



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
MICRODIODOS TIPO UNIÓN $p-n$ USANDO
PELÍCULAS DELGADAS DE SnO_x EN SUSTRATOS
FLEXIBLES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A

JOSH LUIS CERVANTES PÉREZ

DIRECTOR

DR. WENCEL DE LA CRUZ HERNÁNDEZ



ENSENADA, BAJA CALIFORNIA 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

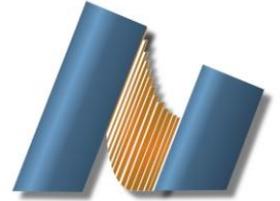
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
MICROELECTRÓNICA Y NANOFABRICACIÓN

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICRODIODOS TIPO UNIÓN *p-n*
USANDO PELÍCULAS DELGADAS DE SnO_x EN SUSTRATOS FLEXIBLES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
CERVANTES PÉREZ JOSH LUIS

DIRECTOR DE TESIS
DR. WENCEL DE LA CRUZ HERNÁNDEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA SEPTIEMBRE 2022



Dr. Wencel José De La Cruz Hernández

Director de tesis

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.



Josh Luis Cervantes Pérez

PARA JOSS, LULÚ, LINDSAY Y DANKY

“NO ONE CAN WIN EVERY BATTLE,

BUT NO ONE SHOULD FALL,

WITHOUT A STRUGGLE “

TRYING TO DO BETTER

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más profunda gratitud a mi mamá, papá y hermana por haberme acompañado durante la totalidad de este viaje, no tengo palabras que expresen el cariño que tengo por ustedes, solo me queda decir que después de tanto lo hemos conseguido.

Igualmente, este viaje no hubiera sido posible sin el apoyo y paciencia del Dr. Wencel, sus invaluable enseñanzas y plena experiencia me han motivado en cada momento desde el primer día que comencé este trabajo.

A mi amada Danai, gracias, que a pesar de la distancia física siento como me acompañas en cada día, gracias por ser tan tú, no necesito luz para verte brillar, aunque no estaba oscuro llegaste a alumbrar mis días. Juntos somos invencibles.

Gracias a Marts y Alison, porque ellos son la familia que no pedí pero siempre necesite, si pudiera guardar el tiempo en una botella, guardaría cada día con ustedes hasta el final del tiempo, solo para poder revivirlos.

Al mejor compañero de cuarto, gracias por las desveladas con grandes soundtracks, gracias por ser la mejor dupla de futbol, gracias por levantarme en las madrugadas con alarmas innecesarias, gracias por emprender esta aventura conmigo, no pude pedir mejor compañía, gracias Bam.

Gracias a mi increíble familia de Ensenada, espero algún día llegar a ser tan increíble como cada uno de ustedes. Espero algún día tener la paciencia de Mau. Espero algún día ser tan interesante como Diego. Espero algún día ser tan extrovertido como Rommel. Espero algún día ser tan apasionado como Jaime. Espero algún día ser tan persistente como Kike. Espero algún día ser tan relajado como Dey. En mí siempre estarán presentes, disfrute cada segundo con ustedes, desde el día uno. Que suerte la mía por tener personas que hacen que sea realmente difícil decir hasta pronto. Gracias.

Asimismo, gracias a Roy, Mike, Ame, Ale, Jessi, Lety, Elide y Chris por todo lo que compartí con ustedes durante la carrera, sin su ayuda esto no sería posible.

Quiero agradecer a Angélica Garzón por su guía durante el desarrollo de este trabajo, así como su consejo y apoyo.

A mi grupo de trabajo en NanoDID, en especial a Mario, Ivonne, Miguel, Ángel, Santiago, Ferney y Ana, gracias por su paciencia en mi formación.

Mis agradecimientos a todos mis amigos y familia en la ciudad de México, que indudablemente me brindaron su apoyo para concluir este proyecto. Este trabajo también va por todos ustedes.

También gracias al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, así como al personal que constituye esta institución, sin ustedes mi formación no hubiera sido posible. Asimismo, agradezco a Dr. José Valenzuela, Dr. Eduardo Murillo y Dr. Roberto Sanginés, 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 brindarme el conocimiento suficiente en las técnicas de la UNaFab para poder desarrollar este trabajo.

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

Considero importante decir gracias por tomarte el tiempo de leer este trabajo que fue realizado con mucho empeño.

Resumen

Los dispositivos electrónicos flexibles han emergido como una de las tecnologías más prometedoras con aplicaciones distintas a la de su predecesora tecnología basada en silicio. El óxido de estaño (SnO_x) ha sido utilizado para fabricar dispositivos flexibles y transparentes debido a sus propiedades optoelectrónicas; en particular los diodos de uniones p - n basados en óxidos han tenido una mayor relevancia debido a su prometedor rendimiento rectificador. El crecimiento de las películas delgadas de SnO_x en este trabajo se realizó por el método físico de pulverización catódica reactiva por DC seguido de un recocido en aire a 180°C . Las películas delgadas de SnO_x fueron caracterizadas eléctricamente usando un sistema Hall. El tipo de portador de carga en las películas delgadas de SnO_x puede cambiar de tipo p a tipo n mediante la variación de la presión parcial relativa del gas de oxígeno y la presión de trabajo. Cuando las películas fueron depositadas a una presión de trabajo de 1.8 mTorr y presiones parciales relativas de oxígeno alrededor de 8 % se obtuvo una conductividad tipo p , para obtener una conductividad tipo n fue necesario aumentar tanto las presiones parciales como la presión de trabajo. Los depósitos de SnO_x también fueron caracterizados mediante la espectroscopía de electrones Auger para conocer su composición química, además se caracterizaron por medio de la espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X de alta resolución, para inferir los estados de oxidación de las especies de Sn presentes antes y después de un tratamiento térmico. Los microdiodos se fabricaron con el proceso de fotolitografía sobre poli-imida, y dicho proceso consistió en la transferencia de un patrón a un sustrato con una fotoresina mediante la exposición a luz UV. Los dispositivos mostraron características rectificadoras I-V sin deformación, así como un buen rendimiento después de aplicar estrés mecánico con 500 flexiones al dispositivo. Los microdiodos fabricados a partir de películas delgadas de SnO_x tienen el potencial de ser usados para un amplio rango de aplicaciones en electrónica flexible.

Tabla de Contenido

	Página
Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos.....	iii
Resumen.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	x
1. Introducción.....	1
1.1. Hipótesis.....	10
1.2. Objetivos	10
1.2.1. Objetivo general	10
1.2.2. Objetivos específicos	10
2. Metodología	11
2.1. Síntesis de películas delgadas	11
2.1.1. Pulverización catódica	11
2.1.2. Descripción del proceso de pulverización catódica	12
2.1.3. Descripción del proceso de pulverización catódica RF	18
2.2. Caracterizaciones	19
2.2.1. Caracterización eléctrica	19
2.2.2. Caracterización química	20
2.2.2.1. Espectroscopía de electrones Auger	20
2.2.2.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X	22
2.2.3. Caracterización óptica	24
2.3. Aspectos generales del dispositivo	24
2.3.1. Aspectos generales de los diodos	24
2.3.2. Aspectos generales y descripción de la técnica de Fotolitografía	27
2.4. Fabricación del dispositivo	30
2.5. Caracterización del dispositivo	33

3. Resultados y Discusión	34
3.1. Caracterización eléctrica de las películas delgadas de SnO _x	34
3.2. Caracterización química de las películas delgadas de SnO _x	36
3.3. Caracterización óptica de las películas delgadas de SnO _x	40
3.4. Fabricación y Caracterización del microdiodo	43
4. Conclusiones	49
Referencias	51

Lista de figuras

1. Introducción

1.1.	Esquema de un diodo termoiónico.....	1
1.2.	Tipos de banda de energía eléctrica.....	2
1.3.	Fotografía de diodos túnel comerciales.....	3
1.4.	Esquema visual de ambos tipos de impureza, la donadora y la aceptora, que producen los dos tipos de conductividad (a) tipo n (b) tipo p	4
1.5.	Ejemplo de películas delgadas sobre ornamentos egipcios.	5
1.6.	Diodos emisores de Luz (LED)	6
1.7.	Ejemplo de uso de dispositivo flexible como rastreador en electrónico usable en traje de baño.....	8
1.8.	Esquema de fabricación de diodo de Um & Kim.....	8

2. Metodología

2.1.	Esquema de PVD.....	11
2.2.	Esquema del sistema usado en este trabajo para el crecimiento de las películas de SnO_x y para la caracterización química.....	13
2.3.	Puerto de observación al interior de la cámara de crecimiento con plasma encendido.....	13
2.4.	Diagrama de fases del SnO_x del trabajo de Caraveo-Frescas en relación con la presión parcial relativa del oxígeno y la presión de trabajo.....	15
2.5.	Esquema de sistema de pulverización catódica RF.....	18
2.6.	Esquema del arreglo de Van der Pauw para medir la resistividad de película delgada (a) y (b), y c) Esquema del arreglo para medir el efecto Hall usando 4 puntos.....	19
2.7.	Esquema del Efecto Auger.....	21
2.8.	Esquema del arreglo experimental utilizado para obtener espectros Auger.....	21
2.9.	Esquema del efecto fotoeléctrico.....	22
2.10.	Esquema de sistema sencillo de análisis XPS.....	23
2.11.	Unión p-n sin potencial eléctrico.....	24
2.12.	Unión p-n con potencial eléctrico. a) Polarización directa. b) Polarización indirecta	25
2.13.	Gráfica característica de corriente (I) contra voltaje (V) de una unión $p-n$	26
2.14.	Gráfica característica I-V de una unión p-n a) Ejemplo de voltaje de encendido de Garzon-Fontecha. b) Curva característica para unión $p\text{-SnO}/n\text{-SnO}_2$	

de Um & Kim	27
2.15. Pasos generales de fotolitografía.....	28
2.16. Esquema del proceso de fotolitografía con fotoresina positiva y fotoresina negativa.	28
2.17. Esquema del proceso de fotolitografía conocido como lift-off.....	29
2.18. Alineadora de Máscaras MIDAS MDA-400M-6.	30
2.19. Esquema de la superposición de las cinco fotomáscaras utilizadas para el proceso de fabricación.....	31
2.20. Esquema de dispositivo fabricado.....	32
2.21. Arreglo experimental para la prueba de estrés mecánico del diodo.....	33

3. Resultados y Discusión

3.1. Espectros Auger para películas delgadas de SnO _x medidas después del recocido de 180°C (a) ppO ₂ 8.0% y (b) ppO ₂ 18.5%.....	36
3.2. Espectros XPS de alta resolución para las películas tipo <i>p</i> y tipo <i>n</i> antes y después del tratamiento térmico para ppO ₂ de (a) 8.0% y (b) 18.5%.....	37
3.3. Espectros XPS de alta resolución antes y después del tratamiento térmico para las películas de SnO _x obtenidas a ppO ₂ de 8.0% (a) Sn 3d (b) O1s.....	38
3.4. Espectros XPS de alta resolución antes y después del tratamiento térmico para las películas de SnO _x obtenidas a ppO ₂ de 18.5% (a) Sn 3d (b) O1s.....	40
3.5. Espectro de transmitancia para películas delgadas de SnO _x	42
3.6. Gráfica de Tauc para obtener el valor de E _g en las películas de SnO _x	42
3.7. Microdiodos fabricados sobre poli-imida.....	43
3.8. Curva característica Densidad de Corriente (A/m ²)-V para el dispositivo sobre poli-imida.	44
3.9. Contacto Inferior(a) antes del voltaje de 5.2 V (b)después de aplicar el voltaje de 5.2 V.....	45
3.10. Gráfica característica I-V para contactos entre (a) ITO/p-SnO _x (b) Cr/n-SnO _x	46
3.11. Curva característica Densidad de Corriente (A/m ²)-V para el dispositivo sobre poli-imida para estrés mecánico.....	46
3.12. (a) Curva característica Densidad de Corriente (A/m ²)-V (b) gráfica $\ln I_D$ vs V para diodo sometido a flexiones a un radio de 10 mm.....	47

Lista de tablas

2.1 Condiciones de limpieza de blanco de Sn.....	14
2.2 Condiciones de depósito de SnO _x	16
2.3 Condiciones de depósito de Cr utilizados en este trabajo.....	17
2.4 Condiciones de depósito de ITO, SiO ₂	19
2.5 Condiciones de depósito de ITO, SiO ₂ y Cr.....	31
3.1 Mediciones en el sistema Hall para las películas delgadas de SnO _x en las presiones parciales con mayor movilidad	35
3.2 Espesor de las películas delgadas de SnO _x después de tratamiento térmico a 180°C.....	41

Capítulo 1

Introducción

Actualmente los dispositivos electrónicos han revolucionado las vidas de las personas. Hace cincuenta años comunicarse con un ser querido sólo era posible desde un teléfono fijo y conectarse a internet era impensable, sin embargo, hoy en día estas acciones se pueden realizar desde la comodidad de nuestro teléfono celular. Es evidente que los dispositivos electrónicos, así como la tecnología dentro de los mismos ha ido evolucionando. Entre los cambios más evidentes se encuentra la miniaturización de los componentes electrónicos que conforman estos dispositivos.

Los estudios iniciales referentes a la electrónica tuvieron lugar a finales del siglo XIX, aunque la primera aplicación práctica no vio la luz hasta principios del siglo XX durante el desarrollo de las radiocomunicaciones. Los primeros componentes eléctricos fueron las válvulas termoiónicas, entre ellas se encontraba el diodo termoiónico, el esquema se muestra en la Figura 1.1, este componente permitía el flujo de corriente en una sola dirección ².

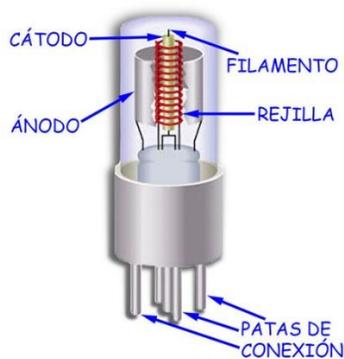


Figura 1.1. Esquema de un diodo termoiónico ³.

Estos dispositivos eran utilizados para aplicaciones de señales analógicas, rectificadoras y de potencia. No obstante, en 1947 tuvo lugar la primera revolución de la electrónica hacia la microelectrónica, ésta trajo consigo la invención de los transistores de unión bipolar. Estos transistores eran 100 veces más pequeños que las válvulas termoiónicas, así como más baratos, eficientes y seguros. El transistor de unión bipolar recibe ese nombre ya que este transistor contiene dos tipos de semiconductor ⁴.

Los materiales semiconductores presentan un amplio rango de propiedades como: conducir corriente eléctrica, mostrar un intervalo de resistencia cuando es dopado, presentar sensibilidad a la luz, y sensibilidad al calor. Estas propiedades son manifestadas a través de cambios de la conductividad eléctrica de los semiconductores, es decir, la capacidad del material semiconductor de permitir el paso de corriente. Los materiales más utilizados para la fabricación de componentes electrónicos semiconductores son el silicio y el germanio.

La conductividad eléctrica en los materiales puede explicarse con la estructura de la banda electrónica. En estos modelos la banda de valencia está llena de electrones, la banda de conducción está vacía y la banda prohibida es la que en algunos casos llega a separar ambas bandas ⁵. La Figura 1.2 muestra los diferentes tipos de banda de energía eléctrica.

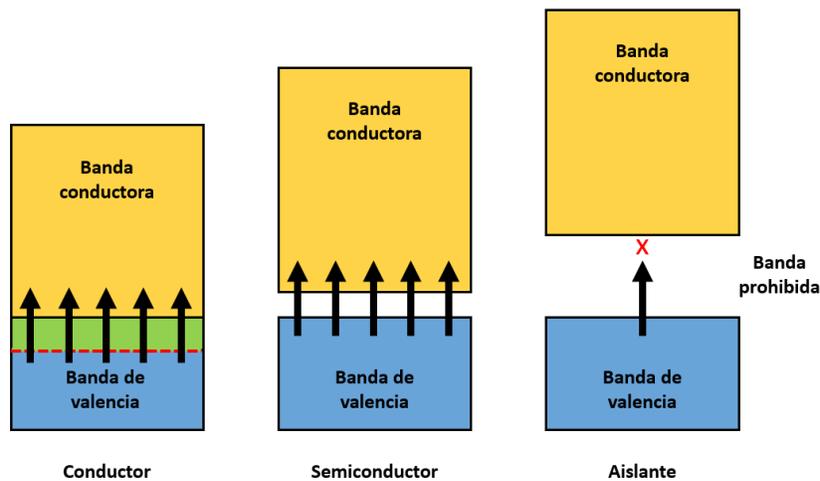


Figura 1.2. Tipos de banda de energía eléctrica.

En el caso de los materiales conductores ambas bandas se superponen permitiendo que los electrones de valencia se muevan libremente facilitando la conducción eléctrica. En los semiconductores y aislantes la situación cambia debido a la brecha que existe entre bandas conocida como la banda de energía prohibida.

En los semiconductores la banda prohibida no es muy grande, por lo que electrones con la suficiente energía pueden saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. Caso contrario en los aislantes, en donde la banda prohibida es muy grande tal que los electrones no pueden saltarlas, por lo que la banda de conducción siempre estará vacía ⁶.

Eventualmente el continuo trabajo experimental en semiconductores y en uniones bipolares produjo un nuevo dispositivo, conocido como el diodo túnel (véase Fig.1.3). Cabe destacar que este diodo túnel era fabricado con germanio. Por otro lado, el trabajo experimental en semiconductores llevó a la fabricación de transistores de estado sólido para los diferentes tipos de portadores de cargas mayoritarias, esto debido a que para obtener los diferentes tipos de conductividad de un material semiconductor el material es sometido a “dopaje”; proceso que consiste en agregar átomos como impurezas ⁷.

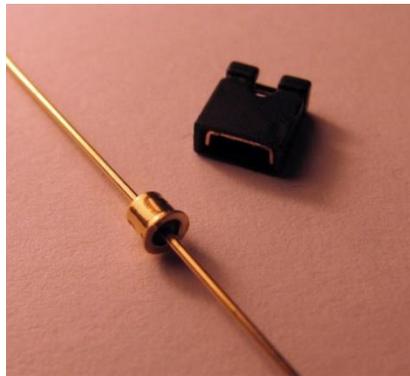


Figura 1.3. Fotografía de diodos túnel comerciales ⁸.

Al igual que en el transistor bipolar el diodo túnel utiliza dos tipos de semiconductores: el tipo p y el tipo n . Un semiconductor que contiene como portadores de carga en su mayoría huecos libres es llamado semiconductor tipo p , caso contrario, si contiene como portadores de carga en su mayoría electrones libres es conocido como semiconductor tipo n . El esquema visual de ambos tipos de impureza se muestra en la Figura 1.4.

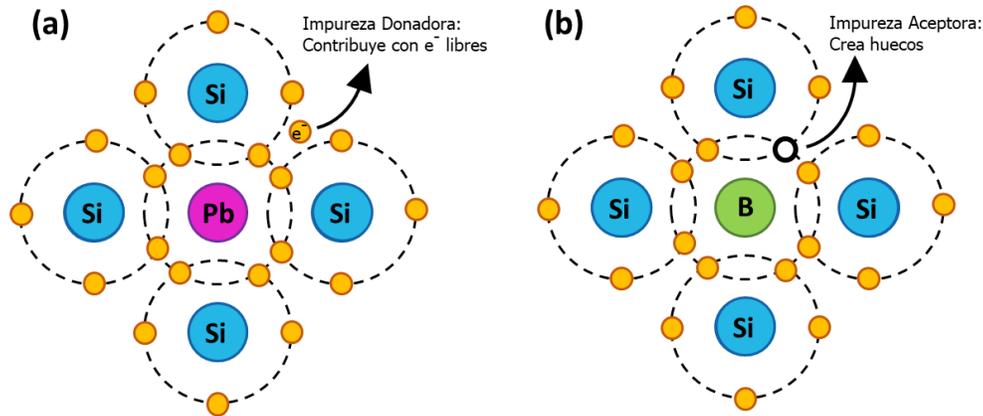


Figura 1.4. Esquema visual de ambos tipos de impureza, la donadora y la aceptora, que producen los dos tipos de conductividad (a) tipo n (b) tipo p .

Un solo material semiconductor puede tener regiones tipo p y tipo n , las uniones entre ambas regiones se conocen como uniones $p-n$, esta unión permite el paso de la corriente en una sola dirección. Las uniones $p-n$ son la base para muchos de los dispositivos microelectrónicos ⁹.

Los diodos túnel son uniones $p-n$ altamente dopadas, lo cual provoca una ruptura en la banda prohibida, en donde los estados de la banda de conducción del material tipo n están alineados con los estados de huecos de la banda de valencia del material tipo p . Al estar alineados es posible que algunos electrones se filtren a través de la banda prohibida por medio de tunelaje, comportamiento que le da nombre al diodo túnel.

Además, en el diodo túnel ocurre un fenómeno conocido como resistencia negativa, esto es que al aumentar el voltaje hasta un cierto punto hay una disminución de corriente túnel. Consecuentemente, el diodo túnel es usado como oscilador o amplificador, además de ser utilizados en operación de microondas ¹⁰.

La evolución de los dispositivos microelectrónicos continuó y año tras años se hacía muy evidente que el avance constante de la tecnología en procesamiento de información se basaba en la miniaturización de los dispositivos; Gordon E. Moore cofundador de Intel notó que la complejidad de los circuitos integrados se duplicaba cada año ¹¹. Los costos por funcionamiento, así como el tamaño se reducían y, el rendimiento iba en aumento. Este es un comportamiento al que se le ha dado el nombre de Ley de Moore ¹².

Sin embargo, se requería nueva tecnología para satisfacer las necesidades de fabricación de los dispositivos microelectrónicos, es aquí donde surgen nuevas técnicas de fabricación de dispositivos conocidas como tecnologías de películas delgadas. La tecnología de películas delgadas es una de las artes más antiguas y de las ciencias más nuevas.



Figura 1.5. Ejemplo de películas delgadas sobre ornamentos egipcios ¹³.

Uno de los primeros acercamientos con las películas delgadas involucra la creación de películas delgadas de oro; los egipcios fueron de los primeros en aprovechar la maleabilidad del oro creando laminillas delgadas de este material que colocaban sobre estatuas u otros tipos de decoración, un ejemplo se muestra en la Figura 1.5. Por tanto, una película delgada es una capa fina de un material con propiedades funcionales y estructurales creada si una sustancia es depositada sobre la superficie de otro material ¹⁴.

Los óxidos semiconductores son materiales que han sido empleados para la fabricación de dispositivos con tecnología de películas delgadas, especialmente los óxidos semiconductores amorfos han presentado propiedades opto-eléctricas que los hacen materiales con el potencial de superar al silicio no solo en aplicaciones convencionales, sino también abriendo paso a los electrónicos sobre sustratos flexible y transparentes ¹⁵.

Por otro lado, los óxidos semiconductores tienen un valor mayor en su energía de banda prohibida (comparada con el Si y el Ge), lo que los vuelve transparentes en el intervalo visible del espectro electromagnético. Entre los óxidos semiconductores se encuentran compuestos como óxido de zinc (ZnO), dióxido de estaño (SnO₂) y óxido de indio, estos son materiales que pueden doparse para que actúen como películas conductoras. Estos materiales también son conocidos como óxidos conductores transparentes, entre estos óxidos el más popular es el óxido de indio y estaño conocido como ITO ¹⁶.

Las propiedades de transparencia y conductividad eléctrica que presentan los óxidos semiconductores han hecho que estos materiales sean parte de potenciales aplicaciones como celdas solares, sensores, pantallas planas y dispositivos transparentes y flexibles ¹⁷, ver Figura 1.6. Una aplicación puntual de los óxidos semiconductores es en los diodos emisores de luz (LED). Los LED son dispositivos semiconductores con una unión p-n dopados con impurezas, cuando el LED es polarizado directamente emite luz ¹⁸.

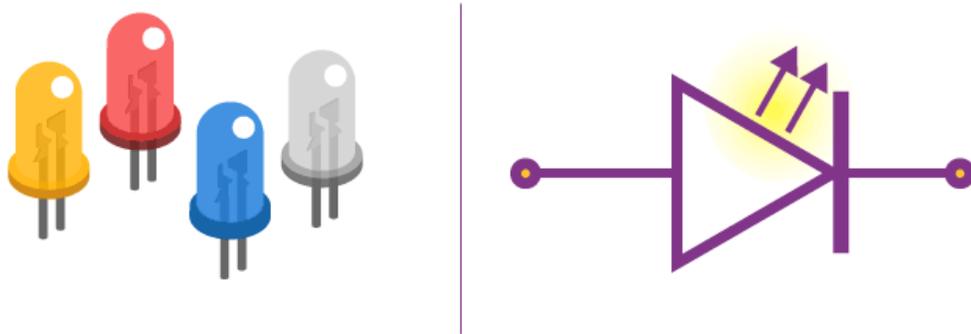


Figura 1.6. Diodos emisores de Luz (LED) ¹⁹.

Un ejemplo de óxido semiconductor que se usa para la fabricación de LEDs es el ZnO, este material ha recibido atención debido a que tiene el potencial de brillar con mayor intensidad que otros materiales semiconductores ²⁰.

Sin embargo, la aplicación de óxidos semiconductores es limitada a causa de que hay una mayor cantidad de óxidos semiconductores tipo *n* con buenas propiedades eléctricas en comparación a los tipo *p*. La síntesis de óxidos semiconductores tipo *p* con buenas propiedades permitiría la fabricación de uniones *p-n* transparentes, dando lugar a nuevas aplicaciones; ya que una de las propiedades cruciales para que un semiconductor tipo *p* pueda ser ampliamente utilizado es la movilidad de los portadores de carga ^{21,22}.

La movilidad es una medida de la frecuencia de los eventos de dispersión de los portadores de carga en el material, en otras palabras, la facilidad con la que las partículas se desplazan en el material. En el caso del semiconductor tipo *p*, la facilidad de movimiento de huecos debería ser suficientemente alta para equipararse a su contraparte negativa ⁹.

Entre los óxidos semiconductores que han llamado la atención de la comunidad científica se encuentra el monóxido de estaño (SnO) debido a que se han reportado altos valores de movilidad en el SnO tipo *p*²¹. El monóxido de estaño ha sido investigado anteriormente para aplicaciones como: sensor de gas, baterías de Li-ion y catalizador en otras reacciones químicas.

Por otro lado, se reportaron las primeras películas delgadas tipo *p* de SnO en 2001, lo que impulsó que este material fuera probado en la fabricación de transistores de películas delgadas²³. Las películas delgadas de SnO tipo *p* tienen una dispersión en la banda de valencia por lo que existe una hibridación entre los orbitales del O y del Sn, aumentando la contribución del Sn metálico y por consiguiente mejorando el comportamiento tipo *p* del material^{15,22}. En otras palabras, la estructura de bandas de las películas delgadas de SnO tipo *p* aumenta la posibilidad de tener buenos valores de movilidad en comparación con otros semiconductores tipo *p*.

Por esto, diversos grupos de investigación en la comunidad científica han caracterizado este material para tener una clara idea del potencial del SnO tipo *p* y su desempeño en la fabricación de dispositivos electrónicos. Por ejemplo, Wang et al.²⁴ fabricaron un diodo tipo *p-n* usando como material semiconductor tipo *p* el SnO y como tipo *n* el SnO₂ con el potencial de ser usado como sensor de temperatura en aplicaciones electrónicas transparentes.

Hoy en día disminuir el tamaño no es lo único en lo que la comunidad científica ha puesto su interés; en la actualidad se busca además aumentar la versatilidad de la microelectrónica para usarse en aplicaciones distintas de su predecesora tecnología tradicional de silicio. Los electrónicos transparentes y/o flexibles han emergido como una de las tecnologías más prometedoras del futuro²⁵.

Estos nuevos electrónicos transparentes y/o flexibles lejos de igualar el rendimiento de los electrónicos convencionales buscan ampliar el rango de aplicación, entre las más prometedoras se encuentran los electrónicos usables como: relojes, ropa inteligente, sensores médicos, entre otros. La electrónica flexible tiene la capacidad de amoldarse a la forma del cuerpo humano²⁶, como ejemplo se observa un traje de baño inteligente en la Figura 1.7.



Figura 1.7. Ejemplo de uso de dispositivo flexible como rastreador en electrónico usable en traje de baño ²⁷.

La electrónica flexible presenta nuevos retos en la fabricación de los dispositivos, debido a que presenta limitaciones en durabilidad, estabilidad y fiabilidad ²⁸. Um & Kim²⁹ sintetizaron un dispositivo casi transparente con características eléctricas de un diodo con películas delgadas de SnO tipo *p* y SnO₂ (véase Fig 1.8).

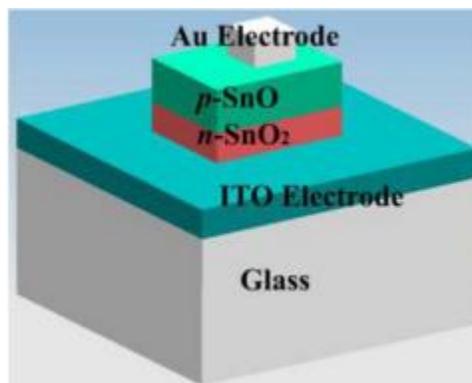


Figura 1.8. Esquema de fabricación de diodo de Um & Kim ²⁹.

Sin embargo, la temperatura que se usó en los tratamientos térmicos para la fabricación del semiconductor fueron de 300°C y 600°C, es una temperatura alta para aplicarse en sustratos flexibles. Considerando que la mayoría de los sustratos utilizados para electrónica flexible son de tipo polimérico, tratamientos térmicos a altas temperaturas pueden tener como consecuencia una degradación de las cadenas poliméricas, así como encogimiento del área del sustrato flexible ³⁰.

Tomando esto como antecedente, Garzón-Fontecha ¹ se dispuso a obtener una metodología para obtener películas delgadas de SnO_x tipo *n* y *p* con tratamientos menores a 200°C; esto para que el material tuviera el potencial de ser usado en dispositivos transparentes y flexibles.

Garzon-Fontecha consiguió ajustar los portadores de las películas delgadas de SnO_x para obtener buenos niveles de movilidad incluso en las películas delgadas tipo *p*. Asimismo, los resultados del tratamiento de las películas delgadas fueron de 180°C haciendo viable su aplicación en electrónica flexible.

Basado en los antecedentes mencionados, en este trabajo, se pretende aprender los procesos de síntesis y caracterización de las películas delgadas de SnO_x tipo *n* y tipo *p*. Además de aprender la fabricación del dispositivo sobre sustratos flexibles con la finalidad de continuar con la caracterización de este después de ser sometido a un estrés mecánico, para explorar su uso en dispositivos transparentes y flexibles.

1.1 Hipótesis

Los microdiodos tipo unión $p-n$ de películas delgadas de SnO_x conservan sus características eléctricas independientemente si son fabricados sobre sustrato flexible, además, siguen conservando sus características eléctricas después de someterse a estrés mecánico.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

- Estudiar el comportamiento eléctrico de diodos fabricados a partir de la unión $p-n$ de películas delgadas de SnO_x sobre sustratos flexibles.

1.2.2 Objetivos específicos

- Encontrar los parámetros de crecimiento para el depósito de películas delgadas de SnO_x del tipo n y del tipo p sobre poli-imida utilizando la técnica de pulverización catódica DC.
- Realizar la caracterización eléctrica, óptica, electrónica, química de las películas delgadas de SnO_x .
- Encontrar los parámetros de crecimiento para películas delgadas de Cr y de ITO por medio de la técnica de pulverización catódica.
- Encontrar las condiciones de crecimiento de películas delgadas de SiO_2 sobre poli-imida utilizando la técnica de pulverización catódica RF.
- Fabricar el diodo de unión $p-n$ de películas delgadas de SnO_x por medio de la técnica de fotolitografía.
- Someter el diodo fabricado a un estrés mecánico de flexiones y caracterizarlo eléctricamente antes y después del estrés.

Capítulo 2

Metodología

2.1 Síntesis de películas delgadas

2.1.1 Pulverización catódica

Como se mencionó en la introducción, la fabricación de películas delgadas requirió nuevas tecnologías que satisficieran la necesidad de miniaturización. Existen muchas técnicas mediante las cuales se pueden crecer películas delgadas y en este trabajo se utilizó la técnica de Pulverización Catódica (conocida en inglés como *Sputtering*), que forma parte de un grupo de técnicas conocidas como Depósito Físico de Vapor (conocido como PVD por el acrónimo en inglés de *Physical Vapour Deposition*), un esquema general de la técnica se muestra en la Figura 2.1.

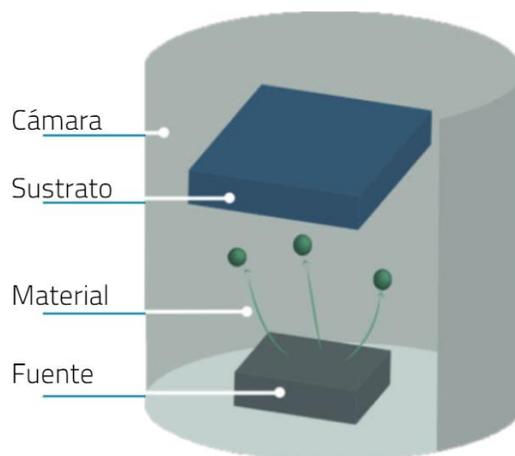


Figura 2.1. Esquema de PVD

La síntesis por PVD es llevada a cabo en condiciones de vacío (10^{-3} Torr a 10^{-10} Torr) para obtener películas delgadas con el nivel deseado de pureza. Este grupo de técnicas transfiere un material fuente de estado sólido o líquido a un estado gaseoso para su depósito. El gas del material de la fuente viaja al sustrato gracias a la energía que adquiere en la fuente debido al calentamiento al que es sometida la fuente. En algunos casos particulares (para algunas de las técnicas pertenecientes a la familia del PVD) se agrega un gas reactivo para que reaccione químicamente con el material evaporado formando un compuesto distinto³¹.

La pulverización catódica es de los métodos más utilizados para el crecimiento de películas delgadas, en este trabajo se hizo uso de dos sistemas de pulverización catódica de magnetrón: el primero por corriente directa (conocida como DC del acrónimo en inglés de *Direct Current*) utilizado para el crecimiento de las películas delgadas del semiconductor SnO_x y las películas delgadas del contacto inferior de cromo (Cr), y el segundo fue un sistema de radio frecuencia (RF) utilizado para depositar las películas delgadas de óxido de Silicio (SiO_2) y para depositar el contacto superior de ITO.

2.1.2 Descripción del proceso pulverización catódica.

El proceso de síntesis de películas delgadas de SnO_x se lleva a cabo en un sistema de pulverización catódica compuesto por tres cámaras: la precámara, la cámara de crecimiento y la cámara de análisis. La Figura 2.2 es un esquema del sistema completo. Inicialmente, se insertó el sustrato de interés en la precámara, para este trabajo se utilizó poli-imida como sustrato flexible. Cuando la precámara alcanzó una presión igual a la de la cámara de crecimiento, se procedió (con ayuda del brazo manipulador) a mover el sustrato de la precámara hacia la cámara de crecimiento, lugar en donde se llevó a cabo el depósito de la película delgada de SnO_x .

En la cámara de crecimiento, se encuentra el cañón de pulverización catódica con magnetrón, fabricado por la compañía Kurt J. Lesker. En el cañón se colocó el blanco (que quedará cargado negativamente cuando sea encendida la fuente de potencia), el cual es el material a depositar, en este caso el blanco fue de Estaño (Sn) de 2" de diámetro y 99.9% de pureza comprado en Kurt J. Lesker. El depósito de materiales conductores se realiza típicamente por medio de la técnica de pulverización catódica por DC.

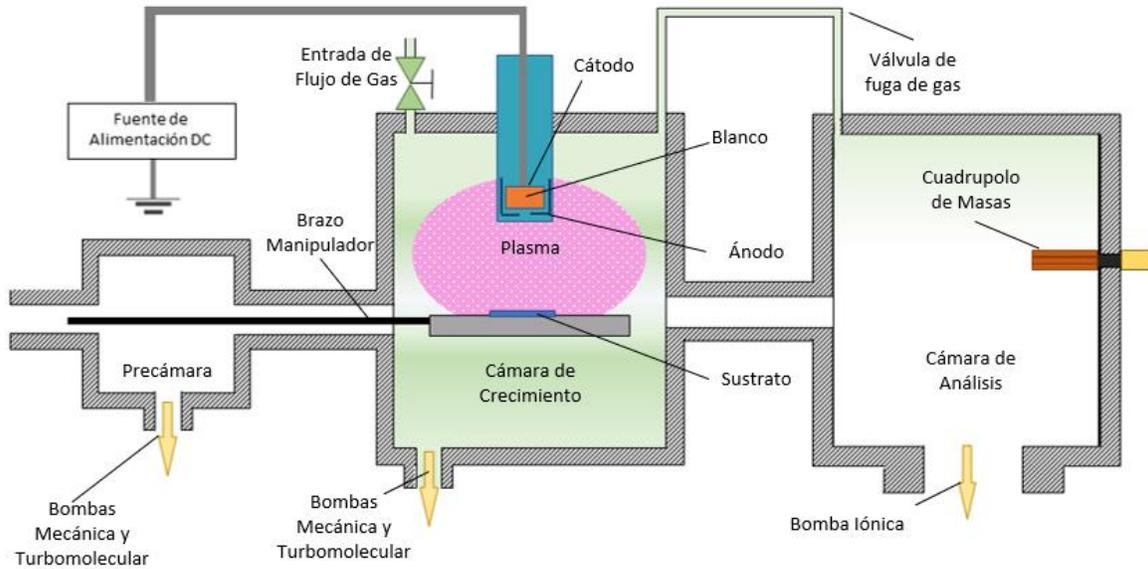


Figura 2.2. Esquema del sistema usado en este trabajo para el crecimiento de las películas de SnO_x y para la caracterización química.

La carcasa del cañón es el ánodo, que típicamente está a tierra en la cámara de vacío, su potencial en relación con el cátodo es positivo. Frente al cañón se colocaron los sustratos sobre los que se creció la película delgada SnO_x . Para los depósitos se realizaron los siguientes pasos: primero, la cámara se llevó a condiciones de alto vacío (valores entre 5×10^{-6} - 5×10^{-7} Torr). Enseguida, un gas inerte, Argón (Ar), se introdujo en la cámara de crecimiento; este sirve como medio para iniciar y mantener una descarga eléctrica, es decir, un plasma de descarga que emite luz (véase Figura 2.3).

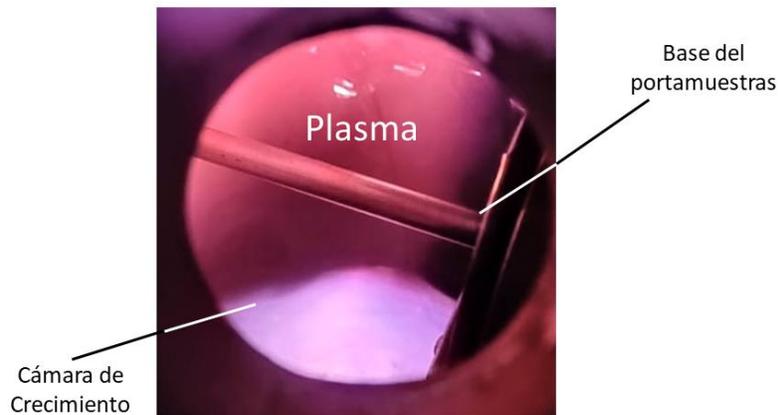


Figura 2.3. Puerto de observación al interior de la cámara de crecimiento con plasma encendido.

El flujo de gas genera presión dentro de la cámara de crecimiento, para tener control sobre la presión en la cámara de crecimiento, la válvula que conecta dicha cámara con las bombas de vacío se cerró parcialmente hasta alcanzar la presión deseada para la síntesis, esta presión es conocida como la presión de trabajo. Hasta entonces, se prendió la fuente DC. La aplicación de un voltaje DC en el blanco acelera los electrones que se encuentran cerca del cátodo (alejándolos del blanco), el electrón colisiona con un átomo neutro del gas convirtiéndolo en un ion.

Los iones cargados son de Ar^+ , estos son acelerados por el campo eléctrico hacia el cátodo, donde lo golpean con energía provocando la emisión tanto de átomos del blanco como de electrones secundarios, estos electrones secundarios causan más iones manteniendo el plasma encendido. Asimismo, el campo eléctrico continúa acelerando los iones hacia el blanco, generando colisiones en cascada sobre la superficie del blanco y esto resulta en la emisión de átomos del blanco. En otras palabras, los golpes constantes de los iones de Ar^+ sobre el blanco resultan en la emisión de átomos de Sn.

Sin embargo, en esta primera parte, la emisión de Sn del blanco no se depositó en un sustrato, debido a que se realizó un proceso de limpieza de la superficie del blanco para garantizar la pureza de las películas delgadas. Este proceso consiste en dejar que las colisiones de iones erosionen la superficie, limpiando el blanco de cualquier impureza. Las condiciones de presión, potencia y flujo de Ar para la limpieza se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones de limpieza de blanco de Sn.

Parámetro	Valor
Potencia (W)	50
Tiempo depósito (min)	5
Presión de trabajo (mTorr)	4
Presión base (Torr)	2×10^{-6}
Flujo de Ar (sccm)	5

Terminado el proceso de limpieza, se agregó como gas reactivo el oxígeno (O₂), esto para hacer posible la formación del SnO_x. La formación del SnO_x se lleva a cabo cuando las mismas colisiones provocan las reacciones químicas en el camino hacía el sustrato, haciendo posible que el material depositado sea un compuesto de Sn y O₂¹⁴.

Para obtener la fase de interés del SnO_x es necesario controlar la presión de trabajo y la presión parcial de O₂. Dentro de la mezcla de gases, cada gas tiene una presión parcial que es la presión del gas si ocupara todo el volumen de la mezcla original. El antecedente se encuentra en el trabajo de Caraveo-Frescas³² donde utilizaron la técnica de pulverización catódica DC reactiva. En el trabajo de Caraveo-Frescas variaron algunas condiciones de su depósito, entre ellas la presión parcial relativa del oxígeno (ppO₂), la cual estuvo entre 7 y 15% lo que les permitió obtener las películas delgadas tipo *p* de interés (véase Fig 2.4).

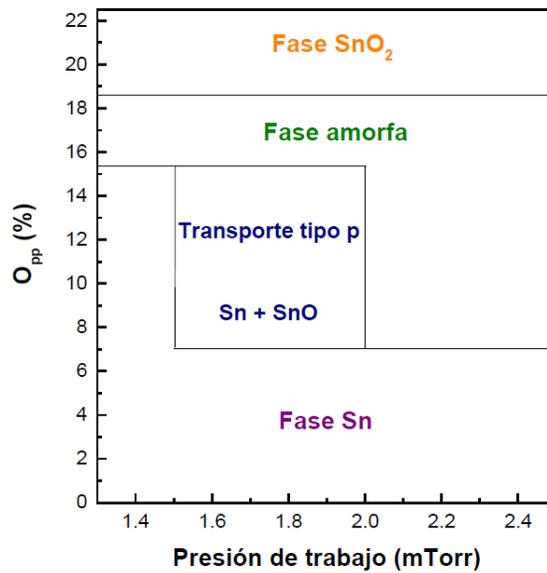


Figura 2.4. Diagrama de fases del SnO_x del trabajo de Caraveo-Frescas³² en relación con la presión parcial relativa del oxígeno y la presión de trabajo.

En el presente trabajo la ppO₂ se calculó haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$ppO_2 = (100) \left(\frac{pO_2}{pAr + pO_2} \right) \%$$

En donde p_{Ar} y p_{O_2} son las presiones parciales de argón y oxígeno, respectivamente. Las presiones parciales se midieron usando un cuadrupolo de masas (Balzers), sistema que se encuentra instalado en la cámara de análisis, en la Figura 2.2 se puede observar el cuadrupolo del lado derecho. Para obtener las presiones, se dejaron las condiciones de depósito en la cámara de crecimiento, enseguida, se hizo fugar gas de manera controlada a la cámara de análisis mediante una válvula de fuga, hasta alcanzar una presión que permitiera la medición de las presiones de ambos gases. Una vez que los valores eran registrados, se calculó la presión parcial para verificar que las condiciones del depósito estaban dentro de los valores de interés para las películas delgadas de SnO_x . Finalmente, se dejaron las condiciones previamente establecidas y se realizó el depósito, dichas condiciones utilizadas en este trabajo para las películas delgadas de SnO_x tipo p y tipo n se encuentran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones de depósito de SnO_x .

Parámetro	SnO_x tipo p	SnO_x tipo n
Potencia (W)	30	30
Distancia-blanco sustrato (cm)	7	7
Tiempo depósito (s)	160	160
Presión de trabajo (mTorr)	1.8	2.5
Presión base (Torr)	2×10^{-6}	2×10^{-6}
Flujo de Ar (sccm)	4.0	4.0
Flujo de O_2 (sccm)	1.1-2.5	3.2-3.8
Presión parcial (%)	8-9	18-18.5

En resumen, el proceso de pulverización catódica para el crecimiento de películas delgadas de SnO_x consiste en la emisión de átomos del material del blanco de Sn debido a eventos de colisión iniciados por el impacto de iones. Los átomos de blanco de Sn reaccionan en el camino hacia el sustrato con el O_2 como gas reactivo formando el compuesto de SnO_x sobre el sustrato de acuerdo con las condiciones previamente establecidas.

Además de las películas delgadas de SnO_x, se depositó Cromo por pulverización catódica DC en un sistema diferente al que se muestra en la Figura 2.2, el Cromo fue utilizado como contacto inferior para los microdiodos.

Para que un material sea utilizado como contacto eléctrico es necesario que se forme un contacto óhmico entre el semiconductor y el metal que se utiliza como contacto. En términos prácticos un contacto óhmico es aquel que no perturba significativamente el rendimiento del dispositivo. En otras palabras, el contacto es aceptable si se puede suministrar la corriente requerida con una caída de voltaje lo suficientemente pequeña comparada con la región activa (unión *p-n*) del dispositivo ³³.

En el contacto óhmico se toma en cuenta la función trabajo, esta es la energía mínima necesaria para arrancar un electrón de un sólido fuera del mismo. Para la formación de un contacto óhmico se debe tomar en cuenta que la función trabajo del contacto eléctrico debe ser menor a la función trabajo del semiconductor tipo *n*, y para el caso contrario del semiconductor tipo *p* debe ser mayor ¹.

En el caso del cromo su función trabajo es de 4.5 eV y del SnO_x tipo *n* es 4.7eV por lo que se cumple la condición para utilizar el cromo como contacto eléctrico, esperando un contacto óhmico en la interfase entre ambos materiales. Las condiciones de limpieza y depósito de Cr se pueden observar en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Condiciones de depósito de Cr utilizados en este trabajo.

Parámetro	Limpieza	Cr
Potencia (W)	50	50
Distancia-blanco sustrato (cm)	14	14
Tiempo depósito (min)	10	11.25
Presión de trabajo (mTorr)	8.0	8.2
Presión base (Torr)	2x10 ⁻⁶	2x10 ⁻⁶
Flujo de Ar (sccm)	4.0	4.0

2.1.3 Descripción del proceso pulverización catódica RF.

La principal diferencia entre ambos sistemas de pulverización catódica es que el sistema de radio frecuencia (RF) permite el depósito de materiales aislantes o dieléctricos. Esto debido a que la fuente RF está compuesta por una fuente de alimentación de corriente alterna. El esquema de uno de los sistemas de pulverización catódica RF utilizado en este trabajo se puede observar en la Figura 2.5.

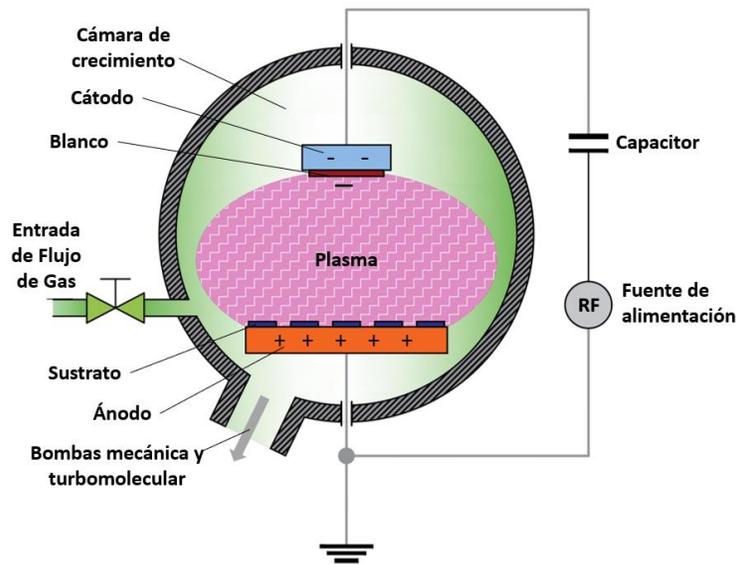


Figura 2.5. Esquema de sistema de pulverización catódica RF.

Los materiales aislantes pueden acumular carga estática cuando se utiliza una fuente DC, reduciendo el rendimiento del proceso de pulverización catódica. El hecho de usar una fuente RF hace que cada ciclo la carga estática se descargue y por lo tanto se puedan depositar materiales aislantes y conductores ³⁴.

Los depósitos realizados en el equipo de pulverización catódica RF para este trabajo fueron de ITO (que fue usado como contacto superior en este trabajo) y de óxido de silicio (SiO_2) como dieléctrico (capa requerida acorde al diseño de fabricación que se utilizó en este trabajo). El ITO tiene una función trabajo entre 4.6-4.8 eV lo que hace posible la formación del contacto óhmico con el semiconductor tipo *p*; el dieléctrico funciona como aislante eléctrico. Las condiciones utilizadas para ambos depósitos se observan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Condiciones de depósito de ITO, SiO₂.

Parámetro	ITO	SiO ₂
Corriente	RF	RF
Potencia (W)	60	70
Distancia-blanco sustrato (cm)	6	6
Tiempo depósito (min)	6	30
Presión de trabajo (mTorr)	8	8
Presión base (Torr)	4×10^{-6}	5×10^{-6}
Flujo de Ar (sccm)	16.5	16

2.2 Caracterizaciones

2.2.1 Caracterización eléctrica

Para este trabajo se utilizó el equipo Hall Effect Measurement System HMS-5000, en la configuración Van der Pauw en donde se colocan 4 puntos en el perímetro de la muestra; se utilizó para la caracterización de resistividad, movilidad y tipo de portador en las películas semiconductoras. En la Figura 2.6.a se puede observar el arreglo de cuatro puntos de Van der Pauw.

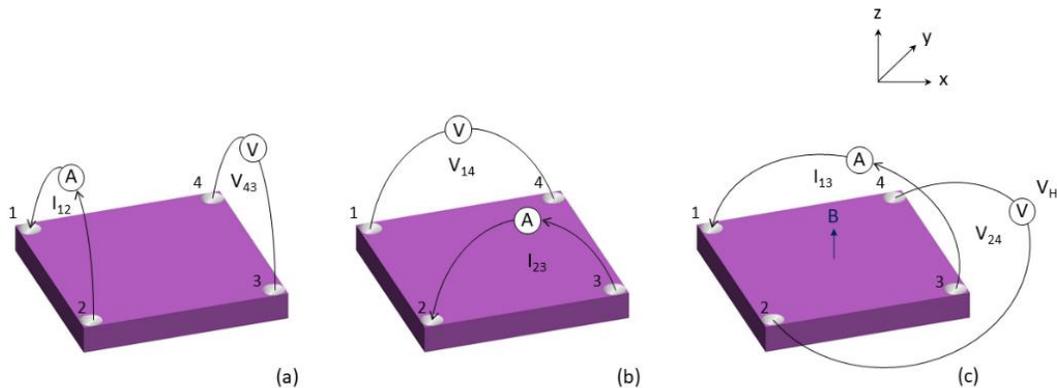


Figura 2.6. Esquema del arreglo de Van der Pauw para medir la resistividad de película delgada (a) y (b), y c) Esquema del arreglo para medir el efecto Hall usando 4 puntos ³⁵.

A fin de caracterizar eléctricamente las películas delgadas del semiconductor de SnO_x , se colocaron contactos eléctricos sobre las esquinas, estos eran una bicapa de ITO/Cr; con la finalidad de evitar el daño por las puntas sobre la película delgada. Estos contactos fueron depositados por pulverización catódica sobre unas máscaras con el patrón deseado sobre el sustrato a medir.

La resistividad se obtiene aplicando un flujo de corriente entre dos puntos y medir voltaje en el lado opuesto, por ejemplo, para medir resistividad entre 1-2 se aplica corriente entre estos puntos y voltaje entre 3-4. Para que la medición no sea errónea es recomendable que las películas delgadas se encuentren lo más uniformes posibles, sin huecos o deformidades, así como también los puntos de contacto deben ser colocados a las orillas para abarcar toda el área de la película delgada. Al aplicar un campo magnético al sistema de Van der Pauw se puede obtener la movilidad Hall y los tipos de portadores en el semiconductor, en este trabajo el campo magnético aplicado fue de 0.55 T la configuración se observa en la Figura 2.6.c.

El principio del efecto Hall es la fuerza de Lorentz, cuando por un material circula corriente y se aplica un campo magnético perpendicular, los electrones experimentan una fuerza que los desplaza hacia una zona en particular del material generando un voltaje (conocido como voltaje Hall), pero llegará el momento que este mismo voltaje anulará la fuerza que está desplazando a los electrones ³⁵. Los electrones y los huecos se propagan en direcciones opuestas, por lo que es posible determinar el tipo de portador mayoritario de la película. El voltaje Hall es positivo para semiconductores tipo *p* y negativo para tipo *n*.

2.2.2 Caracterización química

2.2.2.1 Espectroscopía de electrones Auger

La espectroscopia de electrones Auger (conocida por AES del acrónimo en inglés de *Auger Electron Spectroscopy*) es una técnica utilizada para el análisis químico de superficies basado en el efecto Auger. El primer paso del efecto Auger se da cuando un electrón cerca del núcleo del átomo es ionizado y expulsado por la incidencia de electrones energéticos provenientes de un cañón de electrones, dejando una vacante (o hueco), el proceso se observa en la Figura 2.7.

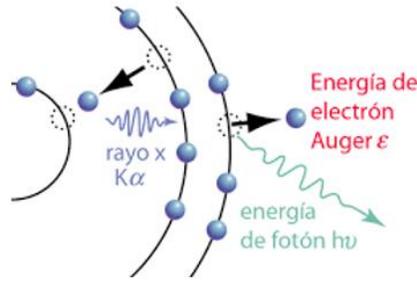


Figura 2.7. Esquema del Efecto Auger ³⁶.

Una vez que la vacante es dejada, un electrón de una capa externa llena esa vacante liberando energía. La mayoría de las veces esta energía es liberada en forma de fotón, pero también esta energía puede ser transmitida a otro electrón que es expulsado, este electrón expulsado es conocido como electrón de Auger. El electrón expulsado tendrá una energía cinética característica del átomo fuente ³⁷.

Por tanto, la espectroscopía de Auger es capaz de identificar cada elemento y es esencialmente una técnica de superficie ³⁸. El esquema del sistema que se utilizó para el análisis de las películas delgadas se observa en la Figura 2.8. Para llevar a cabo este análisis se necesitaron presiones debajo de 5×10^{-8} Torr, por lo que el sistema se encuentra instalado en la cámara de análisis del sistema de pulverización catódica mostrado en la Figura 2.2.

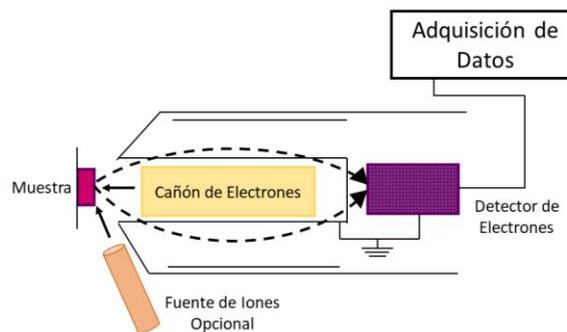


Figura 2.8. Esquema del arreglo experimental utilizado para obtener espectros Auger.

Para este trabajo se caracterizaron por AES las películas delgadas de SnO_x , con la finalidad de verificar la composición química y estequiometría de las películas. Se utilizó un cañón de electrones con energía de 2 keV, para posteriormente medir los electrones en un rango de energía de entre 40eV y 1000 eV, más detalles de la técnica se pueden consultar en la referencia de AES ³⁷.

2.2.2.2 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (conocida como XPS del acrónimo en inglés de *X-ray photoelectron spectroscopy*) es una técnica importante en la caracterización de superficies de muestras sólidas y su principio físico proviene del efecto fotoeléctrico (véase Fig. 2.9).

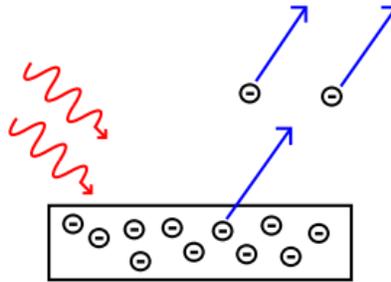


Figura 2.9. Esquema del efecto fotoeléctrico ³⁹.

En términos sencillos, cuando los fotones de rayos X son enviados a la superficie de la muestra, son absorbidos por electrones del sólido y si la energía del fotón es mayor que la energía que mantiene unido el electrón al núcleo, escapa del sólido.

Es importante conocer con qué energía escapan los electrones, deben de llegar al detector con la energía cinética característica, es decir, no deben perder energía mientras que viajan en el sólido. Los electrones que salen sin perder energía vendrán típicamente de la superficie, mientras que los que pierden energía harán parte de lo que llamamos cuentas de fondo (conocido en inglés como *background*) ⁴⁰. Para conocer la composición del material que está siendo bombardeado es necesario conocer la energía de enlace del electrón emitido, para eso se usa la siguiente fórmula:

$$E_b = E_p - E_k - \Phi$$

En este caso E_b es la energía de enlace, E_p es la energía del fotón y E_k es la energía cinética del electrón emitido y Φ es la función trabajo del analizador. La energía de los fotones se conoce, para conocer la energía cinética se hace uso de un analizador de electrones, por lo que se obtiene la información del material caracterizado ⁴¹.

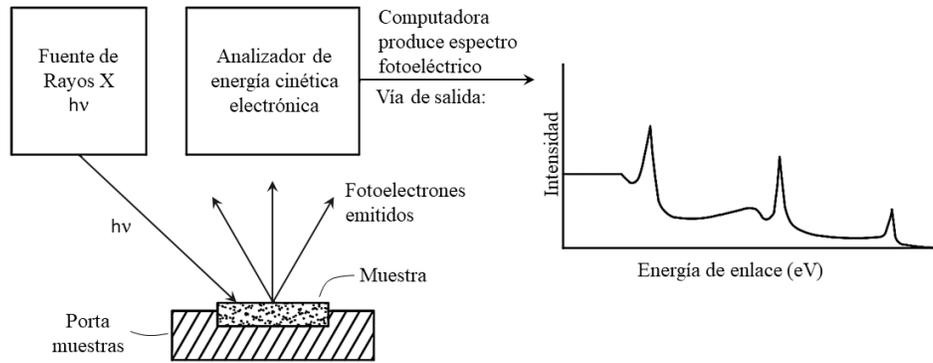


Figura 2.10. Esquema de sistema sencillo de análisis de XPS

El análisis de XPS requiere condiciones de ultra alto vacío, por lo que el análisis se llevó a cabo en la cámara de análisis del sistema presentado en la Figura 2.2. Se utilizó un sistema PHI 548 para conocer los estados de oxidación en las películas de estaño y oxígeno, haciendo uso de una fuente de radiación de rayos-X de Al K α (1486.6 eV), un esquema general del sistema se puede observar en la Figura 2.10.

Se midieron las muestras antes y después de un tratamiento térmico. Más detalles de la técnica se encuentran en la referencia de Moulder & Stickle⁴². Los efectos de carga en las superficies de las muestras son manifestados en los espectros de XPS como un corrimiento del espectro a energía cinéticas bajas (o mayor energía de enlace). Estos corrimientos fueron calibrados con respecto a la posición del pico de carbono 1s, el cual siempre lo ubicamos con un valor en energía de enlace de 284.5 eV.

Las concentraciones atómicas relativas de la superficie de las muestras fueron determinadas a partir del área de los picos de Sn 3d y O 1s, utilizando la substracción de fondo de Tougaard⁴³ y aplicando los factores de sensibilidad previamente calculados por Garzón-Fontecha¹, en donde los valores de sensibilidad son de 0.06 para oxígeno y de 0.25 para estaño. Cabe resaltar que en este trabajo se realizó en el mismo equipo utilizado por Garzón-Fontecha. Los espectros de alta resolución fueron deconvolucionados mediante el software CasaXPS.

2.2.3 Caracterización óptica

La elipsometría mide el cambio en la polarización de la luz cuando se refleja o transmite a través de un material, esta técnica es ampliamente utilizada para medir el grosor de películas nanométricas. Las mediciones fueron realizadas en un elipsómetro marca J.A Woollam utilizando un ángulo de 75° entre la fuente y la normal de la muestra (el detector también estuvo al mismo ángulo). Todas las películas fueron caracterizadas en el intervalo de longitud de onda entre 380 nm y 900 nm, y el análisis para la simulación y obtención de resultados se realizó en el software CompleteEASE6, más detalles de la técnica se pueden consultar en la referencia ⁴⁴.

Asimismo, las películas delgadas se caracterizaron mediante espectroscopía UV-vis. Las mediciones en el equipo se realizaron en un rango de 200 nm a 1100 nm de longitud de onda, a una velocidad de 80 nm por segundo. La espectroscopía UV-Vis es una técnica analítica que mide la cantidad de longitud de onda que es absorbida o transmitida a través de una muestra en comparación a una muestra de referencia ⁴⁵, más detalles se pueden consultar en el manual de la técnica ⁴⁶.

2.3 Aspectos generales acerca del dispositivo

2.3.1 Aspectos generales de los diodos

En la introducción de este trabajo se estableció que un diodo es un dispositivo electrónico que permite el paso de corriente en una dirección, es decir un rectificador, por lo que puede utilizarse para transformar corriente alterna en corriente directa. La unión $p-n$ es construida con un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n , esta se observa en la Figura 2.11.

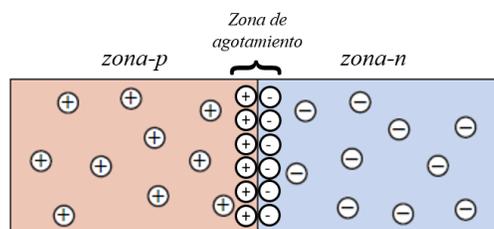


Figura 2.11. Unión p-n sin potencial eléctrico ⁶.

Antes que se aplique cualquier potencial eléctrico a la unión $p-n$, los huecos son los portadores de carga dominantes en el semiconductor tipo p , y los electrones son los portadores dominantes en el semiconductor tipo n . Al estar en contacto los dos semiconductores habrá una migración de huecos del tipo p hacia el tipo n y de electrones del tipo n hacia el tipo p , ocasionando la formación de una zona en la interface conocida como zona de agotamiento y que tendrá su propio campo eléctrico, es decir, que por poner en contacto los dos semiconductores tendremos un campo eléctrico en la unión. Una vez que es aplicado el potencial eléctrico externo a través de la unión $p-n$ pueden existir dos polarizaciones: polarización directa e inversa.

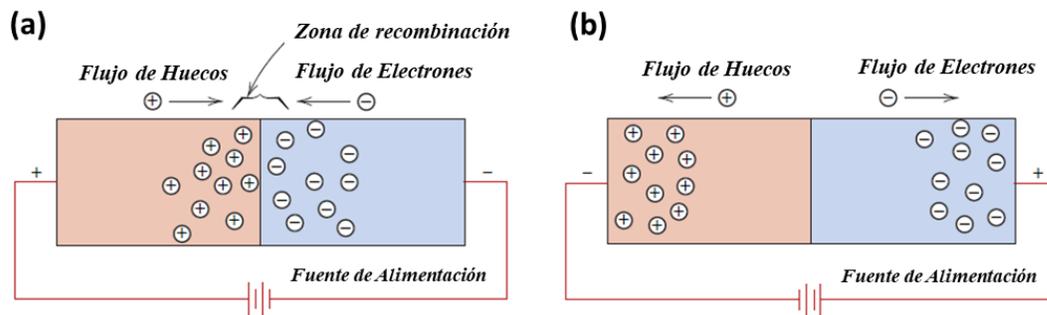


Figura 2.12. Unión $p-n$ con potencial eléctrico. a) Polarización directa. b) Polarización inversa ⁶.

La polarización directa se da cuando se conecta un potencial positivo a la terminal del semiconductor tipo p y un potencial negativo a la terminal tipo n , la respuesta de los portadores de carga se representa en la Figura 2.12. Los huecos del material tipo p y los electrones del material tipo n son llevados a la unión (Figura 2.12.a).

Tan pronto se anule el campo eléctrico generado inicialmente en la unión (en la zona de agotamiento) se iniciará un paso de corriente a través de la unión $p-n$ y por tanto el diodo conduce corriente, es decir, una gran cantidad de portadores de carga fluyen a través de la unión, esto se puede observar en la línea roja de la Figura 2.13.

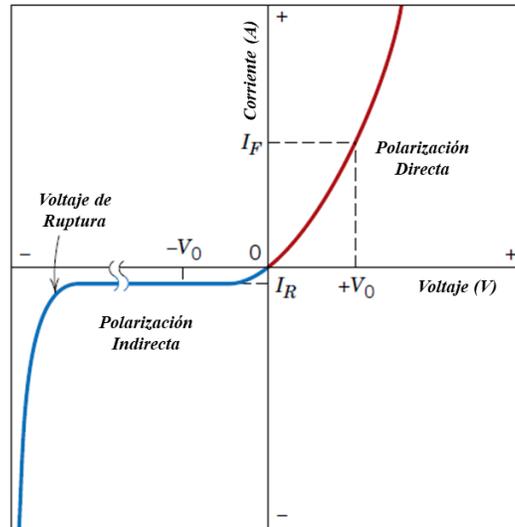


Figura 2.13. Gráfica característica de corriente (I) contra voltaje (V) de una unión $p-n$ ⁶.

La polarización inversa ocurre cuando al material tipo p se le aplica un potencial negativo y al material tipo n se le aplica un potencial positivo, en este caso los portadores son alejados de la unión, esto se puede observar en la Figura 2.12.b. Esta polarización aumenta el campo eléctrico en la zona de agotamiento, la recombinación no se lleva a cabo así que la unión es no conductora, el caso para polarización indirecta también se observa en la Figura 2.13 con la línea de color azul.

Cuando el potencial es muy alto en polarización indirecta una gran cantidad de portadores es generado, esto da lugar a un incremento abrupto de la corriente, un fenómeno conocido como ruptura. Cuando se llega a este punto, el dispositivo se quema o se daña, creando una degradación irreversible del dispositivo ⁶. El voltaje de encendido (V_{on}) es el punto en el que voltaje aplicado puede superar la barrera de potencial (campo eléctrico en la zona de agotamiento) permitiendo el flujo de portadores a través de la unión, este voltaje puede ser extraído extrapolando la región lineal de la curva de corriente directa esto se puede observar en la Figura 2.14.a ⁴⁷.

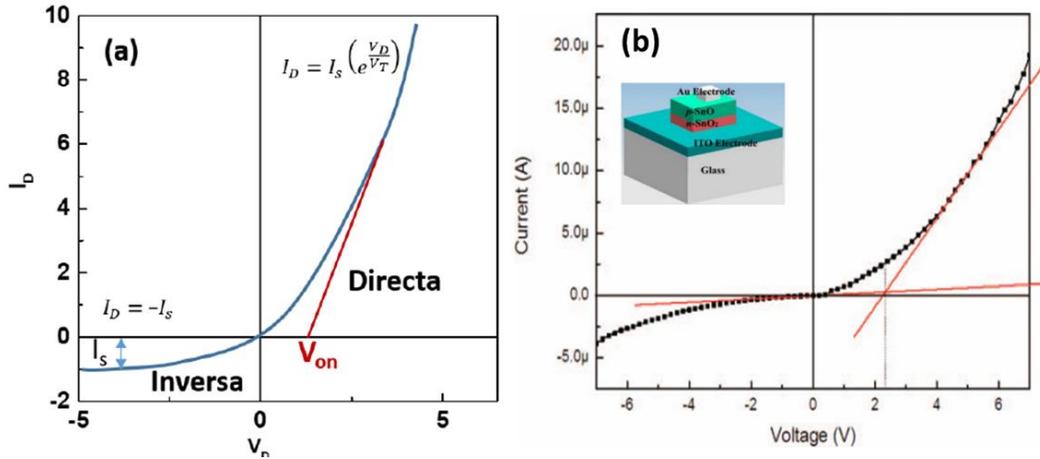


Figura 2.14. Gráfica característica I-V de una unión p-n a) Ejemplo de voltaje de encendido de Garzón-Fontecha ¹. b) Curva característica para unión p-SnO/n-SnO₂ de Um & Kim ²⁹.

Um y Kim ²⁹ sintetizaron películas delgadas p-SnO/n-SnO₂ por pulverización catódica DC, bajo las condiciones que ellos trabajaron su dispositivo presentó un voltaje de encendido de 2.3 V, la curva que obtuvieron se observa en la Figura 2.14.b Además de lo anteriormente descrito, otra característica importante de los diodos es su factor de idealidad, este se obtiene de la pendiente (*m*) entre la gráfica $\ln I_D$ vs *V* en operación directa ⁴⁸:

$$m = \frac{1}{n} \left(\frac{q}{KT} \right)$$

2.3.2 Aspectos generales y descripción de la técnica de fotolitografía

La fotolitografía es una técnica que crea microestructuras en 3D mediante la transferencia de patrones. La palabra litografía viene del griego *lithos* y *grafía* que significa literalmente escribir en piedra, en este caso, la escritura se hace mediante la transferencia de patrones sobre un polímero sensible a la luz ⁴⁹. La fotolitografía convencional está compuesta por cinco pasos generales, los cuales fueron realizados en este trabajo para la fabricación del dispositivo, estos se observan en la Figura 2.15.

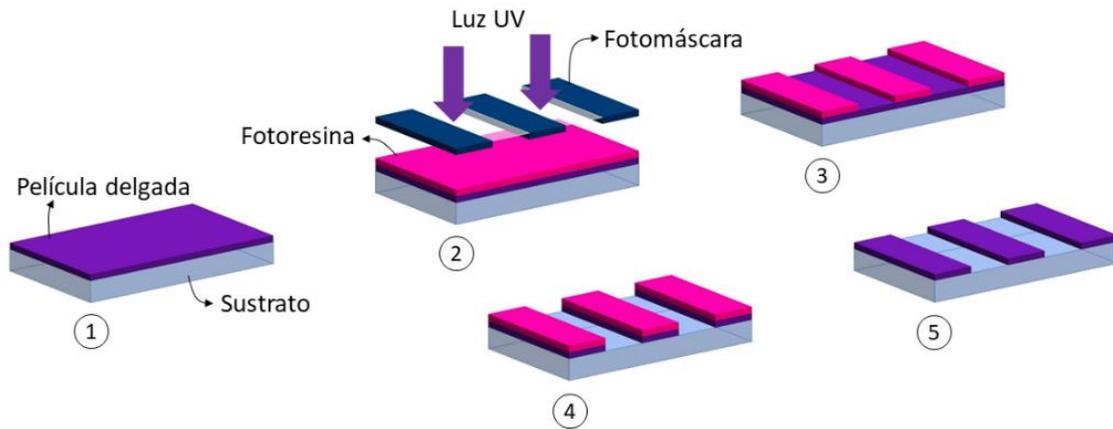


Figura 2.15. Pasos generales de fotolitografía

En principio, se depositó sobre el sustrato de poli-imida la película delgada de acuerdo con el paso en la fabricación del dispositivo, sobre esta película se transfirió el patrón. Se inició recubriendo el sustrato con fotoresina y se fijó con un calentamiento de 85°C. Posteriormente, el sustrato con la fotoresina se llevó a ser expuesto a luz ultravioleta utilizando patrones de Cromo previamente grabados en fotomáscaras, una vez expuestos estos patrones fueron revelados. Si las zonas expuestas a la luz son reveladas, la fotoresina es positiva, caso contrario, si las zonas expuestas a la luz se endurecen la fotoresina es negativa, en la Figura 2.16 se puede observar un ejemplo.

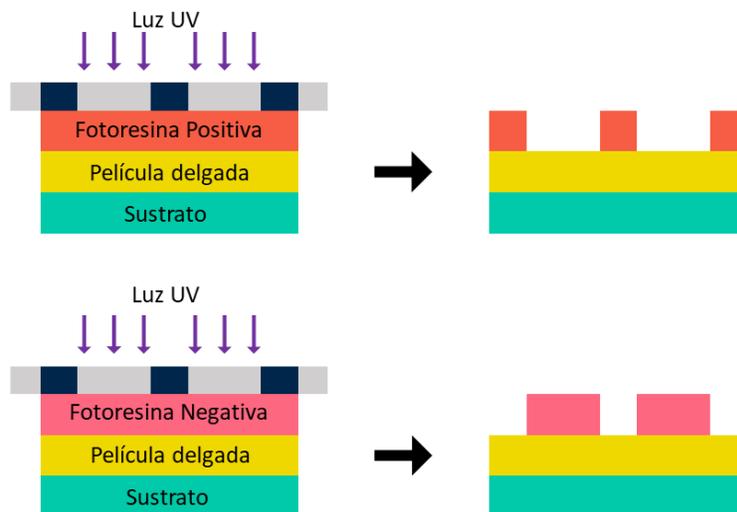


Figura 2.16. Esquema del proceso de fotolitografía con fotoresina positiva y fotoresina negativa.

Después de que los patrones fueron revelados los sustratos tienen el patrón definido hechos en fotoresina, y dependiendo del material fueron sometidos a un proceso de decapado, esto para remover el material de las zonas sin fotoresina. Finalmente, la fotoresina fue removida con acetona, y el patrón sobre el sustrato fue transferido. Sin embargo, para los semiconductores se utilizó un proceso diferente al de la fotolitografía convencional, en este caso se utilizó el proceso de Lift-off. En la Figura 2.17 se observan los pasos a detalle.

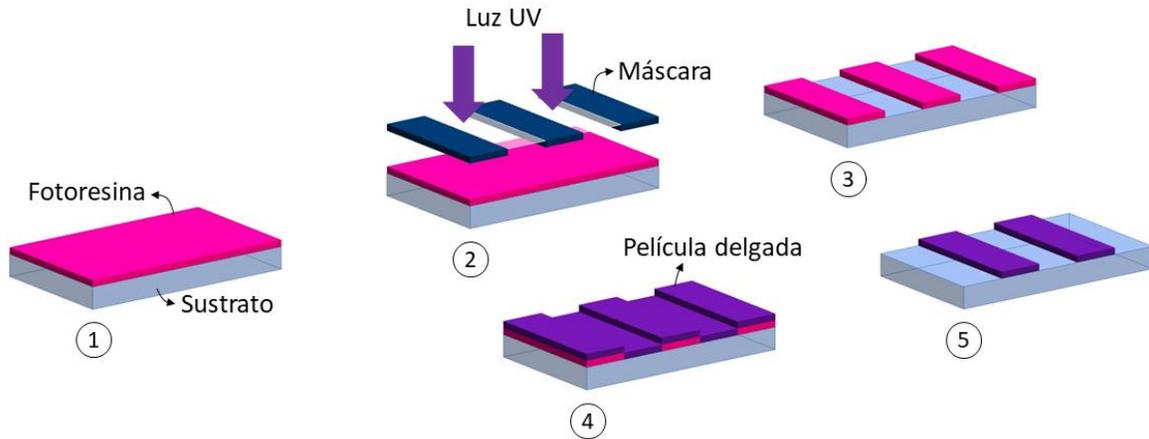


Figura 2.17. Esquema del proceso de fotolitografía conocido como lift-off.

A diferencia de su contraparte, el proceso de Lift-off evita el proceso de decapado en el material. Los primeros pasos se llevaron de la misma manera que en el proceso de fotolitografía convencional, sin embargo, se trabajó sobre el sustrato y una vez depositada la fotoresina se colocó la película delgada de interés para que ésta recubriera las zonas en las cuales la fotoresina no estaba presente después de ser revelada. Así, cuando la fotoresina se removi6 en su totalidad, la película delgada que se encontraba arriba de la fotoresina fue desprendida cuando se removi6 la fotoresina con ayuda de acetona. Para la fabricaci6n del dispositivo presentado en este trabajo se utiliz6 la alineadora de m6scaras MIDAS (MDA-400M-6), que se observa en la Figura 2.18.



Figura 2.18. Alineadora de Máscaras MIDAS MDA-400M-6

2.4 Fabricación del dispositivo

Después de establecer las condiciones para el depósito de las películas delgadas de SnO_x tanto tipo p como tipo n , se procedió a fabricar el diodo a partir de la unión $p-n$ de nuestras películas. Se utilizó como sustrato a la poli-imida (sustrato flexible). Como contactos eléctricos se utilizaron Cr e ITO cuyas funciones de trabajo se encuentran entre 4.5 eV y 4.6-4.8 eV, respectivamente; y películas delgadas de SiO_2 como dieléctrico para aislar eléctricamente los contactos eléctricos del semiconductor superior.

El diseño y fabricación de los patrones sobre las fotomáscaras fue realizado por Garzón-Fontecha ¹ en el software CleWin5. Posteriormente los diseños fueron transferidos sobre sustratos $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{cuarzo}$ comercial de 5x5 pulgadas. El proceso de fabricación del microdiodo necesita de 5 fotomáscaras, acorde la metodología establecida para tal fin, una fotomáscara por cada etapa de fabricación del diodo. El diseño del diodo en su totalidad se observa en la Figura 2.19.

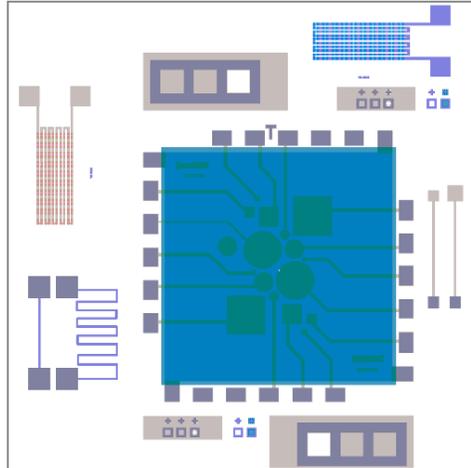


Figura 2.19. Esquema de la superposición de las cinco fotomáscaras utilizadas para el proceso de fabricación.

El diseño del diodo tiene patrones diferentes conocidos como patrones de prueba, que nos permite revisar ciertas etapas de fabricación después de tener todo el dispositivo fabricado. Los serpentines se utilizaron para verificar la resistencia eléctrica de los contactos. Los patrones que se observan a la derecha del cuadrado son para medir la capacitancia eléctrica, así como el que se encuentra en la parte inferior izquierda. El dispositivo del centro es el diodo de unión $p-n$. En la Tabla 2.5 se observa el orden y proceso de transferencia de patrón utilizado para las películas delgadas en la fabricación de los microdiodos

Tabla 2.5. Condiciones de depósito de ITO, SiO_2 y Cr

Material	Depósito	Fotolitografía
Cr	Sputtering DC	Convencional
SnO_x tipo n		Lift Off
SnO_x tipo p		
SiO_2	Sputtering RF	Convencional
ITO		

Antes de iniciar la fabricación (depósito de la primera capa) el sustrato a ser utilizado se sometió a un proceso de limpieza en ultrasonido de tres pasos. El primero consistió en colocar el sustrato en una solución de agua con jabón neutro (Alconox) y tallar su superficie con un hisopo de algodón, después se colocó en un baño en ultrasonido durante 10 minutos; los residuos fueron removidos con agua destilada. Posteriormente, el sustrato se sometió a 10 minutos en baño ultrasónico sumergido en acetona, los residuos fueron removidos con alcohol isopropílico (conocido como IPA del acrónimo en inglés de *isopropyl alcohol*). Enseguida, el sustrato se sumergió en IPA durante otros 10 minutos. Finalmente, el sustrato se secó con pistolas de nitrógeno gaseoso de alta pureza.

Sobre el sustrato se creció una película delgada de Cr mediante pulverización catódica DC de aproximadamente 150 nm que funcionaría como contacto inferior, la siguiente capa consistió en el semiconductor SnO_x tipo *n* que se creció mediante pulverización catódica DC reactiva, aproximadamente 60 nm. Luego se realizó un tratamiento a 180°C en un horno tubular con aire durante 30 min, este tratamiento es para oxidar la película previamente depositada y así mejorar la movilidad de las películas delgadas del semiconductor. Enseguida, haciendo uso del mismo equipo se depositó SnO_x tipo *p*, aproximadamente 60 nm, para posteriormente realizar un tratamiento térmico de 30 min a 180°C.

La penúltima capa consistió en una capa pasiva de SiO₂, funcionando como dieléctrico protegiendo al semiconductor tipo *p*; el dieléctrico fue depositado mediante pulverización catódica RF; aproximadamente se depositaron 100 nm. Finalmente, como contacto superior se depositaron 150 nm de ITO, haciendo uso del mismo equipo que se utilizó para el dieléctrico. El esquema del dispositivo se observa en la Figura 2.20.

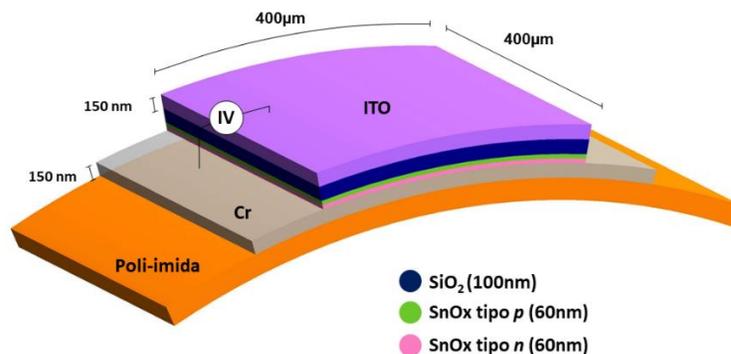


Figura 2.20. Esquema de dispositivo fabricado.

Los espesores de las películas delgadas de los contactos eléctricos fueron de 150 nm, así como la del dieléctrico se eligió de 100 nm para aumentar la resistencia de rayado a las puntas del micromanipulador. El espesor de las películas delgadas de SnO_x fue de 60 nm en el dispositivo debido a que el tratamiento térmico promueve a que la película se oxide, en otras palabras, entre menor el espesor mayor la confiabilidad de las películas delgadas.

2.5 Caracterización del dispositivo

Los microdiodos se caracterizaron haciendo uso de un equipo Keithley 4200-SCS, con este equipo se obtuvieron las curvas características del diodo y las gráficas I-V de los dispositivos de prueba para los contactos eléctricos del diodo. Las uniones *p-n* se midieron en poli-imida, y fueron medidas en dispositivos cuadrados de longitud de 400 μm con la finalidad de realizar caracterizaciones correspondientes al estrés mecánico. El arreglo experimental se muestra en la Figura 2.21.

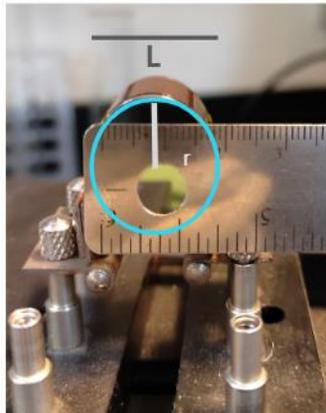


Figura 2.21. Arreglo experimental para la prueba de estrés mecánico del diodo.

En este caso el dispositivo se flexionó con un radio de 10 mm, con una duración de 8 segundos por ciclo entre flexión y desdoblamiento. El sustrato que contiene el diodo se fijó sobre una laminilla de metal con cinta kapton para evitar su desprendimiento. El dispositivo se sometió a ciclos diferentes de flexión, se comenzó con 100 ciclos, enseguida a la misma muestra se le aplicaron 150 ciclos, 250 ciclos, 500 ciclos y 1000 ciclos. Esto para cumplir con 100, 250, 500, 1000 y 2000 ciclos de flexión (son acumulativos). Posterior a cada serie de ciclos de flexión la muestra era colocada nuevamente en plano (sin flexión) y caracterizada eléctricamente para documentar los cambios en el rendimiento del dispositivo

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1 Caracterización eléctrica de las películas delgadas de SnO_x

Este trabajo está enfocado en la fabricación de microdiodos mediante la formación de una unión *p-n* de películas delgadas de óxido de estaño (SnO_x), por consiguiente, se caracterizaron por efecto Hall las películas delgadas con el fin de conocer la concentración y tipo de portadores. Lo anterior permitió definir la presión parcial relativa de oxígeno (ppO₂) de la síntesis que permite obtener las mejores películas para proceder a fabricar el diodo.

Para este trabajo se inició con la síntesis de las películas delgadas de SnO_x por medio de la técnica de pulverización catódica utilizando como parámetros de crecimiento los reportados en el trabajo de Garzón-Fontecha ¹. Para las películas SnO_x tipo *p*, la presión de trabajo se mantuvo en 1.8 mTorr. Las películas con mayor movilidad se obtuvieron en el rango de 8%-8.8% de presión parcial relativa de oxígeno (ppO₂). Las películas SnO_x tipo *n* se depositaron a una presión de trabajo de 2.5 mTorr dentro del rango de 18%-18.5% de ppO₂. Posterior al depósito, todas las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 180 °C durante 30 min en aire.

Tabla 3.1. Mediciones en el sistema Hall para las películas delgadas de SnO_x en las presiones parciales con mayor movilidad.

Presión Trabajo (mTorr)	ppO₂(%)	Movilidad (cm²/Vs)	Resistividad (Ω ·m)	Concentración de portadores (cm⁻³)	Tipo de conductividad
1.8	8.0	5.2	121.7	6.42×10 ¹⁷	p
	8.2	2.1	0.67	4.41×10 ¹⁸	
	8.4	0.8	0.38	2.07×10 ¹⁸	
	8.8	0.5	24.9	5.32×10 ¹⁷	
2.5	18.2	11.3	0.03	-1.42×10 ¹⁹	n
	18.3	1.3	0.7	-6.70×10 ¹⁸	
	18.5	22.1	0.004	-2.20×10 ¹⁹	

En la Tabla 3.1 se puede observar que las películas delgadas SnO_x tipo *p* con mejor movilidad se obtienen para valores cercanos a 8.0% de ppO₂ siendo su valor de movilidad de 5.2 cm²/Vs. Los valores de movilidad más altos para película delgadas SnO_x tipo *p* reportados por Caraveo-Frescas³² fueron de 18.71 cm²/Vs, los cuales fueron obtenidos en su trabajo a 1.8mTorr de presión de trabajo y cerca de 9% ppO₂, por lo que el resultado obtenido en este trabajo concuerda con la investigación referida.

En múltiples ensayos realizados, la caracterización de las películas delgadas depositadas a 1.8 mTorr (y ppO₂ alrededor de 8 %) por efecto Hall reflejaba signos diferentes de portadores de carga (positivos y negativos) durante la repetición de la medición. Las muestras que mostraron este comportamiento en la medición Hall no fueron tenidas en cuenta en este trabajo debido a que no era claro cuál era el tipo de portadores mayoritarios que se debía reportar. Asimismo, cabe destacar que al modificar la presión de trabajo de 1.8 mTorr a 2.5mTorr y la ppO₂ de 8% a 18% se obtenía un cambio de portador mayoritario en las películas delgadas de SnO_x, cambiando de tipo *p* a tipo *n*.

La resistividad tuvo valores bajos en todas las caracterizaciones de las películas delgadas de SnO_x, siendo la más alta de 121.7 Ω · m en 8.0% de ppO₂ y la más baja de 4x10⁻³ Ω · m en 18.5% de ppO₂. La tendencia es similar a la reportada por Garzón-Fontecha¹ en donde su resistividad más alta reportada en las películas SnO_x tipo *p* fue de 54.4 m en 7.4% y la más baja de 2x10⁻³ m en 18.5%. También se puede observar que la resistividad es mucho menor en el caso de las películas delgadas SnO_x tipo *n*. Tomando en cuenta la Tabla 3.1, para la fabricación del microdiodo se depositaron películas delgadas de SnO_x con ppO₂ de 8.0% y 18.5% para los semiconductores tipo *p* y tipo *n*, respectivamente.

3.2 Caracterización química de las películas delgadas de SnO_x

Posteriormente, se realizaron las caracterizaciones químicas de las películas delgadas de SnO_x. La Figura 3.1 muestra las caracterizaciones realizadas por espectroscopia Auger a las películas delgadas de SnO_x después del recocido de 180°C para ppO₂ de 8% a 1.8 mTorr y de 18.5% a 2.5 mTorr.

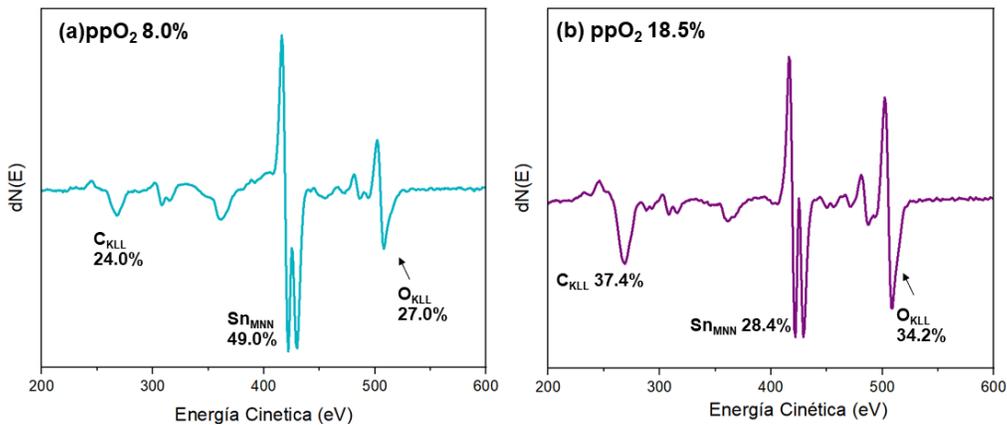


Figura 3.1. Espectros Auger para películas delgadas de SnO_x medidas después del recocido de 180°C (a) ppO₂ 8.0% y (b) ppO₂ 18.5%.

Esta caracterización se realizó para conocer la composición química de la superficie de las películas delgadas de SnO_x, en principio, estos espectros revelaron que existe una diferencia en la composición química entre ambas películas delgadas. La película crecida con ppO₂ de 8.0% mostró una alta intensidad en el pico de estaño, mientras que la película delgada con ppO₂ de 18.5% presentó una intensidad mayor en el oxígeno.

La diferencia en concentraciones indica que las películas delgadas tienen estequiometrías diferentes entre ellas, pero la presencia del carbono nos limita concluir la verdadera estequiometría de la película. También se procedió a caracterizar las películas mediante la técnica de XPS para complementar esta primera caracterización ⁵⁰.

La Figura 3.2 muestra los espectros XPS de alta resolución obtenidos para las mismas regiones de energía en ambas películas delgadas de SnO_x. La película delgada con ppO₂ de 8.0% presentó menor cambio en la intensidad de los picos a diferencia de la película delgada con ppO₂ 18.5%. Adicionalmente, se observa que la energía de enlace en ambos espectros disminuyó levemente después del recocido, ejemplo, la película delgada de SnO_x con ppO₂ de 8.0% presentó en principio una señal en 486.61 eV que se recorre hacia 486.23 eV lo que puede indicar una disminución en la contribución del Sn⁰.

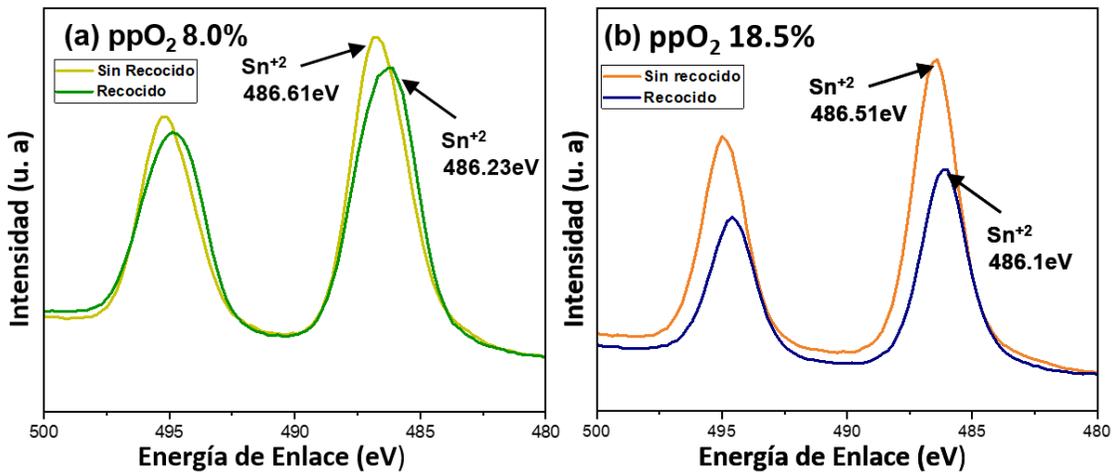


Figura 3.2. Espectros XPS de alta resolución para las películas tipo *p* y tipo *n* antes y después del tratamiento térmico para ppO₂ de (a) 8.0% y (b) 18.5%

En el caso de la película delgada de ppO₂ de 18.5% se nota un corrimiento similar en donde el pico inicial se encontraba en 486.51 eV y terminó en 486.1 eV. Para obtener más información al respecto de los estados de oxidación en las películas delgadas, en la Figuras 3.3 y 3.4 se muestra un análisis más detallado de ambas películas delgadas de SnO_x.

Los espectros de XPS de alta resolución de la Figura 3.3 muestran los picos de Sn 3d y de O 1s de la película de ppO₂ de 8.0% depositada a 1.8 mTorr. Los espectros adquiridos antes del recocido fueron etiquetados con a. de R., después del recocido en aire fueron etiquetado con @180 °C y corresponden a los que están en la parte inferior de la figura. Las películas de SnO_x se pueden analizar cualitativamente mediante la deconvolución, de los picos de 3d con las componentes de Sn⁺² y Sn⁰. La deconvolución (proviene del término *deconvolution* en inglés) en términos prácticos consiste en obtener los picos de señal individuales de un pico de señal compuesto. En la Figura 3.3.a se puede observar que el pico obtenido experimentalmente se deconvolucionó en dos picos, asimismo, se puede ver aumento de la componente Sn⁺² después del tratamiento térmico, así como la degradación del pico de Sn⁰.

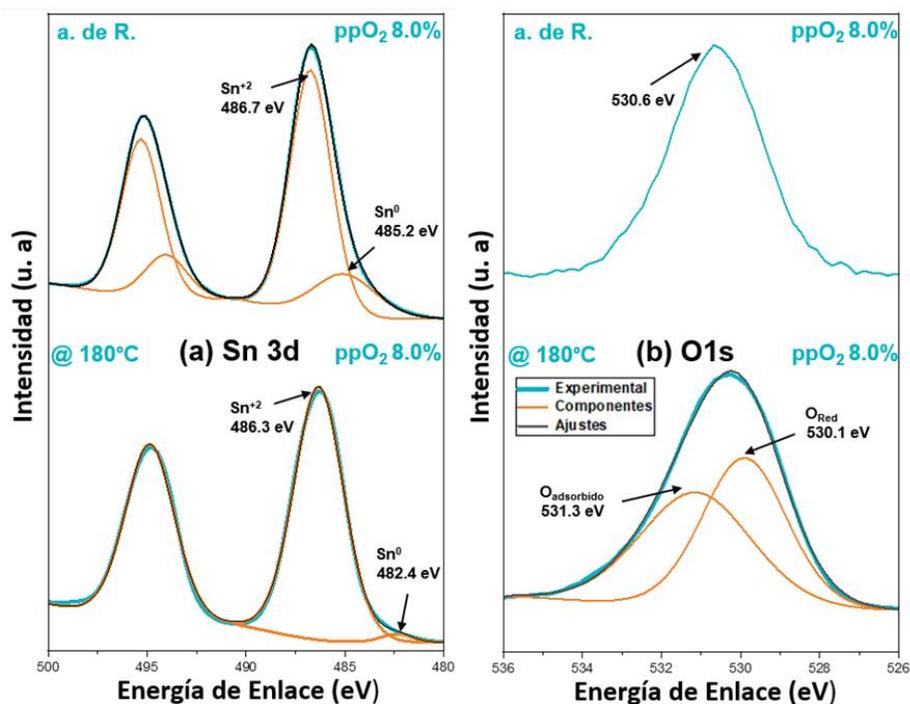


Figura 3.3. Espectros XPS de alta resolución antes y después del tratamiento térmico para las películas de SnO_x obtenidas a ppO₂ de 8.0% (a) Sn 3d (b) O1s.

Ciertamente, la fase de SnO predomina en el espectro, como evidencia está la componente Sn⁺², similar al espectro presentado por Caraveo-Frescas³². El desplazamiento del pico Sn⁺² después del tratamiento térmico en aire de 486.7 eV a 486.3 eV se correlaciona con la disminución de concentración relativa del 59.6% a 43.2% en la película delgada.

Igualmente, la presencia del Sn^0 permaneció en la película con una contribución del 2.1%. Esta débil contribución Sn^0 puede ser motivo de la baja movilidad presentada en la película delgada de SnO_x con ppO_2 de 8.0% ²². El pico a 530.6 eV en los espectros de alta resolución de XPS se atribuyó al O1s con una contribución de 40.4%, un efecto destacable es que después del tratamiento térmico a 180°C el espectro presentó contribución de dos picos.

El primero tuvo una energía de 531.3 eV correspondiente al oxígeno adsorbido y el segundo presentó una energía de 530.1 eV al oxígeno de la red. La concentración de oxígeno asociada al estaño aumentó del 40.4% a 56.8%. La estequiometría obtenida de las películas con ppO_2 de 8.0% fue $\text{SnO}_{1.05}$ para la película delgada con ppO_2 de 8.0%, a partir de este punto se hará referencia a esta película con el término p- SnO_x .

La Figura 3.4 presenta los espectros XPS de alta resolución para la película delgada de ppO_2 18.5% a 2.5 mTorr, de igual manera que la Figura 3.3 se muestran los estados de oxidación del estaño y oxígeno. En el caso del estaño se mostraron dos picos contribuyentes antes del tratamiento térmico siendo el de Sn^{+2} que se observan en la Figura 3.4.a, los picos se encuentran en 486.6 eV y el de Sn^0 en 484.2 eV. A diferencia de su contraparte con ppO_2 de 8.0% el pico de Sn^0 presentó menor contribución desde el principio, esto puede ser un indicio de que la película delgada de SnO_x estuvo parcialmente transformada de monóxido de estaño a dióxido de Estaño ⁵¹.

Después del tratamiento térmico la concentración relativa del Sn^{+2} varió de 45.9% a 47.8%, en este caso la contribución del Sn^0 de 4.7%. En el caso de la Figura 3.4.b se observan los espectros de XPS de alta resolución de O 1s antes y después del tratamiento térmico para la película delgada de SnO_x con ppO_2 de 18.5%. Al igual que en el O1s de la película delgada de SnO_x con ppO_2 de 8.0%, la componente O1s en este caso después del recocido se hizo la deconvolución en dos componentes, una correspondiente al oxígeno adsorbido en 532.1 eV y otro correspondiente al oxígeno de red en 530 eV. Sin embargo, la concentración de oxígeno varió de 54.1% a 52.15%. La película delgada con ppO_2 de 18.5% tuvo una estequiometría $\text{SnO}_{1.10}$, a partir de este punto se hará referencia a ésta película con el término n- SnO_x .

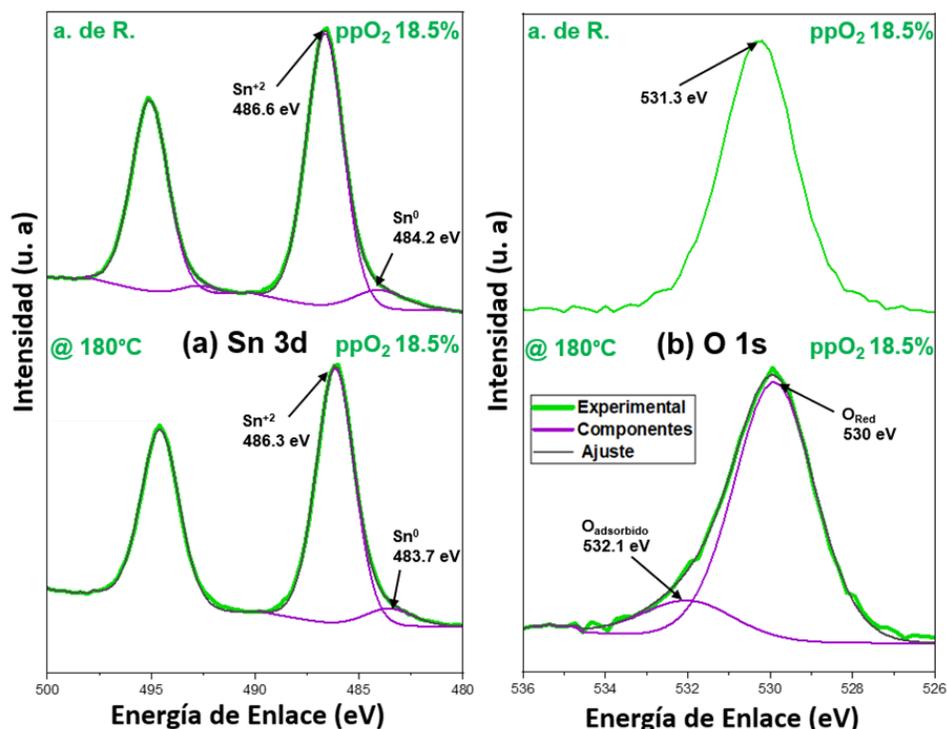


Figura 3.4. Espectros XPS de alta resolución antes y después del tratamiento térmico para las películas de SnO_x obtenidas a ppO₂ de 18.5% (a) Sn 3d (b) O1s.

3.3 Caracterización óptica de las películas delgadas de SnO_x

Después, se realizó la caracterización óptica a las películas delgadas de SnO_x, se utilizó la técnica de elipsometría para obtener el grosor de las películas, las cuales tuvieron diferentes grosores dependiendo del tiempo de depósito. Con anterioridad al dispositivo se realizaron múltiples ensayos para determinar el grosor funcional de las películas delgadas. La Tabla 3.2 contiene los grosores medidos por elipsometría con respecto al tiempo, los últimos dos son los valores obtenidos para las películas delgadas que se utilizaron para fabricar el diodo.

Como se puede observar las películas delgadas mantuvieron un grosor similar depositadas al mismo tiempo de 160 s, en cada uno de los casos de la Tabla 3.2 el depósito se realizó tal que el blanco del sistema de pulverización catódica quedara totalmente perpendicular con respecto a la superficie del porta-muestras.

Tabla 3.2. Espesor de las películas delgadas de SnO_x después de tratamiento térmico a 180°C.

ppO ₂ (%)	Tiempo(s)	Grosor(nm)
8.0	160	61.14±0.01
8.2		59.64±0.01
18.5		62.8±0.04
18.2		51.9±0.13
8.0		62.4±0.04
18.5		57.3±0.04

La tasa de crecimiento de las películas delgadas de SnO_x con ppO₂ de 8.0% fue de 21.5 nm/min, en el caso de las películas delgadas de SnO_x con ppO₂ de 18% fue de 21.10 nm/min. Se decidió depositar películas con un grosor de 60 nm para evitar el daño durante la caracterización eléctrica, debido a que las puntas del sistema llegaron a dañar las películas más delgadas, arrojando mediciones imprecisas.

Por otro lado, las películas delgadas fueron caracterizadas por UV-Vis. En la Figura 3.5 se puede observar la transmitancia de las películas delgadas de SnO_x. En este caso la caracterización se realizó solamente para las películas delgadas utilizadas durante la fabricación del dispositivo. Sin embargo, la película delgada depositada con ppO₂ de 8.0% con espesor de 60 nm tuvo una transmitancia muy baja y esto se puede atribuir al oscurecimiento de las películas delgadas a esta ppO₂ después de aumentar el grosor. Por lo que se caracterizaron películas con condiciones iguales o similares, pero con un grosor de 30 nm para evidenciar la diferencia.

La transmitancia en las películas delgadas con ppO₂ 18.0% y 18.5 % se mantuvieron en valores similares, teniendo una tendencia similar y disminuyendo su transmitancia una vez que se acerca a 300 nm en longitud de onda. En la literatura se encuentra que las películas delgadas de SnO_x con grosor de 25 nm (después del tratamiento térmico) deberían mantener transmitancias cerca de 80% en todo el espectro visible ¹. En el caso de la película de 30 nm con ppO₂ de 8.0% del presente trabajo, se observan valores de transmitancia de alrededor del 90%. Asimismo, las películas delgadas con ppO₂ 18.0% presentaron transmitancias menores a la película delgada con ppO₂ de 8.0% de 30 nm.

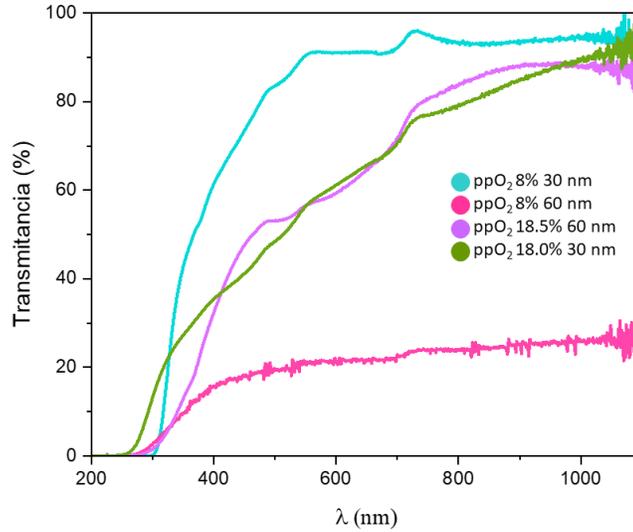


Figura 3.5. Espectro de transmitancia para películas delgadas de SnO_x.

Se calcularon los valores de ancho de banda prohibida (E_g) directa con los datos obtenidos de la transmitancia utilizando los gráficos de Tauc con el procedimiento descrito en la referencia de Jeremy et. al ⁷. Se utilizaron las muestras de 30 nm (las más delgadas) debido a que presentan valores altos de transmitancia y habrá menos errores en el resultado final. En la gráfica de Tauc se muestra $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón ($h\nu$) donde α es el coeficiente de absorción, la gráfica se puede observar en la Figura 3.6. Una vez graficada se realizó la extrapolación lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ al eje X para obtener el valor del ancho de la banda prohibida.

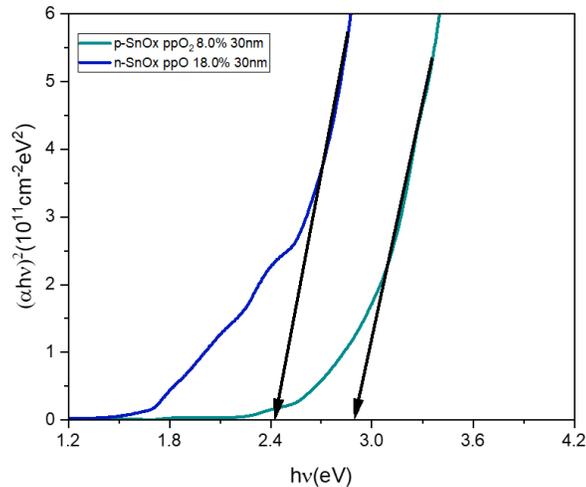


Figura 3.6. Gráfica de Tauc para obtener el valor de E_g en las películas de SnO_x.

Los valores obtenidos para la banda prohibida fueron de 2.8 eV para la película delgada p-SnO_x y de 2.4 eV para la película delgada n-SnO_x. Estos valores de energía para la banda prohibida indican una alta transparencia en ambas películas, haciendo posible la fabricación de dispositivos flexibles y transparentes, si se disminuye el grosor de las películas delgadas utilizadas para la fabricación del dispositivo ⁵².

Fortunato et al.⁵³ reportan un valor similar para películas delgadas de SnO_x tipo *p* con un ancho de banda prohibida de 2.8 eV. El valor de la película delgada n-SnO_x del presente trabajo está un poco fuera del rango reportado por Garzón-Fontecha¹, sin embargo, la película delgada p-SnO_x está dentro del rango de 2.34 eV-2.8 eV reportado. Cabe destacar que ambos valores no se encuentran muy apartados el uno del otro, esto puede deberse a que ambos materiales presentaron estequiometrías similares.

3.4 Fabricación y Caracterización del microdiodo

Los microdiodos fueron fabricados con una unión *p-n* de SnO_x, siendo que la película delgada p-SnO_x tenía una ppO₂ de 8.0% y la película delgada n-SnO_x tenía una ppO₂ de 18.5%. Los microdiodos fueron fabricados sobre poli-imida, la película delgada p-SnO_x se depositó sobre la película n-SnO_x una vez que había sido sometida al tratamiento térmico de 180°C. La Figura 3.7. muestra los dispositivos fabricados sobre poli-imida.

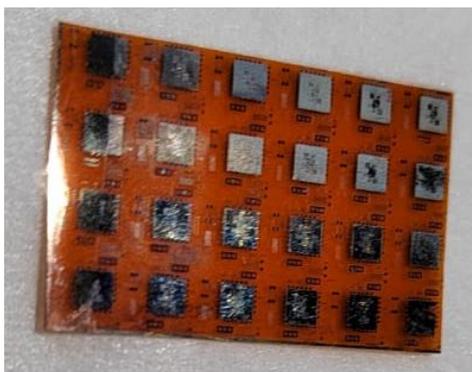


Figura 3.7. Microdiodos fabricados sobre poli-imida.

La primera capa consiste en el contacto inferior de cromo seguido del semiconductor n-SnO_x, para terminar la unión *p-n* con el semiconductor p-SnO_x. Enseguida, se colocó un dieléctrico como protección y delimitación de las áreas específicas de contacto del semiconductor tipo p-SnO_x con el contacto superior de ITO. Finalmente, se depositó el contacto superior ITO. Los dispositivos caracterizados eléctricamente en este trabajo fueron aquellos depositados en poli-imida, esto con la finalidad de hacer todas las caracterizaciones correspondientes, como la prueba de estrés mecánico.

Cabe destacar, que en la última capa del proceso de fabricación hubo un percance durante el decapado; el patrón deseado no fue revelado en su totalidad. Por lo consiguiente solamente nueve microdiodos de 65 fueron sometidos a la primera caracterización eléctrica de los cuales solamente dos reflejaron los resultados esperados.

La Figura 3.8 muestra la curva de densidad de corriente (A/m²) contra voltaje (V), esto debido a que para obtener la gráfica se caracterizó un diodo de área cuadrada de 400 μm. En principio se puede observar que el diodo tuvo una curva rectificadora. Para obtener el voltaje de encendido (V_{on}) se extrapola la parte lineal de la gráfica de rectificación del diodo. En este trabajo el dispositivo medido exhibió un V_{on} 2.6 V. Este valor se encuentra entre el valor de V_{on} 2.3 eV reportado por Um & Kim²⁹ y el valor de V_{on} 3eV reportado por Sanal & Jayaraj⁵⁴.

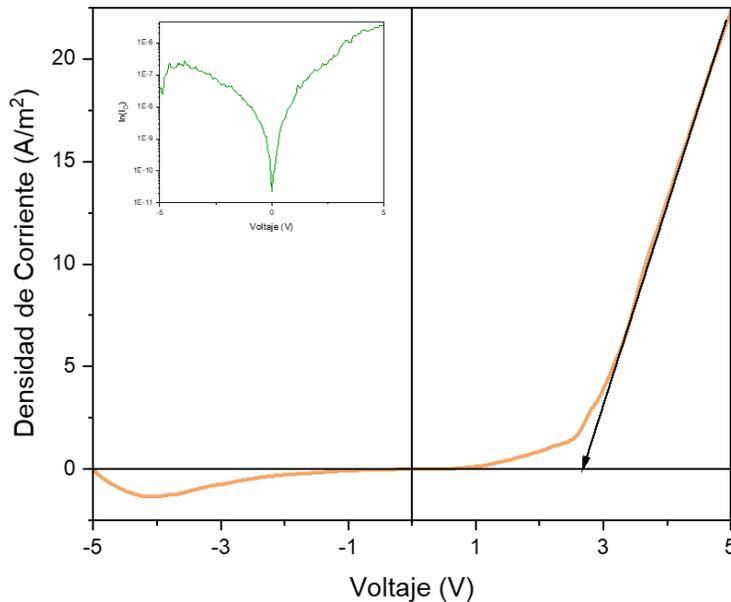


Figura 3.8. Curva característica Densidad de Corriente (A/m²)-V para el dispositivo sobre poli-imida.

Asimismo, se determinó el factor de idealidad (n) para el diodo medido en la figura 3.8, haciendo uso de la pendiente de la gráfica $\ln I_D$ vs V se extrajo el valor de 2.39. El valor reportado más cercano de $n=2.75$ para una unión similar es reportado por Egbal et al.⁵⁵ con una unión p-SnO/n-SnO₂. Por lo que el valor obtenido no está tan alejado de lo reportado en la literatura. Este diodo en particular se fue caracterizando en ventanas, es decir, después de cada medición se subía el voltaje con la finalidad de evaluar el voltaje de ruptura.

Existe una posibilidad de que el voltaje de ruptura se encuentre en un valor entre 5-5.2 V, debido a que el siguiente ensayo realizado sobre este diodo aplicando un voltaje de 5.2 eV resultó en una degradación del pad de la película delgada del contacto inferior, perdiendo la curva de rectificación. En la Figura 3.9 se observa el diodo antes y después de someter los contactos diodo a un voltaje de 5.2 V.

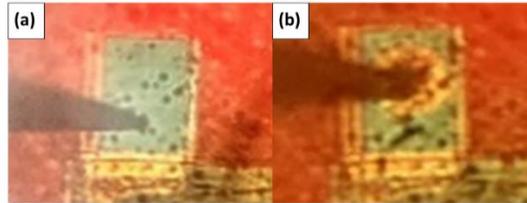


Figura 3.9. Contacto Inferior(a) antes del voltaje de 5.2V (b)después de aplicar el voltaje de 5.2 V.

Cuando el diodo se somete a un valor mayor a su voltaje de ruptura ocurre el efecto conocido como “Avalancha”, en donde la diferencia de potencial acelera los electrones a una velocidad muy elevada que cuando un electrón colisiona con otro enlazado cede energía suficiente para que este rompa su enlace. Este mismo efecto se repite con múltiples electrones creando así una avalancha de electrones. Esto eleva la corriente en polarización inversa degradando la película delgada del pad del contacto inferior⁵⁶.

Por otra parte, también se caracterizaron los dispositivos de prueba del dispositivo para determinar si la unión entre los contactos y semiconductores formaba un contacto óhmico. La Figura 3.10 muestra la gráfica I-V para el contacto formado entre la película delgada de ITO y el semiconductor p-SnO_x, así como el contacto formado entre la película delgada de Cr y la película delgada del semiconductor n-SnO_x. Las líneas punteadas son las mediciones realizadas y las líneas sólidas son el ajuste lineal de dichas mediciones.

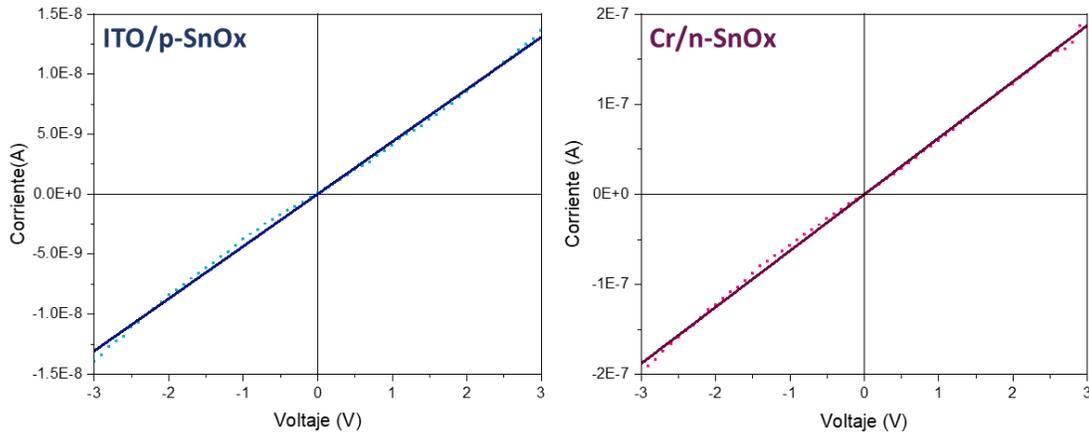


Figura 3.10. Gráfica característica I-V para contactos entre (a) ITO/p-SnO_x (b) Cr/n-SnO_x.

En ambas gráficas se puede observar un comportamiento lineal evidenciando que el contacto entre los semiconductores y los materiales utilizados como contactos es óhmico. Esto quiere decir que en ambos materiales la corriente se incrementa de forma proporcional con el voltaje aplicado. En el caso del p-SnO_x la función trabajo del ITO debía ser mayor, caso contrario del tipo n-SnO_x, donde la función del Cr debía ser menor. Esto para que haya una continua circulación de los electrones. Después de caracterizar los dispositivos de prueba, se caracterizó el otro de los diodos funcionales sobre poli-imida. La Figura 3.11 muestra la curva característica de un diodo cuya área de contacto es un cuadrado de 400 μm por lado.

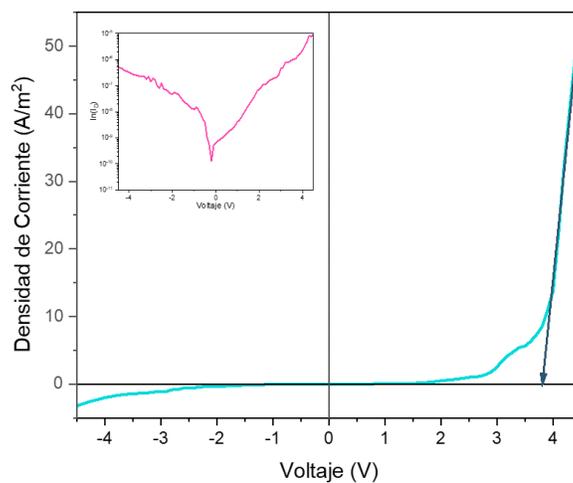


Figura 3.11. Curva característica Densidad de Corriente (A/m²)-V para el dispositivo sobre poli-imida para estrés mecánico.

El voltaje de encendido para este diodo en particular fue de 3.76 V, tuvo 1.6 V de diferencia en comparación con el diodo anterior. Dicho aumento puede atribuirse a la diferencia de distribución de ambos diodos respecto a la muestra. Recordemos que en una muestra hay dispositivos distribuidos por toda la superficie, por lo general la manipulación se realiza en los bordes del sustrato. El diodo con V_{on} 3.76 pudo haber sufrido menor estrés mecánico previo a la caracterización siendo que este se encontraba más centrado, por lo que este dispositivo puede encontrarse en mejor estado.

De igual manera, se determinó un factor de idealidad de 2.85, estando más cerca del valor reportado de 2.75 por Eqbal et al.⁵⁵. Este diodo fue sometido a estrés mecánico, flexionando su superficie a un radio de curvatura de 10 mm. La Figura 3.12 muestra la degradación del diodo después de ser flexionado cierto número de ciclos.

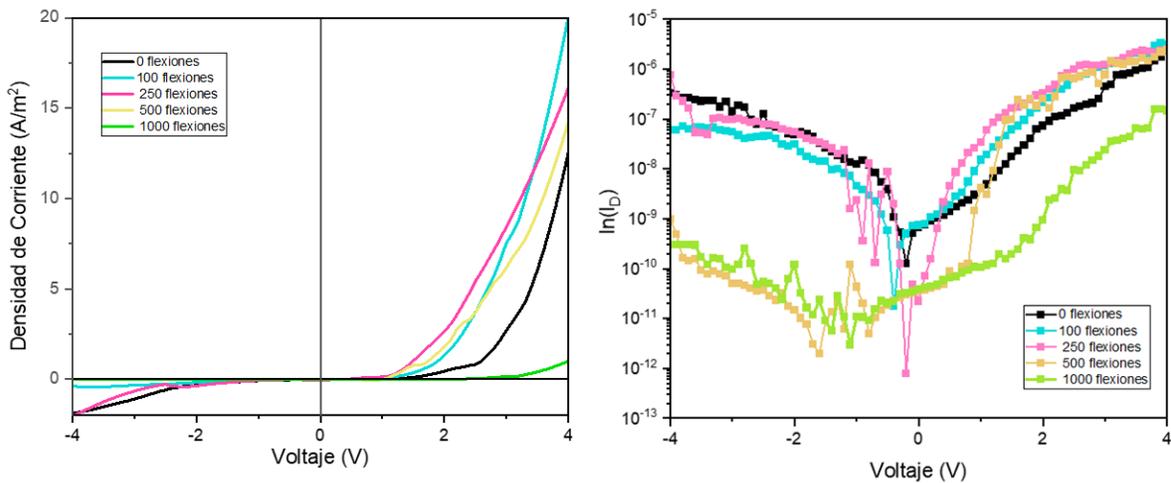


Figura 3.12. (a) Curva característica Densidad de Corriente (A/m²)-V (b) gráfica $\ln I_D$ vs V para diodo sometido a flexiones a un radio de curvatura de 10 mm.

Después de que el diodo fue sometido a 100 flexiones, la corriente en polarización inversa exhibió un comportamiento aparentemente cercano a los valores de ruptura. Por lo que se disminuyó la ventana de 4.5 V a 4 V, y todos los ensayos consiguientes se realizaron bajo las mismas condiciones. Esto con la finalidad de limitar la posibilidad de un daño adelantado del dispositivo.

Enseguida se continuo la caracterización aplicando flexiones al sustrato. Una vez que el diodo alcanzó la suma de 250 flexiones, el diodo parece mantenerse en la misma orden de magnitud de corriente en comparación con los resultados obtenidos en 100 flexiones, sin embargo, el comportamiento en polarización inversa comienza a exhibir un cambio. En las 500 flexiones la corriente de fuga cayó dos órdenes de magnitud, mientras que la corriente en polarización directa se mantuvo en el mismo orden.

Pasados las 1000 flexiones el rendimiento del diodo disminuyó considerablemente, para este punto se puede observar que hay un daño evidente de las películas delgadas conformantes del diodo. La corriente medida en polarización directa a un voltaje de 3 V cayó un orden de magnitud, y la corriente en polarización inversa se mantuvo. Las películas delgadas de los contactos siendo más gruesas son más propensas a sufrir daños antes que las del semiconductor por la deformación, en este caso puede que el daño de los contactos esté provocando un efecto aislante limitando el flujo de corriente en polarización inversa. Por ejemplo, el ITO es un material frágil, esto ha sido reportado en la literatura y ha sido sometido a estrés mecánico en donde la película se daña después de ser flexionado^{57,58}.

Finalmente, el diodo fue sometido a 2000 ciclos de flexión, sin embargo, el comportamiento del diodo después de someterlo a estrés mecánico fue totalmente distinto al presentado en la gráfica, por lo que la gráfica de este grupo de flexiones ya no se reportó en este trabajo. El estrés al que fue sometido fue considerable para la unión $p-n$ presentada en esta sección del trabajo, el cambio en el rendimiento del diodo en las primeras 500 flexiones fue mínimo, lo que hace evidente que el microdiodo de unión SnO_x tiene una buena robustez, es decir que tiene el potencial de ser utilizado en aplicaciones de electrónica flexible sin comprometer su funcionamiento, manteniendo sus características eléctricas después de someterse al estrés mecánico. Por lo tanto, la unión desarrollada en este trabajo es un candidato prometedor para la electrónica flexible.

La caracterización óptica del diodo se propone como parte del trabajo a futuro, esta parte ayudará a complementar la caracterización del dispositivo sometida al estrés mecánico. Con la finalidad de evidenciar ópticamente los cambios sobre la superficie del dispositivo.

Capítulo 4

Conclusiones

La realización de este trabajo mostró que fue posible fabricar diodos de unión *p-n* a partir de películas delgadas de SnO_x crecidas por la técnica de pulverización catódica reactiva DC seguida de un recocido a 180 °C en aire. Además, se encontraron los parámetros óptimos para el crecimiento de las películas delgadas de SnO_x del tipo *n*, siendo los parámetros más importantes la presión de trabajo a 2.5 mTorr y la ppO₂ a 18.5%, y para las tipo *p* los parámetros fueron 1.8mTorr con ppO₂ de 8.0%. En estas condiciones se obtuvieron los valores más alto de movilidades para las películas delgadas de SnO_x, los cuales fueron para el tipo *p* de 5.2 cm²/Vs y para el tipo *n* de 22.1 cm²/Vs. Las películas delgadas de SnO_x con estas condiciones fueron las que se utilizaron para la fabricación del dispositivo.

Por otro lado, fue posible la caracterización química de las películas delgadas de SnO_x por medio de espectroscopia Auger. Los resultados de AES mostraron que hay diferencia en la composición química entre las películas delgadas de ambos tipos, sin embargo, debido a la presencia del carbono superficial el cálculo de la estequiometría de las películas no es concluyente. Además, se obtuvo la estequiometría de las películas delgadas de SnO_x mediante espectros XPS; la estequiometría obtenida de las películas con ppO₂ de 8.0% fue SnO_{1.05}. Asimismo, la película delgada con ppO₂ de 18.5% tuvo una estequiometría SnO_{1.10}, es decir, que las estequiometrías de las películas tipo *p* y tipo *n* fueron muy similares.

A través de la caracterización óptica por elipsometría se determinó el grosor funcional de las películas delgadas de SnO_x, éste se estableció en 60 nm para evitar el daño de las películas delgadas durante la caracterización eléctrica. Por otra parte, considerando las mediciones UV-Vis de las películas delgadas de SnO_x se determinó que las películas tipo *p* deben tener grosores menores a 30 nm para presentar transmitancias del 80% en todo el espectro visible.

Los valores obtenidos para la banda prohibida de las películas delgadas de SnO_x fueron de 2.8 eV y de 2.4 eV para los semiconductores tipo *p* y tipo *n*, respectivamente. Estos valores de ancho de banda de energía prohibida indican que disminuyendo el grosor de las películas delgadas de SnO_x a valores menores a 30nm, hacen la unión *p-n* presentada en este trabajo posible candidato para la fabricación de dispositivos flexibles y transparentes.

Se encontraron los parámetros de crecimiento para las películas delgadas de Cr e ITO, el grosor utilizado para estas películas delgadas como contactos eléctricos en el diodo fue de 150 nm. La película de SiO₂ se depositó sobre poli-imida utilizando la técnica de pulverización catódica RF, el grosor se estableció en 100 nm, protegiendo el semiconductor mientras limita el área de contacto entre el contacto superior ITO y el semiconductor SnO_x tipo *p*.

Se comprobó que ambos tipos de semiconductores presentaron comportamiento óhmico con sus respectivos contactos eléctricos, obteniendo un comportamiento lineal en las típicas curvas I-V. Asimismo, se fabricó el diodo unión *p-n* de películas delgadas de SnO_x por medio de la técnica de fotolitografía, el comportamiento de las curvas de Densidad de Corriente (A/m²) en función del voltaje aplicado al diodo mostró el comportamiento característico de un diodo rectificador.

El diodo fabricado fue sometido a estrés mecánico con diferentes ciclos de flexiones a un radio de 10 mm, el cambio en el rendimiento del diodo en las primeras 500 flexiones fue mínimo lo que hace evidente la robustez del microdiodo de unión SnO_x fabricado en este trabajo, por consiguiente, haciéndolo un candidato prometedor para aplicaciones en electrónica flexible.

Referencias

1. Garzon-Fontecha. Fabricación y caracterización de uniones p-n usando películas delgadas de SnOx para electrónica flexible. *CICESE* (2020).
2. Battula, K. Electronic Devices and Circuits. *Electronic Devices and Circuits* (1968) doi:10.1016/c2013-0-03895-9.
3. Onuba Electrónica. Válvula termoiónica. *Onuba Electrónica* <https://www.onubaelectronica.es/valvula-termoionica/> (2014).
4. Wong, H. & Iwai, H. The road to miniaturization. *Physics World* **18**, 40–44 (2005).
5. Prasad, S., Schumacher, H. & Gopinath, A. *Review of semiconductor materials and physics. High-Speed Electronics and Optoelectronics: Devices and Circuits* (Cambridge Editors, 2010). doi:10.1017/cbo9780511626517.002.
6. William D. Callister, Jr. & D. G. R. Electrical Properties-Materials Science and Engineering: A Introduction. in *Materials Science and Engineering: A* vol. 9 181 (Wiley, 2014).
7. Dupuis, R. D., Krames, M. R. & Member, S. History , Development , and Applications of High-Brightness Visible Light-Emitting Diodes. **26**, 1154–1171 (2008).
8. Sora. Tunnel diode, construction and working. *LearnElectronicsWithMe* <https://www.learnelectronicswithme.com/2020/07/tunnel-diode-construction-and-working.html> (2020).
9. Rahman, M. A. A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences* **7**, 50–70 (2014).
10. Hall, R. N. Tunnel Diodes. *IRE Transactions on Electron Devices* **7**, 1–9 (1960).
11. Moore, G. E. Progress in digital integrated electronics [Technical literature, Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.]. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter* **11**, 36–37 (2009).
12. Mollick, E. Establishing Moore’s law. *IEEE Annals of the History of Computing* **28**, 62–75 (2006).
13. Benelmekki, M. & Erbe, A. Nanostructured thin films—background, preparation and relation to the technological revolution of the 21st century. in *Frontiers of Nanoscience* vol. 14 1–34 (Elsevier Ltd, 2019).
14. Jackson, M. *Micro- and Nanofabrication. Microfabrication and Nanomanufacturing* (Springer, 2015). doi:10.1201/9781420028270.ch1.

15. Fortunato, E., Barquinha, P. & Martins, R. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors : A Review of Recent Advances. (2012) doi:10.1002/adma.201103228.
16. Naik, G., Kim, J., Kinsey, N. & Boltasseva, A. *Alternative plasmonic materials. Handbook of Surface Science* vol. 4 (Elsevier B.V., 2014).
17. Fortunato, E. & Martins, R. Where science fiction meets reality ? With oxide semiconductors ! pss. **339**, 336–339 (2011).
18. Bourget, C. M. An Introduction to Light-emitting Diodes. *Hort Science* **43**, 1944–1946 (2008).
19. Karthik. What is LED? *Byju's* <https://byjus.com/physics/light-emitting-diode/> (2022).
20. Rahman, F. Zinc oxide light-emitting diodes: a review. *Optical Engineering* **58**, 1 (2019).
21. Granato, D. B., Alshareef, H. N. & Schwingenschlögl, U. Enhancement of p-type mobility in tin monoxide by native defects Enhancement of p-type mobility in tin monoxide by native defects. **212105**, 2–6 (2013).
22. Zhang, K. H. L., Xi, K., Blamire, M. G. & Egdell, R. G. P-type transparent conducting oxides. *Journal of Physics Condensed Matter* **28**, 383002 (2016).
23. Jeremy P. Allen, David O. Scanlon, L. F. J. P. and G. W. W. Understanding the defect chemistry of in monoxide. *J Mater Chem C Mater* 8194–8208 (2013) doi:10.1039/c3tc31863j.
24. Wang, Z. *et al.* Transparent SnO – SnO 2 p – n Junction Diodes for Electronic and Sensing Applications. 1–7 (2015) doi:10.1002/admi.201500374.
25. Pedro Barquinha, Rodrigo Martins, L. P. and E. F. Introduction 1. in *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices* 1–7 (John Wiley & Sons, Ltd., 2012).
26. Bringans, R. D. & Veres, J. Challenges and opportunities in flexible electronics. *Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM* 6.4.1-6.4.2 (2017) doi:10.1109/IEDM.2016.7838361.
27. Swim.com. Make your swimwear smart. *Swim* <https://www.swim.com/smarts swimwear/> (2022).
28. Corzo, D., Tostado-Blázquez, G. & Baran, D. Flexible Electronics: Status, Challenges and Opportunities. *Frontiers in Electronics* **1**, 1–13 (2020).
29. Um, J. & Kim, S. E. Homo-junction pn diode using p-type SnO and n-type SnO₂ thin films. *ECS Solid State Letters* **3**, 94–98 (2014).
30. Macdonald, W. A. *Latest Advances in Substrates for Flexible Electronics*. (2015).

31. Mahan, J. E. *Physical vapor deposition of thin films*. (Wiley, 2000).
32. Alfonso, J. & Frescas, C. Transparent Oxide Semiconductors for Emerging Electronics Dissertation by. (2013).
33. Rideout, V. L. *A REVIEW OF THE THEORY AND TECHNOLOGY FOR OHMIC CONTACTS TO GROUP III-V COMPOUND SEMICONDUCTORS*. vol. 18 (1975).
34. Davidse, P. D. Theory and practice of RF sputtering. *Microelectronics Reliability* **6**, 336 (1967).
35. Inoue, J. ichiro. *GMR, TMR and BMR. Nanomagnetism and Spintronics* (2009). doi:10.1016/B978-0-444-53114-8.00002-9.
36. M Olmo R Nave. Auger Effect. *Hyperphysics* <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Atomic/auger.html> (2022).
37. Davis, L. E., MacDonald, N. C., Palmberg, P. W., Riach, G. E. & Weber, R. E. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation (1976).
38. Chang, C. C. Auger electron spectroscopy. *Surf Sci* **25**, 53–79 (1971).
39. Khan Academy. Efecto Fotoeléctrico. *Khan Academy* <https://es.khanacademy.org/science/ap-chemistry/electronic-structure-of-atoms-ap/bohr-model-hydrogen-ap/a/photoelectric-effect> (2022).
40. Stevie, F. A. & Donley, C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **38**, 063204 (2020).
41. Andrade, J. D. X-ray Photoelectron Spectroscopy. in *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers* 105–195 (1985). doi:10.1007/978-1-4684-8610-0_5.
42. Moulder, J. F. & Stickle, W. F. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*. Perkin-Elmer Corporation (1992). doi:10.1002/0470014229.ch22.
43. Tougaard, S. Practical guide to the use of backgrounds in quantitative XPS. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **39**, 011201 (2021).
44. Irene, H. G. T. and E. A. *Handbook of Ellipsometry*. (978-0-8155-1499-2, 2005). doi:10.1016/B978-0-8155-1499-2.50003-4.
45. H. Förster. UV/Vis Spectroscopy. *Molecular Sieves – Science and Technology* **4**, (2011).
46. Agilent Technologies Inc. Efficient. Accurate. Flexible. Agilent Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer. (2019).

47. Wang, Z. P-type Oxide Semiconductors for Transparent & Energy Efficient Electronics. *Dissertation 212* (2018).
48. Zhu, D. *et al.* The origin of the high diode-ideality factors in GaInN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes. *Appl Phys Lett* **94**, (2009).
49. Mack, C. *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*. (Wiley, 2007).
50. Powell, R. A. Auger and electron energy loss spectroscopy of oxygen chemisorption on tin. *Applications of Surface Science* **2**, 397–415 (1979).
51. Cho, I. T., Myeonghun, U., Song, S. H., Lee, J. H. & Kwon, H. I. Effects of air-annealing on the electrical properties of p-type tin monoxide thin-film transistors. *Semicond Sci Technol* **29**, (2014).
52. El-Gendy, Y. A. Effects of film thickness on the linear and nonlinear refractive index of p-type SnO films deposited by e-beam evaporation process. *Physica B Condens Matter* **526**, 59–63 (2017).
53. Fortunato, E. *et al.* Transparent p-type SnO_x thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing. *Appl Phys Lett* **97**, (2010).
54. Sanal, K. C. & Jayaraj, M. K. Growth and characterization of tin oxide thin films and fabrication of transparent p-SnO/n-ZnO p-n hetero junction. *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol* **178**, 816–821 (2013).
55. Eqbal, E., Raphael, R., Saji, K. J. & Anila, E. I. Fabrication of p-SnO/n-SnO₂ transparent p-n junction diode by spray pyrolysis and extraction of device's intrinsic parameters. *Mater Lett* **247**, 211–214 (2019).
56. Webster, J. Avalanche diodes. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering* **11** (2014) doi:10.1109/ISSCC.1972.1155054.
57. Alzoubi, K., Hamasha, M. M., Lu, S. & Sammakia, B. Bending Fatigue Study of Sputtered ITO on Flexible Substrate. **7**, 593–600 (2011).
58. Paetzold, R. *et al.* Performance of flexible polymeric light-emitting diodes under bending conditions. *Appl Phys Lett* **82**, 3342–3344 (2003).