{-5} A. Asimismo, utilizando la ecuación 2.9 cuando V_{DS} se aproxima a 0 V, es posible calcular la movilidad de efecto campo (μ) y el voltaje umbral (V_{T}) del dispositivo, con valores de 0.51 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) y 0.03 V, respectivamente. Los valores obtenidos son menores que los reportados en la Tabla 1.2 de la sección 1.3 para dispositivos TFT basados en SnO, Cu_2O y NiO. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que aquí se resumen algunos de los mejores resultados obtenidos en la última década para estos materiales y que, en su mayoría, se sintetizaron a partir de métodos físicos. Este trabajo demuestra que las películas delgadas de NiCo_2O_4 sintetizadas por el método de baño químico se pueden incorporar en dispositivos electrónicos como el TFT con la tecnología de fotolitografía. Adicionalmente, dentro de lo investigado, podemos comentar que no fue posible encontrar un reporte académico donde se fabrique un dispositivo TFT basado en películas delgadas de NiCo_2O_4 tipo *p*.

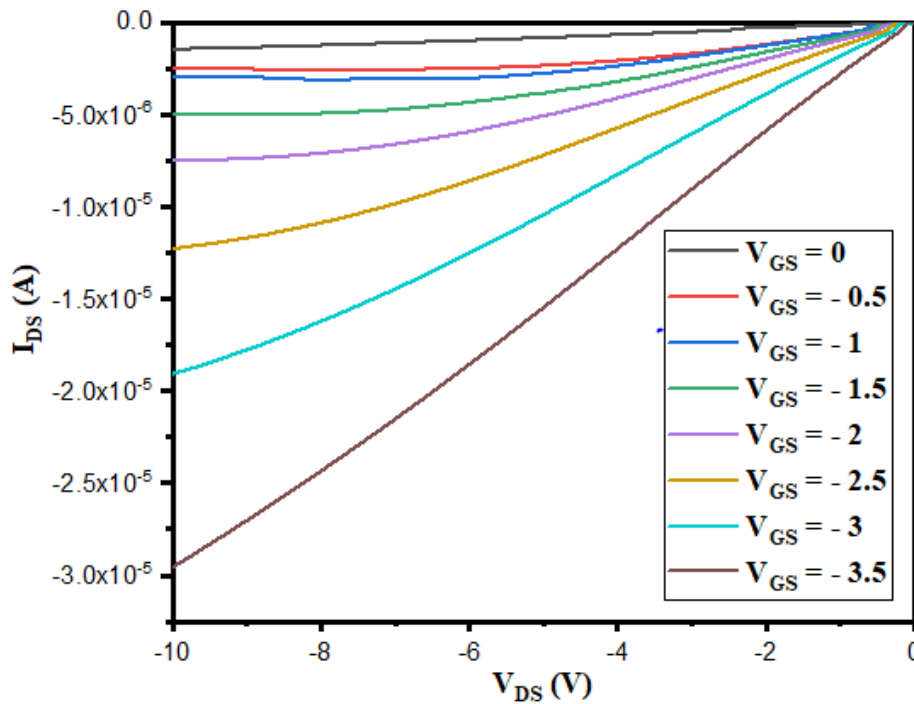


Figura 3.20. Curva I-V para el transistor de películas delgadas.

Capítulo 4

4. Conclusiones

En este trabajo de tesis fue posible sintetizar películas delgadas de NiO y Co₃O₄ con éxito, a través de la técnica de baño químico utilizando formulaciones amigables con el medio ambiente, una temperatura de 60°C en el baño químico y un tratamiento térmico de 400°C. La combinación de las formulaciones del NiO y Co₃O₄ permitió la síntesis de películas delgadas de NiCo₂O₄ (M-1, M-2, M-3 y M-4). Los óxidos metálicos productos de la solución reacción del baño químico y tratamientos térmicos de 400°C presentaron buena afinidad al sustrato de vidrio, favoreciendo la formación de películas delgadas transparentes.

El estudio por XPS confirmó la síntesis de NiO, Co₃O₄ y la formación de un nuevo compuesto, donde la composición química más cercana a la ideal obtenida fue de Ni_{1.10}Co_{2.06}O₄ (M-3). La variación de precursor de níquel en la formulación permitió la incorporación de diferentes concentraciones atómicas de níquel en la muestra, con valores entre 5.9 y 17.2 %. Asimismo, fue posible estudiar el efecto de la temperatura en los tratamientos térmicos en las muestras con formulación M-3 para la transformación de hidróxido metálico a óxido metálico. Se encontró que, a temperaturas mayores de 300°C, la película de hidróxido se transforma en óxido y el pico de la señal de oxígeno 1s perteneciente al óxido se hace más intenso cuando se aumenta la temperatura del tratamiento térmico a 400°C.

Por otro lado, los resultados de las pruebas eléctricas para las películas delgadas obtenidas muestran una conductividad tipo-*p*. Las películas de NiO y Co₃O₄ presentaron una resistividad muy alta, mostrando no ser atractivas para su uso como semiconductor activo en un transistor. En la caracterización eléctrica de las películas sintetizadas con diferentes

concentraciones de níquel se observa la modificación de la concentración de portadores mayoritarios, resistividad y movilidad de forma significativa conforme se aumenta la concentración atómica de níquel, con un cambio máximo de aproximadamente 6 órdenes de magnitud en comparación a la película delgada de Co_3O_4 . La muestra con formulación M-3 presentó las mejores propiedades eléctricas con una concentración de portadores mayoritarios de 6×10^{19} ($1/\text{cm}^3$), una movilidad de 0.1 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y una resistividad de 0.94 ($\Omega\cdot\text{cm}$). Por lo tanto, esta fue seleccionada para utilizarla como semiconductor activo en la fabricación de un transistor.

En relación con la caracterización de la superficie por medio de AFM, se observó que las películas delgadas tienen una superficie rugosa con valores de raíz cuadrada (RMS) entre 10.21 y 19.16 nm. Los estudios de difracción de rayos X revelaron que las películas delgadas presentan un comportamiento amorfo, lo que indica que las películas no mostraron un ordenamiento cristalino en su estructura atómica. Los espectros de transmisión manifestaron una transmitancia promedio en la región visible de 80% , $40 - 75\%$ y $60 - 90\%$ para las películas de NiO , Co_3O_4 y NiCo_2O_4 , respectivamente. Adicionalmente, las brechas prohibidas de energía obtenidas fueron de 3.70 , $1.48 - 1.90$ y $2.18 - 2.20$ eV para las películas de NiO , Co_3O_4 y NiCo_2O_4 , respectivamente.

Por último, se logró el desarrollo de una metodología para la fabricación de un transistor de películas delgadas utilizando una película delgada de NiCo_2O_4 como semiconductor activo mediante la tecnología de fotolitografía. Asimismo, la medición eléctrica del transistor permitió la modulación de la corriente a través de la aplicación de diferentes voltajes entre los electrodos de fuente y compuerta. Se observó una amplificación en la corriente de $\approx -1 \times 10^{-6}$ a -3×10^{-5} A.

5. Bibliografía

- [1] Donald, A., & Wendelin, W. (2016). *Ciencia e Ingeniería de Materiales (7th Edition)*. Cengage Learning Editores SA de CV. <https://bookshelf-ref.vitalsource.com/books/9786075260631>
- [2] Mercado, A. M., Facio, M. M., Flores, F. F., & Moya, A. G. (2016). Historia Y Evolución De La Industria De Semiconductores Y La Integración De México En El Sector. *European Scientific Journal, ESJ*, 12(18), 65. <https://doi.org/10.19044/esj.2016.v12n18p65>
- [3] Yu, P.Y., Cardona, M. (2010). Introduction. In: *Fundamentals of Semiconductors. Graduate Texts in Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1007/978-3-642-00710-1_1
- [4] Wager, J.F., Keszler, D.A., Presley, R.E. (2008). Introduction. In: *Transparent Electronics*. Springer, Boston, MA. https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1007/978-0-387-72342-6_1
- [5] Wang, Z., Nayak, P. K., Caraveo-Frescas, J. A., & Alshareef, H. N. (2016). Recent Developments in p-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices. *Advanced Materials*, 28(20), 3831–3892. doi:10.1002/adma.201503080
- [6] Napari, M., Huq, T. N., Hoyer, R. L. Z., & MacManus-Driscoll, J. L. (2020). Nickel oxide thin films grown by chemical deposition techniques: Potential and challenges in next-generation rigid and flexible device applications. *InfoMat*. doi:10.1002/inf2.12146
- [7] Martínez-Gil, M., Pintor-Monroy, M. I., Cota-Leal, M., Cabrera-German, D., Garzon-Fontecha, A., Quevedo-López, M. A., & Sotelo-Lerma, M. (2017). Influence of annealing temperature on nickel oxide thin films grown by chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 72, 37–45. doi: 10.1016/j.mssp.2017.09.021
- [8] Martínez-Gil, M., Cabrera-German, D., Pintor-Monroy, M. I., García-Valenzuela, J. A., Cota-Leal, M., De la Cruz, W., ... Sotelo-Lerma, M. (2020). Effect of annealing temperature on the thermal transformation to cobalt oxide of thin films obtained via chemical solution

deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, 104825. doi: 10.1016/j.mssp.2019.104825

[9] Wang H, Wu G, Cai X, et al. Effect of growth temperature on structure and optical characters of NiO films fabricated by PA-MOCVD. *Vacuum*. 2012; 86:2044-2047

[10] Thimsen, E., Martinson, A. B. F., Elam, J. W., & Pellin, M. J. (2012). Energy Levels, Electronic Properties, and Rectification in Ultrathin p-NiO Films Synthesized by Atomic Layer Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32), 16830–16840. doi:10.1021/jp302008k

[11] Münzenrieder, N., Zysset, C., Petti, L., Kinkeldei, T., Salvatore, G. A., & Tröster, G. (2013). Room temperature fabricated flexible NiO/IGZO pn diode under mechanical strain. *Solid-State Electronics*, 87, 17–20. doi: 10.1016/j.sse.2013.04.030

[12] Miquelot, A., Despotopoulou, M., Vahlas, C., Villeneuve, C., Dragoë, N., Prud'homme, N., & Debieu, O. (2019). Morphological, structural, optical, and electrical study of nanostructured thin films: charge transport mechanism of p-type Co₃O₄. *Materials Chemistry and Physics*, 122059. doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.12

[13] Louardi, Ahmed & Chtouki, Tarek & Rmili, A. & Elidrissi, Bouhya & Erguig, H. (2016). Effect of annealing temperature on the optical properties of Co₃O₄ thin films prepared by spray pyrolysis. 11. 1432-1435.

[14] Windisch, C. F., Ferris, K. F., & Exarhos, G. J. (2001). Synthesis and characterization of transparent conducting oxide cobalt–nickel spinel films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(4), 1647–1651. doi:10.1116/1.1351799

[15] Calin, G., Irimia, M., Scarlat, C., Purica, M., Comanescu, F., & Iacomi, F. (2010). Synthesis and characterization of nickel cobalt oxide thin films. *CAS 2010 Proceedings (International Semiconductor Conference)*. doi:10.1109/smicnd.2010.5650627

[16] Windisch, C., Exarhos, G., Ferris, K., Engelhard, M., & Stewart, D. (2001). Infrared transparent spinel films with p-type conductivity. *Thin Solid Films*, 398-399, 45–52. doi:10.1016/s0040-6090(01)01302-5

- [17] Zhang, J., Mei, Q., Ding, Y., Guo, K., Yang, X., & Zhao, J. (2017). Ordered Mesoporous NiCo₂O₄ Nanospheres as a Novel Electrocatalyst Platform for 1-Naphthol and 2-Naphthol Individual Sensing Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(35), 29771–29781. doi:10.1021/acsami.7b08497
- [18] Mana MIYACHI, Manabu HAGIWARA, Shinobu FUJIHARA, Fabrication of p-type semiconducting NiCo₂O₄ thin films using hydroxide nanoplatelet precursors and their application to N749-sensitized photocathodes, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2021, Volume 129, Issue 7, Pages 348-354, Released on J-STAGE July 01, 2021, Online ISSN 1348-6535, Print ISSN 1882-0743, <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20229>, https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/129/7/129_20229/_article/-char/en
- [19] Bitla, Y., Chin, YY., Lin, JC. et al. Origin of metallic behavior in NiCo₂O₄ ferrimagnet. *Sci Rep* 5, 15201 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep15201>
- [20] Yanmei Li, Xiao Han, Tingfeng Yi, Yanbing He, Xifei Li, Review and prospect of NiCo₂O₄-based composite materials for supercapacitor electrodes, *Journal of Energy Chemistry*, Volume 31, 2019, Pages 54-78, ISSN 2095-4956, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.05.010>
- [21] Wang, Q., Liu, B., Wang, X., Ran, S., Wang, L., Chen, D., & Shen, G. (2012). Morphology evolution of urchin-like NiCo₂O₄ nanostructures and their applications as pseudocapacitors and photoelectrochemical cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(40), 21647. doi:10.1039/c2jm34705a
- [22] Wei, T.-Y., Chen, C.-H., Chien, H.-C., Lu, S.-Y., & Hu, C.-C. (2010). A Cost-Effective Supercapacitor Material of Ultrahigh Specific Capacitances: Spinel Nickel Cobaltite Aerogels from an Epoxide-Driven Sol-Gel Process. *Advanced Materials*, 22(3), 347–351. doi:10.1002/adma.200902175
- [23] Wang, H., Gao, Q., & Jiang, L. (2011). Facile Approach to Prepare Nickel Cobaltite Nanowire Materials for Supercapacitors. *Small*, n/a–n/a. doi:10.1002/sml.201100534
- [24] Salunkhe, R. R., Jang, K., Yu, H., Yu, S., Ganesh, T., Han, S.-H., & Ahn, H. (2011). Chemical synthesis and electrochemical analysis of nickel cobaltite nanostructures for

supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(23), 6677–6682. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.03.136

[25] Waghmode, R. B., Maile, N. C., Lee, D. S., & Torane, A. P. (2020). Chemical bath synthesis of NiCo₂O₄ nanoflowers with nanorods like thin film for flexible supercapacitor application-effect of urea concentration on structural conversion. *Electrochimica Acta*, 136413. doi: 10.1016/j.electacta.2020.136413

[26] Waghmode, R. B., & Torane, A. P. (2016). Hierarchical 3D NiCo₂O₄ nanoflowers as electrode materials for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(6), 6133–6139. doi:10.1007/s10854-016-4540-3

[27] Sharma, A., Bhojane, P., Rana, A. K., Kumar, Y., & Shirage, P. M. (2017). Mesoporous nickel cobalt hydroxide/oxide as an excellent room temperature ammonia sensor. *Scripta Materialia*, 128, 65–68. doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.10

[28] A. Kassim, H. S. Min, T. W. Tee, and N. C. Fei, “Influence of triethanolamine on the chemical bath deposited nis thin films,” *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 359–361, 2011, doi: 10.3844/ajassp.2011.359.361.

[29] J. I. Contreras-Rascón, J. Díaz-Reyes, S. Luna-Suárez, R. C. Carrillo-Torres, and R. Sánchez-Zeferino, “Characterisation of chemical bath deposition PbS nanofilms using polyethyleneimine, triethanolamine and ammonium nitrate as complexing agents,” *Thin Solid Films*, vol. 692, no. March, p. 137609, 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.137609.

[30] P. Němec, I. Němec, P. Nahálková, K. Knížek, and P. Malý, “Ammonia-free chemical bath deposition of CdS films: Tailoring the nanocrystal sizes,” *J. Cryst. Growth*, vol. 240, no. 3–4, pp. 484–488, 2002, doi: 10.1016/S0022-0248(02)00930-2.

[31] Chopra, K. L., & Kaur, I. (Eds.). (1983). *Thin Film Device Applications*. doi:10.1007/978-1-4613-3682-2

[32] P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, J.G. Nunes, Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1117–1119.

- [33] Bayraktaroglu, B., Leedy, K., & Neidhard, R. (2008). Microwave ZnO Thin-Film Transistors. *IEEE Electron Device Letters*, 29(9), 1024–1026. doi:10.1109/led.2008.2001635
- [34] Wang, Z., Nayak, P.K., Caraveo-Frescas, J.A. and Alshareef, H.N. (2016), Recent Developments in p-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices. *Adv. Mater.*, 28: 3831-3892. <https://doi.org/10.1002/adma.201503080>
- [35] Ouyang, Z.; Wang, W.; Dai, M.; Zhang, B.; Gong, J.; Li, M.; Qin, L.; Sun, H. Research Progress of p-Type Oxide Thin-Film Transistors. *Materials* 2022, 15, 4781. <https://doi.org/10.3390/ma15144781>
- [36] Chris A. Mack, *Field guide to optical lithography*, volume FG06, 1-3. SPIE, Bellingham Washington (2006).
- [37] Lathrop, Jay W. (2013). "The Diamond Ordnance Fuze Laboratory's Photolithographic Approach to Microcircuits - IEEE Journals & Magazine". *IEEE Annals of the History of Computing*. 35: 48–55.
- [38] Klaus J. Bachmann. *The materials science of microelectronics*, 351-358, VCH, Raleigh, North Carolina (1995).
- [39] Hong Xiao. *Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology*, Second Edition, SPIE, (2012).
- [40] (2002). *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203909096>
- [41] Guire, M.R.D., Bauermann, L.P., Parikh, H., Bill, J. (2013). *Chemical Bath Deposition*. In: Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., Payne, D. (eds) *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer, Vienna. https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1007/978-3-211-99311-8_14
- [42] *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* (2a. ed.), edited by Marisol Faraldos, and Consuelo Goberna, Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2009. ProQuest Ebook Central, <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliodgbsp/detail.action?docID=3196522>.

- [43] Neamen, D. A. (2003). *Semiconductor physics and devices: basic principles*. McGraw-hill.
- [44] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials science and engineering: an introduction* (Vol. 9). New York: Wiley.
- [45] Ramadan, A. A., Gould, R. D., & Ashour, A. (1994). On the Van der Pauw method of resistivity measurements. *Thin Solid Films*, 239(2), 272–275. doi:10.1016/0040-6090(94)90863-x
- [46] Gatzen, H.H., Saile, V., Leuthold, J. (2015). *Deposition Technologies*. In: *Micro and Nano Fabrication*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1007/978-3-662-44395-8_3
- [47] Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051
- [48] Yang, J., Wang, B., Zhang, Y., Ding, X., & Zhang, J. (2018). Low-Temperature Combustion Synthesis & UV Treatment Processed Li:NiOx Semiconductors Fabricated by Solution Method for High-Performance Flexible Transparent Electronics. *Journal of Materials Chemistry C*. doi:10.1039/c8tc04594a
- [49] Yu, J.-H., Nam, S.-H., Eun Gil, Y., & Boo, J.-H. (2020). The effect of ammonia concentration on the microstructure and electrochemical properties of NiO nanoflakes array prepared by chemical bath deposition. *Applied Surface Science*, 147441. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147441
- [50] L. Berkat, L. Cattin, A. Reguig, M. Regragui, J.C. Bernède, Comparison of the physico-chemical properties of NiO thin films deposited by chemical bath deposition and by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 89, Issue 1, 2005, Pages 11-20, ISSN 0254-0584, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.07.005>.
- [51] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database*, Wiley Interscience, 1992, Appendices 3.1 and 3.2.

- [52] Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C., & McIntyre, N. S. (2006). New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science*, 600(9), 1771–1779. doi: 10.1016/j.susc.2006.01.041
- [53] Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2012). The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(7), 2434. doi:10.1039/c2cp22419d
- [54] Xie, S., Liu, Y., Deng, J., Yang, J., Zhao, X., Han, Z., ... Dai, H. (2017). Insights into the active sites of ordered mesoporous cobalt oxide catalysts for the total oxidation of o-xylene. *Journal of Catalysis*, 352, 282–292. doi: 10.1016/j.jcat.2017.05.016
- [55] Mo, S., Li, S., Ren, Q., Zhang, M., Sun, Y., Wang, B., ... Ye, D. (2018). Vertically-aligned Co₃O₄ arrays on Ni foam as monolithic structured catalysts for CO oxidation: effects of morphological transformation. *Nanoscale*, 10(16), 7746–7758. doi:10.1039/c8nr00147b
- [56] Lai, C., Wang, Y., Fu, L., Song, H., Liu, B., Pan, D., Guo, Z., Seok, I., Li, K., Zhang, H., & Dong, M. (2022). Aqueous flexible all-solid-state NiCo-Zn batteries with high capacity based on advanced ion-buffering reservoirs of NiCo₂O₄. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 5(1), 536-546.
- [57] Chen, Le; Yang, Jinhui; Klaus, Shannon; Lee, Lyman J.; Woods-Robinson, Rachel; Ma, Jie; Lum, Yanwei; Cooper, Jason K.; Toma, Francesca M.; Wang, Lin-Wang; Sharp, Ian D.; Bell, Alexis T.; Ager, Joel W. (2015). p-Type Transparent Conducting Oxide/n-Type Semiconductor Heterojunctions for Efficient and Stable Solar Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 137(30), 9595–9603. doi:10.1021/jacs.5b03536
- [58] Kandalkar, S. G., Gunjekar, J. L., Lokhande, C. D., & Joo, O.-S. (2009). Synthesis of cobalt oxide interconnected flacks and nano-worms structures using low temperature chemical bath deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2), 594–598. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.11.095
- [59] Chen, Y., Sun, Y., Dai, X., Zhang, B., Ye, Z., Wang, M., & Wu, H. (2015). Tunable electrical properties of NiO thin films and p-type thin-film transistors. *Thin Solid Films*, 592, 195–199. doi: 10.1016/j.tsf.2015.09.025

[60] Wager, J.F., Keszler, D.A., Presley, R.E. (2008). *Materials*. In: *Transparent Electronics*. Springer, Boston, MA. https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1007/978-0-387-72342-6_4

[61] Lakehal, Abdelhak et al. Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co₃O₄ prepared via Sol-Gel technique. *Materials Research* [online]. 2018, v. 21, n. 3 [Accessed 21 October 2022], e20170545. Available from: <<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0545>>. Epub 07 Feb 2018. ISSN 1980-5373.

[62] Barreca, D., Massignan, C., Daolio, S., Fabrizio, M., Piccirillo, C., Armelao, L., & Tondello, E. (2001). Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition. *Chemistry of Materials*, 13(2), 588–593. doi:10.1021/cm001041x

[63] Wang, S., Zhang, B., Zhao, C., Li, S., Zhang, M., & Yan, L. (2011). Valence control of cobalt oxide thin films by annealing atmosphere. *Applied Surface Science*, 257(8), 3358–3362. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.11.024

[64] Papadas, I. T., Ioakeimidis, A., Armatas, G. S., & Choulis, S. A. (2018). Low-Temperature Combustion Synthesis of a Spinel NiCo₂O₄ Hole Transport Layer for Perovskite Photovoltaics. *Advanced Science*, 5(5), 1701029. doi:10.1002/advs.201701029

[65] Scofield, J. H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2), 129–137. doi:10.1016/0368-2048(76)80015-1