



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE DIODOS DE NiO/ZnO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

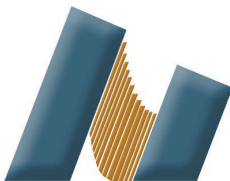
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A:

PAUL GALLEGOS SANCHEZ

DIRECTORES:

**DR. WENCEL JOSÉ DE LA CRUZ HERNÁNDEZ
MC. IVONNE JULIETA SILVA CONTRERAS**



ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, 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.

Resumen

La tecnología se ha convertido en una parte esencial de nuestra vida cotidiana, lo cual ha impulsado la miniaturización de los componentes electrónicos, como los diodos, resistencias, capacitores y transistores. Este trabajo se enfoca en la fabricación de micro-diodos rectificadores de NiO/ZnO partiendo del crecimiento de películas delgadas de NiO y ZnO por el método de ablación láser reactivo a temperatura ambiente y con blancos metálicos. Las películas delgadas depositadas fueron caracterizadas por los métodos de Van der Pau y efecto Hall. La película delgada de NiO depositada a 25 mTorr de presión de oxígeno fue aquella que exhibió menor resistividad y mayor movilidad. Por otro lado, con la finalidad de conocer la rugosidad de las películas delgadas depositadas se analizaron por medio de la microscopía de fuerza atómica, donde se observó un aumento en la rugosidad cuadrática media de las películas delgadas de NiO a medida que la presión de trabajo del depósito aumenta. Así mismo, se obtuvo una primera aproximación a la concentración atómica relativa de la película delgada de NiO depositada a 25 mTorr y ZnO por medio de la espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X, obteniendo un exceso de oxígeno para la película delgada de NiO y una deficiencia de oxígeno para la película delgada de ZnO. Además, se midió la transmitancia de las películas delgadas por espectroscopía UV-Vis, por la cual se determinó que las películas delgadas de NiO y ZnO poseen una transmitancia promedio del $\approx 62\%$ y $\approx 86\%$ en el espectro visible de la luz, respectivamente, lo cual convierte a la unión p-n un posible candidato para aplicaciones transparentes. Finalmente, micro-diodos rectificadores lograron ser fabricados por medio de fotolitografía, los cuales fueron medidos eléctricamente, mostrando una curva típica de un diodo rectificador con un bajo voltaje de activación. En consecuencia, los micro-diodos rectificadores fabricados tienen potencial para ser usado en aplicaciones de bajo consumo energético.

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis padres Mario y Gabriela por ofrecerme su amor y apoyo incondicional durante toda mi vida. A mis hermanos, Anthony, Marion y Mario también les agradezco por haberme acompañado en todo momento. Este logro no solo es mío, también es de ustedes.

A mi familia de Oaxaca, mis abuelos; Cristina, Josephina, Francisco y Petrona, mis tíos; Adán, Veva, Felipe, Dominga, Blanca, Upo, Fernando, Pedro, Hortencia y muchos más, les doy las gracias, por haberme apoyado desde lejos y hacerme saber que siempre contaré con su respaldo.

También quiero agradecerle a Daira, por haberme acompañado estos últimos años, por ser mi confidente y haber compartido conmigo tantas experiencias que, sin duda alguna, endulzaron mi vida, te amo.

A mis asesores, el Dr. Wencel de la Cruz y Mc. Ivonne Silva quienes no solo me abrieron, también me acompañaron con mucha paciencia y compartieron su experiencia para acelerar mi proceso de aprendizaje desde el día cero. Gracias a mi grupo NANODID por recibirme con los brazos abiertos, apoyarme y compartir un poco de su experiencia que sin duda me ayudaron en la elaboración de este trabajo.

No me puedo olvidar de mi amiga Anabee, gracias por compartirme tu amistad y abrirme las puertas de tu casa y de tu familia, mi casa es tu casa. Igual gracias a mis amigos; Jesús, Antonio, Mario, Cecy, Abel, Arturo, Aaron y Kerch que siempre estuvieron jalando a todo, hasta donde decía empujar. Gracias a mis amigos/vecinos de Cobre 311; Alejandro, Viri, Sebas, Victor, Elias, Renee y Cuau que me enseñaron lo cálido que puede ser vivir tan cerca.

También gracias al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, así como al personal que constituye

esta institución. Asimismo, agradezco al Dr. Oscar Raymond, Dr. Leonel Cota y Dr. Eduardo Murillo, por formar parte de mi jurado para examen profesional.

Quiero agradecer al Dr. Harvi Castillo, a la M.I. Irene Barberena y a la Dra. Noemí Abundiz por el apoyo y entrenamiento proporcionado para el uso de los equipos de la UNaFab necesarios para este trabajo. Agradezco al Laboratorio Nacional de Nanofabricación, a los proyectos PAPIIT-IT101021, CF-2023-G-687 y Conacyt N.º 194758 por el financiamiento de este trabajo de tesis.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Materiales semiconductores	3
1.2. Unión p-n	8
1.3. Diodo rectificador	9
1.4. Hipótesis	11
1.5. Objetivo general	11
1.6. Objetivos específicos	11
2. Metodología	12
2.1. Síntesis de películas delgadas	12
2.1.1. Limpieza de sustratos	12
2.1.2. Depósito por láser pulsado	12
2.2. Caracterización de películas delgadas	14
2.2.1. Caracterización eléctrica	14
2.2.2. Microscopía de fuerza atómica	16
2.2.3. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	17
2.2.4. Espectroscopía UV-Vis	19
2.3. Fabricación del dispositivo	20
2.3.1. Proceso de fotolitografía	20
2.3.2. Proceso de fabricación del dispositivo	22
2.3.2.1. Película delgada de oro	24
2.3.2.2. Películas delgadas de óxido de níquel y óxido de zinc	25
2.3.2.3. Película delgada de poli(p-xilileno)	25
2.3.2.4. Película delgada de cromo	26
2.3.3. Caracterización eléctrica del dispositivo	27
3. Resultados	29
3.1. Caracterización de las películas delgadas	29
3.1.1. Caracterización eléctrica	29
3.1.2. Caracterización morfológica de superficie	31
3.1.3. Caracterización química	34
3.1.4. Caracterización óptica	38
3.2. Caracterización eléctrica del dispositivo	40
4. Conclusiones	43
5. Referencias	45

Índice de figuras

Figura 1. a) Diodo de vacío C 5U4G, b) Esquema simplificado de un diodo de vacío.	1
Figura 2. Clasificación de los métodos bottom-up.	2
Figura 3. Esquema de la estructura de bandas para a) metales, b) semiconductores y c) aislantes a 0 K.	4
Figura 4. Esquema de una unión p-n.	8
Figura 5. Unión p-n con potencial eléctrico aplicado. a) Polarización directa. b) Polarización inversa.	9
Figura 6. Curva I-V típica de un diodo rectificador.	10
Figura 7. Esquema de un montaje típico de un sistema de PLD.	13
Figura 8. Esquema del comportamiento de los portadores de carga en un semiconductor durante una medición del efecto Hall.	15
Figura 9. Posición de las puntas colocadas en las películas delgadas para las mediciones Van de Pauw y Hall.	16
Figura 10. Esquema del proceso de fotolitografía convencional con fotorresina positiva.	21
Figura 11. Esquema ilustrativo del proceso de lift-off con fotorresina positiva.	22
Figura 12. a) Diseño del juego de fotomáscaras de los diodos rectificadores, b) patrón de prueba amplificado.	23
Figura 13. Esquema del diodo fabricado.	24
Figura 14. Esquema un montaje típico de un sistema de depósito por pulverización catódica o sputtering.	26
Figura 15. Posición de los micromanipuladores para realizar las mediciones I-V del diodo.	28
Figura 16. Imágenes de la topografía de las películas delgadas depositadas en este trabajo. Películas delgadas de NiO a) 17 mTorr, b) 25 mTorr, c) 28 mTorr, y película delgada de ZnO depositadas a presión de trabajo de d) 5 mTorr.	31
Figura 17. Gráficas de perfiles de líneas obtenidas a partir de las imágenes de AFM de los escalones hechos durante el depósito para las películas delgadas. La línea negra representa el ajuste realizado para la medición real.	33
Figura 18. Espectro general de baja resolución para la película delgada de NiO depositada a 25 mTorr.	35
Figura 19. Espectros de XPS de alta resolución de las señales del a) Ni 2p y b) O 1s.	35
Figura 20. Espectro general de baja resolución para la película delgada de ZnO depositada a 5 mTorr.	37
Figura 21. Espectro de alta resolución del a) Ni 2p, b) O 1s.	38
Figura 22. a) Transmitancia de las películas delgadas.	39
Figura 23. Gráfico de Tauc de las películas delgadas de a) NiO depositada a 25 mTorr y b) de ZnO depositada a 5 mTorr. Las líneas punteadas en el gráfico Tauc representan la interpolación al eje de la energía para la obtención de E_g .	40
Figura 24. Curva I-V del a) NiO-Au, b) ZnO-Cr.	40
Figura 25. Gráfico de densidad de corriente en escala logarítmica respecto al voltaje aplicado. La figura incrustada muestra la curva I-V obtenida del instrumento de medición.	41

1. Introducción

En los últimos años, la tecnología se ha convertido en una extensión del desarrollo humano, impulsando así un rápido avance tecnológico para satisfacer las necesidades actuales. Uno de los factores más relevantes en este desarrollo es la miniaturización de los componentes electrónicos, como los diodos, resistencias, capacitores y transistores.

Los orígenes de la electrónica se remontan al año 1904, cuando John Ambrose Fleming creó el diodo de vacío o válvula termoiónica, el cual basa su funcionamiento en el efecto Edison patentado por Thomas A. Edison en 1883, mismo que se muestra en la Figura 1. El diodo de vacío consiste en un tubo de vidrio al vacío, el cual contiene en su interior dos electrodos; el cátodo se calienta para provocar la emisión de electrones; y el ánodo se mantiene a temperatura ambiente. Finalmente, al conectar los electrodos a una fuente y aplicar un voltaje positivo al ánodo, los electrones emitidos del cátodo serán atraídos hacia el ánodo, por lo cual circulará una corriente eléctrica a través del vacío, sin embargo, si el voltaje aplicado es negativo no circulará corriente (Pridham, 1968).

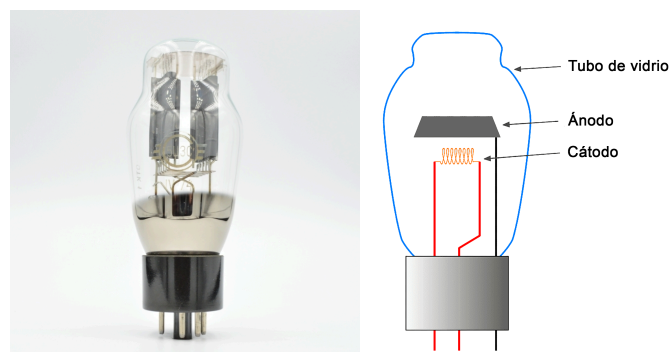


Figura 1. a) Diodo de vacío C 5U4G¹, b) Esquema simplificado de un diodo de vacío².

¹ Figura obtenida de nesstone.com.

² Figura modificada de p-ngwing.com

Posteriormente, añadiendo un electrodo extra al diodo se creó el triodo que amplificaba señales débiles (Forest, 1907), sin embargo, este sería reemplazado por el transistor en 1947, el cual era 100 veces más pequeño que los tubos de vacío (Wong & Iwa, 2005). Con el paso de los años Gordon Moore observó que la densidad de transistores en un microchip seguía una tendencia exponencial, con lo cual predijo que cada dos años el número de transistores en un microprocesador se duplicaría como consecuencia de la miniaturización de los mismos (van Roosmalen & Zhang, 2009).

La miniaturización de los dispositivos electrónicos se ha logrado principalmente a partir de dos enfoques; el estudio y desarrollo de técnicas que permiten la generación de películas delgadas; y el desarrollo de procesos para la formación de patrones nanométricos.

Las películas delgadas son aquellos materiales cuyo espesor varía de fracciones de nanómetros hasta micrómetros. De forma general, las técnicas de síntesis de películas delgadas se clasifican en métodos *top-down* y *bottom-up*. Los métodos *bottom-up* son usados para producir estructuras complejas a partir de átomos o moléculas, las cuales pueden adaptarse con la finalidad de controlar las características físicas y químicas de los materiales (Benelmekki & Erbe, 2019). En la Figura 2 se muestran la clasificación de algunas técnicas *bottom-up*.

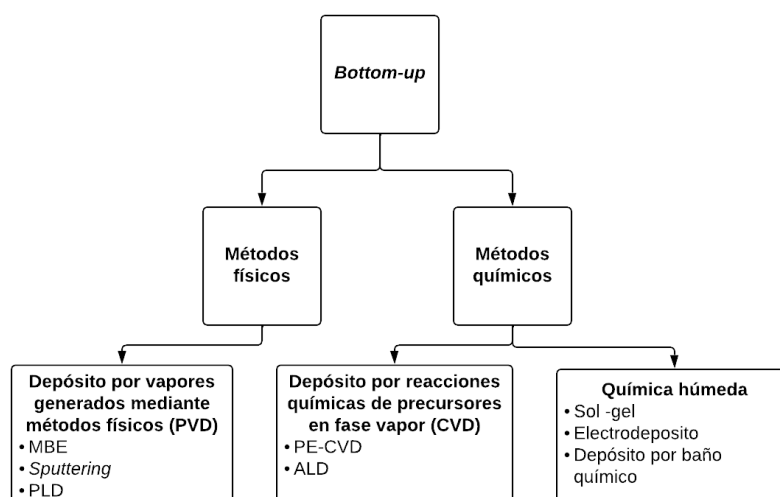


Figura 2. Clasificación de los métodos bottom-up.³

³ Figura modificada de Benelmekki, M., & Erbe, A. (Eds.). (2019). Nanostructured Thin Films: Fundamentals and Applications. Elsevier Science.

A pesar de los requerimientos tecnológicos y gastos asociados, las técnicas en fase vapor que operan en alto vacío son las más utilizadas en la producción industrial de películas delgadas ya que permiten la obtención de materiales de alta calidad, lo cual es un factor clave en la industria de semiconductores (Benelmekki & Erbe, 2019).

Por otra parte, la litografía es un proceso a partir del cual se pueden formar patrones nanométricos mediante el uso de resinas. En la actualidad existen cuatro tipos de litografía que han ganado popularidad: fotolitografía o litografía óptica, litografía por rayos X, litografía por haz de electrones y litografía por haz de iones. La fotolitografía se distingue de los demás tipos de litografía por el uso de luz ultravioleta y máscaras que permiten definir las zonas donde la luz incide sobre la resina para así formar los patrones. Aunque cada tipo de litografía presenta sus respectivas ventajas, la fotolitografía es aquella con mayor popularidad en la industria de semiconductores debido a la existencia de sistemas completos enfocados en este tipo de litografía que no poseen los otros tipos (Okazaki, 1989).

1.1. Materiales semiconductores

Hablar de electrónica implica discutir sobre semiconductores ya que el estudio y desarrollo de estos materiales ha sido clave para el avance tecnológico. Los materiales semiconductores poseen diversas propiedades, entre las cuales destaca su conductividad eléctrica, la cual puede ser modulada a partir del dopaje del semiconductor.

La conductividad eléctrica de estos materiales semiconductores puede ser explicada a partir de la estructura de bandas electrónicas. Los átomos libres presentan estados discretos de energía, sin embargo, al conformar un sólido cristalino interactúan estrechamente unos con otros, de tal forma que dicha interacción resulta en la formación de una estructura de bandas de estados permitidos, los cuales poseen una diferencia de energía pequeña (Neamen, 2012).

En consecuencia, los materiales semiconductores pueden ser fácilmente diferenciados entre los metales y aislantes debido a la separación en energía entre su banda de valencia y su banda de conducción, tal como se muestra en la Figura 3,

donde en la banda de valencia se encuentran los estados ocupados con energía más alta a 0 K y la banda de conducción son estados vacíos a esa misma temperatura. A la separación entre las bandas de valencia y conducción se le conoce como banda prohibida (E_g). Por consiguiente, se ha encontrado que los metales muestran la superposición de sus últimos estados ocupados y la banda de estados desocupados, mientras que los semiconductores poseen una E_g relativamente pequeña, menor de 4 eV, y finalmente, los aislantes son aquellos cuyo valor de E_g es mayor a los 4 eV.

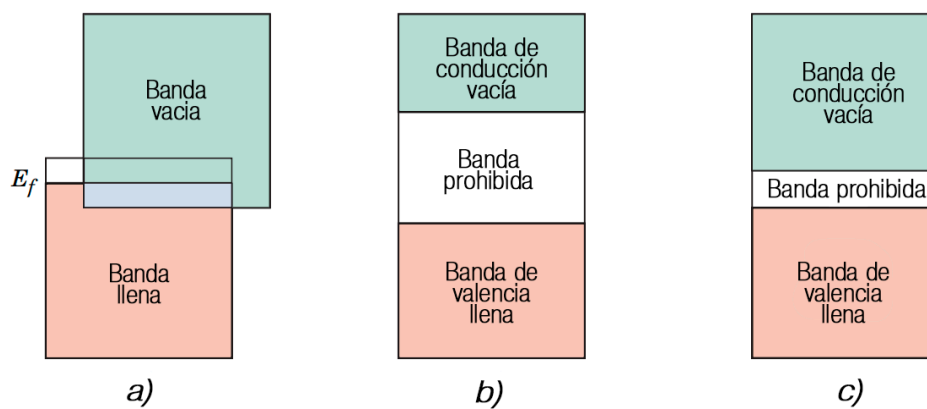


Figura 3. Esquema de la estructura de bandas para a) metales, b) aislantes y c) semiconductores a 0 K.⁴

Al aumentar la temperatura del sistema, los electrones pueden adquirir la energía suficiente para ascender de la banda de valencia a la banda de conducción. Durante esta transición de la banda de valencia a la de conducción se forma un estado desocupado, o también conocido como hueco. Los huecos poseen la carga opuesta a la del electrón, es decir, positiva.

Considerando la existencia de electrones y huecos, es necesario destacar que los semiconductores pueden ser clasificados a su vez como semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos cuya concentración de electrones y huecos es la misma, tal es el caso del silicio (Si) y germanio (Ge); por otro lado, los semiconductores extrínsecos son aquellos cuya concentración de electrones o huecos predominan respecto al otro portador de carga. Cuando la concentración de huecos es mayor que la de electrones, entonces

⁴ Figura modificada de Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2014). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley.

se le denomina semiconductor *tipo p*, al caso contrario se le denomina material *tipo n*.

Los materiales semiconductores pueden a su vez ser clasificados en semiconductores directos o indirectos. Los semiconductores directos son aquellos en los que el valor máximo de energía de la banda de valencia se encuentra alineado con el valor mínimo de energía de la banda de conducción. De forma contraria, los semiconductores indirectos son aquellos cuyo máximo de la banda de valencia y mínimo valor de la banda de conducción se encuentran desalineados y separados por un vector de onda k , lo cual provoca que cuando un electrón transita de la banda de valencia a la de conducción se genere un fotón y/o un fonón (Rockett, 2008).

El silicio (Si) es el semiconductor más utilizado debido a su abundancia, fácil procesamiento y propiedades físicas; no obstante, el uso de este material presenta algunas desventajas como la baja movilidad de electrones y huecos, inestabilidad a altas temperaturas, baja transmitancia de la luz y que es intrínsecamente frágil y quebradizo, lo cual dificulta su uso en aplicaciones flexibles (Dumé, 2013; Hopkinson, 2015). Afortunadamente, existen múltiples semiconductores emergentes con propiedades superiores al silicio, dentro de los cuales destacan los semiconductores de banda prohibida ancha.

Los semiconductores de banda prohibida ancha, son aquellos con una E_g mayor a 2.2 eV. El carburo de silicio (SiC) y nitruro de galio (GaN) son dos de los semiconductores con mayor penetración en el mercado debido a su capacidad de superar los límites impuestos por el Si (Jin et al., 2016). Estos materiales muestran: 1) voltajes de ruptura superiores que permiten bloquear valores de voltaje más altos que el silicio, logrando así disminuir el espesor del material y aumentar la concentración de dopantes; 2) mejor movilidad de electrones, lo cual implica menor resistencia eléctrica y; 3) baja capacitancia.

Otros semiconductores de banda prohibida ancha que destacan en la comunidad científica son el óxido de níquel (NiO) y el óxido de zinc (ZnO) debido a sus propiedades y potenciales aplicaciones. El NiO es un material semi-transparente

que actúa como semiconductor directo tipo p de $E_g \sim 3.0$ eV, que posee una estructura cristalina cúbica tipo cloruro de sodio (Wan et al., 2013; Chen et al., 2022). Además, posee alta estabilidad electroquímica y excelente durabilidad (Mulkule et al., 2017; Yip & Jen, 2012). Como resultado, el NiO es un potencial candidato para la nueva generación de emisores de luz UV y azul, biosensores, supercapacitores, por mencionar algunos (Tyagi et al., 2013).

Hasta la fecha, se utilizan diversos métodos para depositar películas delgadas de Ni y NiO, tal es el caso del estudio presentado por Zhang et al. (2004) donde fue posible crecer una película delgada de Ni a 200°C por medio de epitaxia por haces moleculares. Posteriormente la película delgada de Ni fue sometida a un segundo tratamiento térmico a 300°C, finalmente la película delgada exhibió propiedades cristalinas en la dirección (001) con una interfaz de NiO. De forma similar Kang et al. (2003) estudiaron el crecimiento de películas epitaxiales de Ni (111) por medio de la evaporación por haz de electrones con una interfase protectora de NiO al someter las películas delgadas hasta temperaturas cercanas a los 605°C, sin embargo, no se estudiaron las propiedades eléctricas de las películas delgadas. Estudios similares fueron realizados por medio de evaporación térmica (Debelle et al., 2005) y electrodeposición (Evans et al., 2003).

Por otro lado, una de las técnicas más utilizadas para el crecimiento de películas delgadas de NiO es la pulverización catódica, donde estudios como el de Pintor et al. (2019) lograron obtener y modular las propiedades eléctricas de películas delgadas de NiO a través de la variación de la presión parcial de oxígeno a 200°C para propiciar la cristalización de la película delgada. De forma similar, Jbaier et al. (2015) depositaron películas delgadas de NiO por medio de la técnica de ablación láser a una temperatura de 200°C.

Aunque el NiO es un semiconductor que ha sido objeto de extensas investigaciones, muy pocos trabajos han abordado el depósito de películas delgadas de NiO mediante la técnica de ablación láser reactivo con blanco de níquel metálico. Además, la investigación en torno al crecimiento a temperatura ambiente ha sido aún menos detallada. La importancia del crecimiento de películas semiconductoras

a temperatura ambiente cobra mayor relevancia para el desarrollo de aplicaciones flexibles, donde los sustratos tienden a ser polímeros con puntos de fusión bajos.

Por otro lado, el ZnO es un semiconductor directo tipo n, de banda prohibida ancha (~ 3.4 eV) que ha sido ampliamente estudiado por la comunidad científica desde 1930, siendo incluso denominado como el material del futuro (Sharma et al., 2020). Dentro de sus propiedades destacan: la transparencia, alta movilidad de electrones, alta estabilidad química y térmica y bajos costos de producción (Mulkule et al., 2017; Hailin et al., 2016).

A temperatura y presión ambiental, los cristales de ZnO presentan una estructura hexagonal compacta tipo wurtzita, misma que con su coordinación tetrahedral da origen a una simetría polar a lo largo del eje z. Dicha polaridad es la responsable de algunas propiedades del ZnO, incluyendo su piezoelectricidad y polarización espontánea (Pearson & Jagadish, 2006). En consecuencia, el ZnO es un material sumamente versátil con aplicaciones prometedoras en fotodetectores, LEDs, sensores de gases, catalizadores, entre otros (Yip & Jen, 2012).

En la actualidad, las películas delgadas de ZnO se pueden depositar mediante una gran variedad de técnicas como rocío pirolítico (spray pirolisis, por su traducción al inglés) con la cual ha sido posible obtener películas cristalinas con una resistividad del orden de $60.3 \Omega\text{cm}$ (Muchuweni et al., 2017). De forma similar, Iqbal et al. (2016) reportaron el crecimiento de películas policristalinas de ZnO por la técnica de depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés de Atomic Layer Deposition) con una tasa de crecimiento de 0.56 nm por ciclo a una temperatura de 200°C .

Por otro lado, el ZnO también ha sido crecido por técnicas de depósito por vapores generados mediante métodos físicos (PVD, por sus siglas en inglés de physical vapor deposition). Tal es el caso del estudio por Gao & Li (2004) que lograron obtener películas cristalinas con una resistividad de $9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ por medio de la técnica de pulverización catódica (*sputtering*, por su traducción al inglés) con fuente de radio frecuencia (RF) a 250 W y a temperatura ambiente. Finalmente, Zhao et al. (2006) reportan películas delgadas cristalinas de ZnO crecidas a través

del depósito por láser pulsado a una presión de 0.3 mbar y a una temperatura de 400°C; cabe destacar que en este reporte se utilizó un blanco de Zn metálico.

1.2. Unión p-n

Por sí solos, los materiales con exceso de electrones o huecos no poseen aplicaciones electrónicas, dichas aplicaciones surgen cuando estos materiales se utilizan junto con otros semiconductores, aislantes y/o metales. Un claro ejemplo es la unión de un semiconductor tipo p con uno tipo n, lo cual da lugar a la unión p-n, que constituye una de las bases de los componentes activos en un circuito eléctrico.

Como se observa en la Figura 4, en la unión p-n los electrones del semiconductor tipo n se difunden a través de la unión para combinarse con los huecos del semiconductor tipo p y formar iones. De forma análoga los huecos del semiconductor tipo p pueden difundirse a través de la unión para combinarse con los electrones del semiconductor tipo n y formar iones. A la zona donde los electrones y huecos se recombinan se le conoce como región de agotamiento. Dicha interfaz, posee un campo eléctrico propio que irá de la zona tipo n a la tipo p, mismo que se opondrá a la fuerza de difusión de huecos y electrones y, en consecuencia, detendrá la difusión de los mismos.

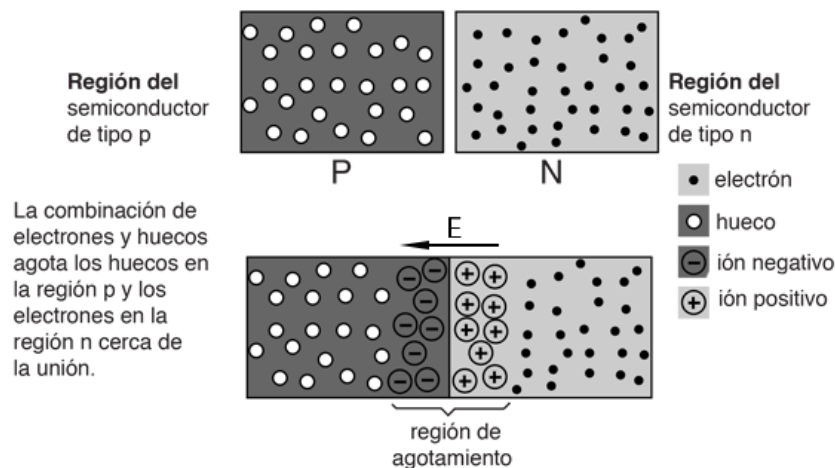


Figura 4. Esquema de una unión p-n.⁵

El aplicar un campo eléctrico externo da origen a la polarización de la unión, la cual puede ser polarización directa o inversa, tal como se muestra en la Figura 5.

⁵ HyperPhysics.com (s.f.). *p-n Junction*. Georgia State University. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>

En la polarización inversa el campo aplicado posee la misma dirección que el campo de la región de agotamiento, lo cual provoca la región de agotamiento aumente y no exista flujo de corriente eléctrica, a excepción de una corriente muy pequeña conocida como corriente inversa de saturación que es ocasionada (I_R) por los portadores de carga minoritarios en ambos semiconductores, Figura 5b. Por otro lado, en la polarización directa los electrones y huecos se desplazan hacia la unión, de tal forma que al tener la suficiente energía los portadores de carga superan la región de agotamiento y existe conducción eléctrica en la unión, tal como se muestra en la Figura 5a.

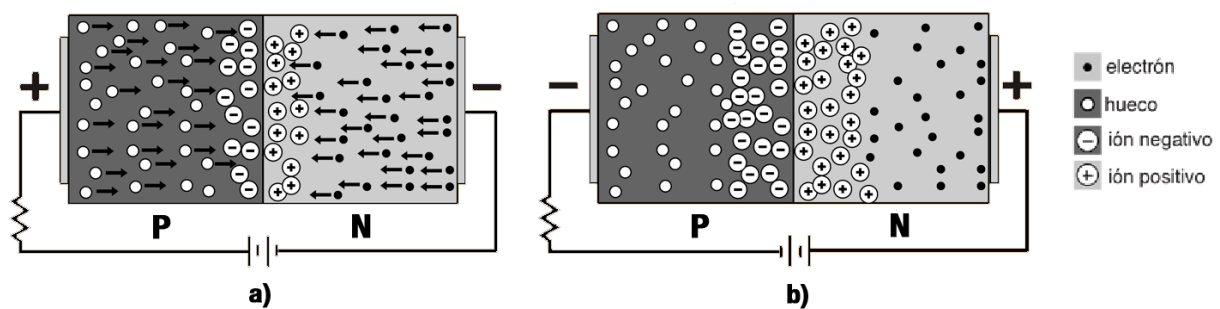


Figura 5. Unión p-n con potencial eléctrico aplicado.⁶ a) Polarización directa. b) Polarización inversa.

Por lo tanto, el comportamiento de esta unión entre un semiconductor *tipo p* y un *tipo n* da origen a lo que conocemos actualmente como diodo.

1.3. Diodo rectificador

Los diodos son componentes activos indispensables en un circuito eléctrico debido a sus múltiples aplicaciones como en rectificadores de onda completa, circuito de protección, reguladores de voltaje, entre otros.

La curva característica de un diodo rectificador se muestra en la Figura 6 donde se observan dos zonas principales; la zona de polarización directa y la zona de polarización inversa. En la zona de polarización directa, la corriente que circula por el diodo aumenta de forma abrupta una vez el voltaje aplicado puede superar la barrera de potencial provocada por la región de agotamiento, a este voltaje se le conoce como voltaje de activación o encendido. El voltaje de activación de un dispositivo está determinado por las propiedades de los materiales que conforman el

⁶ HyperPhysics.com (s.f.). Forward and reverse Bias. Georgia State University.<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>

diodo, así como de los defectos en su fabricación y puede ser obtenido a través de un ajuste lineal en la zona lineal de la curva I-V del dispositivo.

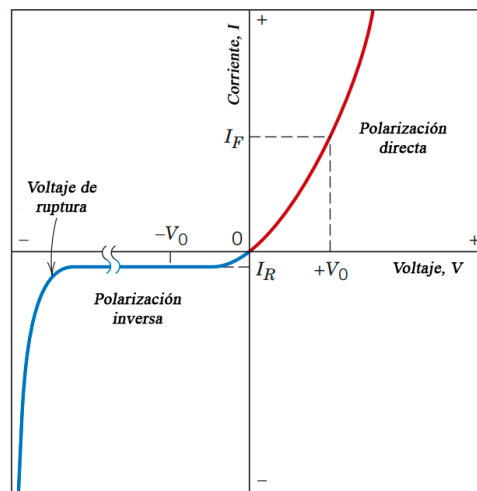


Figura 6. Curva I-V típica de un diodo rectificador.⁷

Por otro lado, en la zona de polarización inversa el diodo se opone al flujo de portadores de carga mayoritarios, como se discutió en la sección anterior. Sin embargo, cuando los electrones poseen la energía necesaria para superar la región de agotamiento se produce el fenómeno de avalancha, en el cual los electrones y huecos colisionan con los electrones de valencia de los átomos de la zona de agotamiento, formando así pares de electrones-huecos libres, lo cual origina un aumento abrupto de la corriente del dispositivo, mismo que ocasiona la degradación irreversible del dispositivo. Al voltaje en el que ocurre este fenómeno se le conoce como voltaje de ruptura (Rockett, 2008).

Otro aspecto importante de un diodo es su factor de idealidad (n), el cual es un parámetro que se utiliza en la ecuación de Shockley, para modelar el comportamiento no ideal de un diodo real. La ecuación de Shockley describe la corriente (I) que circula a través de un diodo semiconductor en función del voltaje aplicado (V_a), la corriente de saturación inversa (I_s), la carga del electrón (e), la constante de Boltzmann (K_B), y la temperatura absoluta en K (T), por medio de la ecuación 1. El factor de idealidad es una medida de cuán cerca se asemeja el diodo

⁷ Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2014). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley.

real a un diodo ideal en términos de su comportamiento, siendo $n = 1$ el valor para un diodo ideal (Neamen, 2012).

$$I = I_s \exp\left(\frac{eV_a}{nk_B T} - 1\right) \quad (1)$$

No obstante, el uso de estas uniones entre semiconductores no se limita a la creación de diodos rectificadores, éstas también pueden utilizarse para fabricar otros componentes eléctricos como tristores (Oliva et al., 2020), diversos tipos de transistores (Luan et al., 2022), celdas solares (Lin et al., 2023) o LEDs (Lee et al., 2008). Estas aplicaciones siguen sujetas a investigación y desarrollo con la finalidad de obtener dispositivos con mejores desempeños.

En este trabajo se pretende encontrar los parámetros ideales para el crecimiento de películas delgadas de NiO tipo p y ZnO tipo n a partir del depósito por ablación láser reactivo, con el objetivo final de fabricar y caracterizar micro-diodos rectificadores de NiO/ZnO por la técnica de fotolitografía.

1.4. Hipótesis

Es posible fabricar un micro-diodo rectificador a partir de la heterounión de óxido de níquel y óxido de zinc como materiales *tipo p* y *tipo n*, respectivamente, por la técnica de fotolitografía.

1.5. Objetivo general

Fabricar y caracterizar diodos rectificadores a partir de la heterounión de óxido de níquel (NiO) y óxido de zinc (ZnO).

1.6. Objetivos específicos

- Depositar los semiconductores sobre los materiales conductores para asegurar un contacto óhmicos.
- Caracterizar las propiedades eléctricas, morfológicas, químicas y la transparencia de las películas delgadas depositadas.
- Fabricar diodos rectificadores por la técnica de fotolitografía.
- Caracterizar eléctricamente los diodos fabricados.

2. Metodología

2.1. Síntesis de películas delgadas

2.1.1. Limpieza de sustratos

Con la finalidad de disminuir los contaminantes presentes en los sustratos, se realizó una limpieza de los vidrios, los cuales fueron los sustratos en este trabajo. La limpieza consiste en tres pasos, cada uno de 15 minutos en un baño ultrasónico; una vez en detergente Alcanox[®], después en acetona y por último alcohol isopropílico. Finalmente, los sustratos fueron enjuagados con agua desionizada y secados con un flujo de N₂.

2.1.2. Depósito por láser pulsado

En las dos últimas décadas el depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés de pulsed laser deposition) ha emergido como una técnica popular e intrínsecamente sencilla debido a su versatilidad y flexibilidad al permitir depositar toda clase de metales, óxidos, carburos, nitruros, compuestos binarios, compuestos multicomponentes cristalinos, entre otros (Benelmekki & Erbe, 2019).

La técnica PLD es una técnica de depósito de vapores generados por métodos físicos, que comparte ciertas similitudes con el *sputtering*, como lo es el pertenecer a las técnicas asistidas por plasma. El principio básico se muestra en la Figura 7, donde un láser pulsado de alta densidad de energía incide a 45 grados sobre el blanco del material que se desea depositar. Los átomos e iones del blanco vaporizados por el láser pulsado forman una pluma de plasma, la cual provee el flujo de material para el crecimiento de la película delgada (Eason, 2007).

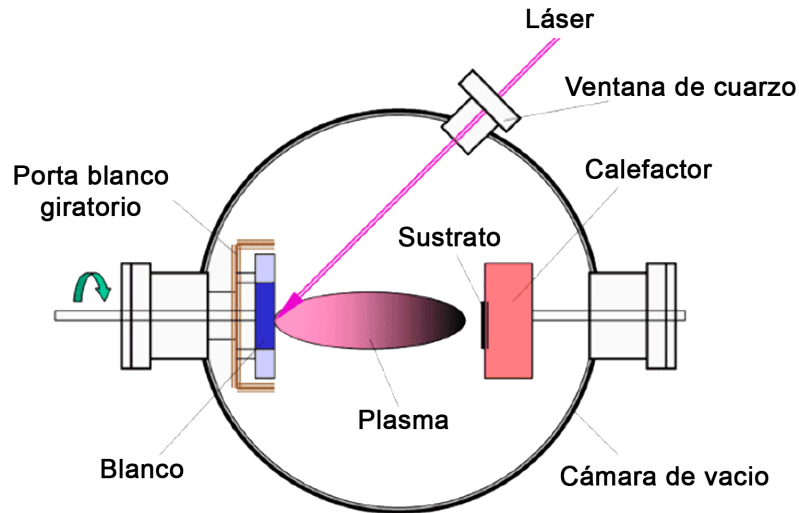


Figura 7. Esquema de un montaje típico de un sistema de PLD.⁸

Una de las variantes del PLD es el depósito reactivo por láser pulsado (RPLD, por sus siglas en inglés de reactive pulsed laser deposition), su principal diferencia con el PLD convencional es que el material ablacionado reacciona con la atmósfera de la cámara, lo cual permite obtener óxidos, nitruros, carburos, entre otros materiales dependiendo del gas introducido (Peled, 2007).

Las propiedades físicas y químicas de las películas depositadas pueden ser moduladas a partir del control de los parámetros del depósito, a saber: la densidad de potencia del láser, presión de trabajo y temperatura del sustrato, son algunos de los parámetros que influyen en la composición y estructura del material (Eason, 2007).

El crecimiento de películas delgadas de NiO y ZnO se realizó en un sistema consistente en tres cámaras de vacío; introducción, crecimiento y de análisis. La presión base de la cámara de crecimiento se mantuvo en valores $\sim 10^{-7}$ torr para ambos semiconductores. Se utilizó el láser Surelite I de la compañía Continuum, utilizando el segundo armónico del láser de Nd:YAG. Los blancos de Ni y Zn utilizados son de 2" de diámetro y una pureza de 99.99%, mismos que fueron adquiridos de la compañía Kurt J. Lesker.

⁸ Figura modificada de vaccoat.com.

Previo a iniciar cada depósito se realizó una limpieza del blanco de diez minutos. La limpieza consiste en la ablación del blanco mientras que el sustrato se cubre con un obturador. El blanco se desplazó en dos ejes: vertical y horizontal, para asegurar el devastado de forma uniforme. Para ambos semiconductores se introdujo un flujo de O₂ con 99.999% de pureza durante el proceso de crecimiento de las películas delgadas. Para encontrar las propiedades deseables para las películas delgadas de NiO, se realizaron diversas pruebas variando la presión de trabajo del depósito. Las condiciones experimentales se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de crecimiento de las películas delgadas de NiO y ZnO por medio de la técnica RPLD. Se mantuvo una potencia del láser promedio de 111 mW fuera de la cámara de crecimiento para todos los depósitos, se estima una pérdida de potencia del 20 % al pasar por el cuarzo de la cámara de crecimiento.

Parámetro	NiO	ZnO
Presión base	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷
Presión de trabajo [mTorr]	9,17,25,28	5
Tiempo depósito [min]	120	90
Tiempo limpieza [min]	10	10
Distancia Blanco-Sustrato [cm]	10.7	10.7

En resumen, la técnica de depósito por láser pulsado para el crecimiento de películas delgadas consiste en la emisión de átomos del blanco de Ni o Zn hacia el vidrio debido a la absorción de la energía del láser por un pequeño volumen del material a depositar.

2.2. Caracterización de películas delgadas

2.2.1. Efecto Hall y Van der Pauw

Una de las técnicas indispensables para conocer las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores como el tipo, la concentración y el valor de movilidad de los portadores mayoritarios es el efecto Hall. La técnica consiste en la aplicación de una corriente eléctrica I_x a una muestra delgada, misma que se coloca en un campo magnético B_z perpendicular a la corriente. La Figura 8 muestra el arreglo típico del efecto Hall.

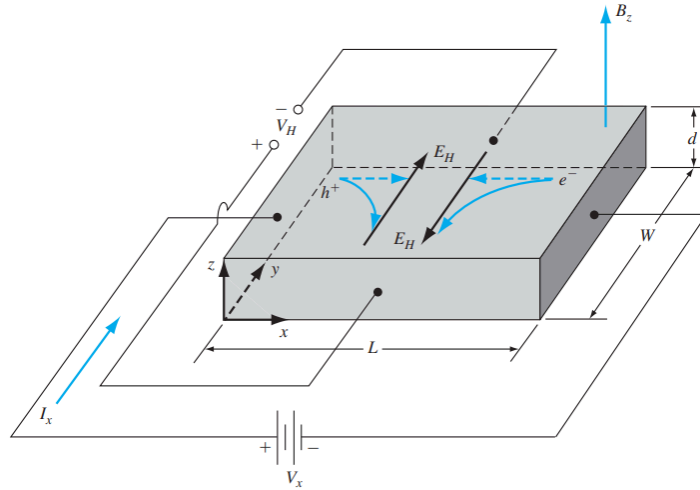


Figura 8. Esquema del comportamiento de los portadores de carga en un semiconductor durante una medición del efecto Hall.⁹

En el caso mostrado en la Figura 8 los electrones y huecos en movimiento sufrirán una fuerza en dirección $-y$, por lo cual, para los semiconductores tipo p habrá una acumulación de carga positiva en la superficie de $y = 0$, mientras que para los semiconductores tipo n habrá una acumulación de carga negativa en la misma superficie. Dicha acumulación de cargas induce un voltaje conocido como voltaje Hall, el cual está definido mediante la ecuación 2:

$$V_H = \frac{I_x B_z}{epd} \quad (2)$$

donde e representa la carga del electrón; p la concentración de los portadores de carga; y d el espesor del material. Una vez determinada la concentración de portadores es posible determinar otras propiedades eléctricas como el valor de movilidad de los portadores de carga (Neamen, 2012).

Algunos fabricantes incluyen la técnica de Van der Pauw en los equipos Hall con la finalidad de complementar las mediciones eléctricas de las películas delgadas. La técnica desarrollada por Van Der Pauw permite medir la resistividad de un material con una forma arbitraria (Geng, 2022). Se colocan cuatro puntas en las orillas del material, tal como en la Figura 9, aplicando una corriente constante a través de dos terminales y midiendo el voltaje en las dos terminales opuestas;

⁹ Neamen, D. A. (2012). *Semiconductor Physics And Devices*. McGraw-Hill Education.

posteriormente estas señales se rotan y se repite la medición. A partir de los valores de voltaje registrados y el grosor de la película delgada se calculó la resistividad de la película delgada utilizando la ecuación 3.

$$\rho_r = \frac{\pi t}{\ln(2)} \left[\frac{R_{ABCD} + R_{BCDA}}{2} \right] f_{cor} (R_{ABCD} + R_{BCDA}) \quad (3)$$

donde A, B, C, D , son los cuatro contactos en las orillas del material; t es el espesor del material; R_{ABCD} es la resistencia calculada a través de la corriente aplicada entre los primeros dos contactos etiquetados (A y B) y el voltaje medido entre los otros dos contactos (C y D); y la función f_{cor} es un término de corrección que depende sólo de la relación entre las dos resistencias (Nalwa, 2001).

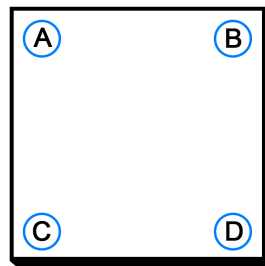


Figura 9. Posición de las puntas colocadas en las películas delgadas para las mediciones Van de Pauw y Hall.

La caracterización de las propiedades eléctricas de las películas delgadas sintetizadas en este trabajo se llevaron a cabo en un equipo Hall HMS-5000, de la marca Ecopia, obteniendo información del tipo de portador, concentración de portadores, resistividad y movilidad.

2.2.2. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés de atomic force microscope) pertenece a la familia de microscopias que usan una sonda de prueba para analizar las propiedades de superficies a escalas nanométricas. De forma más específica, el AFM mapea la superficie de la muestra con una pequeña punta montada sobre un cantiléver flexible que es controlado por piezoeléctricos con precisión de angstroms en el eje Z. La interacción entre la punta y la muestra es detectada por medio de un láser que se refleja sobre el cantiléver e incide en un

fotodetector (Alessandrini & Facci, 2005). La punta interactúa con las fuerzas de atracción y repulsión de la superficie, mismas que pueden ser ocasionadas por fuerzas de Van der Waals, fuerzas capilares, interacciones químicas, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, entre otros. (Faraldos, 2011)

El AFM es una técnica versátil debido a su capacidad de barrer casi cualquier tipo de muestra, que puede ir desde algo tan duro como un cerámico a algo tan suave como un polímero. Por otra parte, es posible tener una resolución de hasta 0.1 nm en eje Z y un área máxima de barrido de hasta 100 μm . Finalmente, su uso es más sencillo y económico que un SEM o TEM (Eaton & West, 2010).

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

2.2.3. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Una de las técnicas más utilizadas para el análisis químico de superficies es la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés de X-ray photoelectron spectroscopy), la cual es posible gracias al efecto fotoeléctrico. De forma general, la técnica XPS consiste en el análisis de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos por la muestra de interés al hacer incidir rayos X sobre la misma, siendo de especial interés aquellos electrones que no perdieron energía cinética al salir del sólido (Hofmann, 2012). En consecuencia, utilizando las energías de los fotoelectrones emitidos es posible identificar los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra utilizando la ecuación de Einstein (4)

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad (4)$$

donde KE es la energía cinética del fotoelectrón; $h\nu$ la energía del fotón; BE la energía de amarre del electrón en su estado fundamental, también conocido como

energía de enlace; y ϕ la función trabajo del analizador. Típicamente, los electrones que no pierden energía al salir del sólido son aquellos provenientes de la superficie del mismo, lo cual provoca que el XPS sea una técnica de análisis superficial. De forma contraria, aquellos electrones que pierden energía al escapar del sólido son conocidos como cuentas de fondo o más conocido por su palabra en inglés *background*.

Los análisis cualitativos y cuantitativos se llevan a cabo primero recolectando el espectro de energía de todo el intervalo accesible, lo que permite identificar cualquier elemento presente cuya concentración sea mayor al 0.1 %. Después se realiza un análisis más detallado en señales de fotoelectrones con energías específicas que proporcionan información sobre el estado químico, estado de oxidación, átomos vecinos, entre otros (van der Heide, 2012).

En este trabajo se realizó la caracterización por XPS de las películas delgadas de NiO y ZnO con el propósito de comparar, analizar y estudiar sus propiedades químicas. Los instrumentos utilizados para medir la película delgada de NiO a 25 mTorr fueron una fuente monocromática SPECS Focus de Al (1486.6 eV), un analizador de electrones Phoibos 100. Es necesario mencionar que la película delgada de NiO fue medida *in-situ*. Por otro lado, la muestra de ZnO fue medida utilizando el ánodo de Mg (1253.6 eV) de una fuente estándar PHI 04-548 y un analizador de electrones cilíndrico PHI 15-255G. Los efectos de la carga en los espectros XPS fueron calibrados acorde al valor de energía de enlace del pico de carbono 1s (284.5 eV). La Tabla 2 muestra los parámetros utilizados en los espectros generales y de alta resolución.

Tabla 2. Condiciones experimentales para el análisis general y el de alta resolución por XPS.

Muestra	Espectro	Ciclos	Paso de la adquisición (eV)	Energía de paso (eV)
NiO	General	1	1	100
	Alta resolución	10	0.1	15
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
ZnO	General	20	1	100
	Alta resolución	300	0.2	50

El análisis cuantitativo, en ocasiones, es posible sin la necesidad de algún material de referencia ya que es posible conocer la intensidad del pico de fotoelectrones detectados, la cual puede expresarse de forma sencilla con la ecuación 5 al desprestigiar los eventos de dispersión elástica. (van der Heide, 2012)

$$I = J c_a \sigma K_f \lambda_{IMPF} \quad (5)$$

donde J representa el flujo de rayos X que incide en el área analizada; c_a es la concentración del átomo/ion emisor de fotoelectrones, donde a es el elemento de interés; σ es la sección transversal de fotoelectrones; K_f engloba todos los factores instrumentales, como la función de transmisión; y λ_{IMPF} , es la distancia media libre para la interacción de los fotoelectrones.

Así mismo una primera aproximación de la concentración atómica relativa puede ser calculada despejando c_a de la ecuación 5, donde J se omite ya que permanece constante durante el análisis y los valores de K_f y λ_{IMPF} también son omitidos debido a que el valor de K_f no se conoce, obteniendo así la ecuación 6: (van der Heide, 2012)

$$c_a = \frac{I_a}{\sigma_a} / \sum_i \frac{I_i}{\sigma_i} \quad (6)$$

donde los subíndices i representan los diferentes elementos presentes. Los valores utilizados de σ son aquellos reportados por Scofield (1976).

2.2.4. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una de las técnicas analíticas más utilizadas debido a su rapidez y versatilidad al ser capaz de medir muestras sólidas y líquidas. El proceso consiste en hacer pasar un haz de luz ultravioleta-visible a través de una muestra, midiendo así las intensidades relativas y longitudes de onda de la luz que es transmitida (Karge & Weitkamp, 2004).

El valor de la banda prohibida óptica de un semiconductor puede ser obtenido a partir del espectro de transmitancia y el grosor de la película delgada utilizando el método de Tauc, descrito en la ecuación 7. El método de Tauc indica que el valor de E_g es aquel punto en el que la interpolación de la zona lineal de la curva intersecta el eje X del gráfico $(\alpha hv)^n$ contra hv (Makula et al., 2018)

$$(\alpha hv)^n = B(hv - E_g) \quad (7)$$

donde hv representa la energía del fotón, α el coeficiente de absorción, B una constante relativa al material y $n = 2$ para semiconductores E_g de transiciones directas y $n = \frac{1}{2}$ para semiconductores de E_g indirectos, recordando que el directo es cuando un electrón transita del máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción cambiando su energía potencial y no su momento. Por lo tanto, es necesario calcular α , el cual es expresado en la ecuación 8 (Mursyalaat et al., 2023)

$$\alpha = \frac{A \ln(10)}{d} \quad (8)$$

donde A es la absorbancia del material y d su espesor en centímetros.

2.3. Fabricación del dispositivo

2.3.1. Proceso de fotolitografía

La fotolitografía ha sido uno de los procesos más utilizados para transferir patrones micrométricos a un sustrato, patrones cuyas dimensiones usualmente varían desde un micrómetro hasta algunos pocos centímetros. Los patrones son generados al exponer selectivamente luz sobre un sustrato cubierto por un polímero sensible a la misma que posteriormente será expuesto a un revelador (Ducheyne et al., 2017; Maalouf et al., 2009). Es necesario mencionar que los patrones deben ser grabados previamente en una fotomáscara, ya que es esta quien permitirá la exposición selectiva de la fotorresina a la luz. Los procesos de fotolitografía pueden realizarse utilizando dos procesos distintos, fotolitografía convencional o levantamiento, el cual es más conocido como *lift-off* por su traducción al inglés.

En la fotolitografía convencional la fotorresina primero se coloca en el sustrato y se fija con calentamiento. Después, la fotorresina es expuesta

selectivamente a luz UV que modifica su estructura molecular, seguida de un cambio en la solubilidad del material. Posteriormente, se lleva a cabo el revelado, que disuelve la fotorresina positiva expuesta a la luz o en caso de usar fotorresina negativa disuelve las zonas sin exposición a la luz. En seguida, se realiza la remoción del material donde los patrones de fotorresina evitarán la remoción del material debajo de ellos. Finalmente, se utiliza un removedor o solvente para retirar la fotorresina del sustrato. El proceso se muestra en la Figura 10.

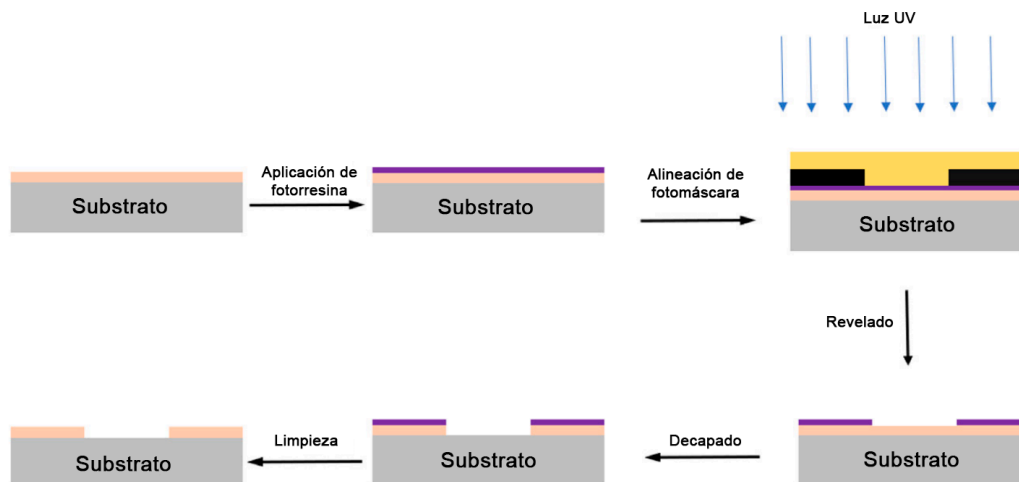


Figura 10. Esquema del proceso de fotolitografía convencional con fotorresina positiva.¹⁰

De forma contraria, en el *lift-off* los patrones micrométricos del material de interés se forman sin el proceso de decapado descrito en la fotolitografía convencional. En cambio, en el proceso *lift-off* primero se forman los patrones micrométricos con fotorresina, posteriormente se deposita el material de interés y finalmente al retirar la fotorresina también se retira el material depositado sobre la misma, tal como se muestra en la Figura 11.

¹⁰ Modificado de Surface Texturing and Control of Bacterial Adhesion. (2017). In P. Ducheyne, K. Healy, D. W. Huttmacher, D. W. Grainger, & C. J. Kirkpatrick (Eds.), *Comprehensive Biomaterials II*. Elsevier Science.

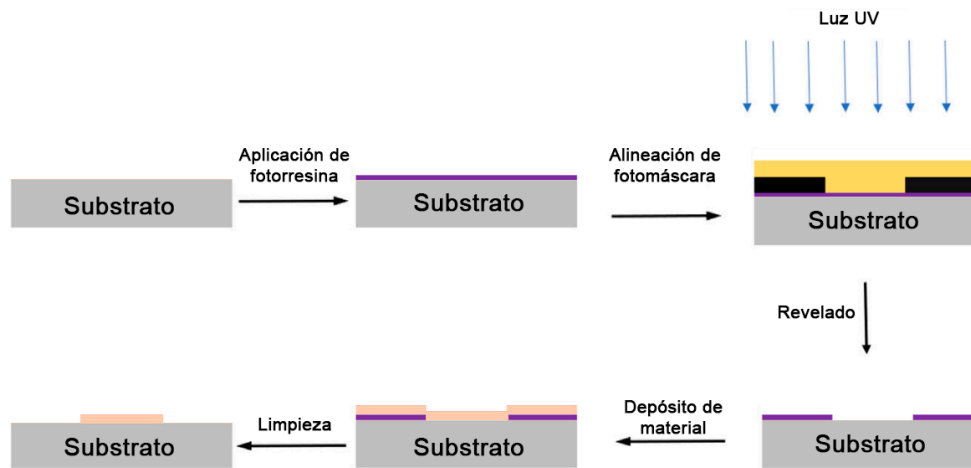


Figura 11. Esquema ilustrativo del proceso de *lift-off* con fotorresina positiva.¹¹

En este trabajo se realizaron ambos procesos de fotolitografía para fabricar los dispositivos, utilizando la alineadora de máscaras MIDAS (MDA-400M-6). Además, se utilizaron las fotorresinas AZ1518 y APOL-LO 32000 como fotorresina positiva y negativa, respectivamente. Para la fotorresina positiva se usó una temperatura de calentamiento de 100°C por 90 s, exposición UV a una intensidad de 150 mJ/cm² y 60 s de revelado en AZ300. Para la fotorresina negativa se usó una temperatura de calentamiento de 110°C por 60 s antes y después de la exposición UV a una intensidad de 145 mJ/cm² y 45 s de revelado en AZ726.

2.3.2. Proceso de fabricación del dispositivo

Una vez establecidas las condiciones para los depósitos de las películas delgadas de NiO tipo p y ZnO tipo n, se fabricó el diodo con estos materiales. Se utilizó el vidrio como sustrato. El diseño de los patrones fue realizado por Garzón (2020) en el software CleWin5, mismos que fueron fabricados sobre máscaras de cuarzo Cr₂O₃/Cr de 5x5 pulgadas, tal como se muestra en la Figura 12a.

¹¹ Modificado de Surface Texturing and Control of Bacterial Adhesion. (2017). In P. Ducheyne, K. Healy, D. W. Hutmacher, D. W. Grainger, & C. J. Kirkpatrick (Eds.), *Comprehensive Biomaterials II*. Elsevier Science.

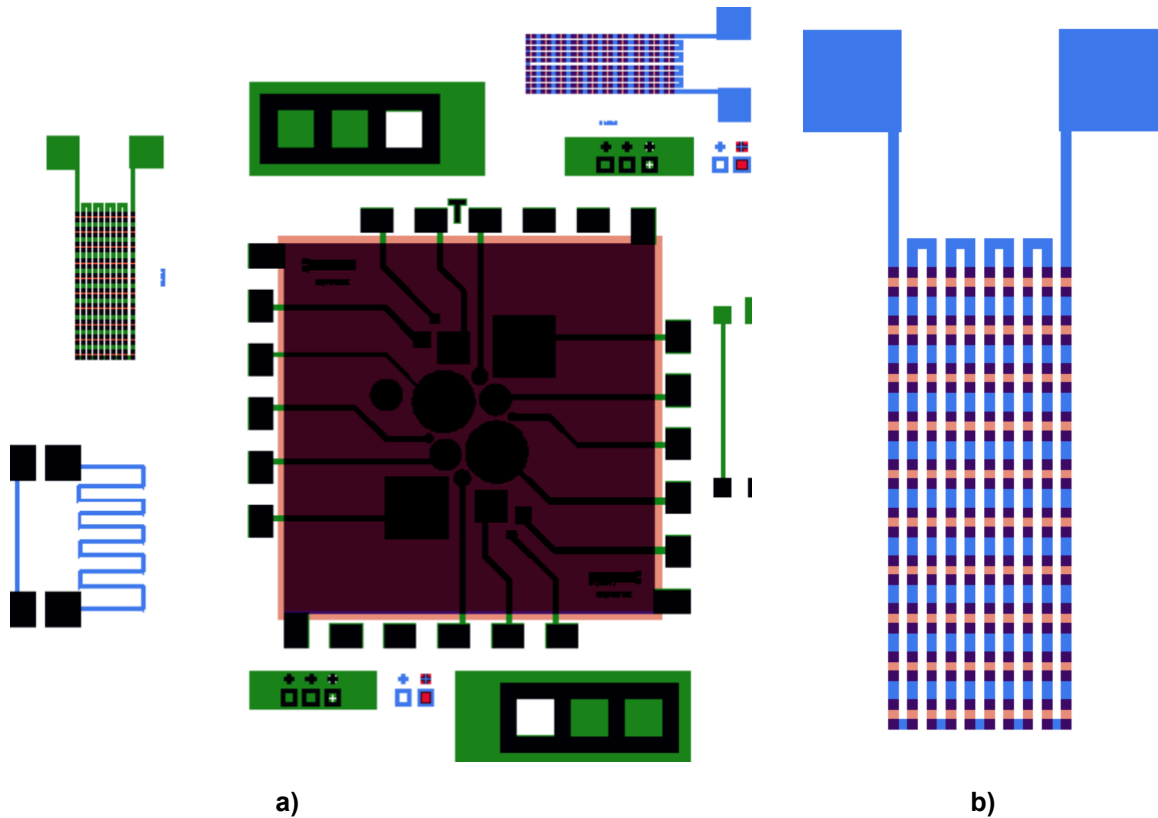


Figura 12. a) Diseño del juego de fotomáscaras de los diodos rectificadores, b) patrón de prueba amplificado.

Cabe mencionar que este juego de fotomáscaras contiene dispositivos de prueba que nos permiten caracterizar algunas propiedades de las películas delgadas o confirmar la existencia del contacto óhmico de los semiconductores con su respectivo contacto. El dispositivo de prueba mostrado en la Figura 12b consiste en varios segmentos lineales de uniones del semiconductor con su respectivo contacto eléctrico, que permite la caracterización eléctrica a través de una curva I-V de dichos segmentos. Se dice que existe un contacto óhmico entre el contacto y su respectivo semiconductor al observar una línea recta en la curva I-V que incluya valores de voltaje negativos y positivos.

El esquema del diodo fabricado se muestra en la Figura 13, en la cual se ilustran las películas delgadas que conforman el dispositivo con sus respectivos grosores. La película delgada de cromo/oro desempeña el papel de contacto inferior con el NiO, por otro lado, las películas delgadas de NiO y ZnO serán aquellas que formen la unión p-n, finalmente la película de Cr es el contacto superior con la película delgada de ZnO. El uso de los contactos inferior y superior es importante

para evitar dañar los semiconductores con las puntas de medición y distribuir la corriente en el área deseada.

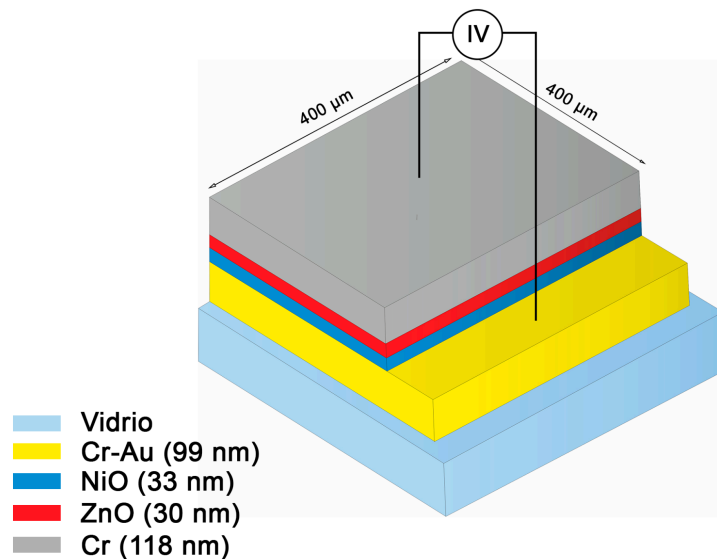


Figura 13. Esquema del diodo fabricado.

Las técnicas utilizadas y condiciones experimentales para el crecimiento de cada película delgada que conforma el diodo rectificador se detalla a continuación.

2.3.2.1. Película delgada de oro

Para el depósito del contacto inferior del dispositivo se utilizó la evaporación por haz de electrones. La evaporación por haz de electrones pertenece a las técnicas de PVD, sin embargo, en dicha técnica el material es evaporado usando un haz de electrones altamente energético. Un filamento caliente causa la emisión termoiónica de electrones, que después de acelerados poseen suficiente energía para evaporar cualquier material. Para evitar el deterioro del filamento por el material vaporizado, el filamento es colocado fuera de la trayectoria del material vaporizado (Awan et al., 2020).

En este trabajo se utilizó la técnica de evaporación por haz de electrones para depositar 10 nm de cromo (Cr) y 90 nm de oro (Au) por medio de *lift-off* utilizando fotorresina negativa. La interfaz de cromo busca mejorar la adherencia del oro al sustrato de vidrio. Ambos metales fueron adquiridos en su presentación de

pellets con una pureza de 99.9% de la compañía Kurt J. Lesker. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 3, para ambos metales se utilizó un voltaje de filamento de 7.5 kV y una corriente de filamento de 20mA.

Tabla 3. Condiciones experimentales para el depósito de Au por la técnica de evaporación por haz de electrones

Metal	presión de trabajo [torr]	Potencia [%]	Tasa de crecimiento [Å/s]
Cr	4×10^{-6}	5.7	0.8
Au	2×10^{-5}	7.3	0.5

2.3.2.2. Películas delgadas de óxido de níquel y óxido de zinc

Los patrones de ambos semiconductores se realizaron por medio de *lift-off* utilizando fotorresina positiva, bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 2.12.

2.3.2.3. Película delgada de poli(p-xilileno)

Se depositó una película delgada de poli(p-xilileno), también conocido como parileno, con la finalidad de proteger el dispositivo de agentes externos y delimitar el área transversal de los dispositivos. El crecimiento se llevó a cabo por medio de la técnica de depósito por reacciones químicas de precursores en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés de chemical vapor deposition). El CVD es una técnica donde los precursores son sometidos a proceso de disociación o reacciones químicas para formar sólidos. Una de las ventajas del CVD es la capacidad de formar películas uniformes con baja porosidad incluso en sustratos con formas complejas (Neralla, 2016).

El depósito de parileno se llevó a cabo en el equipo SCS Labcoter® 3 utilizando 200 mg de parileno C y a una presión base de 20 mTorr. De acuerdo al fabricante, el proceso comienza al vaporizar los gránulos de parileno bajo vacío y calentamiento a 150°C para formar un gas dimérico. Posteriormente, el gas es pirolizado a 650°C para romper la molécula en su forma de monómero que formará la película delgada al pasar a la cámara de crecimiento. La polimerización ocurre a temperatura ambiente sobre superficies frías, como el sustrato. Los patrones

micrométricos se formaron por medio de fotolitografía convencional con fotoresina positiva.

2.3.2.4. Película delgada de cromo

El crecimiento de la película delgada para el contacto superior se realizó por medio de la técnica de pulverización catódica o *sputtering*. De forma general, el *sputtering* es un proceso no térmico de evaporación donde los átomos de la superficie de un material, denominado blanco, son expulsados físicamente por la transferencia de momento producido al bombardear dicho blanco con partículas energéticas, como iones de argón (Gutierrez, 2017). Los átomos eyectados del blanco son condensados en la superficie del sustrato, formando así la película delgada, tal como se muestra en la Figura 14.

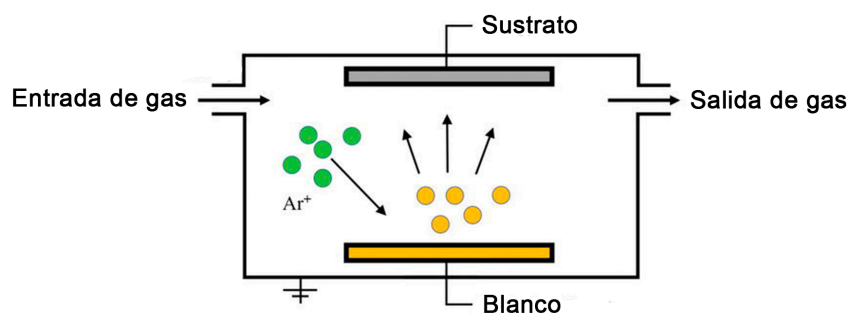


Figura 14. Esquema un montaje típico de un sistema de depósito por pulverización catódica o *sputtering*.¹²

En la actualidad, gran parte de los equipos de *sputtering* son del tipo magnetrón *sputtering* debido a que hacen uso de un campo magnético para concentrar los electrones en trayectorias helicoidales cerca del blanco provocando una alta densidad de plasma que aumenta la tasa de depósito y pulverización sin sacrificar la calidad de la película delgada. Por otra parte, el uso de un campo magnético evita que el plasma bombardee el sustrato y lo caliente, siendo de utilidad para muestras sensibles a la radiación y temperatura (Gutierrez, 2017).

Los patrones del contacto superior se realizaron por medio de *lift-off* utilizando fotorresina negativa y las condiciones experimentales se muestran en

¹²Shi, F. (2018). Introductory Chapter: Basic Theory of Magnetron Sputtering. IntechOpen.

tabla 4. Se utilizó un blanco de 2" diámetro de cromo (Cr) con una pureza de 99.99% de la compañía Kurt J. Lesker.

Tabla 4. Condiciones experimentales para el depósito de Cr por la técnica *sputtering*.

Parámetro	Cr
Distancia Blanco-Sustrato [cm]	10
Presión base [torr]	10^{-5}
Flujo de Ar [sccm]	1.2
presión de trabajo [mTorr]	1
Tiempo limpieza [min]	7
Tiempo depósito [min]	14

2.3.3. Caracterización eléctrica del dispositivo

Los dispositivos fueron caracterizados haciendo uso del equipo Keithley 4200 SCS, con el cual se registraron las curvas características de los diodos, así como las curvas I-V de los dispositivos de prueba. En la Figura 15 se muestra la posición en de los micromanipuladores para realizar las mediciones de los diodos.

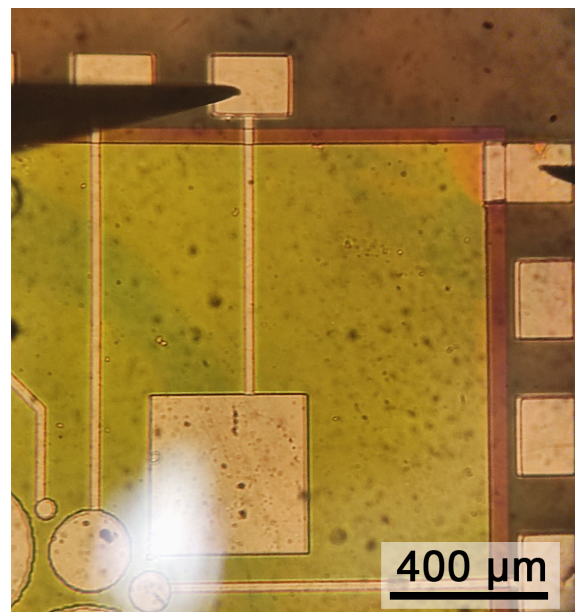


Figura 15. Posición de los micromanipuladores para realizar las mediciones I-V del diodo.

3. Resultados

En el presente capítulo se muestran los resultados de las caracterizaciones realizadas para las películas delgadas de óxido de níquel (NiO) y óxido de zinc (ZnO), con la finalidad de estudiar sus propiedades eléctricas, morfológicas y ópticas. Además, fue posible modular las propiedades eléctricas del NiO a partir del cambio de la presión de trabajo del depósito. Finalmente, se presenta la caracterización eléctrica del micro-diodo rectificador fabricado.

3.1. Caracterización de las películas delgadas

3.1.1. Caracterización eléctrica

Debido a que el propósito de esta tesis es la fabricación de diodos rectificadores de NiO/ZnO, se realizaron medidas de efecto Hall de las películas delgadas de NiO y ZnO depositadas por PLD para conocer su resistividad eléctrica, concentración, valor de movilidad y tipo de portadores. Lo cual permitió definir las condiciones experimentales con las cuales se obtienen las películas delgadas con mejores propiedades para la fabricación de los diodos rectificadores.

A pesar de que el NiO es un material ampliamente estudiado, en la literatura existen pocos reportes de depósitos de este material por PLD utilizando un blanco de Ni metálico a temperatura ambiente y los que hay, reportan presiones de oxígeno superiores a 50 mTorr (Fasaki et al., 2010; Stamataki et al., 2008). Por esta razón, la primera etapa de esta tesis fue la obtención de los parámetros de crecimiento para obtener películas delgadas de NiO tipo p con la menor resistividad posible, debido a que la resistividad de una película delgada está asociada a la concentración de portadores de la misma y por lo tanto, una concentración de portadores alta asegurará la correcta difusión de electrones y huecos en la unión p-n.

Tal como se muestra en la Tabla 5, se depositaron películas delgadas de NiO a distintas presiones de trabajo, siendo la de 25 mTorr la que produjo películas delgadas con menor resistividad, y valores máximos de movilidad de portadores. Los valores obtenidos para las películas delgadas de NiO tipo p se encuentran dentro de los valores de 10^0 a $10^5 \Omega \text{ cm}$ reportados en la literatura para este material (Pintor et al., 2019; Tyagi et al., 2013).

Tabla 5. Características eléctricas de las películas delgadas de NiO y de ZNO obtenidas en el sistema Hall.

Material	Presión de oxígeno [mTorr]	Resistividad [$\Omega \text{ cm}$]	Concentración de portadores [10^{18} cm^{-3}]	Movilidad [$\text{cm}^2/\text{V s}$]
NiO	9	-	-	-
NiO	17	53.5 ± 0.020	2.75 ± 1.850	0.057 ± 0.028
NiO	25	4.88 ± 0.001	1.10 ± 0.033	1.16 ± 0.034
NiO	28	10.80 ± 0.005	1.05 ± 0.210	0.56 ± 0.010
ZnO	5	$3.69\text{E-}02 \pm 0.001$	-42.57 ± 1.364	3.98 ± 0.127

Es necesario mencionar que algunos depósitos de NiO se realizaron a presiones cercanas a 9 mTorr, sin embargo, todas presentaron resistividades superiores al rango de medición del equipo Hall utilizado en este trabajo, por lo tanto, no fue posible determinar sus propiedades eléctricas.

Por otra parte, las películas delgadas de ZnO tipo n ya habían sido caracterizados previamente en el grupo de trabajo, por lo cual se reprodujo el depósito a una presión de trabajo de 5 mTorr, obteniendo una resistividad dos órdenes de magnitud menor que el NiO a 25 mTorr y concentración de portadores de $-4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, lo cual coincide con datos reportados por Krzywiecki et al., 2015.

De forma similar se determinó la resistividad de las películas delgadas de Cr/Au y Cr, de las cuales se obtuvo que la película delgada de Cr/Au exhibe un valor de $3.78 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ el cual es similar al reportado por Serway & Jewwet (2006) de $2.44 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ para el Au a una temperatura de 20°C . Por otro lado, la película delgada de Cr tiene una resistividad de $8.75 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ comparado con el valor de

$1.08 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ reportado por Tomioka et al. (1999) para un cristal de este material a una temperatura de 20°C . Cabe destacar que la diferencia de las resistividades obtenidas y las reportadas en la literatura se debe a dos factores principales; la medición fue realizada a temperaturas superiores a 20°C ; y las resistividades encontradas en la literatura son usualmente reportadas para monocristales, como lo es el caso del valor reportado para el cromo por Tomioka et al. en 1999, mientras que los valores obtenidos en este trabajo es para películas delgadas policristalinas.

3.1.2. Caracterización morfológica de superficie

Se realizaron mediciones AFM para analizar la topografía de la superficie de las películas delgadas de NiO y ZnO, así como obtener los espesores de las películas delgadas utilizadas para la fabricación del dispositivo a través de un escalón. La película delgada de NiO a 9 mTorr no se incluye en las mediciones topográficas debido a que sus propiedades eléctricas no cumplieron con las características necesarias para ser utilizada como semiconductor tipo p en este dispositivo. En la Figura 16 se muestran las imágenes de topografía obtenidas para cada material, con un área de escaneo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

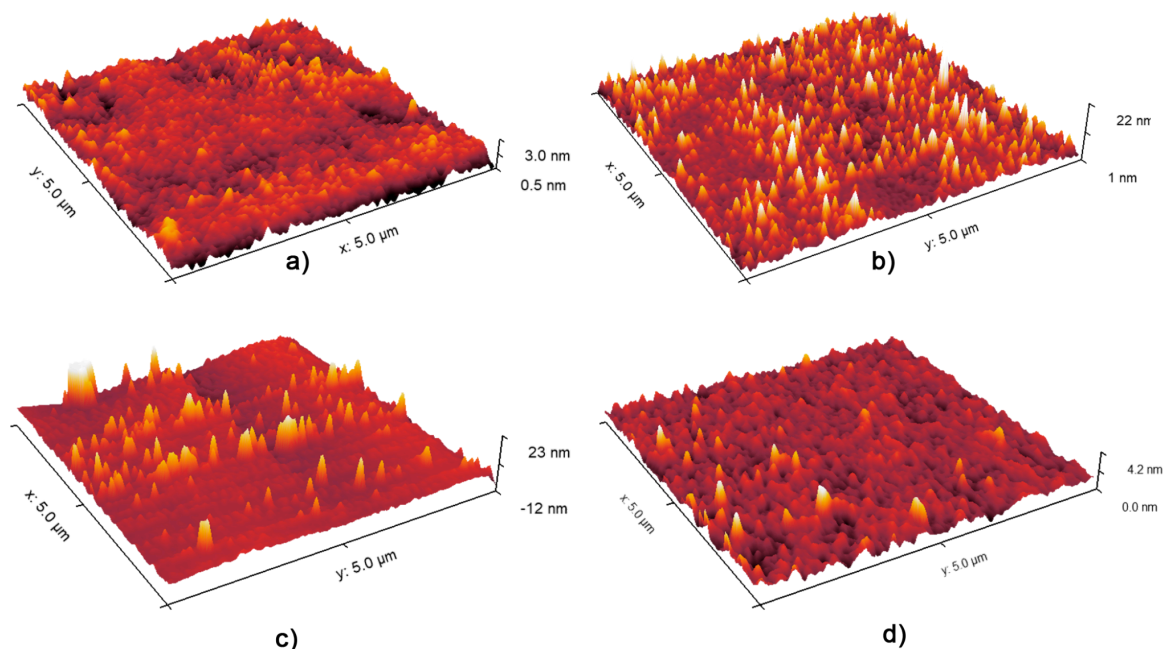


Figura 16. Imágenes de la topografía de las películas delgadas depositadas en este trabajo. Películas delgadas de NiO a) 17 mTorr, b) 25 mTorr, c) 28 mTorr, y película delgada de ZnO depositadas a presión de trabajo de d) 5 mTorr.

Los datos muestran que la rugosidad cuadrática media para las películas delgadas de NiO a 17, 25 y 27 mTorr son 0.39, 1.56 y 3.16 nm, respectivamente, con lo cual es posible afirmar el incremento en la rugosidad de las películas delgadas de NiO a medida que la presión de depósito aumenta. Por otro lado, las películas delgadas de ZnO a 5 mTorr presentan una rugosidad de 0.69 nm.

Con los datos anteriores, fue posible seleccionar las condiciones experimentales de la película delgada de NiO a 25 mTorr para su implementación en la fabricación del diodo rectificador, ya que a pesar de no ser la película delgada de NiO con menor rugosidad, si es la película delgada tipo p que presenta mejores propiedades eléctricas, además, se consideró que la rugosidad exhibida no suponía un problema en el rendimiento del dispositivo debido a que es un valor muy pequeño de rugosidad y que la película delgada que se colocará encima de ella puede cubrir en su totalidad dicha superficie. De forma similar, la película delgada de ZnO posee una rugosidad menor que la película delgada de NiO a 25 mTorr, por lo cual no supone un problema para la unión p-n.

En la Figura 17 se pueden observar las gráficas de perfiles de líneas obtenidos al adquirir imágenes de AFM sobre los escalones de las películas delgadas que conforman el dispositivo final. A partir de la Figura 17 se obtuvieron los siguientes espesores: 99 nm para la película delgada de Cr/Au; 33 nm para la película delgada de NiO; 30 nm para la película delgada de ZnO; 174 nm para la película delgada de parileno; y 118 nm para la película delgada de Cr.

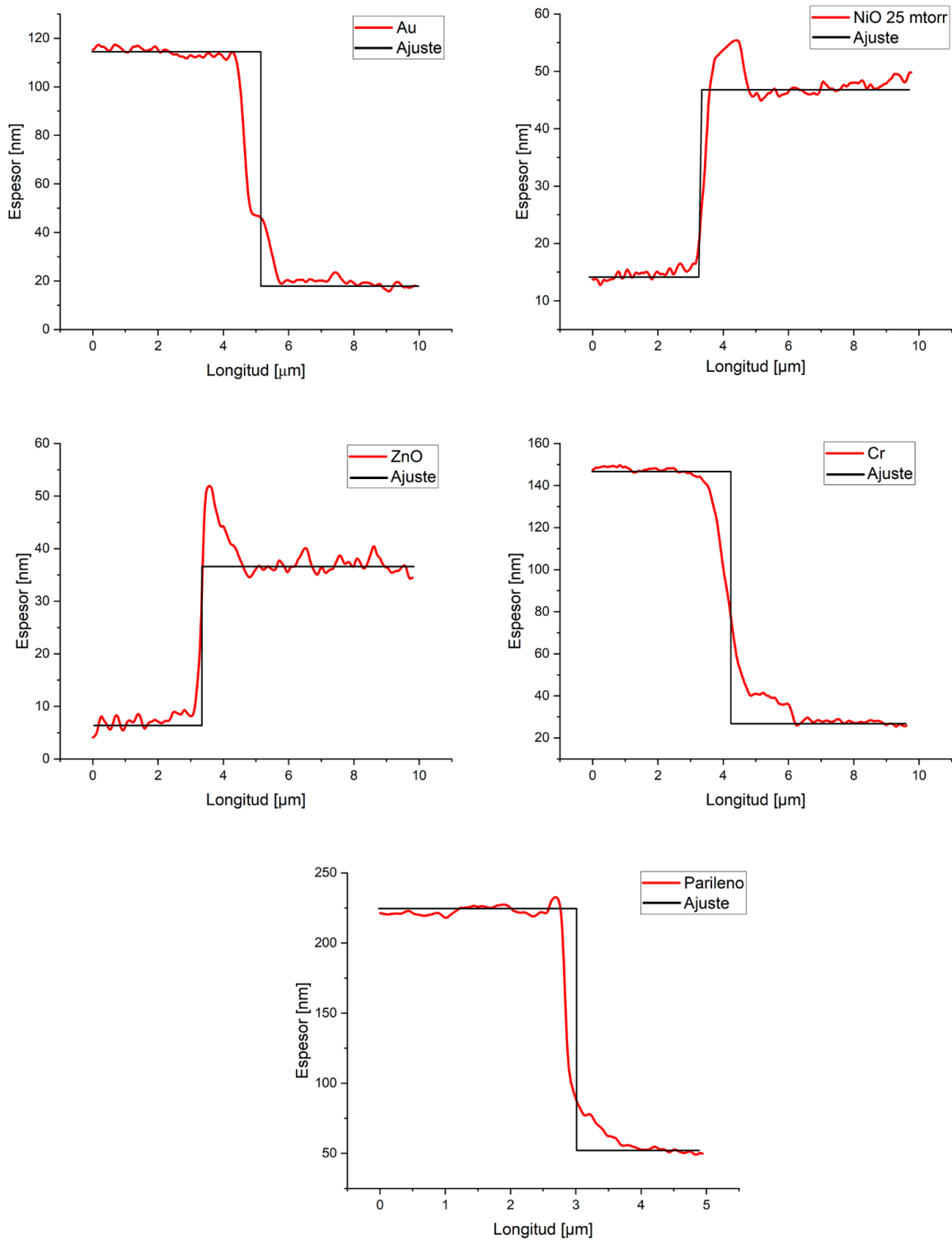


Figura 17. Gráficas de perfiles de líneas obtenidas a partir de las imágenes de AFM de los escalones hechos durante el depósito para las películas delgadas. La línea negra representa el ajuste realizado para la medición real.

Es necesario mencionar que los escalones utilizados en estas mediciones fueron originalmente creados con fotolitografía para formar los dispositivos de prueba de los diodos mostrados en la Figura 12b, sin embargo, se aprovecharon para medir los espesores reales de las películas delgadas que conforman los diodos.

3.1.3. Caracterización química

Se realizaron mediciones XPS de las películas delgadas de NiO depositada a 25 mTorr y ZnO depositada a 5 mTorr para determinar la concentración atómica relativa de las mismas. Primero se realizó un barrido del espectro general para la identificación de los elementos presentes en la muestra, tal como se muestra en la Figura 18. En el espectro de baja resolución de la película delgada de NiO se identificó el doblete característico del Ni 2p, así como la señal del O 1s, y sus respectivas señales Auger. No se identificaron señales contaminantes que puedan ser identificadas por esta técnica.

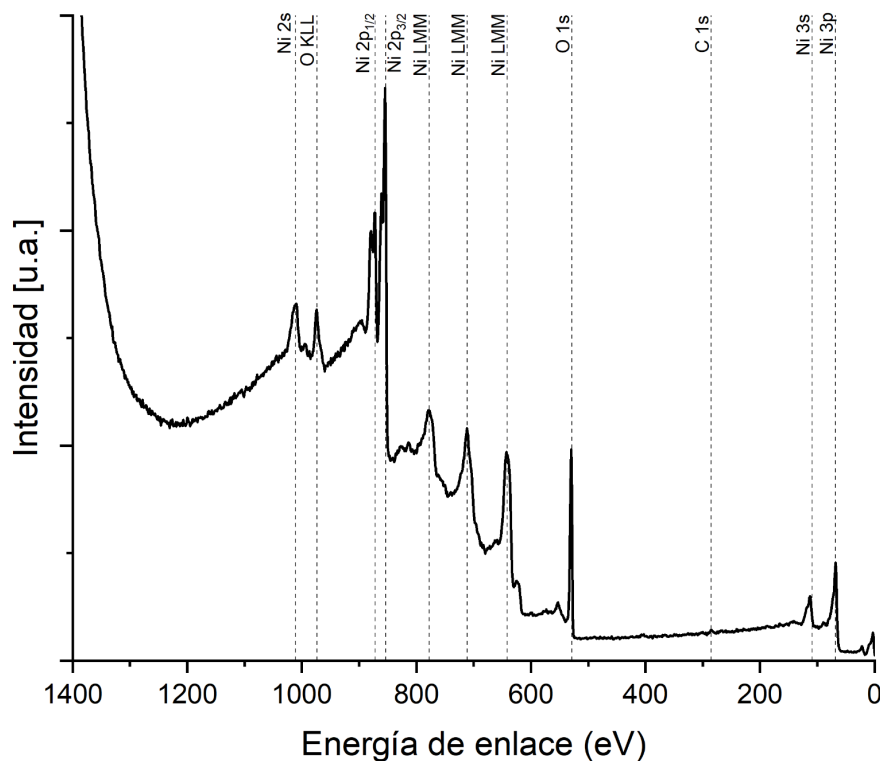


Figura 18. Espectro general de baja resolución para la película delgada de NiO depositada a 25 mTorr.

De manera subsecuente se realizó el análisis de alta resolución para el Ni 2p, O 1s y C 1s. Además, se utilizó el pico de carbono a 284.5 eV como referencia de calibración para corregir los efectos de carga, que normalmente producen un corrimiento en energía de los espectros. En la Figura 19a) se muestra el espectro de alta resolución del pico correspondiente al Ni 2p_{1/2}, donde se observa que se encuentra a una energía de 871.8 eV, mientras que el pico correspondiente a Ni 2p_{3/2} se ubica a una energía de 853.8 eV, ambos con sus respectivos picos SU (Shake-up), mismo que coincide con la forma reportada para el NiO por Moulder (1995). Los picos SU son picos provenientes del efecto fotoeléctrico, sin embargo, estos interactúan con electrones de valencia antes de escapar del material, por lo cual pierden energía cinética. No obstante, aunque los electrones que conforman los picos SU pierden energía, nos proveen información valiosa del material ya que algún cambio en los picos SU reflejan un cambio en los electrones de valencia del material. En consecuencia, a partir del doblete del Ni 2p y los picos SU es posible afirmar la existencia de NiO en la muestra.

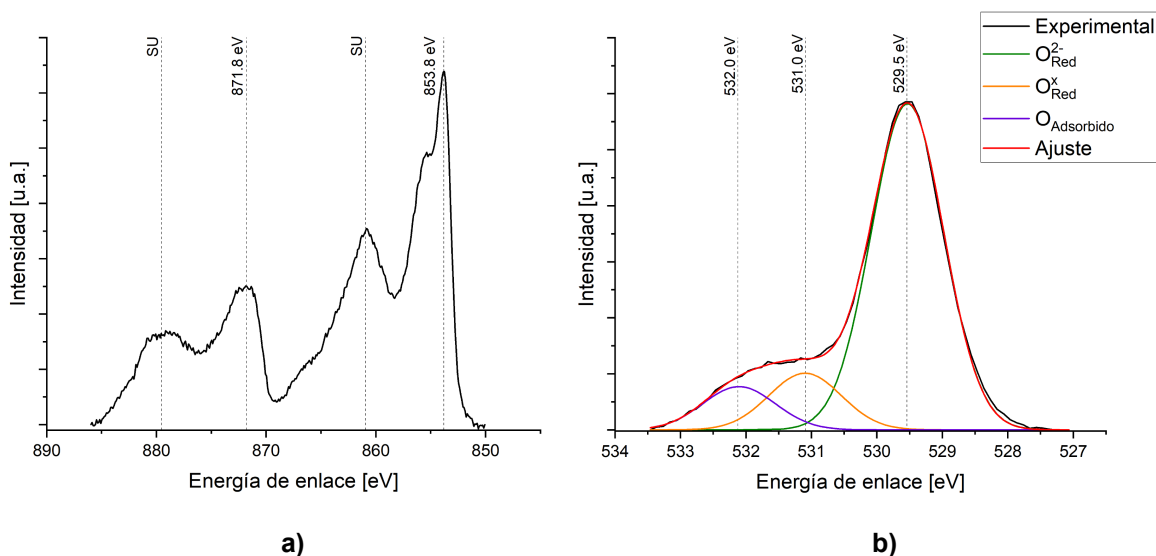


Figura 19. Espectros de XPS de alta resolución de las señales del a) Ni 2p y b) O 1s.

De forma similar, en la Figura 19b se muestra la ventana de alta resolución del O 1s, con un máximo ubicado a 529.5 eV, mismo que coincide con la información reportada por Moulder (1995) para óxidos. No obstante, se puede observar la presencia de un hombro con mayor energía de enlace, por lo cual se realizó la descomposición de la señal de O 1s para determinar la existencia de especies O^{x-} y O adsorbido que provocan la formación del espectro obtenido. La

presencia de especies O^{x-} se debe a la presencia de compuestos como Ni_2O_3 en la película depositada, tal y como ha sido discutido por Molaei et al. (2013) y Zhao et al. (2020).

Utilizando las ventanas de alta resolución de O 1s y Ni 2p se realizó un cálculo de la concentración atómica relativa para estos dos elementos utilizando el modelo de sustracción de Tougaard, obteniendo una relación O/Ni de 1.03 para la película depositada. Lo anterior es menor a los valores obtenidos por Martínez, et al. (2017) de 1.13 para una película delgada de NiO tipo p depositada por la técnica de baño químico, sin embargo, la relación O/Ni obtenida se aproxima a valores reportados para películas depositadas por *sputtering* reactivo con un valor de ~ 1.04 (Pintor et al., 2019).

En la Figura 20 se reporta el espectro general del ZnO, donde se identificó el doblete característico del Zn 2p, así como la señal del O 1s, y respectivas señales Auger. Adicionalmente, es posible identificar el pico del C 1s, ya que a diferencia de la película delgada de NiO, el análisis XPS no se realizó in-situ ni en el mismo sistema de medición por lo cual existe una cantidad significativa de carbono adsorbido en la superficie.

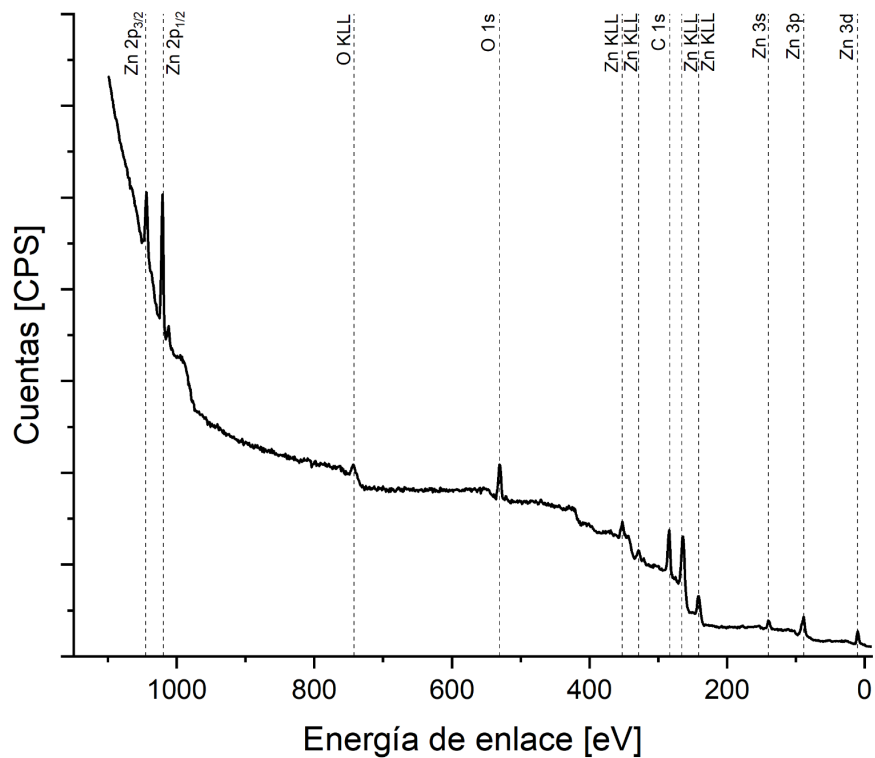


Figura 20. Espectro general de baja resolución para la película delgada de ZnO depositada a 5 mTorr.

En la ventana de alta resolución para el Zn, Figura 21a, se puede identificar el doblete del Zn 2p, con valores máximos en 1045.3 y 1022.2 eV para el pico 2p_{1/2} y 2p_{3/2}, respectivamente, mismo que coincide con la forma reportada para el ZnO por Moulder (1995). Por otra parte, la Figura 21b muestra la ventana de alta resolución del O 1s, donde se realizó la descomposición de los datos. A partir de la descomposición se obtuvieron dos picos, el primero con un máximo de 530.1 eV asociado al oxígeno de la red y el segundo pico a 532.0 el cual está asociado a especies con oxígeno adsorbidas en la superficie del material.

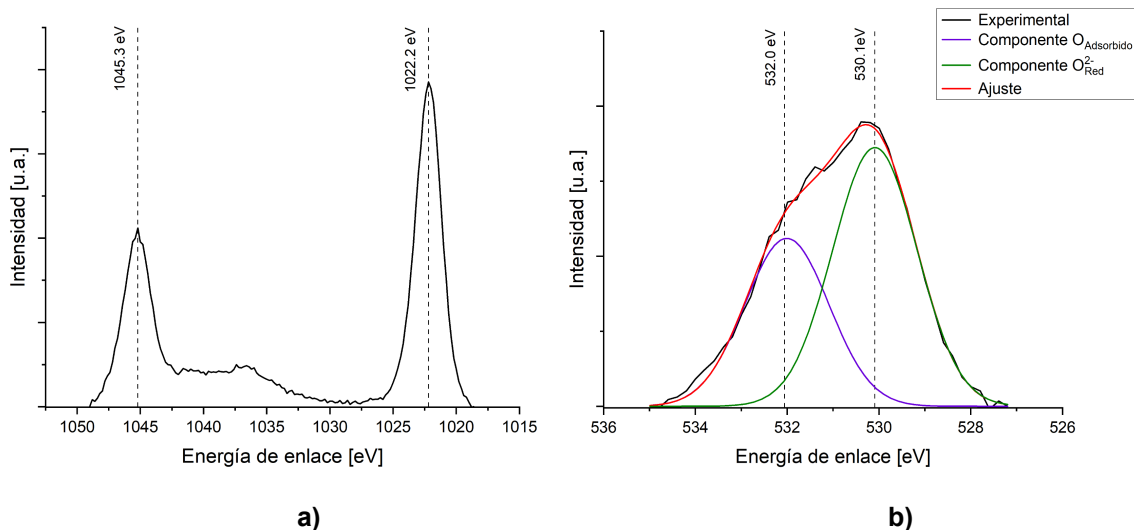


Figura 21. Espectros de XPS de alta resolución de las señales del a) Zn 2p y b) O 1s

Por siguiente, a partir de las ventanas de alta resolución se realizó la cuantificación atómica relativa utilizando el modelo de sustracción de fondo de Tougaard, obteniendo una relación O/Zn de 0.94, mismo que se asemeja con la concentración atómica relativa reportada por Díaz et al. (2014) para películas delgadas de ZnO depositadas por baño químico. Estas vacancias de O o Zn intersticiales en las películas delgadas de ZnO han sido motivo de discusiones en investigaciones teóricas como la de Kohan et al. (2000) donde se concluye que las vacancias son los defectos más significativos en las películas delgadas de ZnO y por lo tanto, modifican las propiedades del material.

Es necesario resaltar que las cuantificaciones realizadas son una aproximación a la concentración atómica relativa de ambas películas, debido a que como fue mencionado en la sección 2.2.3, los valores K_f y λ_{IMFP} fueron omitidos, considerando únicamente los factores reportados por Scofield en 1976.

3.1.4. Caracterización óptica

Con la finalidad de evaluar las propiedades ópticas de los semiconductores utilizados en el dispositivo se realizaron pruebas de transmitancia a las películas delgadas de NiO a 25 mTorr y ZnO de forma individual, obteniendo los datos reportados en la Figura 22a. Se encontró que la película delgada de NiO exhibe una transmitancia promedio de $\approx 62.4\%$ en el espectro visible de la luz, mientras que la

película delgada de ZnO muestra una transmitancia promedio de $\approx 86.1\%$, ambos en el espectro visible de la luz.

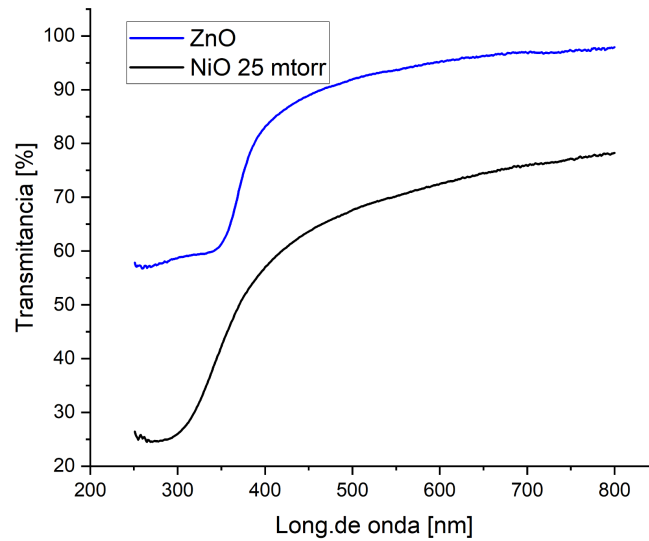


Figura 22. Transmitancia de las películas delgadas.

A partir de las mediciones de transmitancia, se calcularon los valores de la banda prohibida óptica mediante el modelo de Tauc, a partir del cual se realiza un ajuste lineal de la curva, tal como se muestra en la Figura 23, para identificar la intercepción de la línea ajustada con el eje x. Por lo tanto, se encontró que para el NiO el valor E_g es ~ 3.3 eV, mientras que el valor de E_g para el ZnO es ~ 3.2 eV, valores que como se mencionaron anteriormente, pertenecen a los semiconductores de banda prohibida ancha. Dichos valores se asemejan al valor de 3.4 eV reportado para el ZnO por Yap & Jen (2012) y de 3.43 eV reportado para el NiO por Chen et al. (2022).

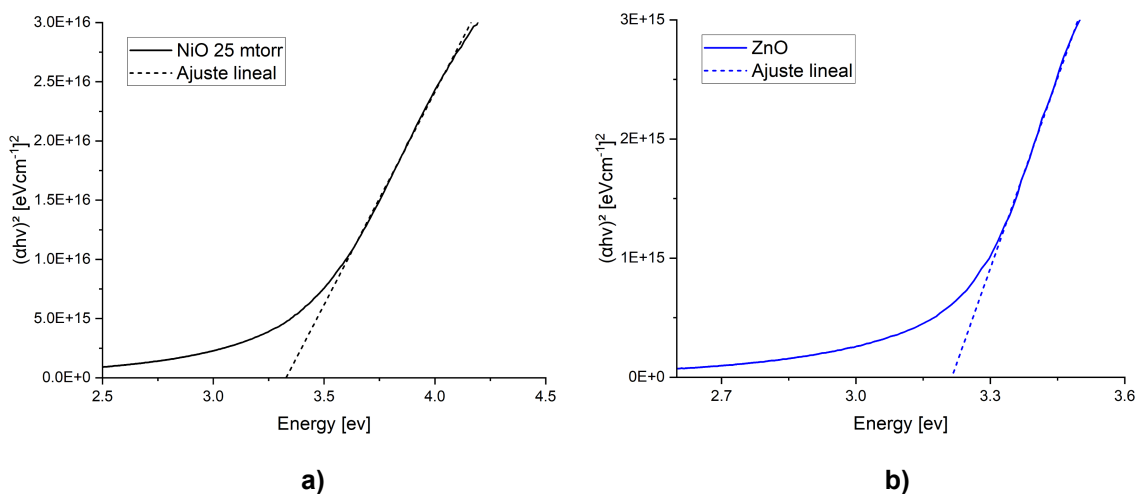


Figura 23. Gráfico de T_{auc} de las películas delgadas de a) NiO depositada a 25 mTorr y b) de ZnO depositada a 5 mTorr. Las líneas punteadas en el gráfico T_{auc} representan la interpolación al eje de la energía para la obtención de E_g .

3.2. Caracterización eléctrica del dispositivo

Como parte de la caracterización del dispositivo se realizaron mediciones eléctricas a los dispositivos de prueba, como el mostrado en la Figura 12b, cuyo objetivo es verificar que el fenómeno de rectificación sea producto de la unión p-n y no del contacto entre metal-semiconductor, que pudiera producir un comportamiento rectificador. Por lo tanto, con los datos mostrados en la Figura 24a es posible confirmar la existencia de un contacto óhmico entre el Au y NiO.

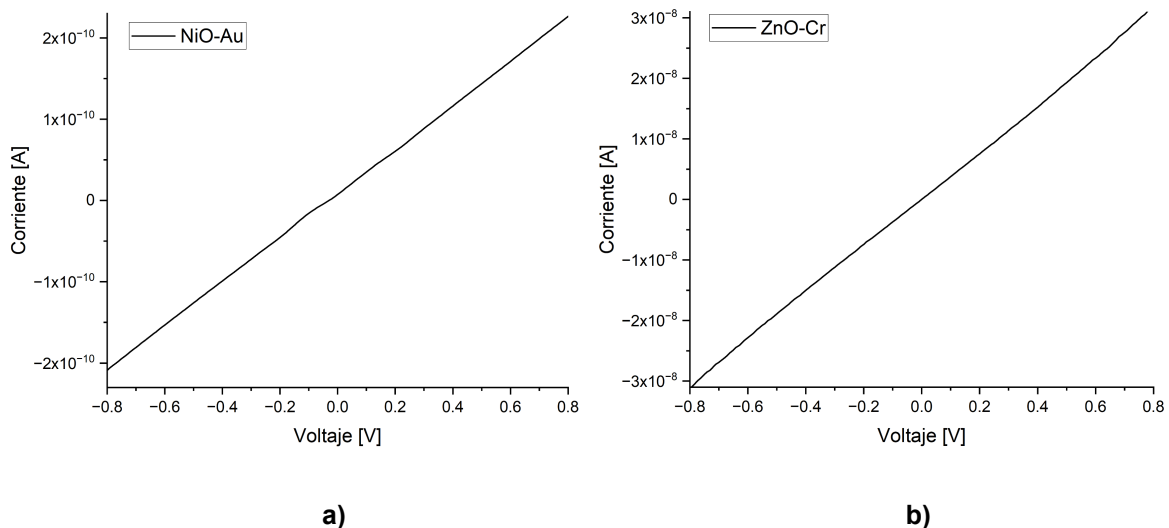


Figura 24. Curva I-V del a) NiO-Au, b) ZnO-Cr.

De forma similar, en la Figura 24b se confirma la existencia de un contacto óhmico entre el Cr y ZnO. Donde es posible observar que la corriente medida para este último patrón de prueba es dos órdenes de magnitud mayor que la medición obtenida para Au y NiO, lo cual coincide con la resistividad reportada anteriormente para el ZnO, el cual es también dos órdenes de magnitud menor que la resistividad calculada para el NiO depositado a 25 mTorr.

Posteriormente se realizaron las mediciones eléctricas a los diodos. En la Figura 25 se muestra la curva de densidad de corriente de un diodo con un área de 0.16 cm^2 . Donde, se observa que la corriente en polarización directa es

aproximadamente cinco órdenes de magnitud mayor que la corriente inversa de saturación, formando así una curva característica de un diodo rectificador.

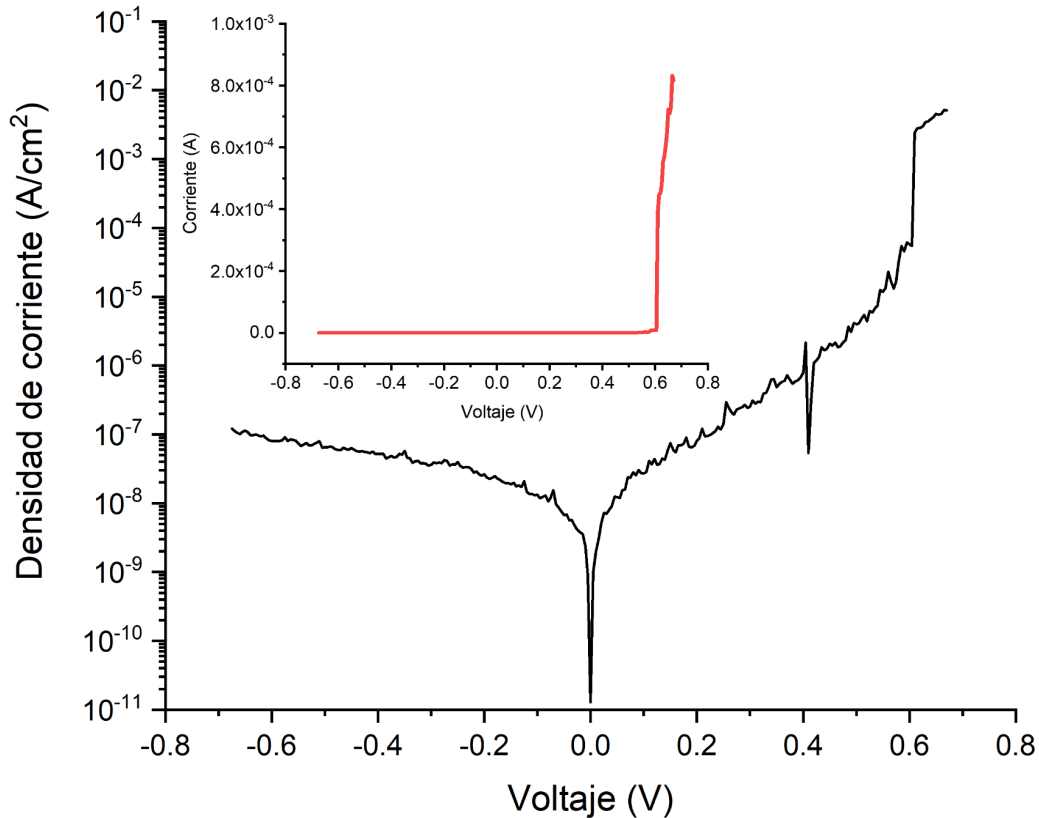


Figura 25. Gráfico de densidad de corriente en escala logarítmica respecto al voltaje aplicado. La figura incrustada muestra la curva I-V obtenida del instrumento de medición.

Para evitar dañar el dispositivo y ser capaces de determinar el voltaje de activación y de ruptura, el dispositivo fue medido en un intervalo inicial de ± 0.1 V, incrementando después de cada medición 0.1 V hasta llegar a un intervalo final de ± 0.7 V. No obstante, el voltaje de ruptura no fue determinado ya que el diodo en polarización directa alcanzó la corriente máxima configurada para la medición, por lo cual no se realizaron mediciones a mayores valores de voltaje de polarización directa e inversa.

Una característica crucial en un diodo es su voltaje de activación, el cual se extrajo a partir de la región lineal en polarización directa de la curva I-V, que se presenta en la Figura 25, obteniendo un voltaje de activación para el diodo de

aproximadamente ~ 0.6 V, valor que se asemeja al reportado en otros estudios como el de Pintor et al. (2018) en el cual se obtuvo un voltaje de activación de 0.6 V para diodos de $\text{NiO}_x/\text{Ga}_2\text{O}_3$.

Además, se calculó el factor de idealidad del dispositivo a partir de un ajuste en la región lineal de la polarización directa del gráfico $\ln(I)$ contra V , obteniendo un valor de ~ 3.1 , el cual a pesar de ser mayor al valor de ~ 2 reportado por Pintor et al. (2018) para una unión de $\text{NiO}_x/\text{Ga}_2\text{O}_3$, es menor al reportado en otros estudios como el de Stamataki et al. (2008) donde un valor de ~ 15 es obtenido para diodos p-n basados en la homounión de NiO por PLD.

4. Conclusiones

En este trabajo fue posible sintetizar películas delgadas de NiO y ZnO por el método de ablación láser reactiva a temperatura ambiente a partir de blancos metálicos. Además, se logró obtener películas tipo p de NiO a partir de la variación en la presión del trabajo del depósito. Se obtuvo un mínimo de resistividad de $4.88 \Omega \text{ cm}$ para la película delgada de NiO depositada a 25 mTorr, misma que además, presentó la mayor concentración y el mayor valor de movilidad de portadores del conjunto de muestras realizadas en este trabajo, con valores de $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y $1.16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente.

En relación con la caracterización topográfica de las películas delgadas depositadas, se obtuvo una rugosidad cuadrática media de 0.39, 1.56 y 3.16 nm para las películas delgadas de NiO depositadas a 17, 25 y 27 mTorr, respectivamente. La película delgada de ZnO depositada a 5 mTorr presentó una rugosidad de 0.69 nm. Debido al tipo de portadores y a los valores de rugosidad fue posible confirmar el uso de la película delgada de NiO depositada a 25 mTorr y de la película delgada de ZnO depositada a 5 mTorr para realizar la unión p-n de nuestros diodos rectificadores. De forma adicional se determinaron los grosores de las películas delgadas depositadas, obteniendo un espesor de 33 nm para la película delgada de NiO a 25 mTorr y 30 nm para el ZnO.

Los resultados de XPS mostraron que las películas delgadas que conforman el dispositivo tuvieron una estequiometría $\text{NiO}_{1.03}$ para la película tipo p y $\text{ZnO}_{0.94}$ para la película tipo n. Además, dichos resultados mostraron que las películas delgadas sólo tenían la contaminación superficial típicas de las mediciones de XPS y por tanto no presentaron elementos no deseados, lo cual refleja un buen control durante el crecimiento de las películas delgadas.

Se estudió la transmitancia de la luz para los semiconductores utilizados en los diodos, obteniendo una transmitancia promedio para la película delgada de NiO depositada a 25 mTorr de $\approx 62.4\%$ en el espectro visible de la luz, mientras que la película delgada de ZnO exhibe una transmitancia promedio de $\approx 86.1\%$ y por lo tanto, la unión p-n es transparente, convirtiéndolo en un posible candidato para la electrónica transparente. Por otro lado, se calculó el tamaño de la banda prohibida para ambas películas delgadas obteniendo, un valor de ~ 3.3 eV para la película tipo p y ~ 3.2 eV para la película tipo n.

Fue posible fabricar diodos micrométricos por medio de fotolitografía, los cuales fueron sometidos a mediciones eléctricas, obteniendo una curva de densidad de corriente característica de un diodo, con una diferencia aproximada de cinco órdenes de magnitud entre la corriente de polarización directa y la corriente inversa de saturación. El dispositivo manifestó un voltaje de activación cercano a los ~ 0.6 V y un factor de idealidad de ~ 3.1 . Los resultados posicionan al dispositivo fabricado como un candidato prometedor para aplicaciones de bajo consumo.

Finalmente, al demostrar el contacto óhmico entre los semiconductores y sus respectivos contactos metálicos se comprobó que el fenómeno de rectificación se origina en la unión p-n formada por el NiO/ZnO.

5. Referencias

- Alessandrini, A., & Facci, P. (2005). AFM: a versatile tool in biophysics. *Measurement Science and Technology*, 16(6), R65-R92. DOI 10.1088/0957-0233/16/6/R01
- Awan, T. I., Bashir, A., & Tehseen, A. (2020). *Chemistry of Nanomaterials: Fundamentals and Applications*. Elsevier Science.
- Benelmekki, M., & Erbe, A. (Eds.). (2019). *Nanostructured Thin Films: Fundamentals and Applications*. Elsevier Science.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2014). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley.
- Chen, G. J., Lin, C. M., Shih, Y. H., & Jian, S. R. (2022). The Microstructures and Characteristics of NiO Films: Effects of Substrate Temperature. *Micromachines*, 13(1940). <https://doi.org/10.3390/mi13111940>
- Debelle, A., Abadias, G., Michelle, A., Jaouen, C., Guérin, P., Marteau, M., & Drouet, M. (2005). Intrinsic stress and alloying effect in Mo/Ni superlattices: a comparison between ion beam sputtering and thermal evaporation. *MRS Online Proceedings Library*, 875(144). <https://doi.org/10.1557/PROC-875-O14.4>
- Díaz, J., Martínez, J., & Hernandez, D. (2014). Characterization of ZnO nanofilms deposited by CBD-A μ W. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 103-110. <https://revistas.udea.edu.co/index.php/materiales/article/download/19371/16557/69220>
- Dumé, I. (2013, September 12). New silicon devices are fast, flexible and semi-transparent – Physics World. *Physics World*. <https://physicsworld.com/a/new-silicon-devices-are-fast-flexible-and-semi-transparent/>
- Eason, R. (Ed.). (2007). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. Wiley. DOI:10.1002/0470052120

- Eaton, P., & West, P. (2010). *Atomic Force Microscopy*. OUP Oxford.
- Edison, T. A. (1883). *Electrical Indicator*. Espacenet. Retrieved 2023, from <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/002376200/publication/US307031A?q=pn%3DUS307031>
- Evans, P., Scheck, C., Schad, R., & Zangari, G. (2003). Electrodeposition of epitaxial nickel films on GaAs. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 260(3), 467-472. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)01403-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)01403-8)
- Faraldos, M. (Ed.). (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Fasaki, I., Koutoulaki, A., Kompitas, M., & Charitidis, C. A. (2010). Structural, electrical and mechanical properties of NiO thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 257(2), 429-433. DOI:10.1016/j.apsusc.2010.07.006
- Forest, L. D. (1907). Device for amplifying feeble electrical currents. In *Google patents*. Retrieved 2023, from <https://patents.google.com/patent/US879532A/en>
- Gao, W., & Li, Z. (2004). ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceramics International*, 30, 1155-1159. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.19
- Garzón, A. M. (2020). *Fabricación y caracterización de uniones p-n usando películas delgadas de SnOx para electrónica flexible* [Tesis de Doctorado en Ciencias]. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/3298>
- Geng, Y. (2022). Mathematical analysis of Van der Pauw's method for measuring resistivity. *International Conference on Materials Science and Engineering*, 2321, 1. DOI 10.1088/1742-6596/2321/1/012027
- Gutierrez, A. (2017). *Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de renio y boro* [Tesis Universidad EAFIT]. https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/11822/AngaritaGutierrez_LuisGuillermo_2017.pdf?sequence=2
- Hailin, T., Fan, H., Dong, G., Ma, L., & Ma, J. (2016). NiO/ZnO p-n heterostructures and their gas sensing properties for reduced operating temperature†. *RSC Advances*, 6, 109091-109098. <https://doi.org/10.1039/C6RA19520B>
- Hofmann, S. (2012). *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*. Springer Berlin Heidelberg.

- Hopkinson, M. (2015, August 27). With silicon pushed to its limits, what will power the next electronics revolution? *Phys.org*. <https://phys.org/news/2015-08-silicon-limits-power-electronics-revolution.html>
- Iqbal, J., Jilani, A., Ziaul, P. M., Rafique, S., Jafer, R., & Alghamdi, A. A. (2016). ALD grown nanostructured ZnO thin films: Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap. *Journal of King Saud University*, 28(4), 347-354. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2016.03.001>
- Jbaier, D. S., Simon, J. A., & Khashan, K. S. (2015). Nanostructure NiO films prepared by PLD and their optoelectronic properties. *Engineering and Technology Journal*, 5(201). DOI:10.30684/etj.33.5B.19
- Jin, H., Quin, L., Zhang, L., Zeng, X., & Yang, R. (2016). Review of wide band-gap semiconductors technology. *MATEC Web of Conferences*, 40(01006), 1-5. DOI:10.1051/mateconf/20164001006
- Kang, H. C., Seo, S. H., Jang, H. W., Kim, D. H., & Noh, D. Y. (2003). Two stage oxidation in epitaxial Ni (111)/GaN (0001) thin films. *Applied Physics Letter*, 83(11), 2139-2141. <https://doi.org/10.1063/1.1610248>
- Karge, H. G., & Weitkamp, J. (Eds.). (2004). *Characterization I*. Springer Berlin Heidelberg.
- Kohan, A. F., Ceder, G., & Morgan, D. (2000). First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 61(22). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.15019>
- Krzywiecki, M., Grządziel, L., Sarfraz, A., Iqbal, D., Szwajca, A., & Erbe, A. (2015). Zinc oxide as a defect-dominated material in thin films for photovoltaic applications – experimental determination of defect levels, quantification of composition, and construction of band diagram. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 10004-10013. DOI: 10.1039/c5cp00112a
- Lee, J. H., Oh, J. T., Choi, S. B., Kim, Y. C., Lee, H. I., & Lee, J. H. (2008). Enhancement of InGaN-Based Vertical LED With Concavely Patterned Surface Using Patterned Sapphire Substrate. *IEEE Photonics Technology Letters*, 20(5), 345-347. doi: 10.1109/LPT.2007.915648
- Lin, H., Yang, M., Ru, X., Wang, G., Yin, S., Peng, F., Hong, C., Qu, M., Lu, J., Fang, L., Han, C., Procel, P., Isabella, O., Gao, P., Li, Z., & Xu, X. (2023). Silicon heterojunction solar cells with up to 26.81% efficiency achieved by electrically

- optimized nanocrystalline-silicon hole contact layers. *Nature Energy*.
<https://doi.org/10.1038/s41560-023-01255-2>
- Luan, C., Liu, H., Fu, J., He, Y., Xu, L., Wang, L., Yuan, J., Xiao, L., Feng, Z., & Huang, Y. (2022). Study of a Si-based light initiated multi-gate semiconductor switch for high temperatures. *Scientific Reports*, 12(15508).
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-19767-4>
- Maalouf, A., Gadonna, M., & Bosc, D. (2009). An improvement in standard photolithography resolution based on Kirchhoff diffraction studies. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 015106. DOI 10.1088/0022-3727/42/1/015106
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. DOI:10.1021/acs.jpcllett.8b02892J
- Martínez, M., Cabrera, D., Rodríguez, M., Abundiz, N., Vargas, E., Cota, L., & De La Cruz, W. (2023). Role of different atmosphere gasses during annealing in chemical-solution-deposition NiO thin films processing. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 600. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122012>
- Molaei, R., Bayati, R., & Narayan, J. (2013). Crystallographic Characteristics and p-Type to n-Type Transition in Epitaxial NiO Thin Film. *Cryst. Growth Des.*, 13(12), 5459–5465. <https://doi.org/10.1021/cg401408f>
- Moulder, J. F. (1995). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* (J. Chastain & R. C. King, Eds.). Physical Electronics.
- Muchuweni, E., Sathiaraj, T. S., & Nyakoty, H. (2017). Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications. *Heliyon*, 3(e00285). doi: 10.1016/j.heliyon.2017. e00285
- Mursyalaat, V., Variyani, V. I., Arsyad, W. O., & Firihi, M. Z. (2023). The development of program for calculating the band gap energy of semiconductor material based on UV-Vis spectrum using delphi 7.0. *Journal of Physics: Conference Series*, 2498. DOI 10.1088/1742-6596/2498/1/012042
- Mutkule, S. U., Navale, S. T., Jadhav, V. V., Ambade, S. B., Naushad, M., Sagar, A. D., Patil, V. B., Stadler, F. J., & Mane, R. S. (2017). Solution-processed nickel oxide films and their liquefied petroleum gas sensing activity. *Journal of Alloys*

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.037>

- Nalwa, H. S. (Ed.). (2001). *Handbook of Thin Films*. Elsevier Science.
- Neamen, D. A. (2012). *Semiconductor Physics And Devices*. McGraw-Hill Education.
- Neralla, S. (Ed.). (2016). *Chemical Vapor Deposition: Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices*. IntechOpen.
- Okazaki, S. (1989). Comparison of Optical, X-ray, Electron and Ion Beam Lithography. *Microelectronic Engineering*, 9(1-4), 297-304. [https://doi.org/10.1016/0167-9317\(89\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0167-9317(89)90068-3)
- Oliva, N., Backman, J., Capua, L., Cavalieri, M., Luisier, M., & Ionescu, A. M. (2020). WSe₂/SnSe₂ vdW heterojunction Tunnel FET with subthermionic characteristic and MOSFET co-integrated on same WSe₂ flake. *npj 2D Mater Appl*, 4(5). <https://doi.org/10.1038/s41699-020-0142-2>
- Pearton, S. J., & Jagadish, C. (Eds.). (2006). *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*. Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/B978-008044722-3/50001-4>
- Peled, A. (Ed.). (2007). *Photo-Excited Processes, Diagnostics and Applications: Fundamentals and Advanced Topics*. Physica-Verlag.
- Pintor, M. I., Barrera, D., Murillo, B. L., Ochoa, F. J., Hsu, J. W., & Quevedo, M. A. (2018). Tunable Electrical and Optical Properties of Nickel Oxide (NiOx) Thin Films for Fully Transparent NiOx–Ga₂O₃ p–n Junction Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(44), 38159–38165. DOI: 10.1021/acsami.8b0809
- Pintor, M. I., Murillo, B. L., Catalano, M., & Quevedo, M. A. (2019). Controlling Carrier Type and Concentration in NiO Films To Enable in Situ PN Homojunctions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(30), 27048 - 27056. DOI: 10.1021/acsami.9b0438
- Pridham, G. J. (1968). *Electronic Devices and Circuits*. Pergamon Press. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-03895-9>
- Rockett, A. (2008). *The materials science of semiconductors*. Springer US.
- Román, W. S., Riascos, H., Caicedo, J., Cortés, J. F., & Ospina, R. (2012). Síntesis de bicapas nanoestructuradas de dlc/bn sobre sustratos de Si/Si₃N₄ mediante deposición de láser pulsado. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 32(1), 30-35. eISSN: 2244-7113

- 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. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
- Serway, R. A., & Jewett, J. W. (2006). *Principles of Physics* (4th ed.). Thomson.
- Sharma, D. K., Shulka, S., Sharma, K. K., & Kumar, V. (2020). A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 49(8), 3028-3035. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>
- Stamataki, M., Tsamakis, D., Brilis, N., Fasaki, I., Giannoudakos, A., & Kompitsas, M. (2008). Hydrogen gas sensors based on PLD grown NiO thin film structures. *physica status solidi*, 205(8), 2064-2068. DOI 10.1002/pssa.200778914
- Stamataki, M., Tsamakis, D., Brilis, N., Fasaki, I., Giannoudakos, A., & Kompitsas, M. (2008). Hydrogen gas sensors based on PLD grown NiO thin film structures. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 205(8), 2064 - 2068. DOI:10.1002/pssa.200778914
- Surface Texturing and Control of Bacterial Adhesion. (2017). In P. Ducheyne, K. Healy, D. W. Hutmacher, D. W. Grainger, & C. J. Kirkpatrick (Eds.), *Comprehensive Biomaterials II*. Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09295-X>
- Tian, H., Fan, H., Dong, G., Ma, L., & Ma, J. (2016). NiO/ZnO p-n heterostructures and their gas sensing properties for reduced operating temperature. *RSC Advances*, 6, 109091-109098. DOI <https://doi.org/10.1039/C6RA19520B>
- Tomioka, H., Yoshizawa, H., Suzuki, K., Milman, Y. V., Krapivka, N. A., & Hashimoto, I. (1999). Electrical Resistivity of High Purity Chromium Single Crystal. *physica status solidi (a)*, 167(2), 443-448. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199806\)167:2<443::AID-PSSA443>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199806)167:2<443::AID-PSSA443>3.0.CO;2-Q)
- Tyagi, M., Tomar, M., & Gupta, V. (2013). Postdeposition annealing of NiOx thin films: A transition from n-type to p-type conductivity for short wave length optoelectronic devices. *Journal of Materials Research*, 28, 723-732. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.443>
- van der Heide, P. (2012). *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*. Wiley.

- van Roosmalen, A., & Zhang, G. Q. (Eds.). (2009). *More Than Moore: Creating High Value Micro/Nanoelectronics Systems*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-75593-9>
- Wan, X., Yuan, M., Tie, S., & Lang, S. (2013). Effects of catalyst characters on the photocatalytic activity and process of NiO nanoparticles in the degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, 277, 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.126>
- Wong, H., & Iwa, H. (2005). The road to miniaturization. *Physics World*, 18(9), 40-44. DOI 10.1088/2058-7058/18/9/31
- Yap, H. L., & Jen, A. K.Y. (2012). Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 5, 5994–6011. DOI: 10.1039/c2ee02806a
- Yip, H.-L. Y., & Jen, A. K. Y. (2012). Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5, 5994-6011. DOI <https://doi.org/10.1039/C2EE02806A>
- Zhang, Z., Lukaszew, R. A., Cionca, C., Pan, X., Clarke, R., Yeadon, M., Zambano, A., Walko, D., Dufresne, E., & Velthuis, s. (2004). Correlated structural and magnetization reversal studies on epitaxial Ni films grown with molecular beam epitaxy and with sputtering. *J. Vac. Sci. Technol.*, 22(4), 1868-1872. DOI: 10.1116/1.1692292
- Zhao, J., Ho-Baillie, A., & Bremner, S. P. (2020). Pulsed laser deposition nickel oxide on crystalline silicon as hole selective contacts. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 38(1). doi: 10.1116/1.5124840
- Zhao, J., Hu, L., Wang, Z., Sun, i., & Wang, Z. (2006). ZnO thin films on Si(1 1 1) grown by pulsed laser deposition from metallic Zn target. *Applied Surface Science*, 253, 841-845. doi:10.1016/j.apsusc.2006.01.018