



BUAP

*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

Obtención de un dispositivo electroluminiscente a partir de ZnO impurificado con tantalio.

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Víctor Hugo Herrera Herrera - Matrícula 216570767

Dirigida por:

Dr. Tomás Díaz Becerril
Director

Dra. Reina Galeazzi Isasmendi
Codirector

©BUAP, Enero 2021.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT # 304754

DEDICATORIA



El presente trabajo está dedicado a la memoria de mi asesor, el Dr. Tomás Díaz, quien me enseñó, guio y apoyó desde la maestría hasta el doctorado, no solo a mí, sino a diversos estudiantes que hoy forman parte de la producción científica de este país; de manera sincera, muchas gracias.

Q. D. E. P.

También dedico el trabajo a mi familia, quienes me enseñaron principios y valores, y a mi hijo quien ahora es una extensión de esa familia en la que crecí...

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo no hubiera sido posible de realizar si no hubiera sido por una gran serie de instituciones y personas que me apoyaron con diversas actividades para la culminación del mismo, de manera sincera muchas gracias a:

- BUAP por forjar el conocimiento que tengo desde la preparatoria.
- CIDS por aceptarme en el programa de maestría y doctorado.
- CONACyT por la beca otorgada para el periodo de maestría y doctorado.
- ICUAP por los apoyos gestionados para congresos y publicaciones.
- VIEP por los apoyos gestionados para congresos.
- Integrantes del cuerpo académico de *Materiales y Dispositivos Semiconductores* del CIDS por aceptarme en su grupo de trabajo y apoyarme con equipo y espacio de trabajo, reactivos e invaluable clases y asesorías.
- A mis asesores, el Dr. Tomás Díaz y la Dra. Reina Galeazzi por su paciencia, apoyo y asignación de laboratorio para trabajar.
- Dr. Godofredo por el equipo CVD para el desarrollo de las películas.
- Dr. Enrique y Dr. Román, así como al compañero Eliseo por el apoyo para colocar contactos utilizando el equipo de sputtering.
- Dr. Alberto Luna y compañeros Zai y Gabo por su apoyo en las mediciones de corriente-voltaje y capacitancia-voltaje.
- Dr. Javier, Dr. Gabriel y Dra. Primavera por su apoyo en las mediciones de DRX.
- Tutores Dr. Joaquín, Dr. Coyopol y Dra. Josefina por su constante seguimiento y asesoría en los avances del trabajo.
- Dr. Erick Reyes del CUVyTT por las mediciones SEM y EDS.
- Dr. Rutilo y Dra. Laura del IFUAP por las mediciones de FESEM y Raman, respectivamente.
- Dr. Mariano Aceves y Dr. Alfredo González del INAOE, así como al Dr. Óscar por apoyarme con las mediciones de fotoluminiscencia y electroluminiscencia.
- A mis cuates del fron: Delfino, Chucho, Marius, Richard, Alex, Fuku y Cristy que hacían más relax esta dura travesía.

A todos muchas gracias por su amabilidad y desinteresado apoyo.

CONTENIDO

<i>Dedicatoria</i>	i
<i>Agradecimientos</i>	ii
Contenido	iii
Objetivos.....	1
Introducción.....	2
1 Antecedentes del trabajo	4
1.1 Nanocristales de silicio y su obtención por HFCVD	5
1.2 Compositos de SiO _x y TaO _x emitiendo dentro del rango visible.....	6
1.3 Películas de ZnO obtenidas por HFCVD	8
2 Consideraciones teóricas	10
2.1 Unión P-N	10
2.2 Heterounión.....	16
2.3 Electroluminiscencia	21
2.4 Contactos metálicos	23
3 Técnicas utilizadas	27
3.1 HFCVD.....	28
3.1.1 Reactor.....	30
3.1.2 Empastilladora.....	32
3.2 Sputtering	33
3.3 Fotolitografía	36
4 Datos experimentales	38
4.1 Crecimiento de películas y procesos térmicos	38
4.1.1 Obtención de películas de ZnO:Ta sobre sustratos de silicio	38
4.1.2 Procesos térmicos a películas de ZnO:Ta sobre sustratos de silicio	41
4.2 Colocación de contactos	44
4.3 Fabricación de dispositivos circulares usando fotolitografía	47
5 Discusión de resultados	50

5.1	Caracterización de películas de ZnO:Ta	50
5.1.1	Difracción de Rayos X (DRX)	50
5.1.2	Espectroscopía Raman	54
5.1.3	Análisis morfológico y composicional por SEM y EDS	57
5.1.4	Caracterización óptica por fotoluminiscencia	63
5.1.5	Caracterización eléctrica a través de efecto Hall.....	65
5.2	Caracterización eléctrica de la heterounión	69
5.2.1	Curvas obtenidas de corriente – voltaje (I-V).....	69
5.2.2	Curvas obtenidas de capacitancia - voltaje (C-V)	71
5.2.3	Electroluminiscencia	74
5.2.4	Explicación de la emisión observada	77
	Conclusiones	81
	Trabajo a futuro	83
A.	Apéndice A	84
A.1	Procedimientos experimentales	84
A.1.1	Limpieza de sustratos	84
A.1.2	Películas de ZnO:Ta crecidas por HFCVD	85
A.1.3	Colocación de contactos por medio del equipo sputtering.....	87
A.1.4	Dispositivos circulares usando fotolitografía	89
	Referencias	90

OBJETIVOS

Objetivo general:

Sintetizar, estudiar y caracterizar películas de óxido de zinc dopadas con tantalio (ZnO:Ta), idóneas para la fabricación de dispositivos electroluminiscentes depositadas sobre sustratos de silicio, utilizando la técnica de obtención por HFCVD.

Objetivos particulares:

- Obtener, estudiar y caracterizar estructural, composicional, morfológica, óptica y eléctricamente, películas de ZnO:Ta depositadas sobre sustratos de silicio.
- Encontrar parámetros de obtención óptimos para las películas de ZnO:Ta (variando presión, temperatura, composición de pastilla fuente, etc.), para poder aplicarlas en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes.
- Colocar contactos metálicos superior y posterior a la película de ZnO:Ta (tipo n) depositada sobre el sustrato de silicio (tipo p).
- Caracterizar eléctricamente el dispositivo obtenido a partir de la heterounión formada entre la película de ZnO:Ta y el sustrato de silicio.
- Caracterizar las propiedades electroluminiscentes de la estructura fabricada.
- Explicar el fenómeno de electroluminiscencia observado en las heteroestructuras fabricadas.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo, se describe la investigación realizada durante el periodo de doctorado realizado en el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores (CIDS) de la BUAP. El trabajo en cuestión expone la fabricación de un dispositivo electroluminiscente fabricado a base de silicio, usando para esto, un compuesto formado por una mezcla de óxidos de silicio (SiO_x), óxidos de tantalio (TaO_x), y óxido de zinc (ZnO), para lo cual, se utilizó como material fuente una mezcla de polvos de ZnO y pentóxido de tantalio (Ta_2O_5), este dispositivo se creció y caracterizó sobre sustratos de silicio.

No está de más recordar, que el silicio es uno de los materiales más utilizados actualmente en la industria de la electrónica, con el cuál se pueden fabricar infinidad de componentes tanto pasivos como activos, tales como resistencias, capacitores, diodos, transistores, e incluso componentes más complejos que actualmente se están desarrollando en la industria tecnológica, tales como circuitos integrados, procesadores, microcontroladores, sistemas micro electromecánicos (MEMS), matrices de compuertas lógicas programables de campo o FPGA's por sus siglas en inglés (Field Programmable Gate Array), sensores, etc. dichos componentes utilizados cada vez más y más, en casi todas las áreas que habita el ser humano¹⁻³.

Inclusive, este año 2020 en el que se culmina este trabajo, se ha dado a nivel global una serie de acontecimientos importantes que afectan o mejor dicho, marcan una pauta significativa para el futuro del mundo en el que vivimos, ya que, por un lado estamos viviendo una epidemia como nunca antes se había visto en las últimas décadas, y por otro lado, el nacimiento y principios de expansión de la red denominada 5G, la cual esta apenas en crecimiento debido a la demanda internacional que tienen tanto los usuarios como las empresas, de conectar y controlar todo a través de una red inalámbrica global, en este caso de internet⁴⁻¹⁰.

No hay duda de que todas estas innovaciones tecnológicas van en crecimiento y que el silicio es actualmente, uno de los mayores protagonistas en esta era, ya que, aunque no se note, es principalmente el material base más utilizado para la fabricación de cualquier dispositivo electrónico debido a dos razones principales: sus propiedades físicas que lo hacen un semiconductor óptimo de dopar para casi cualquier aplicación, y su bajo costo actual tanto de obtención como de implementación, esto último comparado con otros materiales, cuyos costos de fabricación son más elevados a los del silicio. Sin embargo, nuestro material estrella tiene la pequeña desventaja de no poder emitir luz en el rango del espectro electromagnético visible, por lo que, las aplicaciones en las que se requiere

esta propiedad, el silicio ya no es viable, por lo que se deben utilizar otro tipo de materiales cuyas propiedades ópticas permitan controlar este tipo de señales, trabajo que puede ser realizado por otros materiales tales como el nitruro de galio (GaN), nitruro de indio (GaN), arseniuro de galio (GaAs), entre otros.

A pesar de que no es posible utilizar puramente el silicio para aplicaciones ópticas, diversos centros de investigación en todo el mundo, han fabricado composites a base de silicio que permiten a este material, romper esa barrera para poder utilizarlo en aplicaciones de esta índole, y es aquí donde el presente escrito se cataloga, ya que en este trabajo de investigación, se describe desde cero, la caracterización óptica, estructural, morfológica del material, así como la fabricación de un dispositivo electroluminiscente fabricado a base de silicio.

Con respecto al ZnO, se utilizó debido a que es un material ampliamente conocido en la comunidad de la ciencia de materiales, tiene un ancho de banda (band gap) directo y es muy versátil de obtener tanto a bajas como a altas temperaturas, además de poder obtenerse por una amplia variedad de técnicas de crecimiento, incluso, las áreas de aplicación del ZnO son muy diversas, tales como en celdas solares, detectores ultravioleta, láseres, sensores ultra sensibles, etc. Además, el grupo de trabajo en el que se creció este material, tiene ya una amplia experiencia en la obtención y caracterización de este óxido, en particular a través de la técnica y uso del reactor vertical de depósito por vapor químico con filamento caliente o mejor conocido como HFCVD por sus siglas en inglés (High Filament Chemical Vapor Deposition)¹¹⁻¹³.

El trabajo inicia con una breve descripción de las propiedades ópticas que se han estudiado en este centro de estudios con respecto a los materiales de SiO_x y ZnO, además de TaO_x. Posteriormente, se describen brevemente las técnicas que se utilizaron para la fabricación del dispositivo realizado, tanto del crecimiento de la película como de la heteroestructura en sí, la descripción en este capítulo es breve, pero se dejan en los apéndices los pasos detallados de cada técnica. Los resultados obtenidos se dividen en dos partes principales, en la primera sección se presentan las caracterizaciones estructurales, ópticas, morfológicas y eléctricas de la película de óxido de zinc dopada con tantalio (ZnO:Ta) crecida sobre sustratos de silicio. En la segunda parte, se presenta la caracterización del dispositivo electroluminiscente obtenido, en esta sección se muestran las curvas obtenidas de capacitancia-voltaje (C-V), corriente-voltaje (I-V), cálculo de algunos parámetros de acuerdo a las curvas obtenidas y la respuesta de electroluminiscencia en sí, no sin antes mencionar, que la emisión electroluminiscente se aprecia a simple vista, y esta se encuentra dentro del rango visible.

1 Antecedentes del trabajo

En la actualidad hay un creciente interés en desarrollar tecnologías, de las llamadas limpias, que limitan el uso de productos fósiles como el petróleo para generar energía eléctrica. Una de las principales alternativas en curso, es el desarrollo de células fotovoltaicas, cuya investigación se ha centrado en celdas de silicio, básicamente debido a que este material es abundante y se conoce la tecnología para producirlas¹⁴.

Sin embargo las eficiencias de conversión con este material son relativamente bajas y aunque hay una rentabilidad costo-beneficio aceptable, se busca aumentar la eficiencia de esa relación, buscando entre diversos parámetros, que sean de película delgada, por lo que se han construido entre otros dispositivos, los llamados de heterounión, sin embargo, las eficiencias actuales son muy bajas, por lo que no son muy rentables actualmente¹⁵⁻¹⁷.

A pesar de las limitaciones en la conversión de energía solar utilizando silicio, existen en la actualidad, paneles solares de este material colocados en serie, los cuales son capaces de suministrar suficiente energía como para alimentar la demanda de un hogar doméstico o incluso de un edificio corporativo.

Uno de los elementos que consumen mucha energía es la iluminación, por lo que se han desarrollado a nivel mundial dispositivos de estado sólido de los cuales su consumo eléctrico es muy bajo. Sin embargo esta tecnología no está disponible al público, ya que son secretos tecnológicos que pertenecen a las compañías que lo desarrollaron.

En un afán de lograr tecnología nacional en este tipo de dispositivos de iluminación, se decidió hacer en este centro de trabajo, investigación relacionada con el desarrollo y fabricación de dispositivos electroluminiscentes a base de silicio.

El desarrollo de este trabajo, en el cuál se realizó la fabricación de un dispositivo electroluminiscente, es el resultado de investigaciones realizadas años atrás, en el que se han venido estudiando propiedades físico-químicas de diversos materiales, cuya emisión se encuentre dentro del espectro electromagnético visible.

1.1 Nanocristales de silicio y su obtención por HFCVD

La idea de que es posible obtener un dispositivo electroluminiscente a través de la técnica HFCVD surge debido a que años atrás el Dr. Antonio Coyopol en este mismo centro de estudios, fabricó SRO con el reactor HFCVD que también se utilizó en este trabajo, dicho material presentó propiedades de emisión en el infrarrojo debido principalmente a dos razones como lo explica el autor: una que es debido a los nanocristales que se forman durante el proceso de crecimiento, y otro debido a posibles enlaces de silicio-oxígeno ($\text{Si}=\text{O}$) que se forman alrededor de los ncs-Si obtenidos, el primer efecto emitiendo en el rango de los 850nm y el segundo emitiendo alrededor de 950nm principalmente, ambos dentro del rango del infrarrojo.

En su trabajo, el Dr. Coyopol propone de acuerdo a las caracterizaciones que realizó, un modelo de cómo es que los ncs-Si están siendo formados y distribuidos dentro de una matriz de SiO_x , este modelo lo representa esquemáticamente con una figura que se muestra en este trabajo en la ***Figura 1.1**. Como se puede apreciar, el modelo propuesto por el Dr. Coyopol, explica que los ncs-Si se van formando dentro de la matriz de SiO_x , dichos ncs-Si se forman en aglomerados aleatoriamente dentro esta matriz, pero cada aglomerado de silicio queda rodeado por una coraza formada por átomos de hidrógeno y oxígeno; la parte central corresponde entonces a las emisiones centradas en 850nm, y la coraza a las emisiones centradas en 950nm que se mencionaron anteriormente.

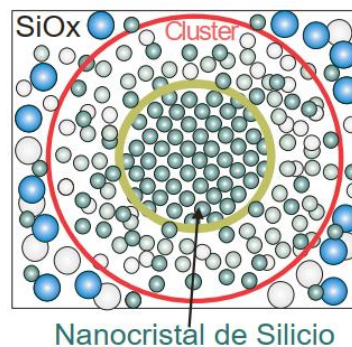


Figura 1.1: Modelo estructural de clúster de silicio rodeado por una matriz de SiO_x , propuesto y explicado por el Dr. Coyopol et al en su trabajo de doctorado (imagen tomada del trabajo mencionado*).

Referenciar este trabajo refleja dos hechos importantes para cumplir con los objetivos de esta tesis, uno es que es posible obtener emisiones radiativas en el silicio a pesar de

que no es un material de band gap directo, y otro es que el uso de esta técnica HFCVD es plausible para lograr la fabricación de este material.

1.2 Compositos de SiO_x y TaO_x emitiendo dentro del rango visible

Como se mencionó antes, a través de la técnica HFCVD se observaron excelentes resultados con respecto a fabricar ncs-Si capaces de emitir en rango del infrarrojo, por esta razón, el Dr. Tomás Díaz de este centro de investigación, propuso desarrollar otra estructura en la que se agregara Ta_2O_5 a la pastilla fuente que se coloca dentro del reactor, esto debido a que existen reportes de que el tantalio presenta emisiones dentro del rango visible, específicamente entre 550nm y 650nm.

Con respecto al precursor pentóxido de tantalio, al menos en este grupo de trabajo no se había experimentado el crecimiento de SRO combinado con esta tierra rara, sin embargo, el tantalio posee buenas propiedades físicas que lo han hecho viable para su aplicación en diversas áreas de la electrónica, tales como su alta constante dieléctrica, alto índice de refracción, alta fuerza de ruptura como dieléctrico, alta resistividad, bajo estrés interno y alta eficiencia de coloración electrocrómica¹⁸. En el trabajo desarrollado en 2015 durante el periodo de maestría, se fabricaron estructuras usando la técnica HFCVD, usando como precursores polvos de silicio obtenidos de una oblea triturada, combinados con polvos de Ta_2O_5 de la marca Aldrich con una pureza de 99.99%.

Los resultados que se obtuvieron al caracterizar la estructura que se creció con los dos precursores mencionados anteriormente, demuestran que se obtiene una matriz de SiO_x dentro de la cual se forma un composito de SiO_x con TaO_x , se forman también unas microestructuras de forma hexagonal que son de Ta_2O_5 también incrustadas dentro de la matriz de SiO_x , tanto las microestructuras como el composito se distribuyen en zonas aleatorias dentro de la matriz de SiO_x , este hecho se supo observar a través de la técnica HRTEM como se muestra en la ***Figura 1.2** que se obtuvo en ese entonces.

En el trabajo realizado se observó además, que el material presentaba emisiones en el rango del espectro visible en 3 regiones diferentes: una centrada en 850nm debido a ncs-Si, otra centrada en 620nm debido a vacancias de oxígeno del TaO_x y otra más centrada en 420nm debida a defectos de silicio con la interfaz del óxido. En particular, la emisión observada en 620nm es mucho más intensa que las otras dos por un factor de hasta 10 veces más, lo que muestra un papel importante en la generación de emisiones radiativas debido a las vacancias de oxígeno del Ta_2O_5 , claramente estas vacancias son

predominantes y abundan debido a la gran cantidad de oxígenos que pierde la estructura de pentóxido de tantalio durante el proceso de fabricación dentro del reactor HFCVD.

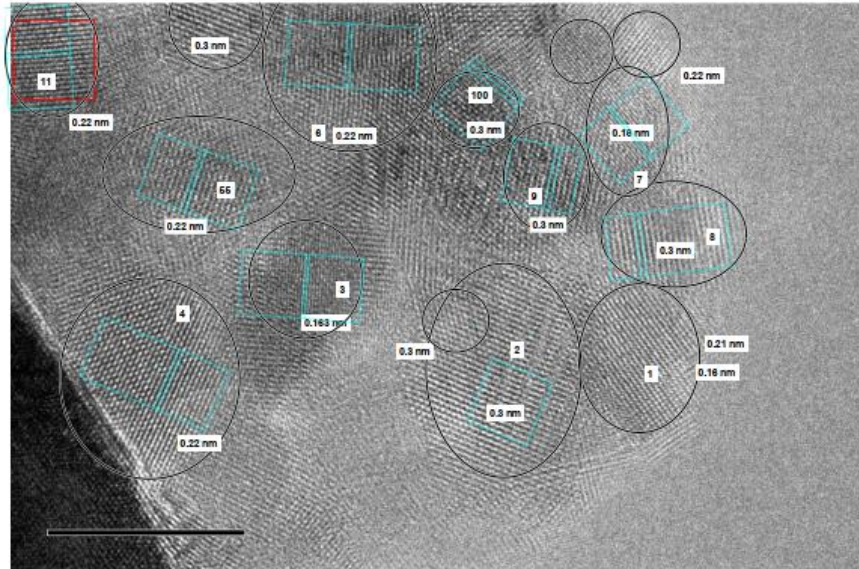


Figura 1.2: Medición HRTEM en la que se observa la formación de distintos nanocristales rodeados de un material amorfo (SiO_x).

Para la estructura que se muestra en la **Figura 1.2**, se observó que la composición de la pastilla fuente juega un rol importante para la formación del compuesto, ya que inicialmente la pastilla contiene polvos de Si y Ta_2O_5 , sin embargo cada molécula de pentóxido de tantalio es muy abundante en oxígenos (11 átomos de tantalio y 55 oxígenos) por lo que, al iniciar el proceso a alta temperatura, el hidrógeno que se introduce dentro del reactor se disocia y es altamente reactivo atacando la pastilla fuente, la pastilla se descompone y se crea una mezcla de gases, pero como la atmósfera dentro del reactor es inerte en oxígenos, el sistema trata de llegar a un equilibrio químico, por lo que los oxígenos débilmente ligados del Ta_2O_5 son los que se toman para llevar al sistema a un equilibrio, este hecho genera en el sustrato el proceso de adsorción de productos dentro de los cuales se encuentran subóxidos de silicio (SiO_x) que es la matriz mayormente observada, pero también estructuras de silicio cristalino (ncs-Si), tantalio estequiométrico (Ta_2O_5), y subóxidos de tantalio (TaO_x) o también llamados deficiencias de oxígeno de Ta_2O_5 , de los cuales se tiene una cantidad abundante, hecho que se refleja en la gran intensidad de la curva de fotoluminiscencia centrada en 620nm. El estudio realizado en esta estructura y su alta intensidad mostrada dentro del rango visible, fue una de las principales razones por las que se eligió seguir trabajando con Ta_2O_5 como candidato para formar un dispositivo electroluminiscente, y aunque en la maestría el

tiempo y el proceso utilizado no fue el óptimo para lograr una estructura electroluminiscente funcional, si se tuvo un amplio panorama de las propiedades de este material para lograr un dispositivo emisor de luz a futuro, hecho que se presenta en esta tesis.

1.3 Películas de ZnO obtenidas por HFCVD

Como se mostró en la sección anterior, la búsqueda de dispositivos optoelectrónicos a base de silicio es un reto actual de la investigación. El ZnO es un material bastante versátil que si se combina con silicio, podría lograrse la fabricación de leds a base de SiO_x. Las áreas de aplicación que tiene este material son inmensas, y las técnicas por las que se puede obtener este material también son demasiadas, así como también, se ha demostrado que los rangos de temperatura por los que se puede obtener este material son muy variados. Particularmente, en este centro de estudios el ZnO ha sido ampliamente estudiado y caracterizado, y en específico, en el grupo de trabajo en el que se realizó esta investigación, la obtención de ZnO usando la técnica HFCVD se ha logrado dominar a través de este reactor, tanto en condiciones de alta temperatura como en condiciones de baja temperatura.

En el cuerpo académico de *Materiales y Dispositivos Semiconductores* perteneciente al CIDS en el que se realizó esta tesis, se han realizado diversos trabajos de investigación relacionados con el ZnO, tanto en la caracterización de sus propiedades físicas, químicas, ópticas, estructurales, morfológicas, composicionales, etc. así como en la metodología de crecimiento y obtención del material.

Particularmente, en el laboratorio HFCVD de este cuerpo académico se han realizado diversos trabajos de investigación para obtener ZnO y caracterizar las propiedades que se obtiene en este material a través de esta técnica. Por ejemplo, el Dr. Roberto en su trabajo de doctorado propone y explica en su tesis un modelo a través del cual se forman microestructuras de forma esférica sobre sustratos de silicio, en el cual menciona que un factor determinante en la formación de dichas estructuras depende mucho tanto de la temperatura de crecimiento como de la temperatura de enfriamiento, pues a bajas temperaturas menores a 150°C encuentra microestructuras en forma de alambres, y a temperaturas mayores a 350°C se forman microestructuras en forma de esferas de tipo núcleo-coraza o *core-shell* como normalmente se les conoce por el idioma inglés.

Las observaciones del Dr. Roberto fueron un punto de partida para que en este grupo de trabajo se propusieran después, otros trabajos de investigación en los que se obtuviera

ZnO a través de esta técnica CVD, pero ahora buscando dopar este material con algún otro elemento químico, con la finalidad de incrementar las propiedades del material y buscar principalmente, alguna aplicación óptica.

Particularmente la técnica HFCVD ofrece una gran ventaja para poder lograr procesos de dopado, ya que para lograrlo, basta con cambiar la pastilla fuente de precursores que se coloca dentro del reactor, hecho que se mostrará en la próxima sección (HFCVD).

Por otro lado, se han reportado dispositivos que emiten en el azul los cuales están basados en óxido de zinc, por lo que también se desarrollaron trabajos de investigación relacionados con la obtención de este material. En los trabajos del Dr. Roberto López se reportó el crecimiento de películas de óxido de zinc obtenidas por la técnica HFCVD (hot filament chemical vapor deposition)¹⁹, las cuales presentaron buenas características estructurales, morfológicas y sobre todo fotoluminiscentes para una posible aplicación óptica, por lo que en trabajos posteriores, se intentó en este centro de estudios con tesis posteriores, incrementar la fotoluminiscencia de este material contaminando las películas de ZnO con átomos diferentes a la red del ZnO.

El presente trabajo se enmarca en este tópico, el cual presenta la investigación realizada acerca de la combinación de ZnO con átomos de tantalio, a fin de encontrar las mejores características estructurales, morfológicas y ópticas para poder desarrollar un dispositivo electroluminiscente. Bajo esta temática, el trabajo descrito en esta tesis, consistió en la búsqueda y obtención de los mejores parámetros físico-químicos de películas de ZnO:Ta para lograr una emisión electroluminiscente, lo cual involucró realizar diversas variaciones dentro del reactor HFCVD en cuanto a la fabricación de la película, tales como temperatura, variación de gas, presión del reactor, pastilla fuente, etc. Los detalles experimentales que arrojaron mejores resultados se presentan en el capítulo 3.

2 Consideraciones teóricas

En esta sección se presentan los conceptos básicos necesarios para entender el tipo de estructura que se realizó en este trabajo de investigación, describiendo inicialmente la estructura básica de un diodo P-N, y posteriormente la teoría de una estructura de heterounión, que a final de cuentas, fue este tipo de dispositivo el que se obtuvo en este trabajo de investigación ^{1-3,20-22}. En el estudio de los materiales semiconductores, es importante conocer el comportamiento de los portadores cuando se le aplica voltaje a un material, ya que de esta forma, se puede tener control en cuanto a decidir, cuándo si y cuándo no un dispositivo electrónico conducirá corriente eléctrica, hecho que ha revolucionado por completo el área de la electrónica, ya que bajo este concepto fue que apareció el primer transistor que sustituyó a los antiguos bulbos, principio que sirvió como punto de partida para dar lugar a los actuales dispositivos semiconductores de la electrónica moderna, y del cual se han podido desarrollar una diversa gama de componentes que van desde diodos, transistores, MOSFET, microcontroladores, etc., hasta los modernos procesadores en los que se incluyen millones de transistores por milímetro cuadrado en cada chip^{14,23}.

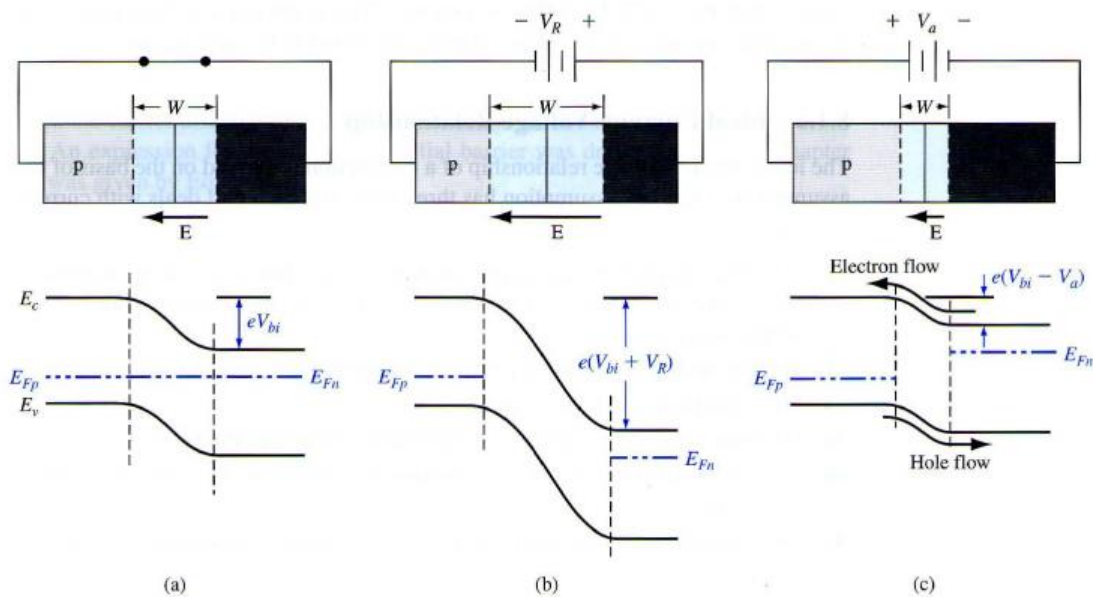
2.1 Unión P-N

A modo de recordatorio, se muestra en la ***Figura 2.1** el diagrama de bandas de energía de una unión de dos materiales del mismo tipo, pero con diferente dopado, es decir, un material con dopado tipo P y el otro con dopado tipo N, con lo que se forma una homounión o mayormente conocida como unión PN. A la interfaz que se encuentra justo en medio de esta unión, donde hacen contacto el material tipo P y el material tipo N, se le llama la unión metalúrgica, zona de amplio interés para el estudio de un material semiconductor, ya que dependiendo de una polarización de voltaje positivo o negativo, el dispositivo podrá o no podrá conducir corriente eléctrica a través de él.

La concentración de portadores que tiene un material se puede determinar utilizando el denominado “nivel de Fermi”, que básicamente, a partir de la teoría de Fermi-Dirac, determina la probabilidad de ubicar a los electrones dentro de las bandas de energía de

un material, demostrando que, para un material ideal tipo N los electrones están mayormente ubicados cerca de la banda de valencia del material, mientras que para el material tipo P los electrones están mayormente ubicados cerca de la banda de conducción del material.

La distribución de electrones de un material tipo P y tipo N, se verá fuertemente afectada cuando se realice una homounión, ya que habrá un intercambio de portadores desde el material tipo P al material tipo N y viceversa; este intercambio continuará hasta que el sistema llegue a un equilibrio denominado "equilibrio térmico", y dependerá de la concentración de portadores que tenga el material tipo P y el tipo N. Este efecto físico provocará un reacomodo de portadores principalmente en la unión metalúrgica, por lo que en una homounión ideal, las bandas de energía tendrán un doblamiento como el que se observa en la ***Figura 2.1**.



***Figura 2.1:** Diagrama de bandas de energía de la unión PN: (a) sin polarizar, (b) polarización inversa, (c) polarización directa. [*Imagen tomada de Neamen¹]

Si inicialmente se supone que el sistema se encuentra sin aplicar ningún voltaje, los niveles de Fermi se mantendrán alineados, por lo que el sistema se mantendrá en equilibrio térmico, lo que provocará un doblamiento de la banda de energía en la unión, debido al intercambio de portadores que se realiza inicialmente (***Figura 2.1a**). Este doblamiento en la banda de energía, se traducirá en un tipo de barrera que será vista por los electrones que se encuentran en la banda de conducción de la región N y que intentan

moverse a la banda de conducción de la región P, esta barrera se denomina la barrera de potencial interconstruida (V_{bi}).

En un caso ideal, tomando la misma concentración de portadores tanto para el lado N como para el lado P, el nivel de Fermi será equidistante a través de toda la unión, es decir se encontrará en medio de la banda de valencia y la banda de conducción (***Figura 2.1a**), por lo tanto, la barrera de potencial interconstruida V_{bi} en este caso, se puede determinar utilizando los niveles intrínsecos de Fermi de las regiones P y N, por lo que, la V_{bi} se puede definir como la suma del potencial en el lado N (Φ_{Fn}), más el potencial en el lado P (Φ_{Fp}), es decir:

$$V_{bi} = |\Phi_{Fn}| + |\Phi_{Fp}| \quad (\text{Ec. 2.1})$$

En la región N, la concentración de electrones en la banda de conducción se puede determinar usando que:

$$n_0 = N_C \exp \left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT} \right] \quad (\text{Ec. 2.2})$$

La cual se puede reescribir como:

$$n_0 = n_i \exp \left[\frac{(E_F - E_{Fi})}{kT} \right] \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde n_i es la concentración intrínseca de portadores, y E_{Fi} es el nivel de Fermi intrínseco del material. Despejando Φ_{Fn} de la ecuación (Ec. 2.1), resulta que:

$$e\Phi_{Fn} = E_{Fi} - E_F \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Por lo tanto, la (Ec. 2.3) se puede escribir como:

$$n_0 = n_i \exp \left[\frac{-(e\Phi_{Fn})}{kT} \right] \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Aplicando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación anterior, y sustituyendo n_0 por N_d que es la concentración de portadores donadores, el potencial para el lado N resulta:

$$\Phi_{Fn} = \frac{-kT}{e} \ln \left(\frac{N_d}{n_i} \right) \quad (\text{Ec. 2.6})$$

De manera similar, para el lado P, se puede deducir que el potencial que ahora depende de la concentración de aceptores resulta como:

$$\Phi_{Fp} = \frac{-kT}{e} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Por lo tanto, el valor total de la barrera de potencial interconstruida V_{bi} , resulta la suma de las dos ecuaciones anteriores, es decir:

$$V_{bi} = |\Phi_{Fn}| + |\Phi_{Fp}| \Rightarrow V_{bi} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) = V_t \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Donde kT/q se sustituyó por V_t , que es conocido como el voltaje térmico.

De los conceptos de teoría electrostática, se sabe que al tener dos cargas cercanas de signo contrario, crearan un campo eléctrico; en el caso de la unión PN, sucede un efecto similar, ya que al tener una zona con electrones de un lado y la otra zona con huecos del otro lado, se creará un campo eléctrico en la región de la interfaz. Si se asumen distribuciones de carga uniforme y una unión abrupta, el campo eléctrico en la unión se puede determinar resolviendo la ecuación de Poisson:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} = \frac{dE(x)}{dx} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Donde $\phi(x)$ es el potencial eléctrico, $E(x)$ es el campo eléctrico, $\rho(x)$ es la densidad de carga volumétrica, ϵ_s es la permitividad del semiconductor. Integrando la ecuación anterior y colocando condiciones de frontera para el lado N y para el lado P respectivamente, la solución a cada una de las integrales para el campo eléctrico queda para el lado P como:

$$E_1 = -\frac{d\phi}{dx} = -\frac{qN_a}{\epsilon_1}(x + x_1) \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Mientras que para el lado P resulta:

$$E_2 = -\frac{d\phi}{dx} = -\frac{qN_d}{\epsilon_2}(x_2 - x) \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Debido a que el campo eléctrico es constante a lo largo de la unión, justo en la interfaz, las dos ecuaciones anteriores darán un valor de campo eléctrico como sigue:

$$N_a x_1 = N_d x_2 \quad (\text{Ec. 2.12})$$

La (Ec. 2.12) nos dice que el número de cargas negativas por unidad de área en la región P, es igual al número de cargas positivas en la región N, y se debe recordar que la

dirección del campo eléctrico es de la región N a la región P. De las ecuaciones anteriores, cabe destacar que en la unión PN, existirá un campo eléctrico interno como se acaba de observar, aún sin aplicar ningún voltaje en la homounión.

Posteriormente, el potencial eléctrico en la homounión, se puede obtener realizando una segunda integración a la ecuación de Poisson, o lo que es lo mismo, integrando una vez más la ecuación del campo eléctrico, por lo tanto, el potencial para el lado P queda como:

$$\phi(x) = - \int E(x)dx = \int \frac{eN_a}{\epsilon_s}(x + x_p)dx \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Y resolviendo la integral mostrada, el potencial para el lado P queda como:

$$\phi(x) = \frac{eN_a}{2\epsilon_s}(x + x_p)^2 \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Por otro lado, la integral para encontrar el potencial en el lado N queda como:

$$\phi(x) = \int E(x)dx = \int \frac{eN_d}{\epsilon_s}(x_n - x)dx \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Por lo tanto, al resolver la integral junto con las constantes que aparecen resulta:

$$\phi(x) = \frac{eN_d}{\epsilon_s}\left(x_n * x - \frac{x^2}{2}\right) + \frac{eN_a}{2\epsilon_s}x_p^2 \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Por lo que finalmente, al sumar las dos ecuaciones del potencial, la barrera de potencial interconstruida quedaría como:

$$V_{bi} = |\phi(x = x_n)| = \frac{e}{2\epsilon_s}(N_d x_n^2 + N_a x_p^2) \quad (\text{Ec. 2.17})$$

Al tener una homounión, se creará un efecto de difusión de portadores, ya que electrones del lado N pasarán al lado P, y huecos del lado P pasaran al lado del material N, este efecto también dependerá de las concentraciones de cada lado del material, y se detendrá hasta que el material llegue al estado de equilibrio térmico, a la distancia de difusión de electrones se le denomina x_n y a la difusión de huecos x_p , por lo que a la suma de ambas distancias se le denomina w , que es a lo que se le conoce como el ancho de la región de carga espacial, la cual está determinada por:

$$W = \left\{ \frac{2\epsilon_s V_{bi}}{e} \left[\frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.18})$$

Este parámetro es de vital importancia para el desarrollo de dispositivos semiconductores de homounión, ya que variando el ancho de la región de carga espacial de un lado u otro, se pueden diseñar dispositivos que conduzcan a menor o mayor corriente, o que respondan a mayor o menor temperatura, parámetro ampliamente utilizado para el desarrollo de sensores.

Cuando se aplica un voltaje a la homounión, comenzará a haber un intercambio de portadores desde el lado N al lado P y viceversa, lo que provocará mecanismos de corriente en el dispositivo, sin embargo, dependiendo del tipo de polarización, el dispositivo podrá conducir o no debido a la naturaleza de éste. De forma general, el mecanismo de corriente en una unión PN pueden calcularse a partir de las ecuaciones de transporte ambipolar, cuya suma de soluciones para el lado N y el lado P resultan en la siguiente ecuación:

$$J = J_p(x_n) + J_n(-x_p) = \left[\frac{eD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \right] \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{Ec. 2.19})$$

Y definiendo al primer término de la ecuación anterior como J_s , la corriente total queda como:

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{Ec. 2.20})$$

La (Ec. 2.20) es conocida como la ecuación ideal del diodo PN, la cual presenta una aproximación bastante acertada del comportamiento de este dispositivo, tanto en polarización inversa como en polarización directa.

Cuando la unión se polariza inversamente, es decir, cuando se aplica un voltaje positivo a la región N y un voltaje negativo a la región P, el sistema ya no estará en equilibrio, lo que provocará que el nivel de Fermi deje de ser constante a lo largo de todo el sistema (***Figura 2.1b**). En esta condición, se inyectan más portadores huecos en la región tipo N y también se inyectan más portadores electrones en la región tipo P, lo que provoca que la región de carga espacial se haga más grande, y hace que la barrera de potencial se haga más grande por un valor de V_{bi} inicial más el voltaje en inversa aplicado V_R .

Por otro lado, cuando la unión se polariza en directo, se inyectan más portadores electrones en la región N, y más portadores huecos en la región P, esto hace que la región

de carga espacial se reduzca, lo que también se traduce en una reducción del campo eléctrico interno; y a medida que se sigue aumentando el voltaje directo en la unión, comenzará a haber un efecto de difusión de portadores huecos de la región P hacia la región N, y de igual forma, comenzará a haber una difusión de portadores electrones de la región N hacia la región P, lo que generará un flujo de corriente a través de la unión PN (*Figura 2.1c).

La unión PN es la más básica de las estructuras en el estudio de los materiales semiconductores y el desarrollo y entendimiento de la dinámica de polarización y comportamiento de los portadores, es básico para entender estructuras más complejas, tales como el transistor bipolar, dispositivos FET, MOSFET, etc. Algo importante a destacar en esta parte, es que la unión PN descrita se realiza uniendo dos materiales del mismo tipo pero diferente dopado, sin embargo, existen uniones que se realizan con diferentes tipos de material en cada lado, lo que cambia las ecuaciones de transporte ligeramente, pero sobre todo el comportamiento del dispositivo, este es el caso de las llamadas heterouniones, que de hecho, es el tipo de estructura que se fabricó en esta tesis, por lo que se expone a continuación los conceptos básicos de estas estructuras.

2.2 Heterounión

Una heterounión está formada por la unión de dos materiales diferentes, esto se traduce en que cada material tiene una función de trabajo y una afinidad electrónica diferente, esta diferencia de parámetros, afecta en que al hacer una unión tipo PN, esta tendrá un doblamiento de bandas dependiente de los parámetros de cada material, el doblamiento de las bandas en la heterounión, puede que sea hacia arriba, hacia abajo o formando una barrera entre cada una de las regiones.

Para trazar el diagrama de bandas de la heterounión primero se fijan los parámetros de cada material (**Figura 2.2**), en el cual se coloca el nivel de vacío en la parte superior, y a partir de éste la afinidad electrónica del material; a modo de ejemplo se muestran en la figura mencionada, los parámetros correspondientes a los materiales que se trabajaron en esta tesis (ZnO(n)/Si(p)), es decir, la afinidad electrónica del silicio ($\chi_{Si} = 4.01eV$) y la afinidad electrónica del ZnO ($\chi_{ZnO} = 4.4eV$). De forma similar, se presenta la función de trabajo de cada material, la cual se toma desde el nivel de vacío hacia el nivel de Fermi, por lo que la función de trabajo del silicio tipo P de acuerdo a la literatura tiene un valor de $q\phi_{Si-p} = 5.11eV$ y el ZnO tiene una función de trabajo de $\phi_{ZnO} = 4.85eV$. Como se puede observar, se tiene para este caso, una heterounión en la que $q\phi_{Si-p} > \phi_{ZnO}$. En la

figura también se muestran las bandas prohibidas de cada material, los cuales tienen un valor de $E_{g-Si} = 1.11eV$ para el silicio y de $E_{g-ZnO} = 3.36eV$ para el ZnO^{1,2}.

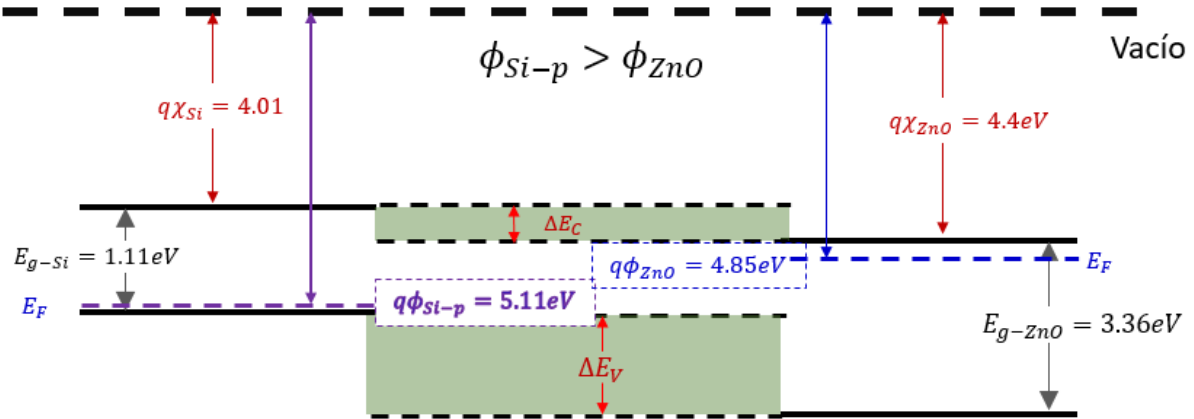


Figura 2.2: Diagrama de bandas de energía de ZnO:Ta/Si(P) antes del contacto.

Una vez que se hace la unión de ambos materiales y estos se mantienen en equilibrio térmico, es decir, sin aplicar ningún tipo de polarización, los niveles de Fermi de ambos materiales se deben mantener en equilibrio, por lo que se traza esta línea a lo largo de ambos lados de cada material. Fuera de la unión, el diagrama de bandas de ambos materiales debe permanecer igual como si se tomaran los dos materiales separadamente, pero ya con el nivel de Fermi alineado en ambos lados de la unión.

Con respecto a las funciones de trabajo $q\phi_{Si-p}$ y $q\phi_{ZnO}$ permanecen constantes, lo que hace que la referencia al nivel de vacío cambie con respecto a la situación anterior cuando los materiales estaban separados. Este hecho cambia el comportamiento que tenía el material hacia el nivel de vacío, por lo que las bandas tendrán una curvatura justo en la unión del material, en este punto, el doblamiento de las bandas no se sabe exactamente como es, pero se puede tener una idea de que este doblamiento será parecido al que se vio en la unión metalúrgica de la homounión.

Durante la unión, los electrones se van a difundir del material tipo N hacia el material tipo P, es decir que los electrones pasarán del lado del ZnO al silicio, y los huecos pasarán del lado P al lado N, es decir del silicio al ZnO. Esta distribución de carga dará lugar a una región de deflexión, un potencial interno en la unión, y por lo tanto una curvatura en las bandas de energía (**Figura 2.3**), el diagrama de la **Figura 2.3** es válido tanto para películas de ZnO depositadas sobre silicio, como para películas de ZnO dopadas con tantalio, ya que los estudios realizados mostraron que la cantidad de tantalio incorporada en el

material es mínima, por lo que no afecta la función de trabajo ni mucho menos la afinidad electrónica del material.

Idealmente, el potencial en la unión V_i estará dado por:

$$V_i = V_{i1} + V_{i2} = \phi_1 - \phi_2 \quad (\text{Ec. 2.21})$$

Donde V_{i1} y V_{i2} son las curvaturas de la banda en el semiconductor 1 y el semiconductor 2 respectivamente. Debido a que E_{C1} y E_{C2} son paralelos al nivel de vacío, habrá una discontinuidad en las bandas de energía en la unión metalúrgica, la cual se puede determinar por la siguiente ecuación para la banda de conducción:

$$\Delta E_C = q(\chi_1 - \chi_2) \quad (\text{Ec. 2.22})$$

Y para la banda de valencia:

$$\Delta E_V = (E_{g2} - E_{g1}) - q(\chi_1 - \chi_2) \quad (\text{Ec. 2.23})$$

La suma de ambas discontinuidades es igual a la diferencia del band gap entre ambos semiconductores, es decir:

$$\Delta E_C + \Delta E_V = E_{g2} - E_{g1} \quad (\text{Ec. 2.24})$$

Para determinar el valor exacto de la curvatura de las bandas de energía dentro de la región de transición, se resuelve la ecuación de Poisson en ambos lados de la unión, y de esta forma, para el lado P queda que:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_1} = \frac{qN_a}{\epsilon_1} \quad (\text{Ec. 2.25})$$

Al integrar la ecuación anterior, el campo eléctrico para el lado P resulta:

$$E_1 = -\frac{d\phi}{dx} = -\frac{qN_a}{\epsilon_1}(x + x_1) \quad (\text{Ec. 2.26})$$

De forma similar, el campo eléctrico para el lado N resulta:

$$E_2 = -\frac{d\phi}{dx} = -\frac{qN_d}{\epsilon_2}(x_2 - x) \quad (\text{Ec. 2.27})$$

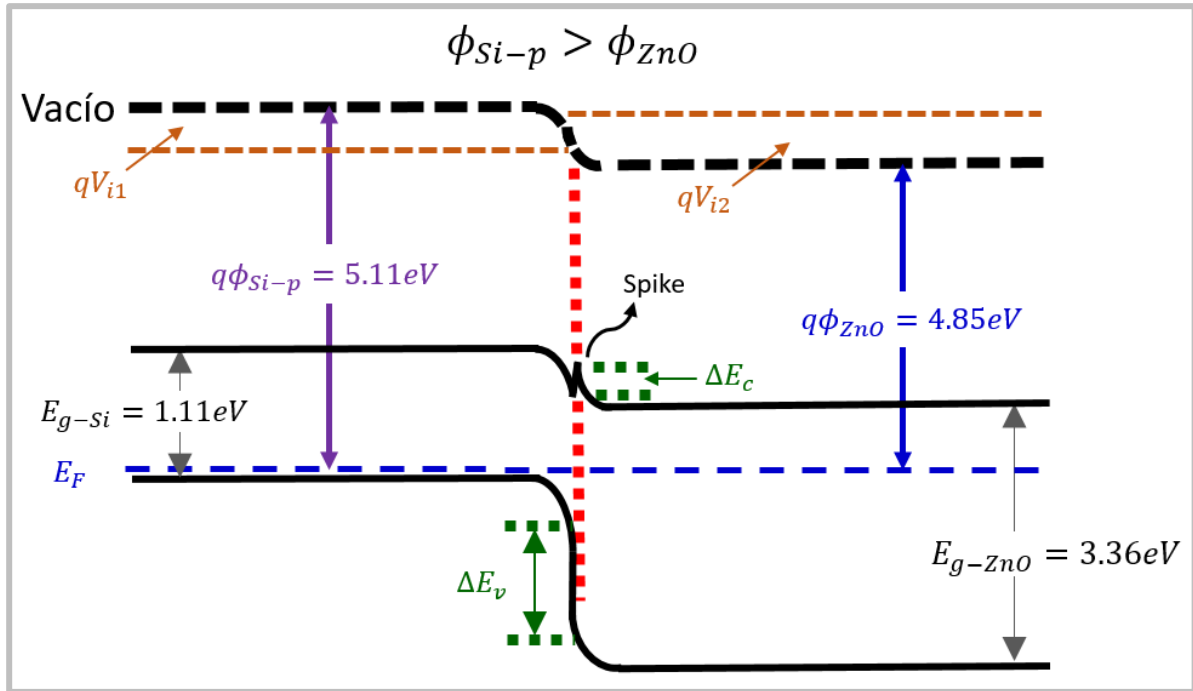


Figura 2.3: Heterounión realizada entre Si (P) y ZnO:Ta (N) en equilibrio térmico.

Y ahora usando el teorema de Gauss en la unión metalúrgica ($x=0$) resultará:

$$E_1 \varepsilon_1 = E_2 \varepsilon_2 \Rightarrow N_a x_1 = N_d x_2 \quad (\text{Ec. 2.28})$$

Lo que expresa la neutralidad de carga en la región de transición ($-x_1 \leq x \leq x_2$). Una segunda integral sobre la ecuación de Poisson dará como resultado el potencial de dicha unión, lo cual resulta para el lado P:

$$\phi = A + \frac{qN_a}{2\varepsilon_1} (x + x_1)^2 \quad (\text{Ec. 2.29})$$

Y la curvatura de la banda para el lado P queda como:

$$\phi(x=0) - \phi(-x_1) = \frac{qN_a}{2\varepsilon_1} x_1^2 \quad (\text{Ec. 2.30})$$

De forma similar, para el lado N el potencial resulta:

$$\phi = B - \frac{qN_d}{2\varepsilon_2} (x_2 - x)^2 \quad (\text{Ec. 2.31})$$

Y la curvatura de la banda para el lado N como:

$$\phi(x_2) - \phi(x = 0) = \frac{qN_d}{2\varepsilon_2} x_2^2 \quad (\text{Ec. 2.32})$$

La suma de las ecuaciones (Ec. 2.30) y (Ec. 2.32) nos da el potencial de la unión V_i :

$$\phi(x_2) - \phi(x_1) = \frac{qN_a}{2\varepsilon_1} x_1^2 + \frac{qN_d}{2\varepsilon_2} x_2^2 = V_i = V_{i1} + V_{i2} = \phi_1 - \phi_2 \quad (\text{Ec. 2.33})$$

Y utilizando la ecuación anterior y la ecuación (Ec. 2.28) se puede simplificar x_2 , por lo que V_i queda como:

$$\frac{qN_a}{2\varepsilon_1} x_1^2 + \frac{qN_d N_a^2}{2\varepsilon_2 N_d^2} x_1^2 = V_i \quad (\text{Ec. 2.34})$$

De la cual, se puede resolver para obtener x_1 como sigue:

$$x_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2 N_d V_i}{qN_a (\varepsilon_2 N_d + \varepsilon_1 N_a)}} \quad (\text{Ec. 2.35})$$

Y de forma similar, se obtiene para x_2 :

$$x_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2 N_a V_i}{qN_d (\varepsilon_2 N_d + \varepsilon_1 N_a)}} \quad (\text{Ec. 2.36})$$

Cuando se polariza la heterounión, se generará el mecanismo de corrientes por difusión tanto en el lado P como en el lado N, cuya dinámica se puede describir en la heterounión para el lado N como:

$$J_n(-x_1) = \frac{qD_n n_{i1}^2}{N_a L_n} \left[\exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{Ec. 2.37})$$

Y para el lado P como:

$$J_p(x_2) = \frac{qD_p n_{i2}^2}{N_d L_p} \left[\exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{Ec. 2.38})$$

Donde n_{i1}^2 y n_{i2}^2 son las concentraciones intrínsecas de portadores del semiconductor 1 y el semiconductor 2 respectivamente. De manera práctica se puede observar la influencia

de la corriente de difusión tomando una relación entre J_n/J_p en los bordes de la región de deflexión, lo cual quedaría como:

$$\frac{J_n}{J_p} = \frac{D_n L_p N_d n_{i1}^2}{D_p L_n N_a n_{i2}^2} = \frac{D_n L_p N_d N_{v1} N_{c1} \exp(-E_{g1}/kT)}{D_p L_n N_a N_{v2} N_{c2} \exp(-E_{g2}/kT)} \quad (\text{Ec. 2.39})$$

O de igual forma:

$$\frac{J_n}{J_p} = \frac{D_n L_p N_d (m_{n1}^* m_{p1}^*)^{3/2}}{D_p L_n N_a (m_{n2}^* m_{p2}^*)^{3/2}} \exp\left(\frac{E_{g2} - E_{g1}}{kT}\right) \quad (\text{Ec. 2.40})$$

Donde N_{v1} , N_{c1} , m_{n1}^* , m_{p1}^* , N_{v2} , N_{c2} , m_{n2}^* , m_{p2}^* , son los estados de densidades efectivas en la banda de valencia y en la banda de conducción, y las masas efectivas de los electrones y los huecos en el semiconductor 1 y el semiconductor 2 respectivamente. Una conclusión a destacar de la ecuación (Ec. 2.40) es que la razón de corriente entre electrones y huecos en la heterounión es exponencialmente proporcional a la diferencia de energía entre los band gap de los dos semiconductores.

De manera similar a la homounión, en la heterounión se presenta una capacitancia en la heterounión cuando se aplica un voltaje al dispositivo, esta capacitancia dependerá del ancho que tenga la unión metalúrgica, y se puede determinar usando la siguiente relación:

$$C'_j = \left\{ \frac{e N_{dn} N_{ap} \epsilon_n \epsilon_p}{2(\epsilon_n N_{dn} + \epsilon_p N_{ap})(V_{bi} + V_R)} \right\}^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.41})$$

Finalmente, se debe recordar que la inter difusión de átomos que se pueda presentar en las fronteras de la unión podría provocar estados interfaciales no deseados que podrían tener carga negativa o positiva, estos defectos modificarían la curvatura ideal de las bandas, y podrían introducir efectos no deseados en la corriente del dispositivo.

2.3 Electroluminiscencia

La electroluminiscencia es, en palabras simples, una propiedad física de emisión de luz (fotones) que se observa al excitar un material a través de una corriente eléctrica, es decir, aplicando un voltaje a dicho material, en contraparte, sería el mecanismo opuesto a las celdas solares, en las cuales se produce una corriente eléctrica a partir de la emisión de fotones sobre la superficie de un material.

Los dispositivos electrónicos más conocidos con esta propiedad son los denominados “LED” por sus siglas en inglés (Light Emitting Diode), o en español “Diodo Emisor de Luz”. Los leds más conocidos son aquellos que emiten luz en el rango del espectro visible, los cuales son mayormente utilizados en el área de la electrónica como indicadores, de los que actualmente existen colores de emisión en azul, verde, amarillo, naranja, rojo e incluso blancos, sin embargo, un diodo emisor de luz no necesariamente emite fotones de luz en el rango del visible, pues existen otros que emiten luz en el rango del infrarrojo o el ultravioleta y que el ojo humano no es capaz de percibir, pero que son ampliamente utilizados en otro tipo de dispositivos optoelectrónicos.

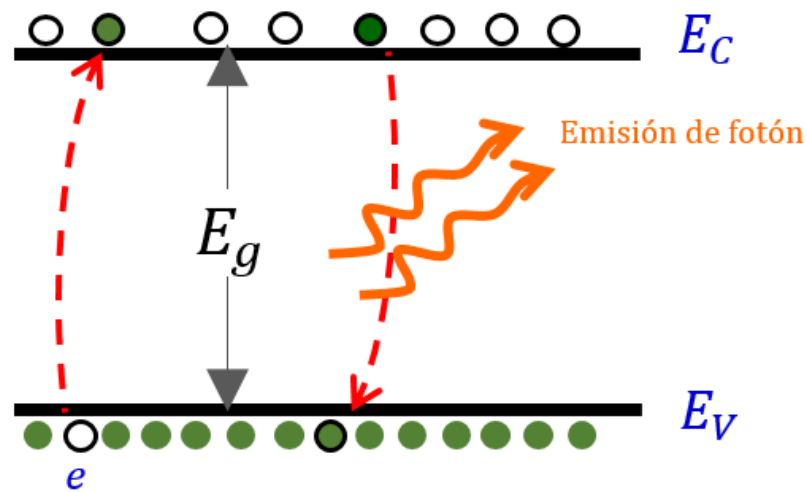


Figura 2.4: Mecanismo de emisión de luz o luminiscencia generada a partir de un electrón.

Una representación del mecanismo físico de luminiscencia, se puede observar de manera representativa en la **Figura 2.4**, en la cual se observa que un electrón e^- (partícula verde con contorno negro) se excita de alguna forma, a modo que energéticamente pasa de la banda de valencia a la banda de conducción. El electrón en cuestión no puede permanecer indefinidamente en la banda de conducción, ya que debe regresar a su estado de origen, es decir, a la banda de valencia. En el momento en el que el electrón regresa a su estado de reposo, éste pierde el exceso de energía que había ganado al pasar de la banda de valencia a la banda de conducción; ese exceso de energía que pierde la emite en forma de luz, es decir, en forma de un fotón. La energía del fotón emitido, es decir, el color que se podrá apreciar por este electrón, va a depender del ancho de banda que tenga el material, por ejemplo el band gap de GaAs es de $E_g=1.42\text{eV}$, por lo que el rango de emisión será de 873nm, de acuerdo la relación de energía mostrada en la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{1.24}{E} \quad (\text{Ec. 2.42})$$

Al proceso descrito anteriormente se le conoce como mecanismo de generación y recombinación, y en diodos electroluminiscentes con band gap directo, este mecanismo se presenta continuamente, ya que los electrones no tienen ninguna barrera que les impida pasar de la banda de valencia a la banda de conducción al ser excitados, por lo que la generación de fotones es continua, y el ojo humano lo percibirá como una generación de luz continua.

En los diodos PN, al aplicar una polarización directa, el mecanismo de generación y recombinación se presenta principalmente en la unión metalúrgica del material, debido al mecanismo de recombinación de portadores minoritarios P pasando a la zona N y viceversa, sin embargo, no todos los procesos de generación y recombinación resultarán en la emisión de un fotón, ya que algunos de estos procesos se pueden perder en la red del material por medio de diversos mecanismos físicos adicionales, por ejemplo fonones, sin embargo, los materiales de band gap directo, presentan mayoritariamente este efecto de emisión continua de fotones. Por lo tanto, se le denomina electroluminiscencia a la excitación de los electrones que a través de un medio eléctrico generan emisión de luz.

En contraparte, los materiales de band gap indirecto, son menos probables de presentar el fenómeno de electroluminiscencia, debido a que sus bandas principales de valencia y de conducción no están alineadas, lo que hace que los electrones excitados al regresar a su estado de reposo, pierdan esa energía en forma de fonones o calor en el material, pero no en forma de luz, como es el caso del silicio. Sin embargo, estudios recientes han logrado demostrar que este material es capaz de emitir luz en el espectro del visible, como es el caso de este trabajo de investigación.

2.4 Contactos metálicos

El tema de los contactos es de vital importancia para el uso de una estructura electrónica, ya que cualquier tipo de dispositivo que se requiera enlazar con el mundo exterior debe conectarse forzosamente a través de alguna conexión alámbrica, lo que implica que al dispositivo se le coloquen los llamados contactos metálicos, para que finalmente, el dispositivo se pueda utilizar adecuadamente. Se podría pensar que cualquier tipo de contacto con que tenga la propiedad de ser metálico, podría ser adecuado para cualquier dispositivo semiconductor, sin embargo, el estudio de materiales ha demostrado que esto no es tan trivial, ya que si no se elige un contacto metálico apropiado para la

estructura, el dispositivo podría no funcionar adecuadamente, ya que se pueden presentar efectos de corriente de fuga, alta resistividad, comportamiento rectificante, o mediciones erróneas en el caso de sensores.

Existen dos tipos de contactos en una unión metal-semiconductor: el contacto óhmico y el contacto Schottky. La diferencia entre este tipo de contactos, es que el contacto óhmico se comporta como una resistencia lineal al aplicar voltaje a un dispositivo, de manera que el paso de corriente es continuo en dirección del metal al semiconductor y viceversa, lo que sería el tipo de contacto más conveniente para dispositivos semiconductores. Por otro lado el contacto Schottky, permite el flujo de corriente en una dirección con cierta polarización, pero al invertir la polarización, se crea una barrera de potencial que impide el flujo de corriente, esto solamente hasta ciertos rangos de voltaje, lo que provoca que en esta condición, los portadores se acumulen en la interfaz entre el metal y el semiconductor, sin haber flujo de corriente (solo hasta que se supere la barrera de potencial formada), sin embargo, esto no quiere decir que el contacto Schottky sea malo, ya que en aplicaciones de alta frecuencia, los contactos Schottky son más utilizados que los contactos óhmicos, ya que la acumulación de portadores en la interfaz, se moverán más rápido cuando el voltaje se vuelva a invertir, efecto ampliamente utilizado en dispositivos de alta respuesta como transistores MOSFET.

Para la mayoría de dispositivos semiconductores es deseable elegir metales que formen contactos óhmicos con el semiconductor; y para que esto se logre, se deben revisar las funciones de trabajo de cada material, de tal forma que al hacer la ingeniería de bandas de energía, se observe un flujo de electrones continuo, tanto en polarización directa como en polarización inversa. De manera general, se podría decir que para formar un contacto óhmico entre un metal y un semiconductor tipo N, se debe cumplir que la función de trabajo del metal sea menor que la del semiconductor, o para el caso de un semiconductor tipo P, la función de trabajo del metal debería ser mayor, sin embargo, esto no debe tomarse como regla general, ya que como se mencionó antes, el comportamiento de un contacto depende enteramente de las funciones de trabajo del metal y el semiconductor, y además, la cantidad de combinaciones con metales y semiconductores es muy amplia, por lo que sería mejor hacer siempre, un análisis de bandas de los materiales a trabajar.

Para el caso de este trabajo, se colocaron contactos de aluminio al sustrato de silicio, en la **Figura 2.5** se puede observar el diagrama de bandas del metal y el semiconductor (a) antes de ponerlos en contacto y (b) una vez puestos en contacto. Analizando la figura, se puede observar que la función de trabajo del aluminio es menor que la función de trabajo del silicio tipo P, por lo que entonces, los electrones del metal tendrán mayor energía, y al juntar los materiales, los electrones del metal se moverán hacia el silicio (flecha verde).

Debido a este movimiento de electrones, del metal hacia el semiconductor, la interfaz del semiconductor se volverá más tipo N, lo que implica que la banda del silicio en la unión se haga más negativa, es decir que se doble hacia abajo rebasando el nivel de Fermi (Figura 2.5b).

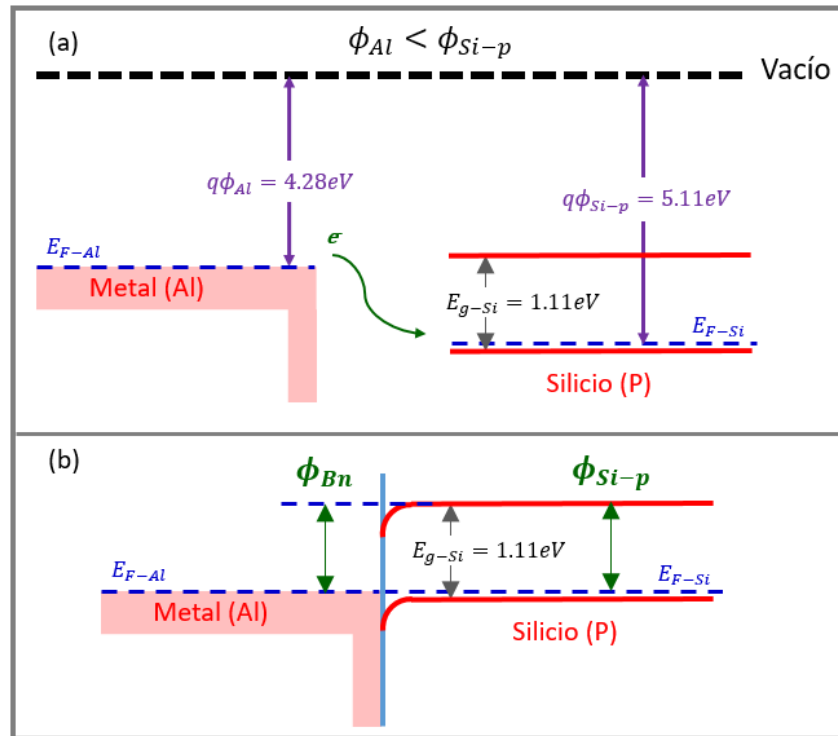


Figura 2.5: Diagrama de bandas de unión metal (Al) con semiconductor (Si_p), (a) antes del contacto y (b) al realizar el contacto.

En la unión metal semiconductor descrita anteriormente, si se aplica un voltaje positivo al metal, no se formará ninguna barrera que impida que los electrones fluyan del semiconductor hacia el metal, debido a que los electrones inyectados en el semiconductor tendrán mayor energía que los electrones del metal, por lo que la corriente de portadores se podrá realizar sin ningún impedimento.

Por otro lado, si se aplica un voltaje positivo al semiconductor, los electrones que fluyan del metal al semiconductor verán una barrera ϕ_{Bn} que básicamente será del mismo valor que ϕ_{Si-p} (flechas verdes), por lo que entonces, el valor de voltaje necesario para mover electrones del metal al semiconductor, es el mismo que si se quisieran mover electrones en el semiconductor, por lo que el flujo de electrones también será continuo en esta condición.

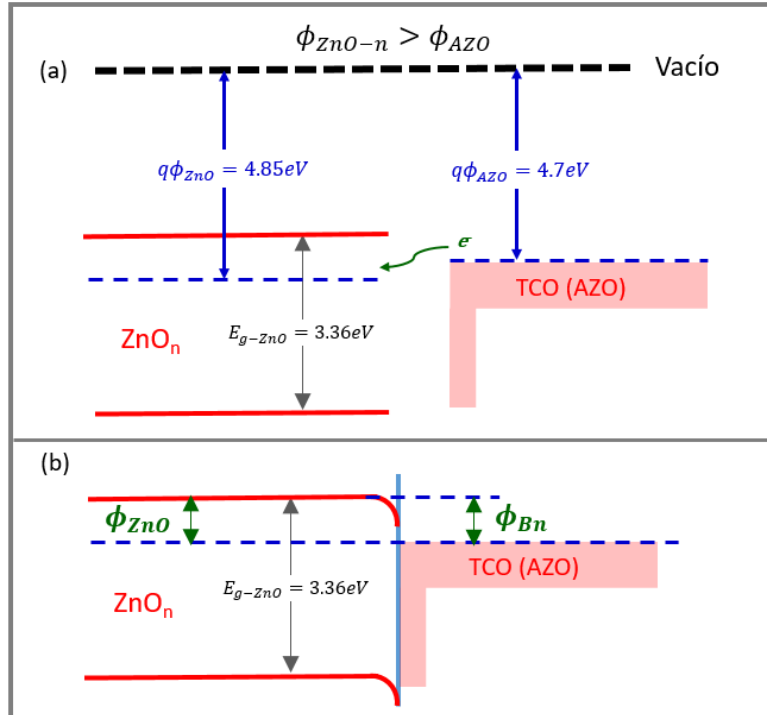


Figura 2.6: Diagrama de bandas de semiconductor ZnO con el contacto metálico AZO (TCO), (a) antes de ponerse en contacto y (b) después de ponerse en contacto.

Con respecto al dispositivo fabricado en esta tesis, se colocó también, un contacto metálico de AZO a la película de ZnO:Ta, la opción de elegir AZO fue debido a que como ambos materiales son derivados de ZnO, no habría grandes cambios al hacer los contactos, de hecho, el diagrama de bandas de energía se muestra en la **Figura 2.6**, donde se puede apreciar que la función de trabajo del ZnO es muy cercano al valor de la función de trabajo del AZO, y de hecho, se tiene el mismo caso de contacto metal-semiconductor como el que se explicó anteriormente, ya que la función de trabajo del semiconductor ZnO es ligeramente más grande que la función de trabajo del metal (TCO), por lo que el comportamiento en polarización directa e inversa sería como el que se explicó en los párrafos anteriores, teniendo por lo tanto, un comportamiento óhmico en esta unión, lo que no debería afectar, la conducción de portadores en polarización positiva o negativa.

3 Técnicas utilizadas

Hoy en día el desarrollo e investigación de materiales está en constante crecimiento, el término “*nano*” en estos tiempos está revolucionando por completo el desarrollo tecnológico, ya que parece haber una tendencia directa entre fabricar dispositivos cada vez más pequeños que por consiguiente, al disminuir su tamaño reducen el consumo de energía, esta relación favorece y optimiza los recursos de un sistema, ya que se mejora la utilización de recursos, en particular la del consumo de potencia en el que las baterías cumplen un rol fundamental.

En la actualidad el área de fabricación de materiales está bastante estudiada y optimizada, las técnicas que existen para la obtención de materiales, tanto de polvos, como de películas delgadas es bastante diversa y está en constante desarrollo, basta con echar un vistazo a la cantidad de transistores que actualmente se pueden implementar en un chip, cumpliendo de manera muy precisa la ley de Moore.

La fabricación de materiales es toda una ciencia como se dice coloquialmente, la cantidad de técnicas que existen para fabricarlos es inmensa, existen incluso manuales o mejor conocidos como “*handbooks*” en los que se detalla cada uno de los procesos existentes, o incluso handbooks de una sola técnica por ejemplo CVD o sputtering. En general, las técnicas de crecimiento de materiales se pueden dividir en dos grandes grupos: crecimientos que involucran procesos físicos o los que involucran reacciones químicas, técnicas que pueden ser obtenidas por medios de vapor o de alguna solución química, por ejemplo, el autor Kawaharamura ²⁴, expone de manera muy resumida, la variedad de técnicas que existen para la obtención de materiales y una posible clasificación (**Figura 3.1**).

La clasificación de técnicas se podría reorganizar de acuerdo a otro punto de vista, por ejemplo el costo, el tamaño de crecimiento, la temperatura de trabajo, la presión del sistema, geometría del equipo, etc., pero desde la perspectiva de crecimiento, la categorización de Kawaharamura es muy aceptable. Otros ejemplos de clasificación se pueden encontrar en diversas fuentes, por ejemplo la tabla que se muestra en la obra de Krishna donde se presenta un muestreo de la mayoría de técnicas y las agrupan de acuerdo a la fuente de excitación con la que se activan los precursores²⁵, o la tabla que se muestra en la obra de Martin donde describen algunos criterios a tomar en cuenta

para la selección de alguna técnica de depósito, tales como el material a ser depositado, las limitaciones del sustrato, la razón de depósito por minuto, la pureza necesaria del material, etc²⁶.

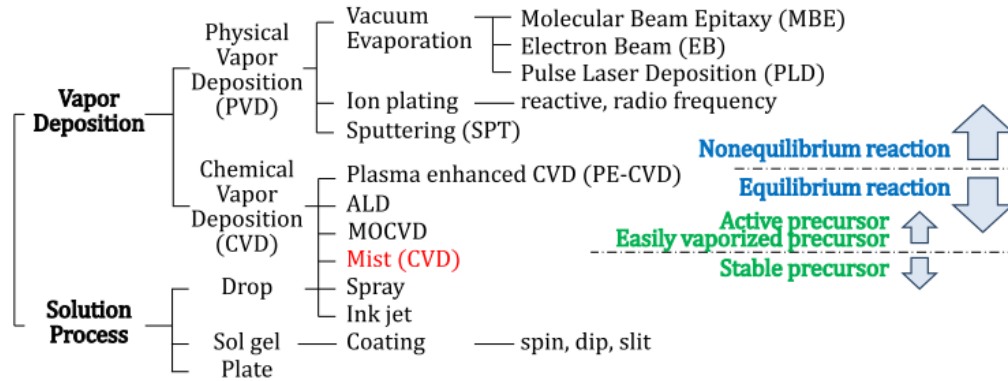


Figura 3.1: Clasificación de técnicas de obtención de materiales realizado por Kawaharamura.

En este trabajo se utilizaron 3 técnicas para fabricar el dispositivo electroluminiscente que se describe en los objetivos, una técnica fue la de HFCVD con la que se creció la película de ZnO:Ta sobre sustratos de silicio, la otra técnica fue la de sputtering con la que se colocaron contactos tanto superiores como posteriores, y finalmente la técnica de fotolitografía para formar patrones circulares de pequeños dispositivos con un diámetro de 3mm, en los párrafos posteriores se explica brevemente cada una de las técnicas que se menciona haber utilizado, y se deja para el Apéndice A los pasos detallados que se siguieron para depositar cada material.

3.1 HFCVD

La técnica de “*Depósito por Vapor Químico asistido por Filamento Caliente*” o mejor conocida como HFCVD por sus siglas en inglés (High Filament Chemical Vapor Deposition), es una técnica ampliamente utilizada para el crecimiento de materiales, y aunque en sus inicios sólo se utilizaba para hacer procesos de recocido, actualmente se podría decir que la mayoría de elementos químicos de la tabla periódica se han podido depositar por este medio.

En general el acrónimo CVD (Chemical Vapor Deposition) involucra a toda una gama de técnicas en las que se crea un gas químico, y por procesos de transporte de masas,

nucleación, adsorción, difusión, desorción y toda una cinética de partículas, se da el proceso de depósito en el sustrato, estos conceptos se explicaron en el capítulo 1 del trabajo de maestría realizado²⁷. El acrónimo HF (High Filament) hace referencia, en este caso, a la fuente de excitación con la que se crea el gas de precursores, que en este sistema es mediante un filamento de tungsteno al que se le hace pasar una corriente, de tal forma que dicho filamento se hace llegar hasta una temperatura de 2000°C.

Actualmente los sistemas CVD son bastante robustos y están muy optimizados tanto en el área industrial como de investigación, y además las variantes de equipos CVD que existen son muy amplias, y aunque el proceso de reacción y crecimiento es básicamente el mismo, el acrónimo de las dos primeras siglas puede cambiar, lo que describe entonces, la manera en la que se crea la fuente de gases precursores, por ejemplo, iniciando la reacción gaseosa a través de láser o plasma, o variando la atmósfera de presión. Una categorización de estos sistemas se puede apreciar en la **Figura 3.2**²⁸, donde los autores muestran y catalogan la mayoría de sistemas CVD que existen actualmente.

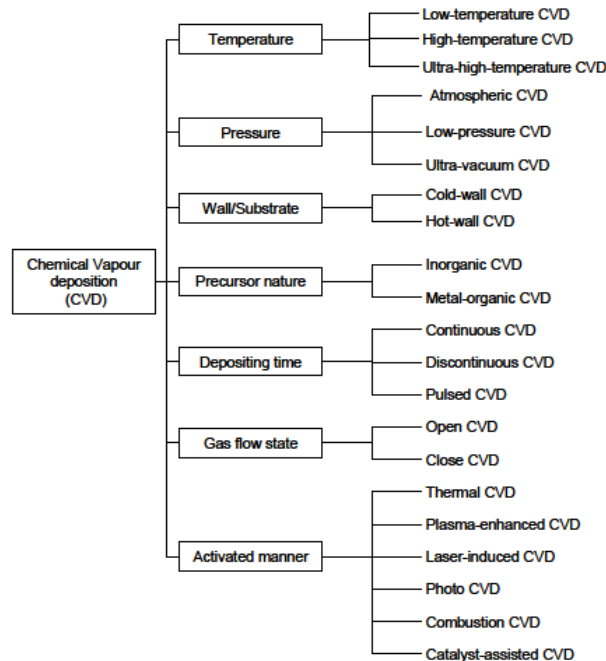


Figura 3.2: Clasificación de técnicas CVD existentes.

Para este trabajo, el reactor CVD que se utilizó, es un sistema que se armó desde cero en este grupo de trabajo perteneciente al CIDS, la fabricación en su mayor parte desarrollado por el Dr. A. Coyopol et al que en ese entonces estaba bajo la supervisión de sus asesores de doctorado: el Dr. Tomás Díaz y el Dr. Godofredo García, propusieron

la fabricación de un sistema CVD vertical para la obtención de SRO a través de este sistema. Los resultados de dicho equipo fueron muy prometedores, como se mencionó en los antecedentes de esta tesis (Nanocristales de silicio y su obtención por HFCVD), y una descripción rápida de dicho sistema se presenta a continuación.

3.1.1 Reactor

Un diseño 3D de las partes internas de la cámara de reacción del sistema HFCVD que se utilizó se puede apreciar en la **Figura 3.3**, como se mencionó antes, los detalles tanto del armado y funcionamiento del reactor, así como de la caracterización del filamento, se pueden encontrar en el escrito del Dr. A. Coyopol²⁹. Para este trabajo de doctorado, ya se tenía la ventaja de haber utilizado dicho sistema en el 2015 durante el trabajo de maestría. En ese entonces, se logró dominar el manejo del reactor, y hacer diferentes pruebas para el crecimiento de las películas, tales como variaciones de temperatura, cantidad de flujo de hidrógeno dentro de la cámara de reacción, presión de trabajo, y variaciones en la concentración de la pastilla fuente.

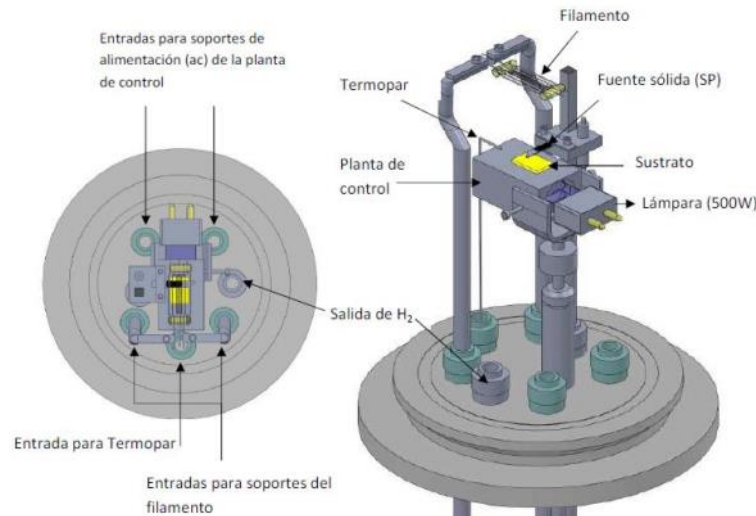


Figura 3.3: Esquema y partes internas del sistema CVD utilizado, diagrama tomado del trabajo realizado por el Dr. A. Coyopol et al.

Como se puede apreciar, dentro de la cámara de reacción del sistema se encuentra el filamento de tungsteno, el porta sustrato, y un soporte para colocar la fuente sólida de precursores, que para este sistema, representa una gran ventaja, ya que la fuente sólida se puede fabricar usando una empastilladora como la que se describe en la siguiente sección. El uso de la empastilladora, permite que la fuente de precursores para el sistema

CVD se pueda fabricar de una gran variedad de polvos, lo que permite tener una amplia gama de precursores, y por lo tanto, la posibilidad de poder obtener diferentes tipos de material a través de este equipo, esta es una gran ventaja con respecto a equipos más especializados en los que su fuente de precursores es muy cara o necesita propiedades muy específicas para su manejo, por ejemplo, los blancos del equipo sputtering cuyo precio es bastante elevado.



Figura 3.4: Fotografía de reactor utilizado para el crecimiento de películas de ZnO:Ta.

Una fotografía real del reactor utilizado se puede apreciar en la **Figura 3.4**, donde se puede observar toda la parte externa del sistema, tales como el tubo de cuarzo que conforma la cámara de reacción, la manguera en la parte superior del tubo por la cual se introduce el gas reactante, el cual puede ser oxígeno o nitrógeno, las tapas metálicas de acero inoxidable (inox) superior e inferior que aíslan la cámara herméticamente para evitar fugas al exterior, el soporte metálico sobre el cual está montado el sistema, las válvulas y llaves de paso para el flujo de gas, y los controladores de temperatura para el sustrato en caso de ser requeridos. Para los experimentos de este trabajo, los controladores de temperatura del sustrato no fueron utilizados, ya que las mejores

condiciones de crecimiento se encontraron a una temperatura fija de 800°C con el filamento de tungsteno que se encuentra dentro de la cámara de reacción (Obtención de películas de ZnO:Ta sobre sustratos de silicio).

3.1.2 Empastilladora

La pastilla fuente que se utiliza en el sistema HFCVD descrito, se fabricó haciendo uso de un sistema hidráulico de la empresa PIKE TECHNOLOGIES, el equipo es una prensa hidráulica que permite fabricar pastillas circulares, permitiendo aplicar una presión de hasta 15 toneladas de fuerza (**Figura 3.5**), usualmente, el equipo es utilizado para comprimir polvos que se terminan formando en pequeños discos de aproximadamente 3mm de diámetro, estos discos se utilizan para caracterizar y examinar su composición química a través de equipos que detectan las vibraciones de los materiales en el rango del infrarrojo (FTIR).



Figura 3.5: Empastilladora CrushIR de la marca PIKE TECHNOLOGIES utilizada para la fabricación de pastillas precursoras para el reactor HFCVD.

Para este trabajo, el sistema mencionado permitió que la reproducibilidad de la pastilla fuente fuera muy alta, debido a que la cantidad de polvo se pesaba con las cantidades exactas de ZnO y Ta₂O₅, y después de hacer uso de dicha prensa, las pastillas salían bastante consistentes y bien formadas, no había pérdida de material, y el tiempo de creación era mucho más rápido en comparación con el sistema de rotación que se usaba anteriormente, además, esta prensa cuenta con un display que va mostrando la cantidad de fuerza aplicada, lo que permite también, tener pastillas reproducibles para futuras referencias, esto comparado con el sistema de torsión en el que la fuerza era aplicada manualmente, y no se sabía si al fabricar una pastilla, quedaba hecha con la misma fuerza

que la anterior o posterior, lo que pudiera generar un poco de incertidumbre entre un experimento y otro.

El equipo en cuestión, como se mencionó antes, representa una gran ventaja para el sistema HFCVD del laboratorio, ya que por medio de esta prensa, se podría reemplazar la pastilla fuente por cualquier otra mezcla de polvos, lo que representaría poder experimentar el crecimiento de diferentes tipos de película a través de esta técnica CVD, por supuesto, haciendo un correspondiente estudio en cuanto a condiciones de crecimiento, tales como la temperatura, flujo de hidrógeno o presión.

3.2 Sputtering

La técnica de sputtering como se conoce normalmente, se traduce al español como “erosión catódica”, este método pertenece al grupo de técnicas de depósito por vapor físico o PVD por sus siglas en inglés (*Physical Vapor Deposition*), como se mostró en el diagrama de la **Figura 3.1**. Este tipo de sistemas representa una gran ventaja para el depósito de películas delgadas, ya que la razón de crecimiento en cuanto al espesor es muy lento, lo que es bastante útil por ejemplo, para las películas transparentes que se colocan en celdas solares, donde el espesor es del orden de unas cuantas decenas o máximo centenas de nanómetros, o para el depósito de interfaces de acoplamiento entre un material y otro, donde se requiere también, que el espesor de dicho material no supere ni siquiera 1 micrómetro.

Por el contrario, si se requiriera una película gruesa del orden de 5 micrómetros o más, quizás esta técnica no sea la ideal, debido a que es una técnica bastante cara en cuanto al gasto de energía, ya que se requieren presiones de trabajo de ultra alto vacío para poder realizar el depósito, se requiere también el uso del gas inerte que bombardea el blanco, y este gas para películas del orden de micrómetros se tendría que utilizar mucho tiempo, lo que representaría un gasto de recursos adicional, y además, los blancos que utiliza cada sistema sputtering no son del tipo estándar, por lo que debe utilizarse un blanco del material que se quiere depositar y del modelo del equipo sputtering que se tiene, lo que hace costosos estos blancos, por lo tanto, debería hacerse una valoración en cuanto a costo beneficio y decidir, si el espesor juega un rol importante en el material buscado.

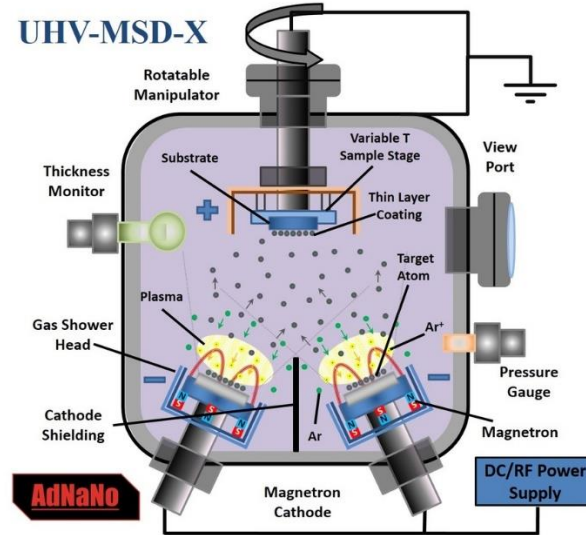


Figura 3.6: Esquema básico de las partes de un sistema sputtering. Imagen tomada de la empresa AdNaNo que se dedica a fabricar sistemas de UHV³⁰.

En la literatura existe una gran cantidad de información en cuanto a la dinámica y cinemática de crecimiento que ocurre en estos sistemas, pero básicamente, el sistema cuenta con una cámara de reacción que debe ser llevada a presiones de ultra alto vacío o UHV por sus siglas en inglés (Ultra-High Vacuum), dentro de la cámara se coloca el blanco del material que se desea depositar, dicho blanco está ubicado sobre un cátodo de una fuente que se polariza posteriormente, y se coloca también el sustrato donde se crecerá la película, este sustrato está colocado sobre el ánodo de la misma fuente mencionada (**Figura 3.6**). Una vez que el UHV es alcanzado se introduce a la cámara un gas inerte, generalmente argón, y se polariza el cátodo sobre el que está colocado el blanco del material a depositar, en este momento, los átomos de argón son fuertemente atraídos por el cátodo polarizado, lo que hace que los átomos de argón impacten el blanco del material a depositar, y al impactarse, van desprendiendo pequeños átomos del blanco, de ahí el nombre de erosión catódica, porque se van erosionando pequeñas partes del blanco debido al impacto producido por los átomos de argón.

Cuando se da este proceso de erosión, los átomos que se van desprendiendo del blanco se desprenden de la superficie en la que estaban y son atraídos ahora, por el ánodo donde se encuentra colocado el sustrato, por lo que empieza el proceso físico de crecimiento, en teoría, esto es meramente un proceso de vapor físico, y no intervienen reacciones químicas como en otras técnicas de crecimiento, razón por la cual se utiliza un gas inerte para golpear el blanco y no reaccionar con el material.

Para la fabricación del dispositivo presentado en esta tesis, se utilizó esta técnica de sputtering para colocar los contactos superiores e inferiores del dispositivo LED fabricado, esto debido a que se requiere necesariamente para este tipo de dispositivos, un contacto que sea de una película conductora y transparente, o TCF como se les conoce normalmente por sus siglas en inglés (*Transparent Conducting Film*), esto debido a que la generación de fotones en un led tipo diodo se da entre la unión de las capas P y N, y para poder apreciar dicho fenómeno, es necesario tener un contacto superior transparente que permita observar lo que sucede en la unión de cada capa. En el trabajo de maestría se había intentado colocar contactos a través de una técnica de spray pirolisis, sin embargo, como se usaban temperaturas de crecimiento de 500°C, la película tipo N que se tenía sobre el sustrato era dañada y el proceso final no arrojaba un dispositivo funcional, sin embargo, con esta técnica de sputtering, el dispositivo fabricado fue muy satisfactorio.

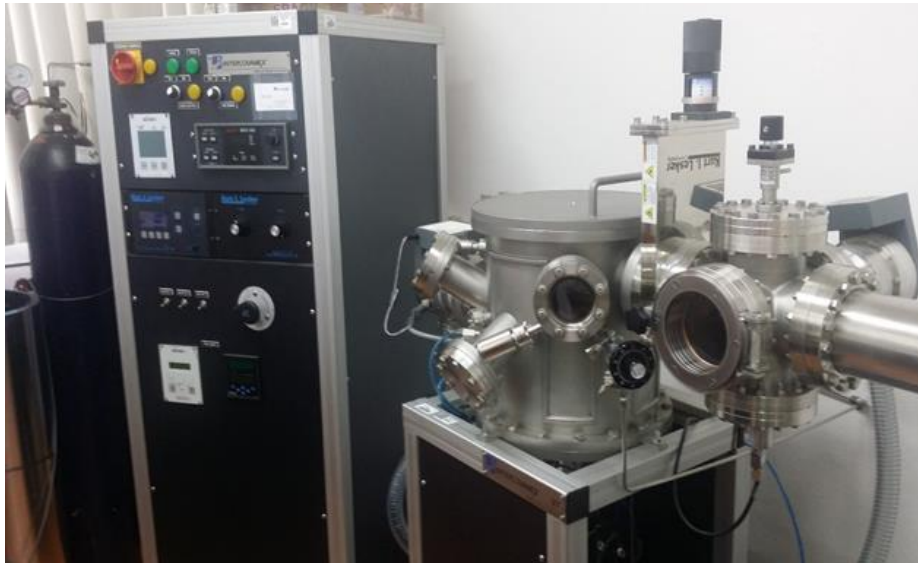


Figura 3.7: Fotografía del sistema sputtering utilizado para la colocación de contactos.

Los depósitos de esta técnica se realizaron bajo la supervisión del Dr. Román Romano y el Dr. Enrique Rosendo pertenecientes a este mismo grupo de trabajo, quienes son encargados del laboratorio de sputtering, los depósitos se realizaron también con apoyo del compañero Eliseo quien en ese entonces se encontraba realizando su trabajo de maestría. Los contactos superiores se realizaron de AZO (Aluminum-doped Zinc Oxide) y los posteriores de aluminio, los parámetros óptimos de crecimiento fueron tomados de trabajos de investigación que ya se habían realizado anteriormente por el Dr. J. M. Lugo y la Dra. Leticia Treviño en este mismo laboratorio³¹, por lo que se tuvo una gran ventaja

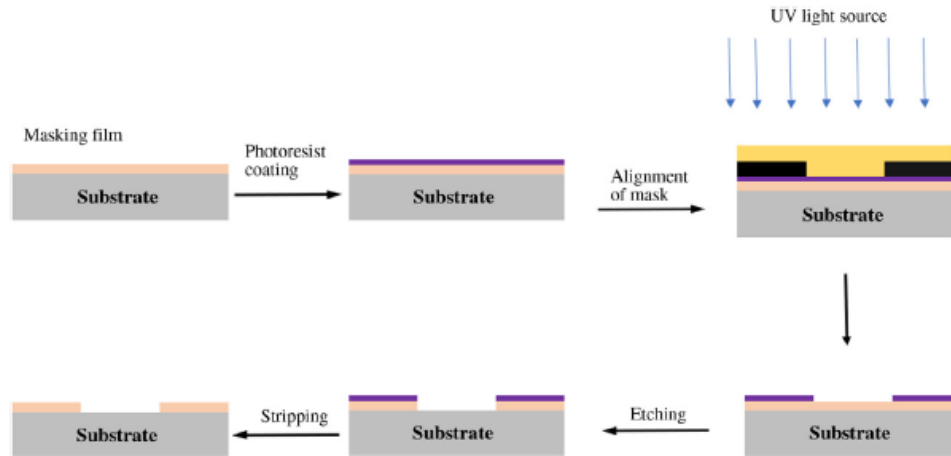
en cuanto al ahorro de tiempo para la colocación de dichos contactos con las condiciones óptimas, estos parámetros se enlistan en una sección posterior del capítulo 4 (Colocación de contactos), y una imagen real del sistema descrito se puede apreciar en la **Figura 3.7**.

3.3 Fotolitografía

Actualmente, la técnica de fotolitografía es una de las principales técnicas que se utiliza para fabricar patrones y microestructuras a gran escala, se utiliza principalmente en áreas industriales debido a su alta versatilidad, confiabilidad y rapidez en cuanto a los procesos de fabricación, algunas áreas en las que se aplica son en la industria de semiconductores con la fabricación de circuitos integrados, pistas conductoras de los circuitos integrados, fabricación de transistores a gran escala, sensores y biosensores, y fabricación de MEMS (del inglés Microelectromechanical Systems. que en español se traduce como sistemas micro electromecánicos), entre otras. Una de las grandes ventajas de esta técnica es que permite formar patrones de material muy repetitivos en una gran área, y sobre todo que se pueden fabricar diferentes formas geométricas de un material del orden de los micrómetros o incluso del orden de los nanómetros.

Por ejemplo, un área en la que se utiliza mucho la fotolitografía es en la fabricación de MEMS, en la se fabrican pequeños sistemas de engranes, o pequeñas celdas de surcos con formas específicas para la interconexión de neuronas, o celdas de soportes para implantarse en el sistema óseo del cuerpo humano, etc. por lo que se puede deducir, que los sistemas requeridos para aplicaciones biomédicas necesitan estructuras en este caso electromecánicas con dimensiones menores o similares a las de una célula, algunos de estos diminutos sistemas se pueden encontrar en la publicación de los autores Shekhar Bhansali y .Abhhay Vasudey³².

La técnica de fotolitografía consiste básicamente en remover de una superficie, partes de material que no se desea tener, y conservar con el uso de ciertas herramientas con patrones definidos, partes de material que si se desean mantener. Esto causa entonces, que después de aplicar la técnica de fotolitografía a una película que se encuentra depositada sobre un sustrato, “aparezcan” películas con formas definidas previamente con el patrón asignado (***Figura 3.8.**), y partes del sustrato ya sin el material que tenía encima, algo como ir desprendiendo la capa de pintura superior que está sobre una pared, pero en este caso, lo que se remueve y lo que se queda tiene una forma específica requerida.



**Figura 3.8: Esquema representativo de pasos a seguir para la técnica de fotolitografía (imagen tomada de Shekhar Bhansali y .Abhhay Vasudey³²).*

Para hacer uso de esta técnica deben tenerse en cuenta varias cuestiones para que los resultados obtenidos sean los esperados, ya que de otra forma, puede que los patrones requeridos no se logren formar, el proceso industrial ha perfeccionado y ayudado a documentar algunas de estas consideraciones, algunas consideraciones que se pueden mencionar son: los espacios de trabajo deben estar libres de polvo, como las cuartos limpios donde se fabrican dispositivos, esto debido a que cualquier partícula de polvo, podría afectar drásticamente el diseño de un patrón requerido, sobre todo cuando se habla de dimensiones micrométricas o menores; también debe controlarse el proceso de exposición de luz UV requerida, ya que un tiempo no controlado provoca que las partes de resina protectora se endurezcan más o menos de lo requerido; y también una correcta y uniforme aplicación de la resina protectora, ya que una resina des uniforme sobre la superficie, provocaría que al final la parte que se quiere quitar no se haya quitado o viceversa, en la literatura existen información de documentación sobre este tema, e incluso modelos matemáticos y de sistemas para lograr resultados lo más óptimos posibles.

4 Datos experimentales

Como se mencionó en el capítulo anterior, para el desarrollo de este trabajo se utilizaron 3 técnicas para fabricar el dispositivo electroluminiscente que se describe en los objetivos; una técnica fue la de HFCVD con la que se creció la película de ZnO:Ta sobre sustratos de silicio, la segunda técnica fue la de sputtering con la que se colocaron contactos metálicos tanto superiores como posteriores, y finalmente la técnica de fotolitografía con la que se formaron patrones circulares de pequeños dispositivos con un diámetro de 3mm; en los párrafos posteriores se detallan los parámetros utilizados en cada técnica, y se deja para los apéndices, los pasos seguidos detalladamente.

Dicho lo anterior, se presenta en esta sección, el proceso experimental utilizado para crecer la película de ZnO dopada con tantalio utilizando el equipo HFCVD, posteriormente se enlistan los parámetros utilizados en el equipo sputtering para colocar contactos metálicos tanto frontal como posterior, y finalmente el procedimiento utilizado para la formación de pequeños dispositivos de forma circular por medio de una técnica “casera” de fotolitografía para formar pequeñas estructuras de 3mm de diámetro.

4.1 Crecimiento de películas y procesos térmicos

4.1.1 Obtención de películas de ZnO:Ta sobre sustratos de silicio

Las películas de óxido de zinc dopadas con tantalio crecidas sobre sustratos de silicio (ZnO:Ta), se llevaron a cabo usando el equipo HFCVD descrito en el capítulo 3 (HFCVD). Para este proceso se realizaron múltiples crecimientos variando dentro del reactor parámetros de obtención tales como temperatura, presión, flujo de hidrógeno, y concentración de precursores de ZnO y Ta₂O₅ en la pastilla fuente.

En la **Figura 4.1**, se puede apreciar un ejemplo de cómo fue evolucionando la calidad de las películas obtenidas, tanto en sustratos de cuarzo (a), como en sustratos de silicio (b), y aunque se realizaron depósitos en ambos sustratos, los resultados presentados en esta tesis son los correspondientes a sustratos de silicio, ya que el objetivo de la tesis es obtener un dispositivo electroluminiscente, por lo que sobre cuarzo no se podría obtener

dicha estructura, sin embargo, los depósitos sobre cuarzo fueron útiles para caracterizar las propiedades ópticas de la película depositada.

Los parámetros utilizados inicialmente en el reactor y en la fabricación de la pastilla fuente, estaban produciendo películas poco uniformes sobre ambos sustratos (**Figura 4.1.- a.1 y b.1**), y además estructural y ópticamente no presentaban buenas propiedades que beneficiaran el objetivo de emisión buscado en esta tesis. Después de una serie de variaciones, tanto en el reactor como en la pastilla fuente, se lograron obtener películas bastante uniformes sobre toda el área del sustrato (**Figura 4.1-a.2 y b.2**). Finalmente, se lograron obtener películas tanto uniformes como fotosensibles, al grado de que al exponerlas en una lámpara comercial de luz UV utilizada para verificar la autenticidad de los billetes, las películas emitían una respuesta luminiscente de color verde apreciable a simple vista (**Figura 4.1-a.3 y b.3**).

Las películas que se obtuvieron con propiedades similares a las mostradas en la **Figura 4.1-b.3** (crecidas sobre silicio), fueron las que se utilizaron como base para que posteriormente se formara, estudiara y caracterizara la heterounión electroluminiscente que se propuso en este trabajo de tesis. Las propiedades ópticas de estas películas caracterizadas por fotoluminiscencia, mostraron intensidades bastante altas (1×10^5 cuentas por segundo) en el rango del espectro visible verde (495nm), por lo que se caracterizaron física y químicamente.

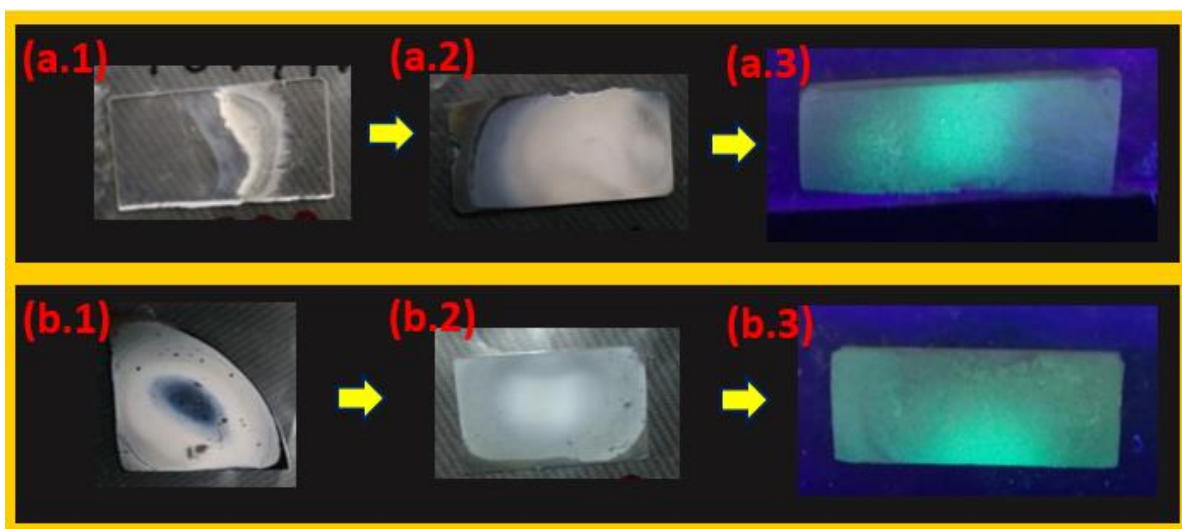


Figura 4.1: Evolución y obtención de películas de ZnO:Ta crecidas sobre (a) sustratos de cuarzo y sobre (b) sustratos de silicio.

El sustrato utilizado para realizar el dispositivo electroluminiscente de heterounión que se mostrará en secciones posteriores (Caracterización eléctrica de la heterounión), fue un sustrato de silicio tipo P dopado con boro, con orientación (110), de baja resistividad (0.09 Ohm-cm), o recíprocamente alta conductividad. Los parámetros que se utilizaron en el reactor para crecer las películas de ZnO:Ta se muestran en la **Tabla 4.1**. Como se puede observar en esa tabla, las mejores propiedades se encontraron a una temperatura de 800°C, además, la forma de usar el hidrógeno fue completamente diferente a como se estuvo utilizando en pruebas anteriores, ya que en esta serie de experimentos, el reactor se saturó completamente con el gas hasta 3/4 de su capacidad, y después de saturar el reactor con esa cantidad de hidrógeno, se enciende el filamento de tungsteno a 2000°C durante 3 minutos, los detalles y pasos que se realizaron se muestran en el apéndice A.1.2 (Películas de ZnO:Ta crecidas por HFCVD).

Con esta dinámica de saturación en el tubo, temperatura del sustrato (800°C) y tiempo de reacción (3 minutos), se obtuvieron las mejores películas, ya que a menor tiempo de depósito la película no parecía depositarse sobre toda el área del sustrato, y por el contrario, a mayor tiempo de reacción, el flujo de reactivos dentro del tubo parecía decapar la película que ya se había depositado en el sustrato.

En experimentos anteriores, el flujo de hidrógeno se mantenía circulando constantemente durante el proceso de crecimiento, fijando flujos desde 50, 100, 200 y hasta 300scm (centímetros cúbicos por segundo), sin embargo, al tener flujos de gas con esta dinámica, las películas que se obtenían eran muy poco uniformes, similares a las mostradas en la **Figura 4.1-b.1**, en cambio, saturando el reactor como se ha descrito, las películas presentaban una morfología bastante uniforme como la que se aprecia en la **Figura 4.1-b.2**.

Otra diferencia importante en estas películas, fue la forma en la que se fabricó la pastilla fuente, ya que para estos experimentos, dicha fuente se fabricó colocando una cantidad fija de 500mg de ZnO en todos los experimentos, y para ver la diferencia que hacía el Ta₂O₅, se le fue adicionando una cantidad de este material cada 50mg, es decir, la primera película que se tomó como referencia se fabricó con 500mg de ZnO, la segunda con 500mg de ZnO más 50mg de Ta₂O₅, la tercera con 500mg de ZnO más 100mg de Ta₂O₅, etc. (7ª columna de la **Tabla 4.1**). Anteriormente, los experimentos se estaban realizando con una variación en porcentaje de cada material, tomando como 100% una cantidad en peso de 100mg, pero de esta forma, las películas tampoco presentaban las mejores propiedades.

Además, el uso de una empastilladora comercial (**Figura 3.5**), permitió que las pastillas fueran bastante estables, ya que con ese sistema se obtenían pastillas suficientemente

uniformes y sin pérdida de material, lo que permitió incrementar los porcentajes de reproducibilidad en los experimentos realizados³³.

Tabla 4.1: Parámetros de crecimiento para películas de ZnO dopadas con tantalio (ZnO:Ta) crecidas sobre sustratos de silicio.

Nombre de película	Sustrato	Temperatura de depósito (°C)	Cantidad de hidrógeno dentro del reactor	Tiempo de depósito (min)	Cantidad de ZnO en pastilla fuente (mg)	Cantidad de Ta ₂ O ₅ en pastilla fuente (mg)
ZnO	Silicio	800	3/4	3	500	0
ZnO50Ta	Silicio	800	3/4	3	500	50
ZnO100Ta	Silicio	800	3/4	3	500	100
ZnO200Ta	Silicio	800	3/4	3	500	200
ZnO250Ta	Silicio	800	3/4	3	500	250
ZnO300Ta	Silicio	800	3/4	3	500	300

4.1.2 Procesos térmicos a películas de ZnO:Ta sobre sustratos de silicio

En el área de materiales, es bastante conocido que un tratamiento térmico sobre la mayoría de las estructuras puede afectar las propiedades físicas y químicas de casi cualquier material, por supuesto, lo que se busca generalmente con este post proceso, es mejorar las propiedades de la muestra que se tuvo inicialmente, esto para poder potencializar u optimizar alguna propiedad, ya sea estructural, óptica, morfológica, etc.

En el caso particular de las películas obtenidas en este trabajo de tesis, la propia técnica de obtención por HFCVD, hace que el ambiente de crecimiento sea pobre en átomos de oxígeno, por lo que dichos átomos serán tomados de la pastilla fuente principalmente³⁴. Este efecto, aunado a la alta reactividad del gas hidrógeno que se produce dentro de la cámara de reacción cuando el filamento se eleva a 2000°C, crea efectos ópticos y estructurales propios del ZnO, por lo que un tratamiento térmico después de obtener la película inicial, puede crear una mayor cantidad de defectos ópticos y eléctricos que beneficien el objetivo buscado en este trabajo de investigación³⁵.

Teniendo en cuenta lo anterior, en esta tesis se realizaron tratamientos térmicos a las películas de ZnO:Ta que se obtuvieron inicialmente en el reactor HFCVD. Dichos tratamientos se realizaron en atmósferas de aire, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno a temperaturas de 600°C en un horno de recocido, a excepción del hidrógeno que se realizó en el mismo equipo HFCVD en el que se creció la película, el tiempo que se mantuvo para dichos procesos fue de 20 minutos en todos los casos y 3 minutos para el caso del recocido en hidrógeno en el reactor HFCVD, en la **Tabla 4.2** se muestran de manera

resumida, los parámetros utilizados para cada proceso de recocido realizado, por supuesto, las propiedades del material cambiaron ligeramente, pero a simple vista no se apreciaban grandes cambios, pues las películas se veían bastante parecidas a las que se habían obtenido inicialmente (**Figura 4.1**).

En este caso, se buscaba con los procesos de recocido, incrementar aún más la intensidad de emisión fotoluminiscente en las películas de ZnO:Ta, objetivo que se logró de acuerdo a las mediciones de FL realizadas, sin embargo, el dispositivo electroluminiscente se obtuvo sólo con la película de ZnO:Ta, por lo que no fue necesario fabricar dispositivos electroluminiscentes con ninguna de las películas recocidas, por lo que dicho trabajo se propone como trabajo a futuro (p.79).

Tabla 4.2: Parámetros utilizados para realizar tratamiento térmico a películas de ZnO:Ta.

Nombre de película	Atmósfera de recocido	Cantidad de ZnO en pastilla fuente (mg)	Cantidad de Ta ₂ O ₅ en pastilla fuente (mg)	Sustrato	Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de recocido (min)	Equipo utilizado para recocer
MAI001	Aire	300	-----	Silicio	600	3	HORNO
MAI002	Aire	300	50	Silicio	600	3	HORNO
MAI003	Aire	300	100	Silicio	600	3	HORNO
MAI004	Aire	300	200	Silicio	600	3	HORNO
MAI005	Aire	300	250	Silicio	600	3	HORNO
MAI006	Aire	300	300	Silicio	600	3	HORNO
MHD001	Hidrógeno	300	-----	Silicio	600	20	HFCVD
MHD002	Hidrógeno	300	50	Silicio	600	20	HFCVD
MHD003	Hidrógeno	300	100	Silicio	600	20	HFCVD
MHD004	Hidrógeno	300	200	Silicio	600	20	HFCVD
MHD005	Hidrógeno	300	250	Silicio	600	20	HFCVD
MHD006	Hidrógeno	300	300	Silicio	600	20	HFCVD
MN001	Nitrógeno	300	-----	Silicio	600	20	HORNO
MN002	Nitrógeno	300	50	Silicio	600	20	HORNO
MN003	Nitrógeno	300	100	Silicio	600	20	HORNO
MN004	Nitrógeno	300	200	Silicio	600	20	HORNO
MN005	Nitrógeno	300	250	Silicio	600	20	HORNO
MN006	Nitrógeno	300	300	Silicio	600	20	HORNO
MOX001	Oxígeno	300	-----	Silicio	600	20	HORNO
MOX002	Oxígeno	300	50	Silicio	600	20	HORNO
MOX003	Oxígeno	300	100	Silicio	600	20	HORNO
MOX004	Oxígeno	300	200	Silicio	600	20	HORNO
MOX005	Oxígeno	300	250	Silicio	600	20	HORNO
MOX006	Oxígeno	300	300	Silicio	600	20	HORNO

4.2 Colocación de contactos

El propósito general de estudiar películas y sus propiedades, es que al final se puedan aplicar en la implementación de algún dispositivo, generalmente electrónico, ya sea en el área de electrónica, medicina, óptica, química, entre muchas otras. Sin embargo, la implementación o aplicación de dichas películas, para comunicarlas con el mundo exterior, requiere la adecuada colocación de contactos eléctricos para comunicarlo con el mundo exterior, y poner en funcionamiento el dispositivo fabricado.

El tema de los contactos es bastante amplio pero tiene mucho peso en la fabricación de un dispositivo, ya que se puede tener una película bastante buena y con propiedades óptimas, pero si no se colocan los contactos adecuados, puede que el dispositivo fabricado pierda por completo el rendimiento esperado.

La tecnología evoluciona a pasos agigantados siguiendo la ley de Moore, y bajo este concepto, el tema de los contactos también está en constante investigación, ya que continuamente se buscan materiales alternativos para la implementación de los mismos, cuyas propiedades deben cumplir con algunos requisitos esenciales, como lo son una baja resistividad, soportar altas densidades de corriente, baja respuesta de latencia, etc. y por supuesto, lo más básico y deseable que sería tener un contacto óhmico compatible con la estructura que se está trabajando³⁶.

En este trabajo de tesis, se realizaron contactos utilizando el equipo de sputtering que se tiene en el centro de investigación, sin embargo, no hay mucha información acerca del material ZnO:Ta que se trabajó, y mucho menos como dispositivo. Debido a lo anterior, se tomaron como referencia, para la colocación de contactos en esta estructura, reportes de ZnO sin dopar, para así poder elegir que parámetros utilizar en el equipo³⁷.

Como se puede apreciar, en la **Tabla 4.1** se enlistaron las condiciones de ZnO y Ta₂O₅ que se utilizaron para obtener la película ZnO:Ta, por lo que, revisando los resultados de estas estructuras (capítulo 5.1), se decidieron crecer películas con las condiciones de la muestra ZnO300Ta de la tabla mencionada, esto debido a que en fotoluminiscencia, fue la película que presentó más emisión.

Tomando en cuenta que después de colocar los contactos habría que caracterizar la estructura final obtenida, se decidieron crecer películas con una geometría circular de 1/8" y 1/4" (colocando mascarillas de acero inoxidable desde el proceso de depósito hasta la colocación de contactos), esto debido a que al tener mayor área de película, se necesitaría mayor cantidad de corriente de la fuente para poder excitar las muestras, lo

que podría llegar a dañar la estructura. Además de las geometrías circulares mencionadas, se crecieron también, películas normales depositas sobre todo el sustrato de silicio con medidas de 2.5cm x 4cm (**Tabla 4.3**).

Tabla 4.3: Parámetros utilizados en equipo sputtering para colocación de contactos superiores de AZO.

Parámetros de película				Parámetros de equipo sputtering				
Nombre de película	Cantidad de ZnO en pastilla fuente (mg)	Cantidad de Ta ₂ O ₅ en pastilla fuente (mg)	Sustrato	Potencia (W)	Presión (mtorr)	Blanco utilizado	Tiempo de depósito (h)	Geometría y área depositada
ZnO300Ta1	500	300	Silicio	125	12	AZO	3	Circular 1/8"
ZnO300Ta2	500	300	Silicio	125	12	AZO	3	Circular 1/4"
ZnO300Ta3	500	300	Silicio	125	12	AZO	3	Rectangular 2.5cm x 4cm

Se eligió realizar la colocación de contactos usando la técnica de sputtering debido a que anteriormente en el trabajo de maestría, la técnica utilizada (spray pirolisis) dañaba mucho la superficie de la película, por lo que se perdían por completo las propiedades de la misma, en la **Tabla 4.3** se muestran los parámetros utilizados para colocar los contactos superiores, los cuales fueron de ZnO dopado con aluminio (AZO), cabe mencionar que las propiedades eléctricas y estructurales de dichos contactos ya habían sido estudiadas y caracterizadas por compañeros que trabajaron antes con estos parámetros de crecimiento en el equipo³¹.

Tabla 4.4: Parámetros utilizados en equipo sputtering para colocación de contactos de Al posteriores.

Parámetros de película				Parámetros de equipo sputtering				
Nombre de película	Cantidad de ZnO en pastilla fuente (mg)	Cantidad de Ta ₂ O ₅ en pastilla fuente (mg)	Sustrato	Potencia (W)	Presión (mtorr)	Blanco utilizado	Tiempo de depósito (h)	Geometría y área depositada
ZnO300Ta1	500	300	Silicio	40	5	Al	1.5	Rectangular 2.5cm x 4cm
ZnO300Ta2	500	300	Silicio	40	5	Al	1.5	Rectangular 2.5cm x 4cm
ZnO300Ta3	500	300	Silicio	40	5	Al	1.5	Rectangular 2.5cm x 4cm

Por otro lado, los parámetros utilizados para colocar los contactos posteriores, fueron realizados con aluminio (Al), de la misma manera, se utilizó el equipo sputtering y se

emplearon condiciones de depósito ya conocidas que antes ya habían trabajado otros compañeros en sus trabajos de investigación³¹. A diferencia de los contactos superiores, estos contactos se depositaron sobre toda el área trasera del sustrato de silicio, los parámetros utilizados para éstos se muestran en la **Tabla 4.4**.

Con las condiciones utilizadas en el equipo sputtering, se lograron obtener los contactos metálicos de aluminio con un espesor de 300nm, mientras que los contactos superiores de AZO tuvieron un espesor de 200nm, el espesor era fundamental para observar el comportamiento de esta estructura, ya que se necesitaba que fuera transparente y permitiera ver lo que pasaba entre la unión del sustrato y la película de ZnO:Ta que ya se tenía depositada. Como se puede observar en la **Figura 4.2a**, la película de ZnO:Ta sobre el sustrato de silicio tiene una apariencia de color grisáceo un poco oscuro, pero después de colocar el contacto con el equipo sputtering, la película pasa a tener un tono igual de color grisáceo pero ligeramente más claro (**Figura 4.2b**), sin embargo, a simple vista se puede seguir apreciando la morfología que estaba inicialmente sin el contacto metálico, que era al final de cuentas, el propósito del contacto transparente.



Figura 4.2: Sustratos con película de ZnO:Ta, (a) antes de introducir al equipo sputtering, y (b) después del proceso de depósito con el equipo sputtering.

Como se puede observar en la figura anterior, se obtuvo la película de ZnO:Ta sobre el sustrato y se logró depositar el contacto metálico, sin embargo, ese tipo de estructura no era óptima para caracterizar eléctricamente, ya que superficies grandes de esta película necesitaban densidades altas de corriente para poder excitar (arriba de 5A), lo que representaba dos problemas, uno era que las fuentes con esta capacidad de potencia conectada a los equipos de medición no tienen la suficiente capacidad, porque si se aumenta la corriente se baja el voltaje aplicado y viceversa; el otro problema era que al aplicar altas densidades de corriente la película se podría llegar a dañar sin antes poder medir la emisión fotónica, esto porque no se conocía aún el rango de corriente o voltaje necesitado para lograr excitar la muestra sin antes destruirla, por esta razón, se decidió

fabricar pequeños dispositivos con un área de $\pm 3\text{mm}$ de diámetro, proceso que se logró con el uso de fotolitografía.

4.3 Fabricación de dispositivos circulares usando fotolitografía

El proceso de fotolitografía es ampliamente utilizado en la industria electrónica para la fabricación de chips principalmente, esta técnica se decidió utilizar en este trabajo de tesis, después de que al caracterizar las primeras estructuras que se crecieron con geometría circular (ZnO300Ta1 y ZnO300Ta2 de la **Tabla 4.3**), se presentaron dos cuestiones, la primera fue por recomendación de personas expertas en el área de electroluminiscencia del INAOE, quienes nos comentaron que el área de la película a pesar de tener $\frac{1}{4}$ " de pulgada de diámetro, seguía siendo un área muy grande, esto repercute en que para áreas grandes se necesita una fuente de excitación con mucha potencia, lo que puede provocar un daño a la estructura antes de poder observar el efecto de electroluminiscencia, por lo que la recomendación fue, reducir el área de la estructura a un tamaño similar a la de $\frac{1}{8}$ " o menos.

La otra cuestión, era que, en el proceso de fabricación usando la mascarilla de acero inoxidable, sólo se estaba fabricando un dispositivo por sustrato, lo que no era óptimo, debido a que si se dañaba esa estructura, había que cambiar todo el sustrato, además de que, al dañar esa estructura y se ponía otra, podría haber incertidumbre en cuanto a las condiciones de reproducibilidad entre un dispositivo y otro.

Estos puntos llevaron a concluir, que la mejor forma de fabricar los dispositivos electroluminiscentes (DEL), se realizaran usando la técnica de fotolitografía, lo que proporcionaba una gran ventaja, ya que por un lado, se evitaban cuestiones de reproducibilidad, ya que todos los dispositivos serían fabricados a partir de una misma película, y por otro lado, con un mismo depósito se podrían obtener varios dispositivos en un mismo sustrato, que es finalmente, una de las ventajas de esta técnica. De manera representativa, se muestra en la **Figura 4.3a** el proceso descrito usando mascarilla, y en la **Figura 4.3b**, el proceso utilizando la técnica de fotolitografía.

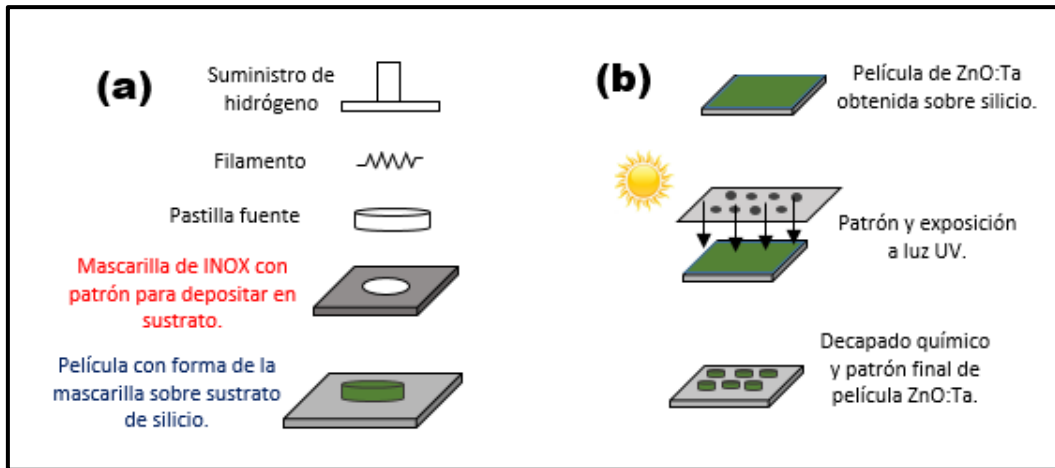


Figura 4.3: Proceso de fabricación de DEL usando (a) mascarilla, se obtiene un dispositivo por sustrato y (b) fotolitografía, a partir de la misma película se obtienen varios dispositivos.

Cabe mencionar además, que se pudo haber utilizado una mascarilla con múltiples ranuras en el INOX con un patrón deseado, sin embargo, al realizar los experimentos, se observó que con la mascarilla el proceso de depósito no era el mismo y la película perdía uniformidad, ya que el gas que se creaba dentro del reactor, se metía entre el sustrato y la mascarilla, lo que cambiaba de cierta forma, la dinámica del reactor, haciendo que las películas se vieran poco uniformes al terminar el proceso de crecimiento.

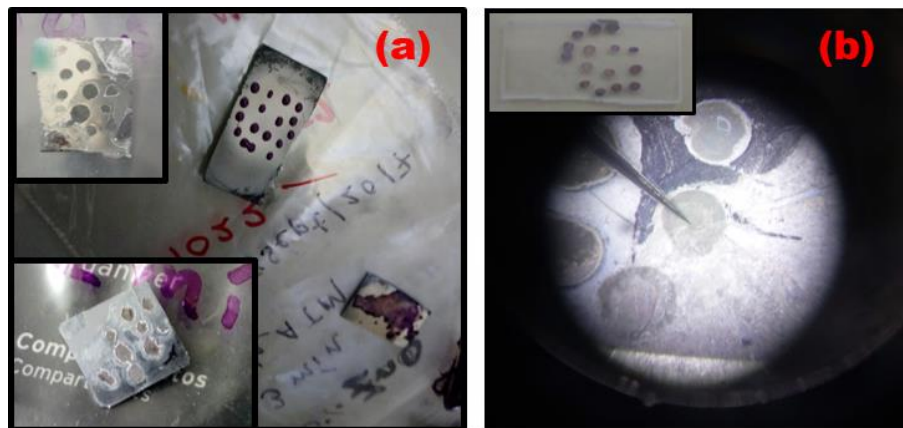


Figura 4.4: Muestras de películas obtenidas por fotolitografía: (a) antes de obtener películas funcionales con área circular, y (b) películas circulares funcionales vistas en el microscopio del equipo de electroluminiscencia.

Con respecto al proceso de fotolitografía, se debe recordar que existen técnicas y equipos especializados para dicho propósito, sin embargo, para estas muestras, se implementó un proceso “casero” de fotolitografía que se describe paso a paso en el apéndice A.1.4 (Dispositivos circulares usando fotolitografía).

Con esta técnica de fotolitografía se logró implementar de manera adecuada, la formación de estructuras circulares como se puede apreciar en la **Figura 4.4b**, en esa fotografía, se puede observar el sustrato con formas circulares vista desde el equipo de medición de electroluminiscencia a través del microscopio del equipo, y en el recuadro de esa misma imagen, se muestra un ejemplo de los primeros patrones de película de ZnO:Ta sobre un sustrato de cuarzo.

5 Discusión de resultados

En el presente capítulo se muestran las caracterizaciones realizadas del dispositivo fabricado. En la primera parte se muestran las propiedades estructurales, químicas-composicionales, morfológicas, ópticas y eléctricas de la película activa de ZnO:Ta que se depositó sobre sustratos de silicio, posteriormente se muestran las caracterizaciones eléctricas y la respuesta electroluminiscente del dispositivo completo, es decir, de la unión P-N con sus respectivos contactos superior e inferior.

5.1 Caracterización de películas de ZnO:Ta

En esta primera sección de resultados, se presentan las caracterizaciones que se realizaron a las películas de ZnO:Ta, es importante conocer las propiedades de estas estructuras para poder entender cómo es que se está dando el fenómeno de electroluminiscencia que se presenta en la siguiente sección, lo que ayudaría, a que posteriormente se pudiera mejorar tanto la estructura como el fenómeno de emisión, o proponer alguna otra alternativa de dopado para incrementar y hacer más eficiente el fenómeno de emisión observado.

Los resultados que se muestran en esta sección corresponden a las películas que se fabricaron con una fuente de ZnO y Ta₂O₅, para observar el efecto que tiene el pentóxido de tantalio al combinarlo con el óxido de zinc, se creció primero la película de ZnO, y posteriormente se fue agregando una cantidad de Ta₂O₅ al proceso para ver la influencia de este material con respecto a la primera estructura, el detalle de los experimentos se describieron en el capítulo anterior.

5.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Para examinar la estructura cristalina de las películas obtenidas, se realizaron mediciones de difracción de rayos X (DRX), en la **Figura 5.1** se pueden observar los resultados obtenidos de estas estructuras de ZnO (a) depositado sobre sustratos de silicio, y la variación estructural de la película al ir agregando un porcentaje de Ta₂O₅ a la pastilla fuente con la que se creció en el reactor (b-f). La identificación de picos y acople de las

cartas cristalográficas se realizó con el software *X'Pert Highscore Plus* de Panalytical®. Como se observa en la **Figura 5.1**, las películas muestran un arreglo policristalino, la gráfica correspondiente a ZnO (a) muestra picos de difracción correspondientes a ZnO que son bastante comunes, los cuales se ubican en los ángulos $2\theta = 32^\circ$, 34.6° y 36.4° correspondiente a los planos (100), (002), y (101) de la estructura hexagonal o mejor conocida como wurtzita del ZnO (carta cristalográfica 075-0576)³⁸, adicionalmente, se pueden apreciar otros picos con menor intensidad que también corresponden a cristales de ZnO ubicados en los ángulos $2\theta = 47.8^\circ$, 56.8° , 63.1° , 68.0° y 69.3° y que corresponden a los planos de difracción (102), (110), (103), (112) y (201) respectivamente. Además de los cristales de ZnO, es posible observar la presencia de zinc metálico ubicado en los ángulos de difracción $2\theta = 39.2^\circ$, 43.3° y 54.5° correspondientes a los planos (100), (101) y (102) en fase hexagonal (carta cristalográfica 004-0831).

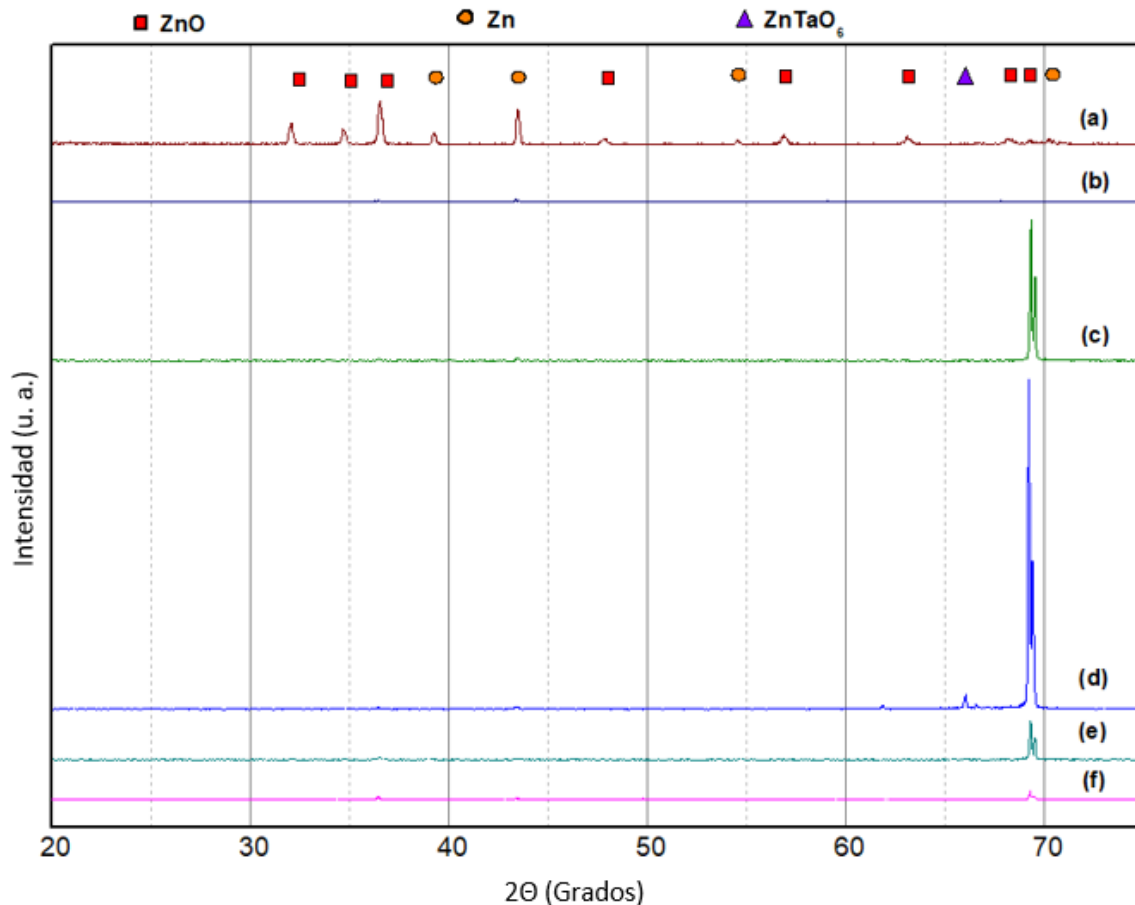


Figura 5.1: Resultados DRX de películas de (a) ZnO, y ZnO con un agregado de Ta₂O₅ en un porcentaje del (b) 10%, (c) 20%, (d) 40%, (e) 50%, y (f) 60% con respecto a 500mg base de ZnO.

Como se puede observar, a partir de la gráfica (b) de la **Figura 5.1**, la intensidad del plano de difracción (201) de ZnO ubicado en 69.3° se incrementa considerablemente, al grado de opacar todos los demás picos de difracción, por esta razón, se hizo un acercamiento en el rango de $2\theta = 30^\circ$ a 66° , con el fin de apreciar los cambios de la estructura cristalina de las películas obtenidas.

En la **Figura 5.2** se muestran los resultados DRX de la figura anterior pero ahora en el rango de 30° a 66.7° , y como se puede observar, a partir de la gráfica (b) donde se incluyó pentóxido de tantalio en el proceso de fabricación, la presencia e intensidades de los planos de difracción más representativos de ZnO ($2\theta = 32^\circ$, 34.6° y 36.4°) disminuyen, posiblemente debido al deterioro de la calidad y orientación de los cristales principales del ZnO provocados por la fuente de Ta_2O_5 .

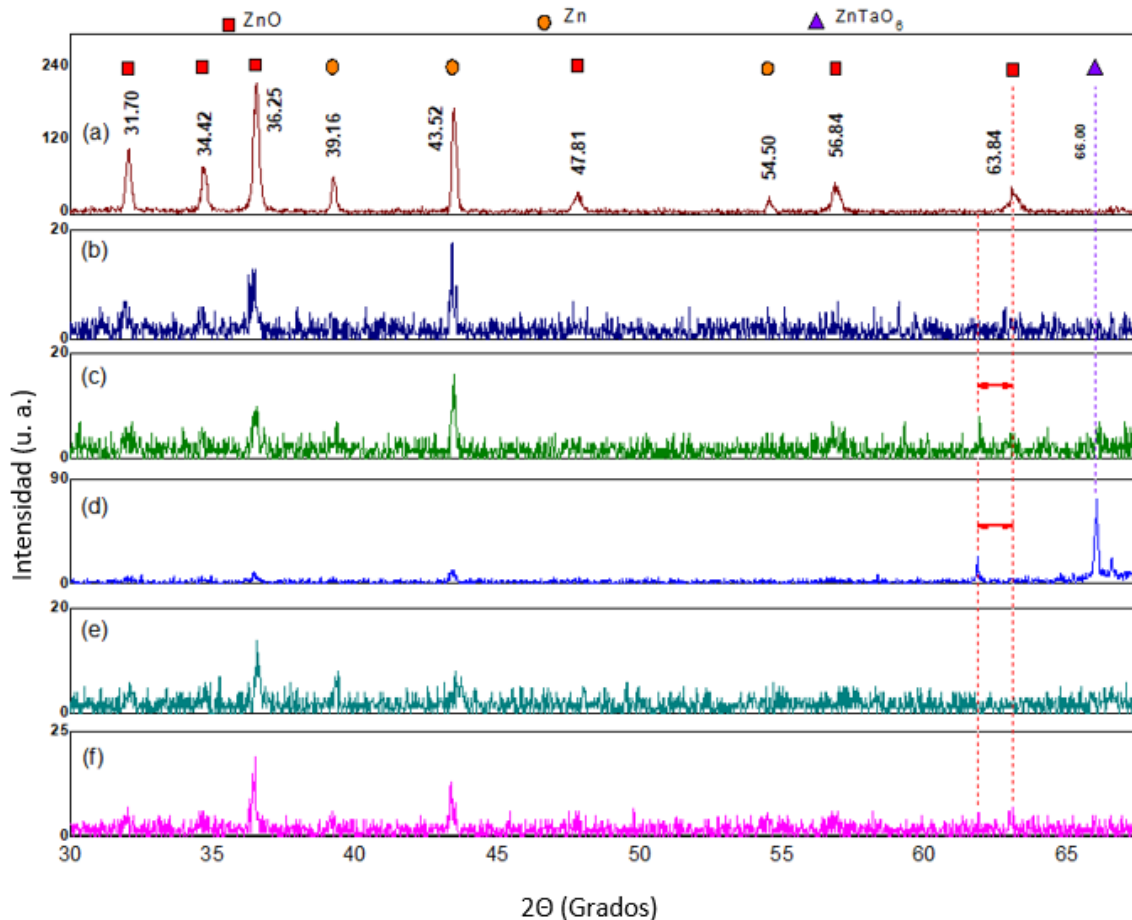


Figura 5.2: Resultados DRX de películas de (a) ZnO, y ZnO con un agregado de Ta_2O_5 en un porcentaje del (b) 10%, (c) 20%, (d) 40%, (e) 50%, y (f) 60% en el rango de $2\theta=30^\circ$ a 66° .

Además de la calidad cristalina, en la gráfica (c) y (d) de la **Figura 5.2**, se puede observar un pequeño pico de difracción observado en $2\theta = 66^\circ$, cuya estructura corresponde de acuerdo a la literatura, a cristalitas de $ZnTaO_6$ (carta cristalográfica 049-0746)^{38,39}, lo que confirma que algunos átomos de tantalio se están incorporando dentro de la estructura de ZnO, de hecho, esta incorporación de átomos de Ta causa un pequeño desplazamiento que se puede observar en el pico de ZnO ubicado en 63.84° , el cual se recorre ligeramente hacia la izquierda, lo cual coincide con la incorporación de un átomo de mayor tamaño introducido en la red de ZnO, sin embargo, el corrimiento del pico mencionado no es grande, pues apenas se observan un corrimiento de 2° , lo que se explica con el tamaño de radio atómico de los átomos de zinc y de tantalio, ya que éstos átomos tienen tamaños muy similares, teniendo el zinc un radio atómico de 1.38Å y el de tantalio de 1.46Å , por lo que, un átomo de tantalio podría sustituir fácilmente a un átomo de zinc sin crear grandes cambios estructurales en el material. De hecho, en los valores de radio iónico reportados, se observa que el tantalio tiene valores más pequeños con respecto al átomo de zinc, es decir 0.74Å para el átomo de zinc y 0.64Å para Ta^{5+} , 0.68Å para Ta^{4+} y 0.72Å para Ta^{3+} , lo que hace todavía más probable que un átomo de tantalio sustituya a un átomo de zinc en la red del material y este no genere cambios bruscos en la estructura cristalina.

Los resultados observados en las **Figura 5.1** y **Figura 5.2** sugieren que los átomos de Ta incorporados dentro de la estructura cristalina de ZnO inhiben el crecimiento de los planos (100), (002), y (101) del ZnO, y en su lugar favorecen el crecimiento de los cristales de ZnO en la orientación (201).

Con el software mencionado, se realizó también un análisis de los patrones de difracción obtenidos para calcular el tamaño de cristal y las distancias interplanares de las estructuras cristalinas, cada gráfica se ajustó con un perfil de Caglioti usando un ajuste Pseudo-Voigt, los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1: Parámetros de red y tamaño de cristal calculados para películas de ZnO y ZnO:Ta.

Nombre de referencia	d (Å)	(hkl)	a (Å)	c (Å)	Tamaño de cristal (nm)
ZnO	2.5869	(002)	3.2406	5.1738	224
ZnO + 50 mg Ta	2.4653	(101)	3.2361	5.1841	155
ZnO + 100 mg Ta	1.3542	(201)	3.2401	5.1806	142
ZnO + 200 mg Ta	1.3561	(201)	3.2448	5.1831	134
ZnO + 250 mg Ta	1.3546	(201)	3.2407	5.1874	129
ZnO + 300 mg Ta	1.3551	(201)	3.2419	5.1895	122

Como se puede ver en la tabla anterior, no hay gran cambio en las dimensiones de las distancias interplanares entre las películas de ZnO y ZnO:Ta, de hecho sólo se aprecia una

pequeña diferencia en el parámetro c entre las películas de ZnO y la impurificada con tantalio, pero la variación es incluso menor a 1\AA por lo que no se podría atribuir un cambio en los parámetros de la red, y de hecho como se mostró en los patrones de difracción, se confirma que se mantiene la estructura hexagonal.

Con respecto al tamaño de cristal, se observa que éste tiende a disminuir, por lo que se infiere que el Ta está relacionado con este efecto, ya que al parecer a mayor cantidad de tantalio se reduce el tamaño de cristal, sin embargo, de acuerdo a la literatura, el aumento o disminución de cristales de ZnO cuando se dopa depende de muchos factores, tales como la técnica de crecimiento, la temperatura de obtención, el tipo de dopante, entre otros, por lo que no hay un consenso exacto en determinar si los cristales de ZnO deberían crecer o no³⁸⁻⁴⁰. Para nuestro caso, reportes de ZnO dopado con tantalio hay pocos, y los pocos que hay muestran gráficas de baja calidad cristalina y con patrones de difracción correspondientes solamente a ZnO, incluso algunos de estos reportes de ZnO:Ta ni siquiera incluyen gráficas de DRX, por lo que se puede concluir que esta técnica es viable para la incorporación de tantalio dentro del ZnO.

Por otro lado, los picos de difracción que corresponden a Zn y que se observan en las gráficas anteriores podrían estar relacionados con estructuras de zinc metálico que se encuentran dentro de una estructura tipo core-shell, con la parte del núcleo formada de zinc metálico, y la parte de la coraza formada de ZnO, este tipo de morfologías se observaron en trabajos anteriores en los que se creció ZnO usando la técnica CVD⁴¹.

5.1.2 Espectroscopía Raman

Se realizaron mediciones de espectroscopía Raman para observar que tipo de compuestos o grupos funcionales se podrían identificar utilizando esta técnica, los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 5.3** en un rango de 90cm^{-1} a 1000cm^{-1} . Debido a que el ZnO es un material ampliamente estudiado, se conoce bastante información en cuanto a los modos vibracionales que presenta este material a través de esta técnica, existen reportes tanto experimentales como teóricos que demuestran e incluso adjudican de manera precisa un modo de vibración a cierto tipo de morfología en este material⁴²⁻⁴⁵.

De manera teórica se reporta que el ZnO puede presentar hasta 12 ramas fonónicas, de las cuales 9 corresponden a modos ópticos y 3 a modos acústicos; en nuestro caso aparecen 4 modos principales que de acuerdo a la literatura corresponden invariablemente al ZnO. De estos 4 modos vibracionales identificados en el material, 3 son de primer orden y el otro es un armónico, los cuales se detallan en el siguiente párrafo.

Los modos fonónicos principales identificados en este material y que son mostrados en la **Figura 5.3** son los siguientes: modo óptico denominado $E_2(\text{Low})$ ubicado en 97cm^{-1} , modo fonónico denominado $E_2(\text{High})$ localizado en 437cm^{-1} , y otro más ubicado en 563cm^{-1} definido como $A_1(\text{LO})$. En cuanto al modo armónico es el que se alcanza a observar en 331cm^{-1} denominado $E_2(\text{High})-E_2(\text{Low})$, todos correspondientes a ZnO. En la literatura se reporta que la presencia de los 3 picos principales descritos anteriormente, confirman una estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO (w-ZnO), hecho que corrobora las mediciones de DRX presentadas anteriormente^{44,45}.

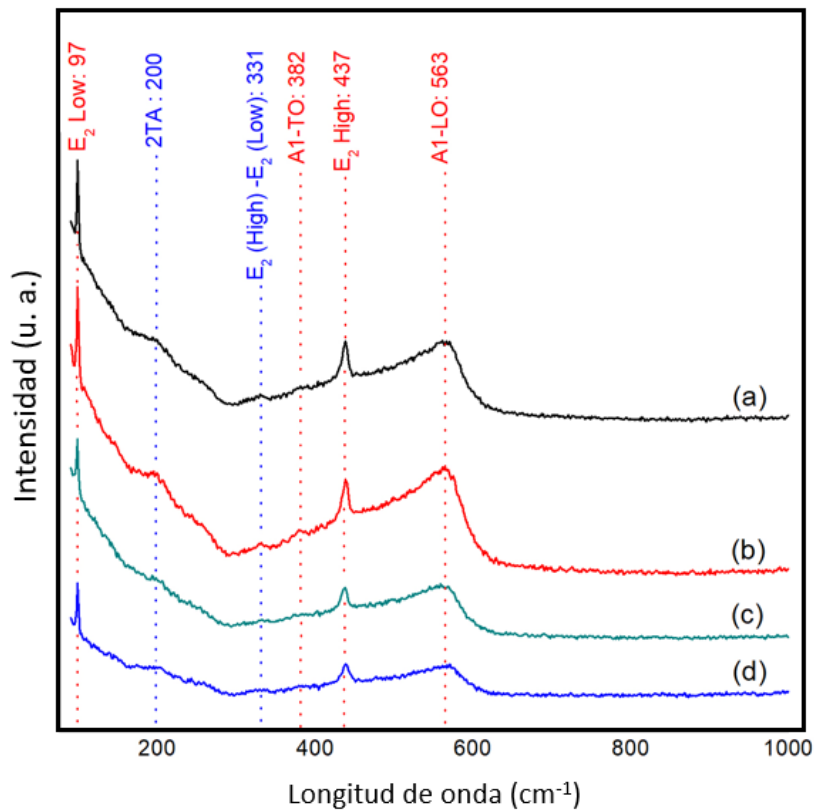


Figura 5.3: Resultados de espectroscopía Raman de películas de (a) ZnO y ZnO más un porcentaje de Ta_2O_5 en la pastilla fuente: (b) 50mg, (c) 200mg, (d) 300mg.

También se ha reportado que el ensanchamiento del modo fonónico ubicado en 570cm^{-1} puede atribuirse a complejos relacionados con vacancias de oxígeno⁴⁶, intersticiales de zinc, o desórdenes en la red de la estructura w-ZnO⁴⁷. El ensanchamiento de esta curva, se puede explicar, porque se conoce que, en el ZnO, si se exponen partículas metálicas de Zn al aire u oxígeno del ambiente, se formaran defectos de óxidos de zinc del tipo $\text{Zn}_{1+x}\text{O}^{\cdot-}$, siendo los iones de zinc rodeados por partículas de oxígeno, favoreciendo un

mecanismo de tipo core-shell, lo que sugiere que nuestras muestras podrían presentar estructuras de este tipo. Esta afirmación se refuerza porque en la literatura se ha reportado que morfologías de ZnO de tipo esféricas presentan en Raman dos vibraciones características: una centrada en 97cm^{-1} y otra en 570cm^{-1} , siendo la primera muy común para la mayoría de las morfologías (aunque en otro tipo de morfologías aparece centrada en 96cm^{-1}), pero la segunda sólo es característica de morfologías esféricas y de nanorodillos⁴².

Como se puede observar, los 4 modos fonónicos descritos anteriormente corresponden principalmente a ZnO, y no se aprecia de forma clara alguna contribución correspondiente al dopante tantalio que se incluyó en el proceso de crecimiento a partir de la gráfica b, a excepción del ensanchamiento de la curva ubicada en 563cm^{-1} y la reducción en la intensidad de los picos $E_2(\text{High})$ y $E_2(\text{Low})$, lo que daría un indicio de que el Ta está provocando este efecto, es decir, un pequeño desorden en la cristalinidad w-ZnO y una posible reducción en la morfología esférica del material.

Con respecto al tantalio, existen pocos reportes de ZnO:Ta, de los cuales no todos incluyen mediciones Raman para poder comparar nuestros resultados, los contados trabajos que muestran espectros Raman de ZnO:Ta obtienen resultados similares al nuestro, es decir, con una aportación mayor de modos vibracionales correspondientes a ZnO y casi nula aportación de tantalio, de hecho, la mayoría concluye que la incrustación de tantalio puede ser mínima, por lo que los modos vibracionales de ZnO opacan la presencia de tantalio o subóxidos del mismo^{48,49}.

En contraparte, si existen más reportes de Ta_2O_5 , que en nuestro caso fue parte del material que se utilizó como fuente para obtener los átomos de Ta, sin embargo, los resultados Raman que se presentan sobre este material no incluyen picos definidos a través de esta técnica, debido a que la estructura estable de este material es bastante grande, por lo que induce bastantes modos vibracionales, generando múltiples curvas poco definidas, casi percibidas como ruido. A pesar de esto, Dobal⁴⁸ et al reporta en su trabajo que, el rango Raman de $100\text{-}450\text{cm}^{-1}$ se puede atribuir a enlaces Ta-O-Ta que pueden estar provocando vibraciones tipo bending debido a estructuras octaédricas TaO_6 , particularmente las que aparecen cerca de 250cm^{-1} , y que vibraciones en la región de $450\text{-}900\text{cm}^{-1}$ se pueden atribuir a modos stretching de enlaces Ta-O. De lo anterior, se podría deducir entonces que el pequeño hombro que se aprecia en 200cm^{-1} , podría corresponder a vibraciones Ta-O-Ta como lo reporta Dobal, y que están incrustados en la red del ZnO⁴⁹.

5.1.3 Análisis morfológico y composicional por SEM y EDS

A fin de observar la morfología del material obtenido, se realizaron mediciones de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), mejor conocida como SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), los resultados se muestran en la **Figura 5.4**. De esta figura, la primera (a) corresponde a ZnO, mientras que las posteriores corresponden a ZnO:Ta (b-f), en las que se fue agregando una cantidad de Ta₂O₅ a la pastilla fuente con la que se creció el material. Como se puede apreciar, la película crecida solamente con ZnO (a) muestra una morfología con una gran cantidad de esferas, tanto muy “pequeñas” de 5µm, hasta “grandes” de 50µm (**Figura 5.5**), morfología que sustenta las mediciones Raman mencionadas en la sección anterior y de las cuales se había supuesto tener.

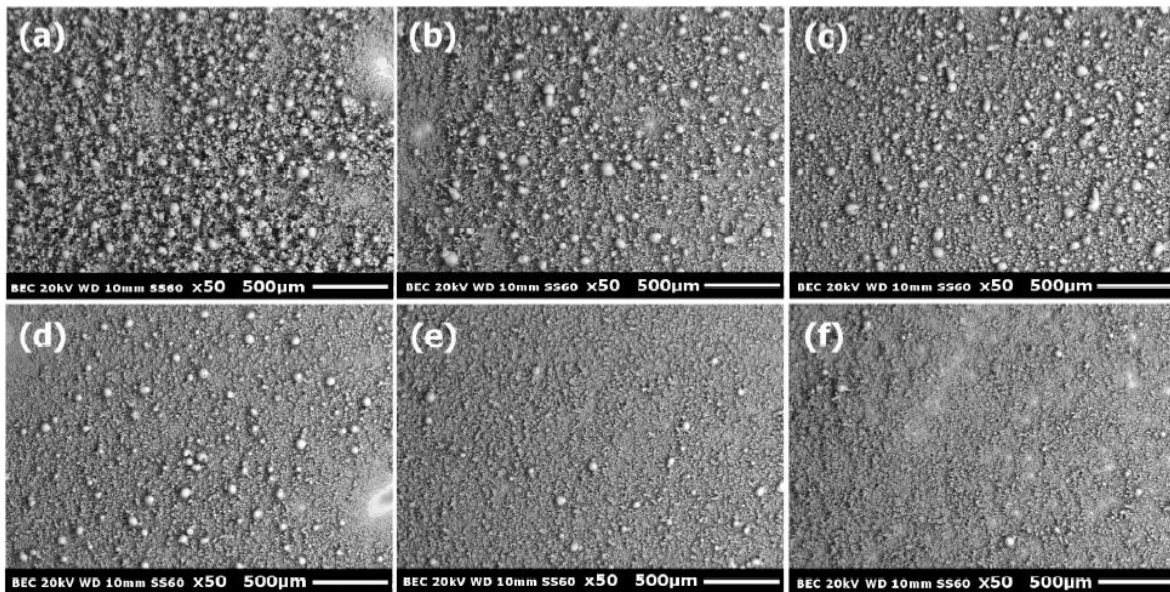


Figura 5.4: Resultado de imágenes SEM de (a) ZnO, y ZnO más un porcentaje de Ta₂O₅ incluido en la pastilla fuente en porciones de: (b) 50mg, (c) 100mg, (d) 200mg, (e) 250mg y (f) 300mg.

Además, se observa claramente que las esferas que inicialmente aparecen con ZnO, tienden a desaparecer con la incorporación de tantalio a medida que se incluye más cantidad de Ta₂O₅ en el proceso de crecimiento, la morfología se ve fuertemente afectada y pareciera que las esferas desaparecen en la **Figura 5.4f**, sin embargo, con un acercamiento de 500 aumentos (**Figura 5.5b**), se logran observar esferas mucho más pequeñas que las iniciales de ZnO, aunque en general la morfología cambia a un tipo de pequeños nanoalambres cruzados entre sí.

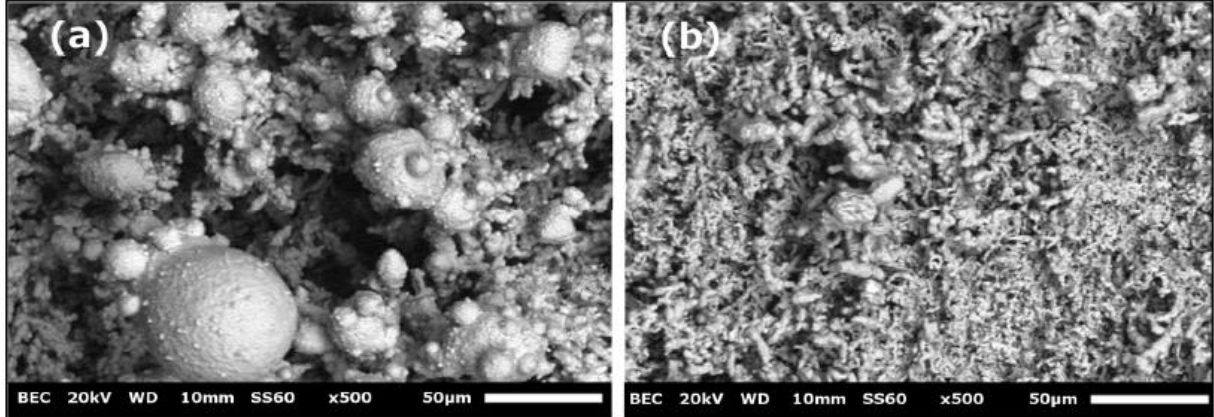


Figura 5.5: Acercamiento x500 de imágenes SEM correspondiente a (a) ZnO y (b) ZnO:Ta crecida con una porción de 300mg de Ta₂O₅ en la pastilla fuente.

Además de las mediciones SEM que se realizaron sobre estas películas, se hicieron también mediciones de perfilometría para poder determinar el espesor de las películas, sin embargo, como se puede deducir de las imágenes de SEM mostradas, los espesores encontrados variaban demasiado teniendo muestreos desde 1µm hasta 100µm, lo que se explica porque la aguja del perfilómetro estaba midiendo zonas con esferas grandes, esferas pequeñas y zonas sin esferas, por lo que se optó por tomar todos los datos del perfilómetro y hacerles un procesamiento matemático en el que se calculó la rugosidad media cuadrática o RMS por sus siglas en inglés (Roughness Media Square), parámetro que generalmente se utiliza en la industria de materiales para determinar qué tan rugosa o lisa es una superficie^{20,50}.

Los resultados RMS obtenidos se muestran en la **Figura 5.6** y como se observa, el promedio de este factor tiene un tamaño de 100µm para la película de ZnO, pero claramente disminuye a medida que el tantalio se incluye en el proceso de crecimiento, llegando a un promedio de 10µm en la película en la que se incluyeron 300mg de Ta₂O₅ en el proceso de fabricación, lo que deja claro que los átomos de tantalio incorporados, tienen una relación directa con la disminución de las esferas que se forman en la superficie del material.

Conjuntamente con la técnica de SEM, se realizaron mediciones de análisis químico elemental, utilizando la técnica de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, o mejor conocida como EDS (o también conocida como EDX) por sus siglas en inglés (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), cuyos resultados se muestran en la **Figura 5.7**.

Como se puede observar de los resultados EDS, la figura correspondiente a ZnO (**Figura 5.7a**), muestra una clara contribución de elementos de zinc y oxígeno, aunque con un pequeño exceso de zinc del 7%, y no en una relación estequiométrica 50-50 como se podría esperar, lo que indica que el material es rico en zinc, estos resultados concuerdan con otros reportados por otros autores en los que se creció ZnO usando un sistema (CDV)^{19,41,51}. Con respecto a las películas de ZnO:Ta, la figura **Figura 5.7(b)** muestra los resultados obtenidos para estas estructuras, pero como se observa, no varía mucho la relación de zinc y oxígeno que se tenía en la película de ZnO, pues de hecho, en todas las muestras a las que se incluyó Ta al proceso de crecimiento, no se observó la contribución de tantalio por EDS, pues solo se obtuvieron rangos de 0.1% a 0.15% como se muestra en esta figura. Este hecho, se podría explicar por dos razones, la primera es porque de acuerdo a la literatura, los orbitales de energía de Ta que se detectan por esta técnica, se traslapan con los orbitales principales de Zn, lo que podría estar opacando las emisiones de tantalio, y la segunda razón, es porque además de que la cantidad de tantalio sea poca, probablemente estos átomos se están incorporando dentro de la red de ZnO, y no sobre la superficie.

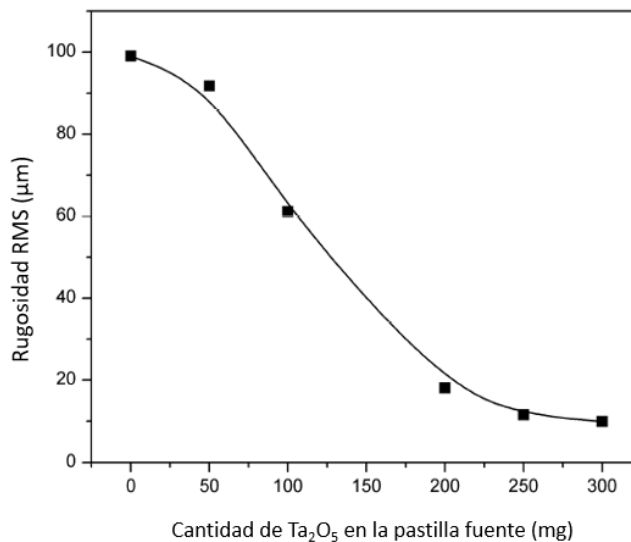


Figura 5.6: Cálculo de rugosidad obtenida en las películas de ZnO:Ta, dependiente de la cantidad de Ta₂O₅ en la pastilla fuente utilizada para crecer el material.

Con los datos obtenidos, se intuye que para las muestras de ZnO, la formación de las esferas se obtiene debido a que inicialmente, en el proceso de crecimiento, el hidrógeno impacta la pastilla fuente produciendo una reacción en fase gaseosa entre los iones OH⁻ (gas) y Zn metálico (gas)^{38,51}. Además de este proceso en fase gaseosa, el vapor de zinc se empieza a condensar cayendo en el sustrato en forma de pequeñas gotas, las cuales

sirven como centros de nucleación, y los iones OH^- se adhieren a la superficie de estas gotas, formando eventualmente, estructuras de ZnO formando en algunas zonas, una combinación de gotas de Zn y ZnO... Además, debido a la presencia de OH^- (medio oxidante) dentro de la cámara de reacción, la superficie del Zn metálico se oxida ocasionando la formación de ZnO en la superficie de las gotas de Zn y él lo que da lugar a una estructura de tipo core (líquido)-shell (sólido), cuyo mecanismo se respalda debido a que el punto de fusión del Zn es de 420°C y el de ZnO de 1975°C .

Este mecanismo se lleva a cabo debido a la alta temperatura a la que se realiza el proceso de crecimiento de las películas, ya que el núcleo de zinc se mantendrá en un estado líquido, produciendo una presión interna de gas debido al equilibrio vapor-líquido, lo que ocasionará que los átomos de zinc se difundan a través de las fronteras de grano para liberar esta presión interna. Eventualmente, la capa externa se romperá y el gas de Zn escapará produciendo huecos en esta coraza (**Figura 5.8**). Este efecto ha sido reportado en la literatura, en el que se tienen esferas tipo core-shell (Zn/ZnO), las cuales se han obtenido a partir de una oxidación de polvos de ZnO a baja temperatura en un ambiente de aire, y seguido por un proceso de recocido a temperaturas superiores al punto de fusión del zinc^{38,52,53}. La existencia de esta coraza de zinc, se detectó antes por la técnica de DRX que se mostró anteriormente (**Figura 5.2**), y por EDS en la que se obtuvo una relación de 69% de zinc y 31% de oxígeno, lo que significa que se tiene un material de ZnO rico en zinc.

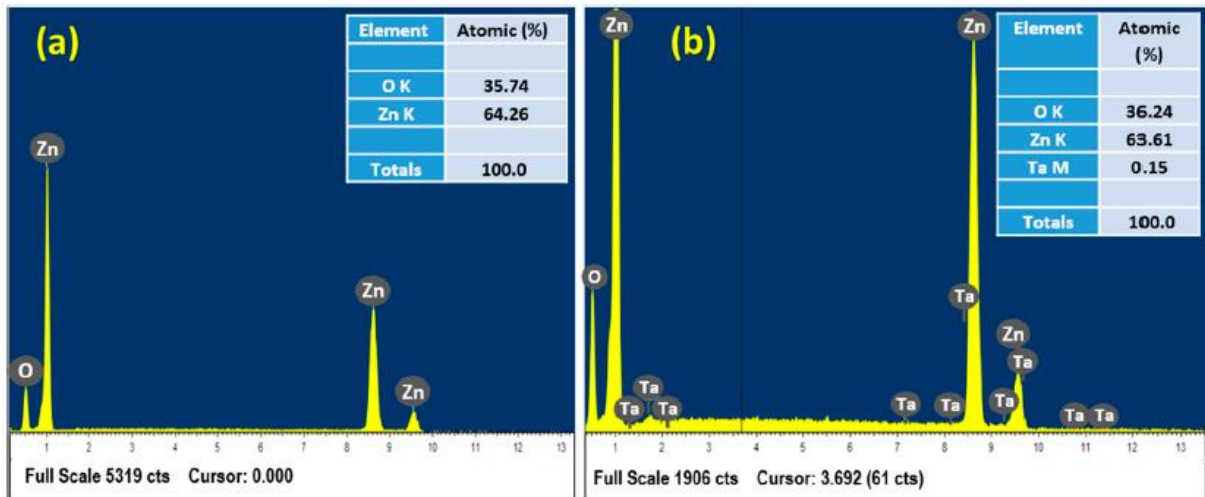


Figura 5.7: Resultados EDS de películas de (a) ZnO y (b) ZnO:Ta.

Por otro lado, la formación de las muestras de ZnO:Ta se puede explicar de una manera similar, pero en vez de que se formen gotas líquidas de Zn, se forma una mezcla de gotas

líquidas de una aleación con Zn y Ta. Debido a la diferencia del punto de fusión entre el zinc (420°C) y el tantalio (2996°C), las propiedades de la aleación cambia, lo que puede afectar el tamaño y la forma del material que se deposita como se observa en la secuencia de la **Figura 5.4**, en el que se mostró que un mayor porcentaje de Ta₂O₅ forma estructuras más pequeñas.

A fin de observar de manera más precisa estas estructuras y tratar de obtener mayor información, principalmente del tantalio, se decidió realizar mediciones SEM de alta resolución como normalmente se le conoce a este equipo (FESEM), cuya principal diferencia con la primera técnica de SEM es que este equipo cuenta con un campo electromagnético que permite enfocar el haz de mejor forma para poder tener imágenes de mejor calidad. El resultado de las imágenes FESEM realizadas se puede observar en la **Figura 5.8** y **Figura 5.9**.

Como se puede observar en la **Figura 5.8**, con este equipo se pudo apreciar de mejor forma la morfología de las estructuras, y además, al escanear diferentes zonas de la película, se encontraron algunas esferas que parecen haberse fracturado durante el proceso de crecimiento, lo que verifica de manera gráfica, que las estructuras obtenidas son del tipo core-shell como se había venido planteando.

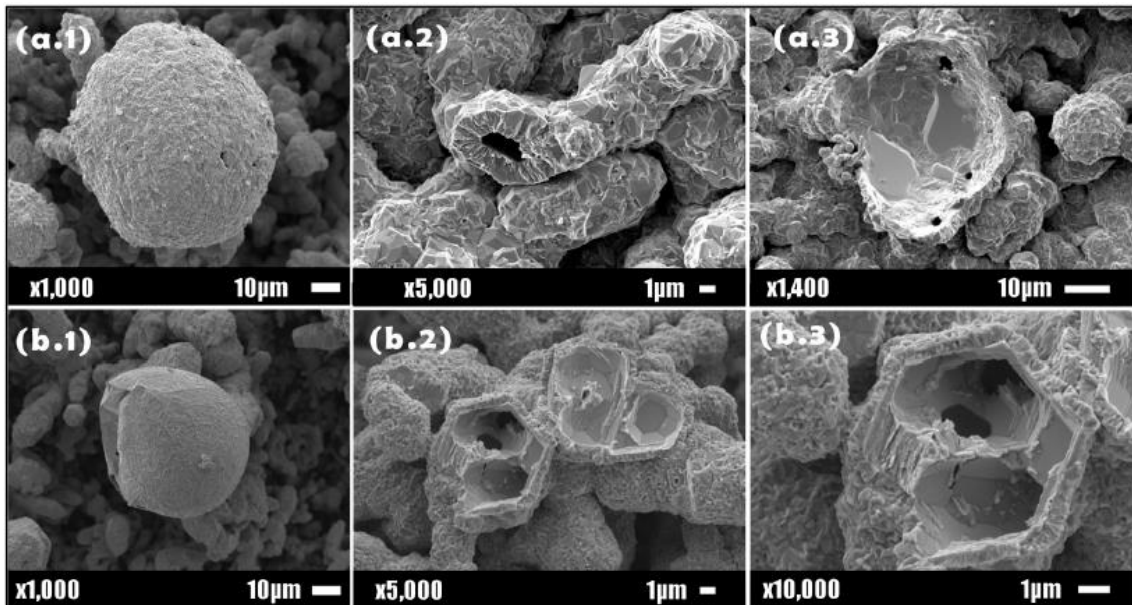


Figura 5.8: Imágenes FESEM tomadas en diferentes zonas de la película, de (a.1-a.3) ZnO, y (b.1-b.3) ZnO:Ta crecida con 300mg de Ta₂O₅ en la pastilla fuente.

Además, como se puede observar en la **Figura 5.9(a)**, la capa externa de una de las esferas de ZnO presenta pequeñas hojas con formas policristalinas de un mayor tamaño comparadas con la superficie de una esfera de ZnO:Ta (**Figura 5.9(b)**), lo que corrobora los datos mostrados en la **Tabla 5.1** . El efecto en la disminución del tamaño de grano observado, puede ser debido a que los átomos de tantalio que se incrustan en la red de ZnO producen una compresión interna dentro de la red⁵⁴⁻⁵⁸, lo que impide la formación de estructuras de mayor tamaño, esto debido a la diferencia de radios iónicos que hay entre en Zn y el Ta como se mencionó antes en la sección de DRX, de hecho, este efecto ha sido observado también en dopados de ZnO con aluminio y litio^{59,60}.

Finalmente, cabe mencionar que, la formación de estructuras más pequeñas que se obtuvieron con ZnO:Ta tendrán una mayor área superficial en el material, a diferencia de las estructuras más grandes que se obtuvieron con ZnO, lo que se traduce en que a mayor área superficial habrá un incremento en las reacciones que se lleguen a dar entre especies y la superficie del material, lo que incrementará consecuentemente los mecanismos de adsorción y reabsorción de especies que interactúen con este material, además de que también se incrementará el número de cationes y/o aniones en la superficie. De hecho, el rol de una mayor área superficial se ha observado claramente en diversos dispositivos, tales como sensores de gas, celdas biológicas, y efectos de emisión fluorescente⁶¹⁻⁶³.

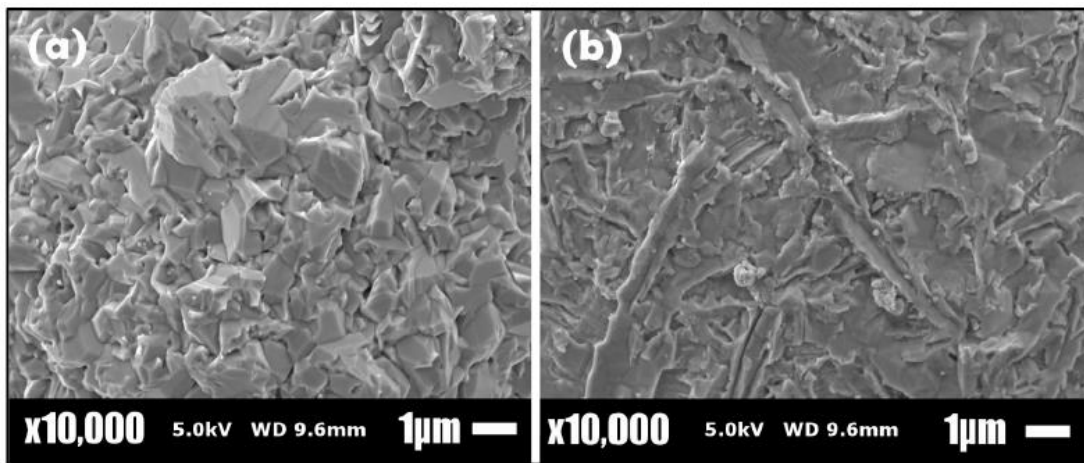


Figura 5.9: Imágenes FESEM con acercamiento x1000 de una de las corazas (shell) de las esferas observadas por SEM de material (a) ZnO y (b) ZnO:Ta.

5.1.4 Caracterización óptica por fotoluminiscencia

La caracterización por fotoluminiscencia es una técnica muy útil que permite obtener información acerca de los estados de energía de las impurezas y defectos de un material. La **Figura 5.10** muestra las emisiones de fotoluminiscencia obtenidas en las muestras realizadas. Como se puede observar en esa figura, las películas presentan dos bandas principales, una pequeña y de baja intensidad centrada en 380nm, y otra más intensa y ancha centrada en 495nm, que se extiende desde 425nm hasta 625nm; finalmente se encuentra una curva más que casi no se logra apreciar y está en el rango del infrarrojo (780nm).

Debido a que las emisiones del ZnO están ampliamente estudiadas, se conoce que para este material las transiciones se pueden dividir en dos grandes grupos: unas que se dan cerca de la banda denominadas emisiones near-band-edge (NBE) y que se atribuye a la recombinación de los excitones libres, emitiendo en el rango del ultravioleta; y otras emisiones correspondientes a centros profundos denominadas en inglés como deep-level (DLE) del inglés Deep Level Emissions, cuyos niveles de energía se encuentran dentro del band gap del material.

Con respecto a las emisiones DLE en el ZnO, el efecto ha sido atribuido a la presencia de diversos defectos puntuales, ya sea intrínsecos o extrínsecos, los cuales introducen estos niveles profundos dentro del band gap y provocan un ensanchamiento en la curva como se puede observar en la **Figura 5.10**, se ha reportado que estos DLE pueden producir emisiones desde el rango del azul hasta incluso el infrarrojo^{12,61,64-66}.

Desde la misma **Figura 5.10**, se puede observar que la principal banda obtenida corresponde a DLE, y se incrementa hasta un 60% cuando se incluye el tantalio en el proceso de obtención (gráfica f), a diferencia de la que se compone solamente de ZnO (gráfica a). También se puede observar que, todas las bandas obtenidas están centradas en la misma longitud de onda independientemente del porcentaje de Ta₂O₅ que se incluya en el proceso de fabricación, lo que significa que el tantalio no está contribuyendo con la generación de nuevos centros radiativos diferentes a los que presenta el ZnO, sin embargo, debido al ensanchamiento de la curva, se puede deducir que el rol del tantalio está en incrementar la cantidad de defectos DLE que presenta este material.

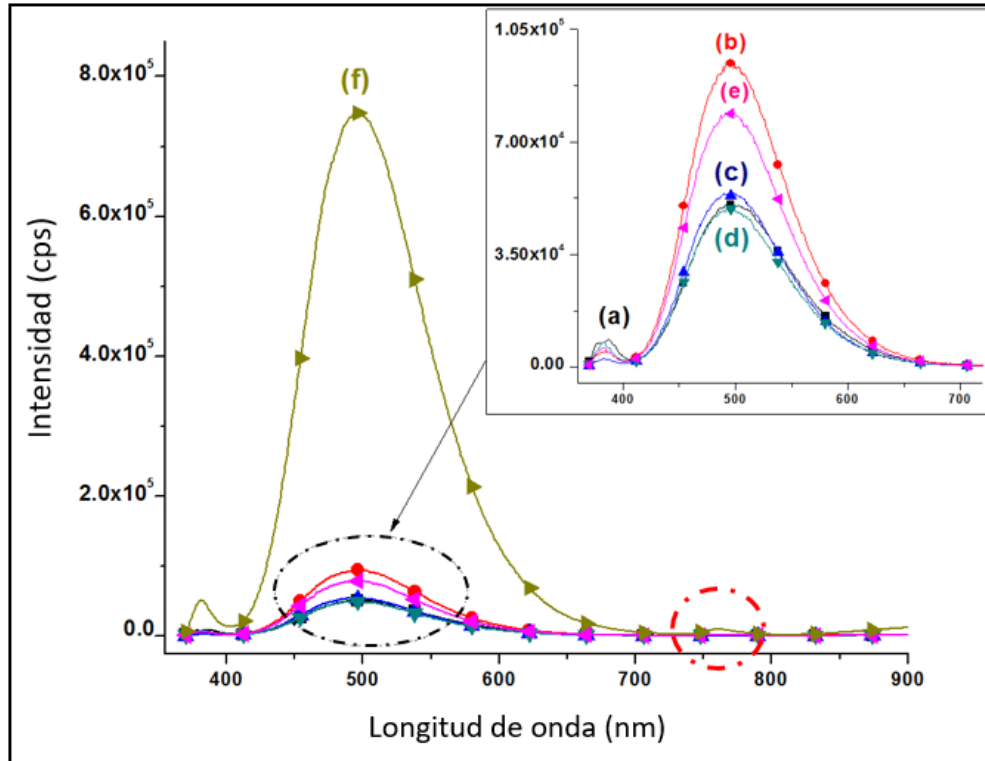


Figura 5.10: Respuesta de fotoluminiscencia de muestras de (a) ZnO y ZnO:Ta crecidas con diferentes porcentajes de Ta₂O₅ en la pastilla fuente: (b) 50mg, (c) 100mg, (d) 200mg, (e) 250mg y (f) 300mg.

Para investigar el origen de los defectos que presenta el ZnO, diversos investigadores han realizado trabajos para describir exactamente a qué se deben las emisiones que presenta el material, sin embargo, de todos los reportes revisados, se llega a la conclusión de que la emisión en el rango visible del verde/naranja en el ZnO se debe a una combinación de diversos defectos, tales como: vacancias de zinc (V_{Zn}), vacancias de oxígeno (V_O), iones de zinc intersticiales (Zn_i), anti sitios de oxígeno (O_{Zn}), y transiciones $Zn_i \rightarrow V_{Zn}$ ⁶⁶. Ejemplo de estas emisiones se han encontrado en películas de ZnO dopadas con átomos de cobre o de cobalto⁶⁷, o en películas de ZnO recocidas a temperaturas superiores a 800°C, las cuales presentan grandes emisiones en 490nm y 530nm⁶⁶.

Por otro lado, se ha reportado que ya sean vacancias de zinc o vacancias de oxígeno, pueden contribuir a la emisión verde a través de donadores superficiales, e incluso Rodnyi y Khodyuk⁶⁶ reportaron que es posible asumir la existencia de donadores con dos niveles (nivel aterrizado y excitado), en vez de dos tipos de donadores superficiales. También se ha observado que en las películas de ZnO con exceso de oxígeno, el máximo de luminiscencia verde se encuentra alrededor de 2.35eV y son las vacancias de zinc las

responsables de la emisión, mientras que en películas de ZnO con exceso de zinc, el máximo de luminiscencia se centra en 2.53eV, y son las vacancias de oxígeno las que actúan como centros aceptores profundos responsables de la emisión observada.

En nuestro caso, las emisiones DLE observadas están centradas en 2.50eV, y de acuerdo con los resultados presentados anteriormente las películas presentan un exceso de zinc que se condensa sobre la superficie de la película y que posteriormente se oxida, pero queda una cantidad de Zn sin reaccionar. Esos átomos de zinc se convierten en subóxidos con una alta concentración de zinc intersticial en la superficie más que en el volumen de grano. Siendo la presencia de Zn o de los subóxidos responsable de esta emisión en 2,50 eV, emisión muy cercana a la reportada en 2.53 eV. **Figura 5.10.**

Adicionalmente, se puede observar de la misma figura, que casi todas las curvas presentan un ensanchamiento que se extiende desde los 414nm hasta los 630nm, y como se mencionó antes, el pico más intenso se puede atribuir principalmente a las vacancias de oxígeno, mientras que el ensanchamiento de la curva, a una combinación de diferentes niveles profundos, ya sea intrínsecos o extrínsecos.

Finalmente, respecto a los átomos de tantalio, estos parecen introducir solo donadores superficiales en el ZnO, lo que modificaría la conductividad eléctrica del material, pero no parece tener un rol en la generación de centros de recombinación propios, pues como se mencionó antes, las emisiones observadas corresponden solamente al ZnO, por lo que el único efecto que está produciendo el tantalio, es en incrementar la razón de área superficial, ya que como se observó en los resultados de SEM, las estructuras se hacen más pequeñas cuando se incluye tantalio en las películas, lo que significa que habrá un mayor número de interacciones con el material, lo que consecuentemente, provocará un incremento en la intensidad de fotoluminiscencia.

5.1.5 Caracterización eléctrica a través de efecto Hall

Es bien conocido que intrínsecamente el ZnO tiene una conductividad tipo n, esto debido a la formación de defectos intrínsecos tales como vacancias de oxígeno y zinc intersticiales. Las vacancias de oxígeno pueden fácilmente ser formadas y contribuir con 2 electrones libres a la banda de conducción, sin embargo, se ha demostrado que esos defectos son de niveles profundos, y no podrían contribuir a la conductividad tipo n, por lo tanto, los defectos intersticiales de zinc son los que parecen más probables de actuar como donadores en las películas de ZnO.

La concentración de portadores, movilidad, y la resistividad de las películas fueron medidas utilizando la técnica de Hall-Vander Paw, y los resultados obtenidos se pueden

observar en la **Figura 5.11**. Como se puede ver, la movilidad de los portadores mayoritarios aumenta inicialmente y después se reduce cuando se incluye el Ta_2O_5 en el proceso de fabricación, mientras que la concentración de portadores se incrementa mientras se aumenta la cantidad de tantalio en el crecimiento de la película.

El valor mínimo de concentración de portadores se obtuvo para la película de ZnO sin impurificar, mientras que para las muestras impurificadas con tantalio se observó un incremento en la concentración de portadores, esto podría ser debido a que los átomos de tantalio podrían estar sustituyendo los átomos de zinc en la red del ZnO, contribuyendo con electrones en la banda de conducción, además, como se mencionó antes, el radio atómico y radio iónico de ambos materiales son bastante similares, y el tantalio posee estados de oxidación Ta^{1+} , Ta^{2+} , Ta^{3+} con respecto al Zn, lo que significa que el tantalio es capaz de contribuir con electrones libres cuando se incorpora en la red del material.

También se observó que inicialmente la movilidad se incrementó ligeramente cuando se agregó tantalio en la película, pero después comenzó a disminuir. El aumento de la movilidad podría deberse al exceso de portadores que se tiene inicialmente, así como al tamaño de cristal, el cual es más pequeño respecto al Zn. Sin embargo, al incrementar la cantidad de tantalio en la película, la reducción de la movilidad se atribuye a la gran cantidad de portadores existentes, lo que provocará un gran número de colisiones entre ellos, reduciendo la movilidad, y además el número de fronteras de grano aumenta debido a la reducción del tamaño de cristal en el shell de las estructuras, este tipo de comportamiento también ha sido observado por otros investigadores^{57,58}.

Por otro lado, también existen reportes de ZnO con otros dopantes en los que se ha observado que átomos externos dentro de la red de ZnO podrían actuar como sitios de trampa^{60,68}, lo cual impide la movilidad de dichos portadores, y en nuestro caso, los átomos de tantalio podrían estar creando un efecto similar, por lo que la movilidad en las películas se ve reducida cuando se aumenta la cantidad de Ta_2O_5 en la pastilla fuente.

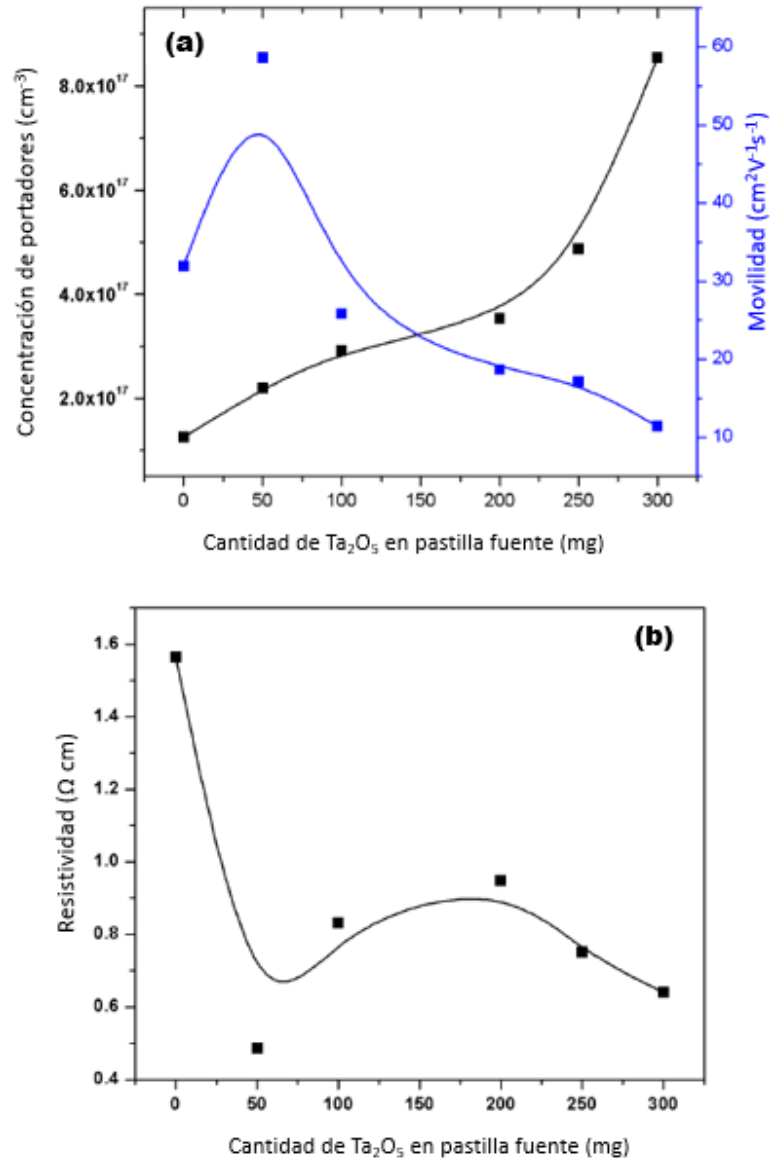


Figura 5.11: Caracterización eléctrica de películas de ZnO y ZnO:Ta: (a) concentración de portadores y movilidad, (b) resistividad.

Con respecto a la resistividad de las películas, se puede observar en la **Figura 5.11** que las películas de ZnO presentan el valor más alto de resistencia, y cuando se incluye tantalio en estas, la resistividad decrece ligeramente a valores de entre 0.5Ω a 1Ω con una tendencia a disminuir, atribuyéndose principalmente al exceso de portadores generados por los átomos de tantalio incorporados en la red.

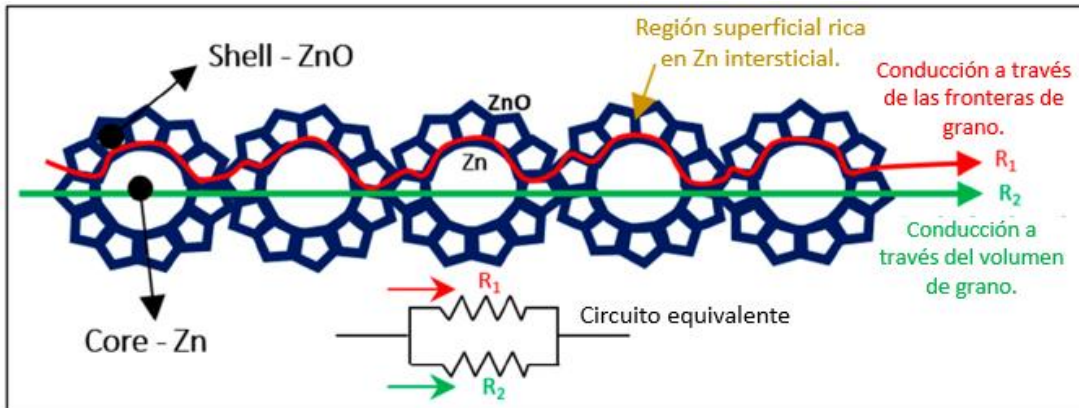


Figura 5.12: Modelo de conductividad a través de los cristales de la película. Dos posibles trayectorias para la conducción: por las fronteras de grano (R_1), y a través del volumen de grano (R_2).

Para intentar explicar el proceso de conducción mostrado en estas películas, se propone un modelo que se muestra en la **Figura 5.12**. Para esto, se considera que el proceso de conducción de portadores en estructuras tipo core-shell podría ser diferente a como se considera en cristales puros.

Como se mostró en las imágenes de SEM (**Figura 5.4**), las estructuras están compuestas por un core metálico (Zn) y un shell formado por óxidos (ZnO), pero debido a la alta temperatura que se involucra en el proceso de fabricación (por encima del punto de fusión del zinc $\sim 420^\circ\text{C}$), los átomos de zinc se difunden a través de las fronteras de grano para liberar la presión interna, creando granos con regiones ricas en zinc. Esos átomos de zinc se convierten en subóxidos con una alta concentración de zinc intersticial en la superficie más que en el volumen de grano. El efecto crea un camino superficial para la conducción eléctrica, mientras que el volumen de grano con menores concentraciones de intersticiales tiene una contribución más baja en la conductividad.

Cuando se introducen los átomos de tantalio en la matriz de ZnO, la concentración de portadores en el volumen de grano se incrementa, y es capaz de empezar a transportar portadores, por lo que la resistividad de la película disminuye, como se observa en la **Figura 5.11**.

5.2 Caracterización eléctrica de la heterounión

En esta sección se presentan las caracterizaciones eléctricas que se realizaron a la heterounión que se fabricó, es decir a la estructura de ZnO tipo n depositada sobre sustratos de silicio tipo p, esto con la intención de observar el comportamiento que tiene el dispositivo al ser polarizado, y observar el comportamiento de la estructura que se obtuvo. Los resultados que se muestran a continuación, fueron obtenidos usando los crecimiento correspondientes a la muestra ZnO300Ta (**Tabla 4.1**), la cual se creció sobre sustratos de silicio con una concentración de 500mg de ZnO y 300mg de Ta₂O₅ en la pastilla fuente. Debido a que la película superior de ZnO:Ta es tipo N, la polarización en directa en esta estructura se presenta cuando se aplica un voltaje positivo al sustrato y un voltaje negativo al contacto de la película, sin embargo, para una mejor comprensión de los datos, las gráficas a continuación se presentan de un modo convencional en el que la polarización en directa se muestra en el lado del voltaje positivo.

5.2.1 Curvas obtenidas de corriente – voltaje (I-V)

Para determinar el tipo dispositivo que se obtuvo y observar su comportamiento al ser polarizado, se realizaron en primera instancia mediciones I-V, los resultados obtenidos se pueden observar en la **Figura 5.13**, en dicha figura se muestra del lado izquierdo (a) la curva I-V en escala lineal, y del lado derecho (b) la misma curva pero en escala logarítmica, estas curvas se realizaron con un equipo Keithley 4200 SCS. Como se puede apreciar desde la **Figura 5.13**, la curva presenta un comportamiento típico de un diodo rectificante, en el que la polarización en inversa no conduce, y en polarización directa conduce con una curva de tipo exponencial, las curvas en este gráfico muestran un rango de medición de +/-10V debido a las limitaciones del equipo, pero posteriormente se muestra una curva con un mayor rango de polarización de +/-80V (**Figura 5.17(b)**).

De manera ideal, se podría calcular el valor de V_i de la unión utilizando la ecuación (Ec. 2.21) que se mostró en el capítulo 2, con la cual, si se sustituyen los valores quedaría lo siguiente:

$$V_i = \phi_{Si-p} - \phi_{ZnO} = 5.11eV - 4.85eV = 0.26eV \quad (Ec. 5.1)$$

El valor anterior de V_{bi} nos dice que el dispositivo se podría catalogar como un diodo tipo Schottky, debido a que el valor de voltaje de excitación está por debajo de un diodo convencional de silicio en el cual se necesitan 0.7V para que comience a conducir^{1,2}. Con los valores de la concentración de portadores se podrían conseguir más parámetros de la

unión, los cuales se presentarán en la próxima sección con la ayuda de las mediciones de $C-V$ ^{37,69,70}.

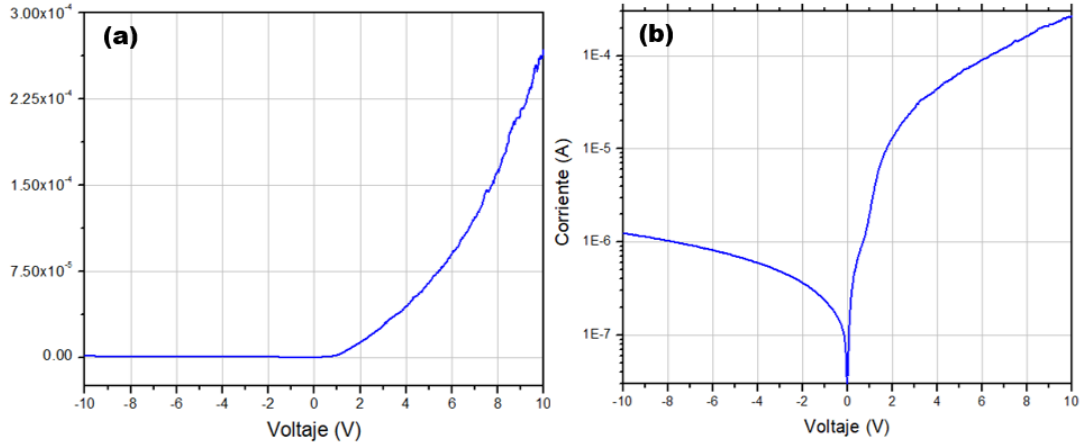


Figura 5.13: Curvas I-V de heteroestructura ZnO:Ta/Si en (a) escala lineal y (b) escala logarítmica.

Con la curva anterior de I-V se puede determinar el valor real de la barrera Φ_b^{I-V} , y el factor de idealidad del dispositivo, el valor de la barrera real del dispositivo se puede encontrar graficando una curva a partir de los datos reales I-V y hacer una extrapolación al eje x del voltaje^{69,70}, sin embargo, al realizar la gráfica y extrapolar los datos al eje de las abscisas el valor resultante parece dar cero, lo que indicaría que el valor de la barrera es muy pequeño **Figura 5.14**.

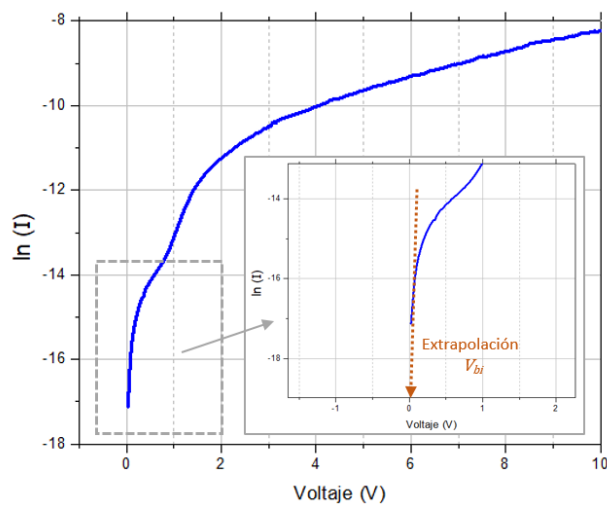


Figura 5.14: Gráfica $\ln(I)$ vs V en polarización directa obtenida a partir de los datos experimentales I-V.

Por otro lado, el valor de la pendiente calculada que se obtiene a partir de la **Figura 5.14** indicaría el factor de idealidad del diodo obtenido. Tomando los valores de voltaje entre 0V y 0.5V, la pendiente arrojó un valor de 5.058, cuya magnitud es mayor a la unidad. De acuerdo a Soylu et al, un valor mayor a la unidad en este tipo de heteroestructuras se debe a la presencia de corrientes que surgen debido a la recombinación de trampas interfaciales, las cuales están presentes debido a la naturaleza del ZnO creando estados superficiales con el silicio, lo que además podría tener un mecanismo de transporte adicional al típico de emisión termiónica, como el de tunelamiento, o matrices con una alta densidad de defectos superficiales⁷⁰.

5.2.2 Curvas obtenidas de capacitancia - voltaje (C-V)

Las curvas C-V se realizaron con el mismo equipo Keithley 4200 SCS con el que se midió I-V, se hicieron diversas mediciones desde baja frecuencia (10Hz) hasta alta frecuencia (1MHz), sin embargo, las curvas a baja frecuencia por debajo de 10KHz presentaban curvas erróneas (con mucho ruido y valores negativos de capacitancia), por lo que sólo se incluyen las curvas tomadas de 10KHz en adelante (**Figura 5.15**).

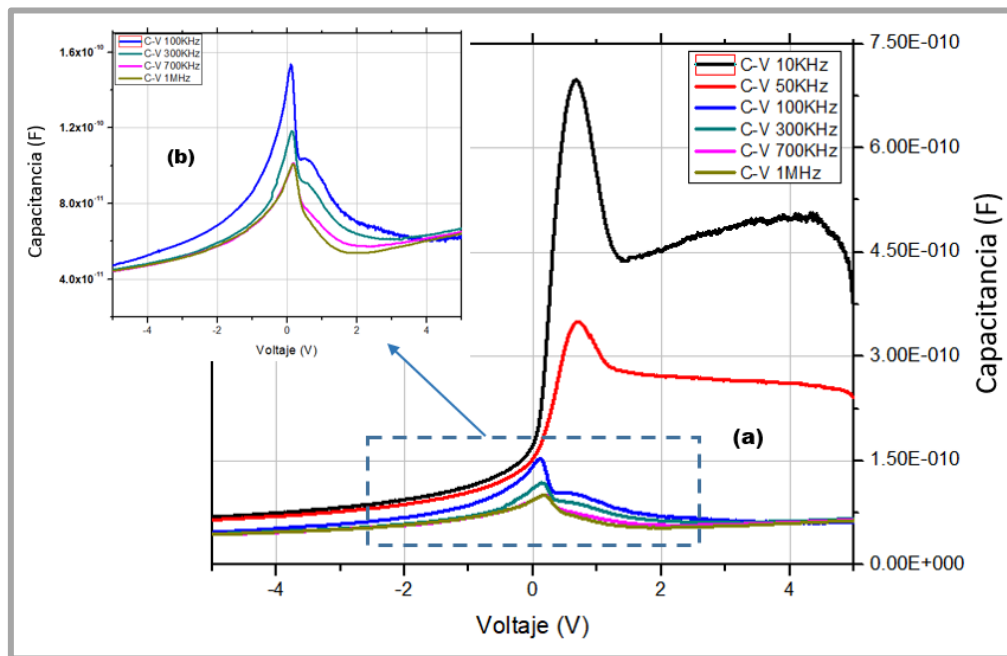


Figura 5.15: Curvas C-V de heteroestructura de ZnO:Ta/Si a diferentes frecuencias.

Como se puede observar, las curvas solo muestran picos de respuesta en polarización directa, y el valor de estos disminuye a la vez que aumenta la frecuencia. El valor máximo

de estas curvas (baja frecuencia) puede estar relacionado a la presencia de un reordenamiento de los estados interfaciales y una reestructuración molecular en la interfaz de ambos materiales, por lo que a baja frecuencia el reordenamiento y reestructuración pueden seguir esta señal, sin embargo, a alta frecuencia no le da tiempo al dispositivo de reaccionar y seguir el ritmo de la señal por lo que el valor de la capacitancia observada disminuye, este comportamiento también es típico de un diodo Schottky por lo que se confirma nuevamente el tipo de dispositivo que se está obteniendo^{1,70,71}.

A partir de la (Ec. 2.41) se puede obtener una gráfica de $1/C^2$ vs V_R y calcular el V_{bi} experimental y el valor de la concentración de portadores^{69,70}, con lo que se podrían calcular otros parámetros útiles de la heterounión. En la **Figura 5.16** se muestra el cálculo realizado de la ecuación $1/C^2$ que se obtiene a partir de las gráficas experimentales C-V que se mostraron en la **Figura 5.15**.

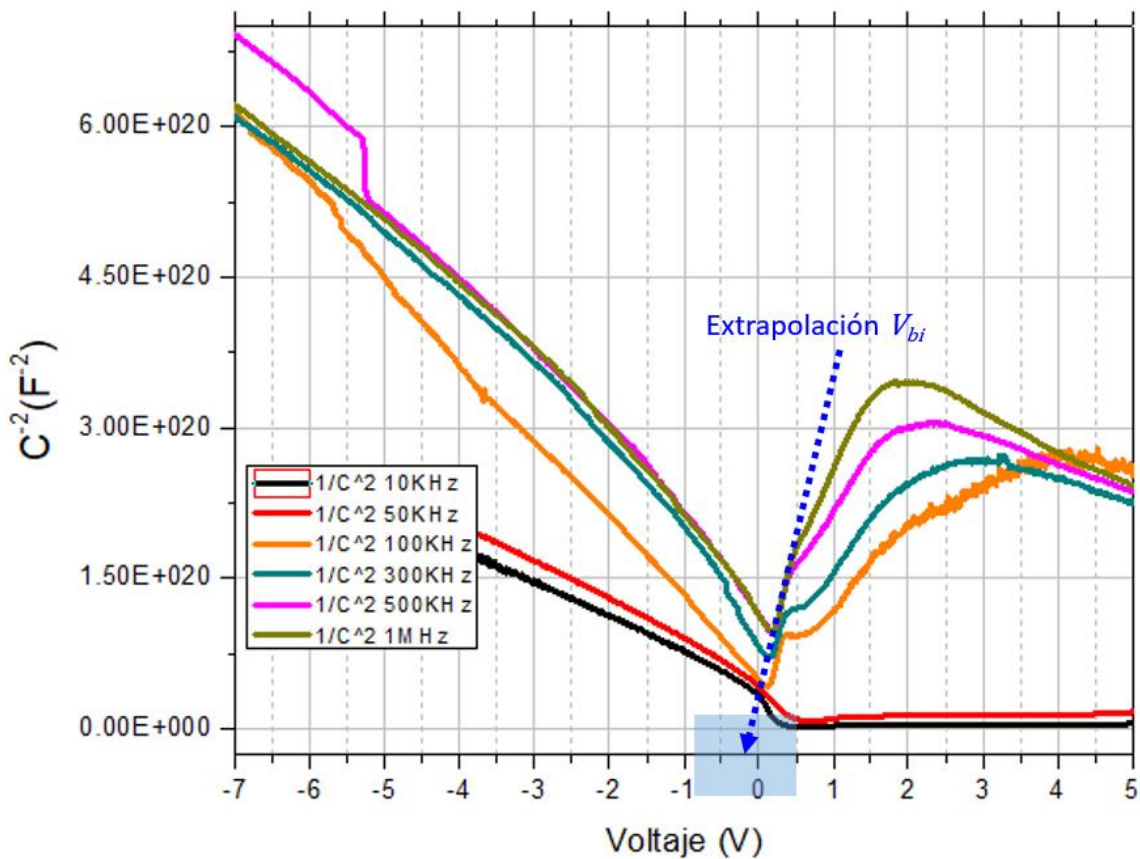


Figura 5.16: Gráfica $1/C^2$ obtenida a partir de las curvas C-V experimentales.

De esta figura, se puede observar que las gráficas a baja frecuencia no proporcionan un comportamiento ideal, sin embargo las curvas a alta frecuencia a partir de 100KHz muestran curvas similares, y presentan una pendiente muy similar, de tal forma que al hacer una extrapolación de dichas curvas hacia el eje de voltaje en inversa, se obtiene un valor V_{bi} muy cercano a 0.25V, el cual concuerda con el dato calculado en la ecuación ideal mostrado anteriormente (Ec. 5.1).

Con el valor de la pendiente que tiene la curva mostrada en la **Figura 5.16** se puede determinar una primera aproximación del valor real del dopado del material, utilizando la (Ec. 5.2) y despejar de esta N_a para obtener la (Ec. 5.3)^{69,70}, por lo que se realizó el cálculo de cada pendiente para las gráficas con las frecuencias de 100KHz (1.36499E+18), 300KHz (1.18355E+18), 500KHz (1.33304E+18) y 1MHz (1.60258E+18), tomando valores de voltaje entre 0.5V y 0V.

$$\left(\frac{1}{C}\right)^2 = \frac{2(V_{bi} + V_R)}{q\varepsilon_s\varepsilon_0 N_a A} \quad (Ec. 5.2)$$

Despejando N_a queda:

$$N_a = \frac{2}{q\varepsilon_s\varepsilon_0 A} \left[\frac{1}{d(C^{-2})/dV} \right] \quad (Ec. 5.3)$$

Sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación anterior, y tomando el valor de la pendiente obtenida con la curva de 100KHz, y un área de 3mm queda que:

$$N_a = \frac{2}{(1.602 \times 10^{-19})(11.7)(8.85 \times 10^{-14})(0.015)^2} \frac{1}{1.36 \times 10^{18}} = 1.25 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad (Ec. 5.4)$$

Teniendo el valor de la concentración anterior, se puede calcular un valor real del doblamiento de la banda Φ_b^{C-V} utilizando la siguiente relación:

$$\Phi_b^{C-V} = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{N_v}{N_a} \right] \quad (Ec. 5.5)$$

Por lo que al sustituir la concentración típica del silicio $N_v = 1.5 \times 10^{16}$ el resultado queda:

$$\Phi_b^{C-V} = 0.0259 \left[\ln \left(\frac{1 \times 10^{16}}{8.86 \times 10^{12}} \right) \right] = 0.1820 \text{ V} \quad (Ec. 5.6)$$

Como se puede observar, el valor de la barrera obtenido por el método de las curvas I-V difiere del valor obtenido con las curvas C-V, sin embargo ambos valores están cerca del

valor teórico ideal. Esta diferencia en los valores claramente está relacionado con los mecanismos de transporte que se presentan al polarizar el dispositivo en inversa o directa, y al parecer, es muy marcada la aparición de un mecanismo u otro en polarización directa o inversa, dentro de los cuales pueden ser efectos debidos a la capa de óxido entre el Si y el ZnO:Ta, niveles de impurezas profundas, carga imagen extrapolada, tunelamiento o incluso tunelamiento mecánico cuántico, corrientes de fuga, etc, efectos que claramente están siendo generados por la inclusión de tantalio en la red de ZnO y la interfaz con el sustrato.

5.2.3 Electroluminiscencia

Finalmente, se realizaron mediciones de electroluminiscencia al dispositivo fabricado, estas mediciones se llevaron a cabo en el INAOE, la ventaja de este equipo es que a diferencia del anterior, la fuente de excitación permitía variaciones de voltaje desde 0 hasta +/-150V dependientes de la corriente.

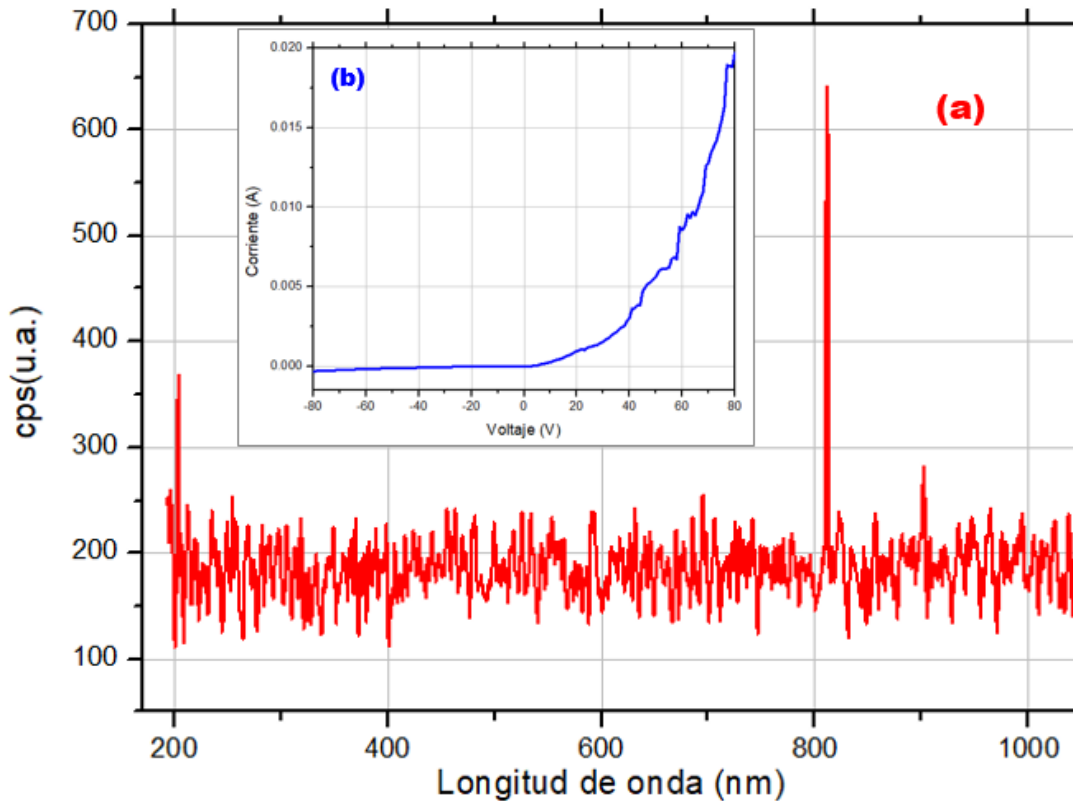


Figura 5.17: Curva de (a) electroluminiscencia de la heteroestructura fabricada, y (b) su correspondiente curva de excitación I-V.

El resultado de la medición se puede observar en la **Figura 5.17**. A simple vista, era posible observar los puntos de excitación con un color entre amarillo y anaranjado sobre toda el área del círculo medido, la luminosidad presentada parecía observarse justo en la unión y la curva tomada con la guía de onda se muestra en la **Figura 5.17**.

En la curva anterior se muestra el espectro de electroluminiscencia obtenido (a) por la estructura, y la respuesta I-V que presentó la estructura en un rango de voltaje de -80V a 80V. Como se puede observar, el equipo de medición arroja valores de excitación ubicados en 200nm y 800nm, sin embargo, como se mencionó antes, la intensidad a simple vista parecía ser una combinación entre naranja y amarillo. El pico observado en 200nm puede ser que se deba a excitaciones relacionados con el ZnO, sin embargo el rango de emisión no tendría que influir en la emisión observada dentro del rango visible, con respecto a la emisión de 800nm es claro que la emisión se debe a la interfaz que existe entre el sustrato y el ZnO:Ta, lo que parece estar creando bastantes centros de generación/recombinación, y que posiblemente se deben a la formación de nanocristales de silicio en esta parte del material, sin embargo, quedaría como trabajo a futuro comprobar esta teoría ya que no fue posible realizar un estudio en esta parte del material.

En la **Figura 5.18** se presentan las fotografías que se le tomaron a la estructura de la que se ha estado hablando, las figuras (a) y (b) son antes de aplicar un voltaje de excitación, la primera cuando se colocó la punta de excitación y la segunda al bajar la iluminación, en la figura (c) la muestra ya tiene aplicado un voltaje de 60V y como se puede observar ya se aprecia la iluminación del círculo medido con un color en este caso apreciable de color anaranjado (parte interna del círculo rojo).

Posteriormente, en la **Figura 5.18d** se aprecia la misma muestra pero ahora en oscuridad, a simple vista se apreciaba mejor la iluminación en oscuridad que con iluminación, por lo que se decidió excitar de la misma forma el dispositivo pero ahora con 70V y 80V (figuras e y f), y como se puede ver, la emisión aumentó con cada variación de voltaje.

Un detalle a mencionar, es que a simple vista, los puntos se iluminaban en toda el área del círculo medido, sin embargo, las fotografías dan la impresión de que sólo se están iluminando en el perímetro de esta, sin embargo, la razón puede ser debido a que la capa de ZnO hace un efecto de sombra sobre la muestra y la fotografía no puede tomar este efecto a través de la película.

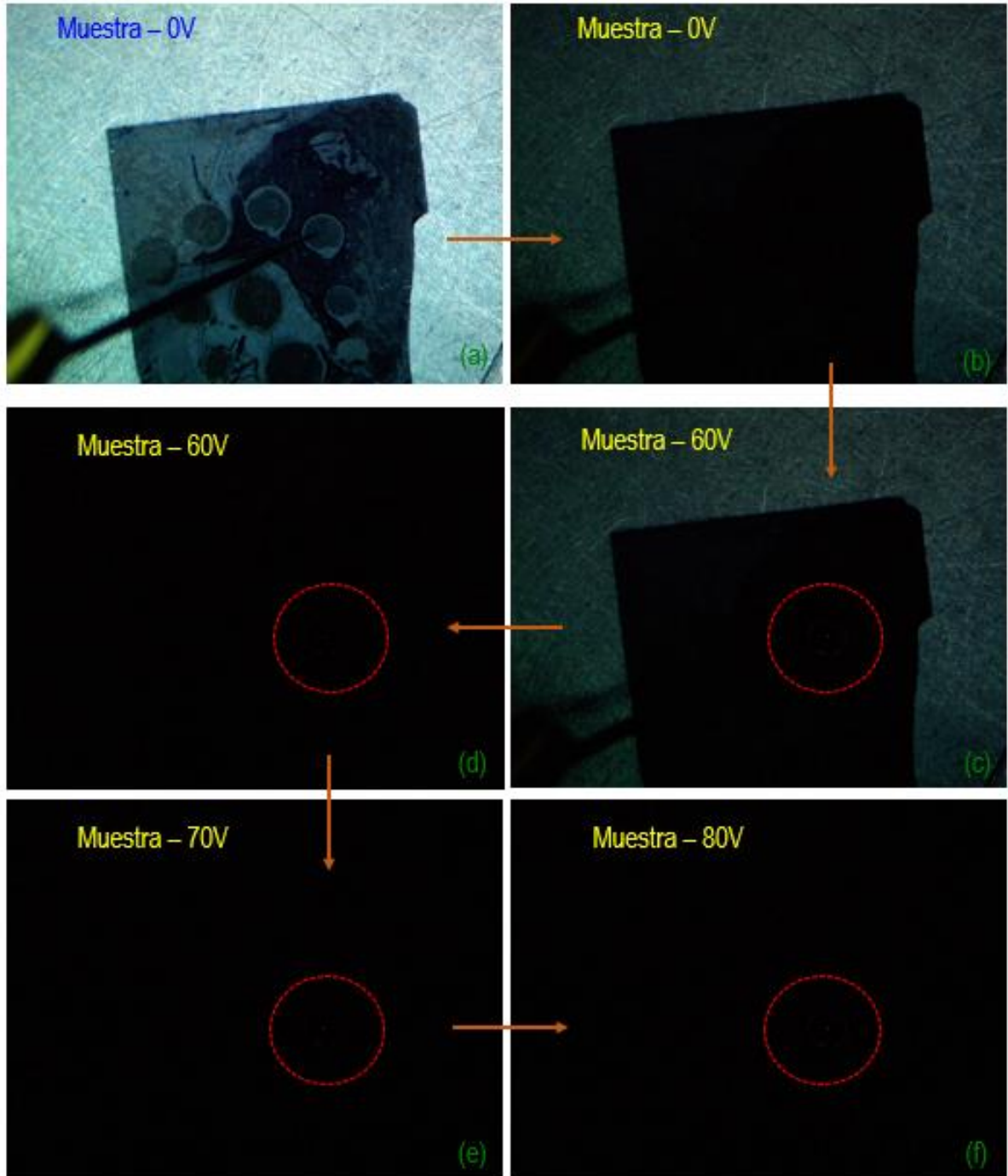


Figura 5.18: Fotografía de estructura para caracterizar electroluminiscencia, (a)-(b) antes de aplicar voltaje, (c)-(f) aplicando voltaje.

El rango de electroluminiscencia se comenzaba a observar entre rangos de voltaje de 60V y 80V, ya que antes de los 60V no se apreciaba ninguna emisión, y después de los 80V la emisión se dejaba de observar, debido a que al parecer la estructura se dañaba por lo que ya no era posible seguir viendo la emisión que había presentado antes.

Debido a que en el proceso de importación de imágenes a este documento se puede perder calidad de las fotografías tomadas, se colocaron en la nube de DropBox una carpeta con las imágenes tal como se tomaron el día de la medición, el link de estas imágenes se deja en forma de hipervínculo en la **Figura 5.18** y en este link:

<https://www.dropbox.com/sh/yjtj3qn482xrjpp/AAAvwBxBqWd9h5qiQKhkGc-ga?dl=0>

5.2.4 Explicación de la emisión observada

Como se explicó en el capítulo 2 (Heterounión), en este trabajo se obtuvo una estructura de heterounión, debido a que se obtuvieron películas tipo N de ZnO:Ta depositadas sobre sustratos de silicio tipo P. Como se mencionó antes, la emisión observada en el laboratorio de electroluminiscencia se apreciaba a simple vista de un color anaranjado-amarillizo; colores que concuerdan con el espectro de electroluminiscencia medido con la guía de onda, sin embargo, las mediciones de fotoluminiscencia presentan emisiones en el rango del verde (495nm), lo que parecería un poco extraño y contradictorio, sin embargo, la primera explicación es que las emisiones vistas por FL y EL son debido a mecanismos completamente diferentes, y la segunda explicación es que las emisiones de FL se deben principalmente al ZnO, mientras que las emisiones de EL se deben principalmente al silicio.

En la **Figura 5.19** se muestran unos diagramas de energía representativos de la estructura fabricada. La figura (a) muestra el diagrama de bandas analizado en el capítulo 2.2 (Heterounión), posteriormente, se muestra la figura (b) en el que se muestra la estructura en polarización directa, y finalmente la figura (c) que muestra la estructura en polarización inversa.

La primera figura se puso solamente a modo de recordatorio para observar cómo queda el diagrama de bandas de energía de la heterounión fabricada, y a partir de esa referencia entender cómo es que se comporta el dispositivo con la aplicación de un voltaje.

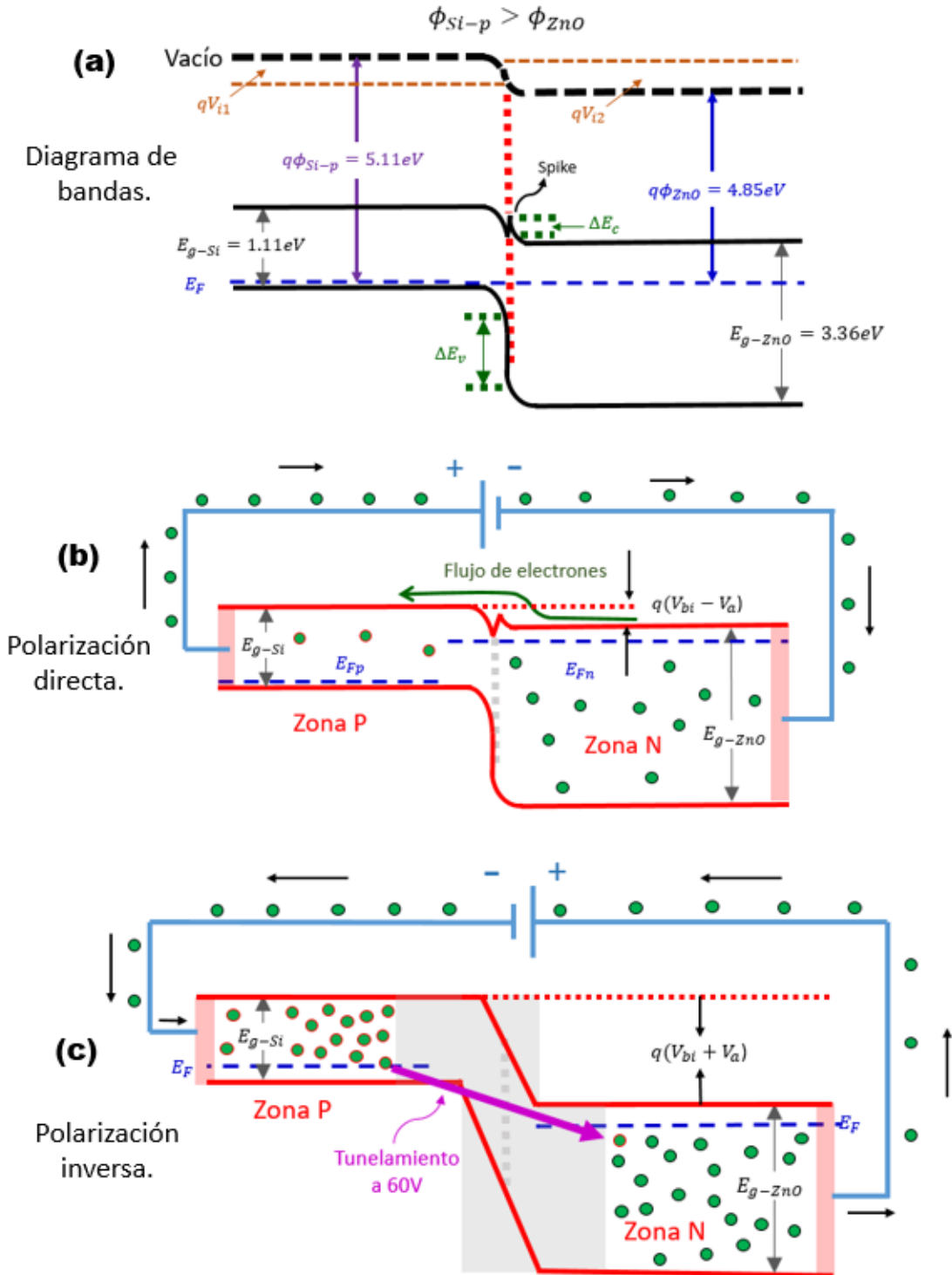


Figura 5.19: Esquemas de heterounión ZnO:Ta/Si: (a) Diagrama de bandas, (b) en polarización directa y (c) en polarización inversa.

Comenzando con una polarización en directa, es decir, colocando un voltaje positivo al silicio tipo P, y un voltaje negativo a la película de ZnO:Ta, se observa que el valor de la barrera de potencial V_{bi} disminuirá, de hecho el valor de voltaje debe ser muy bajo, debido a que las afinidades electrónicas de ambos materiales son muy cercanas, este hecho se corroboró experimentalmente con las mediciones de I-V y C-V mostradas en las secciones anteriores. Con la disminución en la barrera de potencial, y la inyección de más electrones en el lado del ZnO:Ta, se observa que se tendrá una conducción de corriente debida a electrones, es decir, portadores mayoritarios, como se mostró en los resultados de C-V. Como se observó experimentalmente a través de las curvas I-V, este mecanismo de conducción tendrá un comportamiento exponencial muy parecido a un diodo de homounión.

Posteriormente se muestra la **Figura 5.19(c)**, en la cual se presenta el esquema de la estructura en polarización inversa. En este caso, se observa que al colocar el polo negativo al silicio (P) y el polo positivo a la película de ZnO:Ta (N), el flujo de electrones irá en sentido contrario a las manecillas del reloj, debido a que los electrones de la zona N se sienten atraídos por el ánodo de la fuente, y al circular dichos portadores, serán también atraídos por los huecos del sustrato de silicio tipo P. Sin embargo, en esta condición no puede haber flujo de corriente debido a que la zona de carga espacial se ensancha, por lo que la barrera de potencial V_{bi} se hace más grande. Sin embargo, a medida que se incrementa el voltaje de polarización en inversa, se sigue acumulando carga negativa en la zona del sustrato de silicio, lo que produce una zona altamente dopada de electrones, que a su vez, provocan que la banda de valencia de la zona P se acerque lo suficiente a la banda de conducción de la zona N, lo que puede producir efectos de transporte por tunelamiento de electrones que están en el lado del silicio.

Por esta razón, se explica que la emisión electroluminiscente observada empezaba a ocurrir a los 60V, ya que a ese valor de polarización, parece que los electrones comenzaban a presentar el efecto de tunelamiento debido al acercamiento de las bandas de valencia y de conducción de los materiales mencionados.

Posteriormente, al incrementar el voltaje hasta un valor de 65V, 70V, 75 y 79V las emisiones se incrementaban, ya que la emisión de portadores por tunelamiento también se incrementaba, sin embargo, a un valor de aproximadamente 80V la estructura dejaba de emitir, y aunque se volviera a polarizar, parecía que el dispositivo se hubiera destruido, lo que se explica debido a un efecto de ruptura por avalancha, ya que al ser demasiado el valor de potencial, los electrones toman suficiente energía cinética, de tal forma que traspasan la zona de agotamiento y dañan la estructura.

De hecho, en cada sustrato se tenían depositados cerca de 5 o 6 estructuras circulares, y la mayoría empezaba a emitir en 60V, sin embargo, no todas dejaban de emitir a 80V, ya que algunas dejaban de emitir unos volts antes, lo que hace pensar, que en esas estructuras, el efecto de avalancha se presentaba a valores de polarización más bajos.

CONCLUSIONES

Después de exponer el trabajo realizado, se presentan algunas conclusiones que se recopilan de los datos presentados:

- Se fabricaron heteroestructuras realizadas con una película activa tipo N de ZnO dopada con tantalio (ZnO:Ta), y depositada sobre sustratos de silicio tipo P. Se logró que estos dispositivos fueran capaces de presentar electroluminiscencia.
- El tantalio se está incorporando en la red del ZnO de manera sustitucional cambiando átomos de zinc por átomos de tantalio, esto de acuerdo a los patrones de difracción observados por DRX, ya que los patrones de difracción solo muestran picos relacionados con Zn y ZnO, pero el tamaño de cristal y la orientación de crecimiento preferencial cambia cuando se incluye tantalio en los procesos de crecimiento, la dinámica de sustitución no parece alterar los cristales mencionados debido a que el radio atómico del Zn y Ta son muy similares, teniendo una diferencia de sólo 4Å. El radio iónico del Zn es: 0.74Å y el de Ta es de 0.73Å.
- El porcentaje superficial de tantalio que se observa en la película de ZnO es de apenas 1% en porcentaje atómico como se puede observar en las mediciones de Raman y EDS, sin embargo, es posible que un porcentaje mayor se esté agregando internamente, ya que las estructuras obtenidas tienen una morfología tipo core shell.
- La fuente de Ta₂O₅ está contribuyendo con más portadores de electrones lo que hace a la película de ZnO más tipo N, beneficiando la conductividad del material ligeramente.
- El proceso de crecimiento CVD y la fuente utilizada crean en la película efectos de emisión relacionadas con centros de generación de niveles profundos, principalmente debidos a vacancias de oxígeno. La inclusión de Ta₂O₅ aumenta la cantidad de estas vacancias de oxígeno y una combinación de otros defectos adicionales tales como vacancias de zinc, zinc intersticial, anti sitios de oxígeno y transiciones $Zn_i \rightarrow V_{Zn}$, las emisiones de fotoluminiscencia parecen ser el resultado de una combinación de todos estos defectos y no sólo a un tipo, aunque se observa una mayor cantidad de vacancias de oxígeno.
- Las caracterizaciones eléctricas arrojan un comportamiento de dispositivo tipo Schottky, debido a la alta concentración de la película tipo N, el valor de la barrera parece ser muy bajo, por lo que la generación de corriente es bastante buena,

mostrando un comportamiento exponencial en polarización directa, y rectificante en polarización inversa.

- En la interfaz de la heterounión, parece haber una gran cantidad de estados interfaciales que contribuyen con generación de corriente adicional a la típica de emisión termoiónica.
- El fenómeno de electroluminiscencia observado parece ser debido principalmente a las interacciones interfaciales que se presentan entre el silicio y la película de ZnO:Ta, ya que a simple vista las emisiones se percibían de color amarillo/naranja como en fotoluminiscencia, pero la guía de onda mostró la emisión ubicada en el infrarrojo.
- El mecanismo de emisión observado se adjudica principalmente al silicio, por un mecanismo de tunelamiento de electrones pasando de la banda de valencia del silicio a la banda de conducción del ZnO:Ta, cuyo valor de umbral se alcanza a los 60V.
- Las estructuras se dañaban y dejaban de emitir a un valor cercano a los 80V, lo que parece dañar las estructuras debido a un efecto de avalancha entre la banda de valencia del silicio y la banda de conducción del ZnO:Ta.
- El papel de la película de ZnO:Ta en el mecanismo de conducción, fue aportar más portadores de electrones, lo que hizo a la película altamente dopada, mecanismo que favoreció el efecto de tunelamiento en polarización inversa.

TRABAJO A FUTURO

Después del trabajo realizado, queda la experiencia y conocimiento adquirido al trabajar con este óxido ZnO y la relativa novedad de doparlo con átomos de tantalio, ya que en la literatura se encuentran bastantes trabajos relacionados con ZnO pero pocos relacionados con ZnO:Ta, durante el tiempo de investigación, se observaron propiedades interesantes del material que podrían ser aplicados en otras áreas u otro tipo de dispositivos, tales como posibles trabajos a futuro que se pudieran proponer, tales como:

Dispositivo optoelectrónico: como se observó, el dispositivo fue capaz de presentar electroluminiscencia visible al ojo humano, por lo que se propone estudiar este tipo de estructuras para implementar en dispositivos optoelectrónicos aisladores que generalmente se utilizan para aislar la parte digital con una de potencia.

Procesos térmicos: Debido a los objetivos de esta tesis, no se incluyeron los resultados con tratamientos térmicos realizados, sin embargo, las curvas de fotoluminiscencia tratadas en hidrógeno incrementaban la emisión de fotoluminiscencia, y los tratados en oxígeno mostraban una mejoría en la calidad cristalina del ZnO.

Disminución del espesor de película de ZnO: como se mostró en los resultados morfológicos, la capa de ZnO:Ta presentaba espesores de entre 5 μ m y 100 μ m, este espesor hace que la corriente de excitación tenga que ser muy grande cuando se quiere observar el efecto de electroluminiscencia, por lo que reduciendo el espesor de la película es posible que las corrientes de excitación puedan ser menores y se pueda observar una mayor cantidad de emisión.

Mejorar el proceso de fotolitografía: los resultados presentados principalmente en cuanto a la caracterización eléctrica, fueron los correspondientes al mejor punto de 3mm obtenido, sin embargo, las corrientes de excitación no eran uniformes, algunas muestras comenzaban a emitir en 60V pero aumentando unos volts más, y la muestra se dañaba dejando de emitir, otros puntos no emitían con ningún voltaje de polarización, lo que muestra que el proceso de fotolitografía no fue uniforme en todas las áreas del sustrato.

Aplicación de la película ZnO:Ta como sensor de oxígeno: esta aplicación surge debido a que se observó que las películas cuentan con dos grandes propiedades que las harían viables para esta aplicación, una es la gran cantidad de vacancias de oxígeno que arroja, y la otra es el área superficial grande que presenta.

A. APÉNDICE A

A.1 Procedimientos experimentales

A.1.1 Limpieza de sustratos

El proceso de limpieza es un paso importante para la obtención de películas, sobre todo en aquellas en las que se van a estudiar sus propiedades en dimensiones de micro o nanómetros, ya que la mínima cantidad de polvo, óxido, grasa, o suciedad de cualquier otra índole, podría afectar considerablemente la respuesta cuando se realice una medición o caracterización, o inclusive, un mal proceso de lavado podría provocar que el material no se pueda obtener.

Para este trabajo, las obleas de silicio se limpiaron con un proceso estándar utilizando solamente soluciones de xileno, acetona y metanol, en ese orden por un tiempo de 20 minutos. El procedimiento fue el siguiente:

- 1.- Cortar las obleas de silicio con el tamaño deseado, y colocarlas en un soporte de teflón a manera de que no hagan contacto entre ellas para que la limpieza se haga en ambos lados del sustrato.
- 2.- Colocar el soporte donde se encuentran las obleas, dentro de un vaso de precipitado, el tamaño del vaso debe ser de un tamaño acorde al soporte y a la cantidad de obleas a lavar.
- 3.- Llenar el vaso de precipitado con xileno; el llenado de esta solución debe cubrir por completo las obleas de silicio, pero no es necesario que cubra el soporte de teflón utilizado. Se debe tener cuidado de no llenar demasiado el vaso de precipitado, ya que esto podría provocar que el líquido volteé el soporte y tire las obleas.
- 4.- Preparar el equipo de baño ultrasónico, llenando una parte de éste con agua destilada. La cantidad de agua debe ser media, ya que si es mucha, por efecto de flotación podría voltear el vaso de precipitado que se preparó anteriormente, y tampoco debe ser mínima la cantidad de agua, ya que si no es suficiente, el agua no podrá mover y agitar adecuadamente el vaso que se va a introducir, además, durante el proceso de lavado, el agua se evapora, por lo que ya no se podría llevar a cabo el movimiento ultrasónico de limpieza, y adicionalmente, el equipo se podría dañar si se queda en proceso de agitación sin agua.
- 5.- Cubrir el vaso de precipitado con un plástico adherente e introducirlo en el equipo de lavado ultrasónico.

- 6.- Colocar el reloj del equipo ultrasónico en un tiempo de lavado de 20 minutos y empezar el proceso (ON).
- 7.- Una vez terminado el tiempo de lavado, vaciar el líquido de xileno en un recipiente de reciclado, y proceder al llenado del vaso con obleas ahora con acetona.
- 8.- Para la solución de acetona, repetir los pasos del 3 al 6 descritos anteriormente, y una vez finalizado, proceder al lavado con metanol.
- 9.- El último proceso de lavado puede ser con etanol o metanol. Los pasos de lavado se repiten del paso 3 al número 6 descritos anteriormente.
- 10.- Una vez finalizados los pasos anteriores, se vacía el vaso de precipitado con la última solución usada, y se procede a enjuagar los sustratos con agua destilada.
- 11.- Finalmente, se colocan las obleas lavadas junto con el soporte, dentro del vaso de precipitado y se llena el vaso con alcohol hasta cubrir las obleas, esto hasta que se utilicen en el proceso de obtención por HFCVD. Para evitar la evaporación del alcohol, se cubre el vaso con una cubierta de plástico adherente, hasta que las obleas se vayan a utilizar en el equipo, donde se pueden secar con una secadora para poder utilizarlas en el proceso de crecimiento.

A.1.2 Películas de ZnO:Ta crecidas por HFCVD

El proceso de crecimiento con el equipo HFCVD se realizó con una variación en el equipo a como se estuvo trabajando en experimentos de maestría. En este caso, la principal variación fue que el reactor se saturó con hidrógeno hasta $\frac{3}{4}$ de la capacidad del tubo de cuarzo, es decir hasta 15cmHg, medidos desde la marca de vacío hasta la marca de presión atmosférica (Fig. A.1).

Una vez que se tiene la seguridad de que el sistema está completamente hermético y no se detectan fugas, se realizan los siguientes pasos para depositar la película:

- 1.- Colocar el sustrato en el porta sustratos del equipo.
- 2.- Colocar la pastilla fuente a una distancia de 2mm del filamento.
- 3.- Colocar el sustrato a una distancia de 4mm de la pastilla fuente.
- 4.- Cerrar el sistema y ponerlo a vacío para evacuar contaminantes del medio ambiente.
- 5.- Saturar el reactor con hidrógeno hasta el nivel de presión atmosférica.

6.- Cuando se haya alcanzado el nivel de presión atmosférica, vaciar nuevamente el reactor hasta el nivel de vacío.

7.- Realizar el paso 5 y 6 una vez más. En total, este paso se realizó dos veces para garantizar que no hubiera contaminantes dentro de la cámara de reacción. Este mismo paso, se puede realizar con nitrógeno, pero en este caso sólo se utilizó hidrógeno.

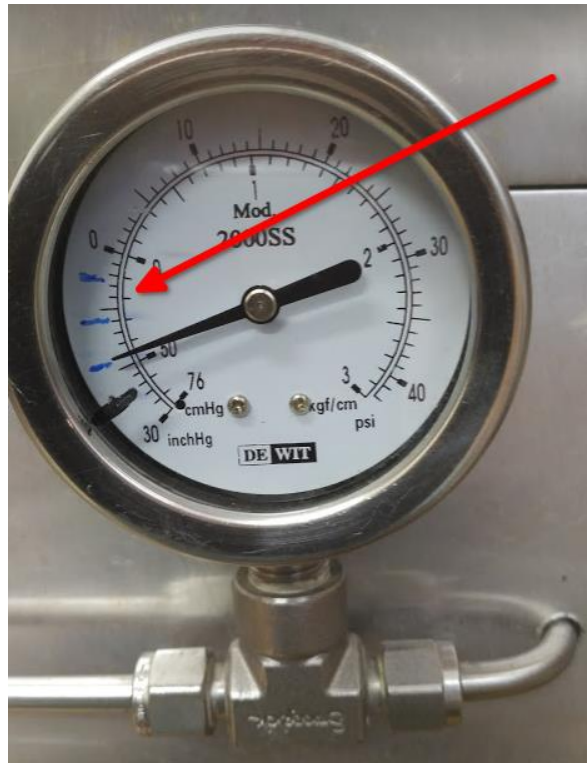


Fig. A.1: Válvula del equipo marcando la cantidad de hidrógeno introducido en el tubo del reactor.

8.- Una vez finalizado el proceso de limpieza de especies, se procede a saturar el tubo del reactor con hidrógeno hasta 3/4 de su capacidad (Fig. A.1).

9.- Cuando se tiene el nivel de hidrógeno deseado, se enciende el filamento por un tiempo de 3 minutos a un voltaje de 83.4V.

10.- Cuando hayan transcurrido los 3 minutos, se apaga el filamento y se vacía el tubo poniendo la llave de paso en vacío.

11.- Se deja enfriar el reactor por un tiempo aproximado de 30 minutos mínimo, o se puede apresurar este paso con el uso de un ventilador. En este paso se debe asegurar que la temperatura interna del reactor sea óptima con la temperatura del ambiente para evitar choques térmicos que pudieran romper el tubo de cuarzo.

12.- Una vez transcurrido el tiempo de enfriamiento, se abre la cámara de reacción y se saca el sustrato con la película depositada. Los pasos del 1 al 12 se repiten cuantas veces se requiera depositar una nueva película.

IMPORTANTE: Se recomienda tener extrema precaución con este método de trabajo, ya que al mantener el gas de hidrógeno dentro de la cámara de reacción a la temperatura de trabajo (800°C), se crean dentro del tubo reacciones exotérmicas que contribuyen a la expansión del sistema, lo que podría provocar que el tubo explote, lo que representaría un peligro para el usuario y las instalaciones de trabajo. Por lo tanto, se recomienda hacer experimentos previos variando temperatura y saturaciones de hidrógeno previas, a modo de que se utilicen parámetros de trabajo seguros.

A.1.3 Colocación de contactos por medio del equipo sputtering

El equipo de sputtering que se utilizó es bastante sofisticado, por lo que se debe tener cuidado con el uso del mismo, es recomendable tener la ayuda de un experto que maneje dicho sistema a menos que se tenga la suficiente seguridad de saber manejarlo. En esta sección se colocan los pasos que se siguieron para el manejo de dicho equipo:

- 1.- Colocar el sustrato en el que se va a depositar la película en el porta sustrato del equipo, y una vez terminado, cerrar la cámara de reacción.
- 2.- Encender la bomba mecánica de la cámara principal hasta que llegue a 20mTorr.
- 3.- Cuando se tengan los 20mTorr con la bomba mecánica, encender la bomba turbo a 18,000RPM hasta alcanzar 4×10^{-5} Torr en la cámara de presión, cuando se alcance la presión mencionada cambiar las RMP de la bomba turbo a 27,000 por un tiempo de 5 minutos.
- 4.- Después de los 5 minutos a 27,000RPM regresar la bomba turbo a 18,000RPM.
- 5.- Abrir la llave de paso de gas argón, e introducir la cantidad de este gas hasta la presión de trabajo deseada, para este trabajo fue de 12mTorr.
- 6.- Presionar el botón de encendido general de la fuente de voltaje.
- 7.- Fijar la potencia de trabajo requerida, para este trabajo se usaron 125W para depositar la película de AZO y 40W para la película de aluminio.
- 8.- Cuando se tenga la potencia requerida, oprimir el botón R/F-On/Off para encender la fuente. En este punto, se debe observar una emisión de color "rosa" dentro de la cámara principal.

9.- Esperar el tiempo de depósito requerido, para este trabajo se dejaron 3 horas para el depósito de AZO y 1.5 horas para el depósito de aluminio.

En este punto se habría terminado el proceso de depósito, pero si se requiere seguir depositando más películas, se puede utilizar la pre-cámara para no esperar a hacer el vacío desde el inicio; para esto, se continuará con los siguientes pasos:

9.1.- Apagar la fuente de voltaje.

9.2.- Cerrar la llave de argón.

10.- Encender la bomba mecánica de pre cámara hasta 1.5×10^{-2} Torr.

11.- Encender la bomba turbo en la pre cámara hasta llegar a 4.2×10^{-4} Torr (con este paso se igualan las presiones de la cámara principal con la pre cámara).

12.- Abrir la compuerta que divide ambas cámaras.

13.- Meter el brazo en la cámara principal y girarlo para extraer el porta sustratos.

14.- Extraer el brazo ya con el porta sustratos y moverlo a la posición de pre-cámara.

15.- Cerrar la compuerta que divide ambas cámaras.

16.- Apagar la bomba turbo de la pre cámara y esperar a que llegue a cero.

17.- Apagar la bomba mecánica de la pre cámara.

18.- Esperar a que la presión de la pre cámara llegue a presión normal.

19.- Ventear la pre cámara hasta llegar a la presión atmosférica, una vez alcanzada dicha presión, abrir la compuerta de la pre cámara y retirar la muestra.

Si se requiere hacer otro depósito, se coloca la nueva muestra en el porta sustrato, se cierra la compuerta de la pre cámara y se repiten los pasos del 10 al 11.

20.- Una vez alcanzada la misma presión en ambas cámaras, se abre la compuerta que divide la cámara principal y la pre cámara, y se introduce el brazo con el sustrato en el lugar del porta sustrato.

21.- Se retira el brazo de la cámara principal y se cierra la compuerta que divide ambas cámaras.

22.- Finalmente, se repiten los pasos de depósito del 3 al 9.

A.1.4 Dispositivos circulares usando fotolitografía

El método de fotolitografía utilizado en este trabajo fue un sistema casero que se usa en el área de impresión y diseño, ya que el método convencional utilizado en el laboratorio no arrojó los resultados esperados, y además el tiempo de acceso era limitado. Por esta razón, se procedió a hacer el proceso de fotolitografía como se describe a continuación:

1.- Preparar una habitación completamente oscura en la que no haya filtración de luz solar o luz blanca.

2.- Para alumbrar un poco el área de trabajo, se puede alumbrar la zona con un foco envuelto de papel celofán de color rojo o amarillo, aunque de preferencia se recomienda el papel de color rojo.

3.- Se utiliza una emulsión fotosensible que se aplica sobre el sustrato, en este paso, se colocó la emulsión en forma de pequeños círculos con diámetro de 3mm que era la forma que se requería para los dispositivos electroluminiscentes que se iban a caracterizar.

4.- Se expuso el sustrato ya con la emulsión en forma de pequeños círculos a una secadora por un tiempo de 3 minutos para acelerar el proceso de secado de la emulsión aplicada.

5.- Una vez seca dicha solución, se expuso el sustrato a una lámpara UV comercial por un tiempo de 5 minutos para endurecer la emulsión aplicada.

6.- Después, se introduce el sustrato a un recipiente de ácido fluorhídrico diluido con agua (en proporciones de 10ml de agua por 1ml de HF) por un tiempo aproximado de 3 minutos, durante este tiempo se debe agitar el sustrato en la solución de HF.

7.- Mientras se realiza el agitado mencionado anteriormente, se puede observar como las partes que no están cubiertas con la emulsión fotosensible se empiezan a desprender (partes de la película de ZnO:Ta), mientras que los pequeños círculos cubiertos con la emulsión permanecen en el sustrato.

8.- Después de agitar el sustrato por el tiempo mencionado, se retira el sustrato de esta solución, y ahora se introduce dicho sustrato en una solución comercial de nombre "sericlin".

9.- Se agita el sustrato dentro de la solución de sericlin por un tiempo aproximado de 3 minutos. En este paso, se puede observar cómo la emulsión fotosensible se empieza a desprender, pero la película que está debajo de dicha emulsión permanece en el sustrato.

10.- Finalmente, se saca el sustrato de la solución de sericlin y se procede a secar con la secadora.

REFERENCIAS

1. Neamen, D. A. *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*. (McGraw-Hill, 2002). doi:10.1016/S1369-7021(06)71498-5.
2. Sze, S. M. & Lee, M. K. *Semiconductor devices: physics and technology*. (John Wiley & Sons, 2010). doi:10.15713/ins.mmj.3.
3. Schroder, Dieter, K. *Semiconductor material and device characterization*. (John Wiley & Sons, 2006).
4. El Universal. Cronología del coronavirus: ¿cuándo se reportó la primera alerta? <https://www.eluniversal.com.mx/mundo/cronologia-del-coronavirus-cuando-se-reporto-la-primera-alerta> (2020).
5. BBC News Mundo. Coronavirus: covid-19, la enfermedad del nuevo virus surgido en China ya tiene nombre oficial. Reseña del noticiario BBC sobre el nombre oficial <https://www.bbc.com/mundo/noticias-51467578> (2020).
6. BBC News Mundo. Coronavirus: cómo es Wuhan, la ciudad china donde se originó el nuevo brote y aislada por las autoridades. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-internacional-51206219> (2020).
7. BBC News Mundo. La tecnología 5G ya es una realidad en partes de Estados Unidos y Corea del Sur: ¿cuándo llegará a América Latina? (2019).
8. NYT, M. S. 5G is a new frontier for mobile carriers and tech companies. <https://www.nytimes.com/2016/02/22/technology/5g-is-a-new-frontier-at-mobile-world-congress.html?searchResultPosition=12> (2016).
9. BBC News Mundo. La carrera de Estados Unidos y China por instalar primero la red 5G de dispositivos móviles. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-43970784> (2018).
10. NYT, M. S. What 5G will mean for you. <https://www.nytimes.com/2016/02/22/technology/what-5g-will-mean-for-you.html> (2016).
11. Willander, M. *et al.* Zinc oxide nanorod based photonic devices: Recent progress in growth, lightemitting diodes and lasers. *Nanotechnology* **20**, (2009).
12. Willander, M. *et al.* Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices. *Materials (Basel)*. **3**, 2643–2667 (2010).
13. Guo, L. *et al.* High responsivity ZnO nanowires based UV detector fabricated by the

- dielectrophoresis method. *Sensors Actuators, B Chem.* **166–167**, 12–16 (2012).
14. Adel S. Sedra, K. C. S. *001_Circuitos microelectrónicos. 4ed.* (OXFORD University Press, 2002).
 15. Pietruszka, R. *et al.* New efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **143**, 99–104 (2015).
 16. Vittal, R. & Ho, K. C. Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **70**, 920–935 (2017).
 17. Manthina, V. & Agrios, A. G. Band edge engineering of composite photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **169**, 416–423 (2015).
 18. CLIMENT MONTOLIU, F. & CASTELLA JUNZA, G. 043_Caracterización de la reacción de oxidación del tantalio a Ta₂O₅ mediante difracción de rayos X a alta temperatura, análisis térmico y microscopía electrónica de barrido. *BOLETÍN LA Soc. ESPAÑOLA DE Cerámica y Vidr.* **36**, 413–418 (1997).
 19. López, R. *et al.* Low temperature growth of Zn-ZnO microspheres by atomic hydrogen assisted-HFCVD. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **45**, 0–4 (2013).
 20. Lüth, H. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. (2015) doi:10.1007/978-3-319-10756-1.
 21. Angus, R. *017_The materials science of semiconductors. Springer* vol. 1 (Springer, 2008).
 22. Sze, S. M. *Book Review: Semiconductor Devices — Physics and Technology.* (John Wiley & Sons, 2002). doi:10.1177/002072098602300117.
 23. Boylestad, R. & Louis, N. *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos.* (Pearson Educación, 2003).
 24. Kawaharamura, T. Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets: Control of precursor flow. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, (2014).
 25. Seshan, K. *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Editon. Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Editon* (2002). doi:10.1201/9781482269680.
 26. Martin, P. M. *Deposition technologies for films and coatings. Noyes, Park Ridge, NJ* (2005).
 27. Herrera, V. H. Síntesis y caracterización de películas con óxidos de silicio y óxido de tantalio para su aplicación a diodos electroluminiscentes. (Benemérita Universidad

Autónoma de Puebla, 2016).

28. Bryant, W. A. The fundamentals of chemical vapour deposition. *J. Mater. Sci.* **12**, 1285–1306 (1977).
29. Coyopol, A. S. Obtención y estudio de las propiedades ópticas y estructurales de películas de SiO_x obtenidas por la técnica HFCVD. (Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2013).
30. AdNaNo. What is sputter technology? *AdNaNo* <https://www.adnanotek.com/magnetron-sputtering-deposition-msd.html#>.
31. Lugo, J. M. *et al.* Effects of the applied power on the properties of RF-sputtered CdTe films. *Mater. Res. Express* **6**, (2019).
32. Bhansali, S. & Vasudev, A. *MEMS for Biomedical Applications. MemS for Biomedical Applications* (Woodhead Publishing Limited, 2012). doi:10.1533/9780857096272.2.120.
33. PIKE-Technologies. CrushIR – Digital Hydraulic Press. vol. 53719 (2018).
34. Díaz-Becerril, T. *et al.* Structural and photoluminescent properties of a composite tantalum oxide and silicon nanocrystals embedded in a silicon oxide film. *J. Lumin.* **184**, 262–267 (2017).
35. Perez, I. *et al.* Evidence for structural transition in crystalline tantalum pentoxide films grown by RF magnetron sputtering. *J. Alloys Compd.* **712**, 303–310 (2017).
36. Ohmagari, S., Matsumoto, T., Umezawa, H. & Mokuno, Y. Ohmic contact formation to heavily boron-doped p+ diamond prepared by hot-filament chemical vapor deposition. *MRS Adv.* **1**, 3489–3495 (2016).
37. Kim, H. K. & Mathur, M. ZnO films deposited on GaAs substrates with a SiO₂ thin buffer layer. *J. Electron. Mater.* **22**, 267–273 (1993).
38. Yuan, L., Wang, C., Cai, R., Wang, Y. & Zhou, G. Temperature-dependent growth mechanism and microstructure of ZnO nanostructures grown from the thermal oxidation of zinc. *J. Cryst. Growth* **390**, 101–108 (2014).
39. Richard, D., Romero, M. & Faccio, R. Experimental and theoretical study on the structural, electrical and optical properties of tantalum-doped ZnO nanoparticles prepared via sol-gel acetate route. *Ceram. Int.* **44**, 703–711 (2018).
40. Krishnan, R. R., Vinodkumar, R., Rajan, G., Gopchandran, K. G. & Mahadevan Pillai, V. P. Structural, optical, and morphological properties of laser ablated ZnO doped Ta₂O₅ films. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **174**, 150–158 (2010).

41. López, R. *et al.* Structural properties of Zn-ZnO core-shell microspheres grown by hot-filament CVD technique. *J. Nanomater.* **2012**, (2012).
42. Khan, A. Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures. *J. Pakistan Mater. Soc.* **4**, 5–9 (2010).
43. Schumm, M. ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures, Doctoral dissertation, Julius–Maximilians University. *Doctoral dissertation* (2008).
44. Soosen, S. M., Koshy, J., Chandran, A. & George, K. C. Optical phonon confinement in ZnO nanorods and nanotubes. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **48**, 703–708 (2010).
45. Zhang, R., Yin, P. G., Wang, N. & Guo, L. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. *Solid State Sci.* **11**, 865–869 (2009).
46. Tzolov, M. *et al.* Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **379**, 28–36 (2000).
47. Goff, A. H. Le, Joiret, S., Saïdani, B. & Wiart, R. In-situ Raman spectroscopy applied to the study of the deposition and passivation of zinc in alkaline electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* **263**, 127–135 (1989).
48. Dobal, P. S., Katiyar, R. S., Jiang, Y., Guo, R. & Bhalla, a S. Raman scattering study of a phase transition in tantalum pentoxide. *J Raman Spectrosc* **31**, 1061 (2000).
49. Dobal, P. S., Katiyar, R. S., Jiang, Y., Guo, R. & Bhalla, A. S. Micro-Raman scattering and x-ray diffraction studies of $(\text{Ta}_{2-x}\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ ceramics. *J. Appl. Phys.* **87**, (2000).
50. Soni, U. & Sapra, S. The Importance of Surface in Core - Shell Semiconductor Nanocrystals. *J.Phys. Chem.* 22514–22518 (2010).
51. López, R. *et al.* Fast formation of surface Oxidized Zn Nanorods and urchin-like microclusters. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, (2014).
52. Lin, J. H. *et al.* Photoluminescence mechanisms of metallic Zn nanospheres, semiconducting ZnO nanoballoons, and metal-semiconductor Zn/ZnO nanospheres. *Sci. Rep.* **4**, 1–8 (2014).
53. Zhao, C. X. *et al.* Large-scale synthesis of bicrystalline ZnO nanowire arrays by thermal oxidation of zinc film: Growth mechanism and high-performance field emission. *Cryst. Growth Des.* **13**, 2897–2905 (2013).
54. Cheng, Y. *et al.* Preparation, microstructure and photoelectrical properties of Tantalum-doped zinc oxide transparent conducting films. *J. Alloys Compd.* **608**, 85–89 (2014).

55. Krishnan, R. R., Vinodkumar, R., Rajan, G., Gopchandran, K. G. & Mahadevan Pillai, V. P. Structural, optical, and morphological properties of laser ablated ZnO doped Ta₂O₅ films. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **174**, 150–158 (2010).
56. Wu, Y. *et al.* Microstructural and optical properties of Ta-doped ZnO films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Ceram. Int.* **42**, 10847–10853 (2016).
57. Ravichandran, K., Subha, K., Dineshbabu, N. & Manivasaham, A. Enhancing the electrical parameters of ZnO films deposited using a low-cost chemical spray technique through Ta doping. *J. Alloys Compd.* **656**, 332–338 (2016).
58. Subha, K., Ravichandran, K. & Sriram, S. Combined influence of fluorine doping and vacuum annealing on the electrical properties of ZnO:Ta films. *Appl. Surf. Sci.* **409**, 413–425 (2017).
59. Chitra, M., Uthayarani, K., Rajasekaran, N. & Girija, E. K. Preparation and characterisation of Al doped ZnO nanopowders. *Phys. Procedia* **49**, 177–182 (2013).
60. Bang, K. *et al.* Effects of Li doping on the structural and electrical properties of solution-processed ZnO films for high-performance thin-film transistors. *J. Alloys Compd.* **739**, 41–46 (2018).
61. Janotti, A. & Van De Walle, C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, (2007).
62. Li, G. & Kawi, S. High-surface-area SnO₂: a novel semiconductor-oxide. *Mater. Lett.* **34**, 99–102 (1998).
63. Bain, L. E. *et al.* Surface topography and chemistry shape cellular behavior on wide band-gap semiconductors. *Acta Biomater.* **10**, 2455–2462 (2014).
64. Jayakumar, O. D. *et al.* Green emission from ZnO nanorods: Role of defects and morphology. *Scr. Mater.* **62**, 662–665 (2010).
65. Özgür, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 1–103 (2005).
66. Rodnyi, P. A. & Khodyuk, I. V. Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Opt. Spectrosc.* **111**, 776–785 (2011).
67. Studenikin, S. A., Golego, N. & Cocivera, M. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.* **84**, 2287–2294 (1998).
68. Klingshirn, C. ZnO: From basics towards applications. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **244**, 3027–3073 (2007).

69. Turgut, G., Kaya, F. S. & Duman, S. Fabrication and characterization of n-ZnO/p-GaAs structure. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 7750–7755 (2018).
70. Soylu, M., Al-Ghamdi, A. A., Al-Hartomy, O. A., El-Tantawy, F. & Yakuphanoglu, F. The electrical characterization of ZnO/GaAs heterojunction diode. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **64**, 240–245 (2014).
71. Mönch, W. On the physics of metal-semiconductor interfaces. *Prog. Phys.* (1990).