



BUAP

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

***OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE
ZnO DEPOSITADAS POR ROCÍO PIROLÍTICO
ULTRASÓNICO PARA SU APLICACIÓN EN DETECTORES
FOTOCONDUCTIVOS***

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

Presentada por:
Mario Alberto Acosta Osorno 216570126

Dirigida por:
Dr. Salvador Alcántara Iniesta
Director
Dr. José Joaquín Alvarado Pulido
Codirector

*©BUAP, junio 2020.
Todos los derechos reservados.*

Beca CONACyT 287826

Sinodales:

Presidente: Dr. Mauricio Pacio Castillo

Secretario: Dra. María Josefina Robles Águila

Vocal: Dra. Blanca Susana Soto Cruz

Vocal: Dr. Jesús Israel Mejía Silva

Vocal: Dr. Alfredo Benítez Lara

Suplente: Dr. José Joaquín Alvarado Pulido

Para Gaby, mi fuente de inspiración.

Agradecimientos

Esta tesis no solo marca la culminación de 4 años de trabajo llenos de aprendizaje y crecimiento intelectual, personal y emocional, también indica el punto cumbre de una serie de etapas previas. Durante este tiempo tuve la fortuna de conocer y convivir con personas que me brindaron apoyo en distintas etapas del desarrollo del proyecto, a ellas y a las personas incondicionales en mi vida les escribo las siguientes líneas reconociendo y agradeciendo su aporte para alcanzar esta meta.

Es necesario comenzar agradeciendo a mi familia, a mis padres y mi hija, por darme vida y razón para vivirla. La primera persona a la cual quiero agradecer es a mi mamá, por brindarme siempre todo su amor, su apoyo incondicional y su comprensión. Por acompañarme a cada paso que he dado y respaldar todas mis decisiones, así como, por dotarme de todas las herramientas que me han permitido llegar hasta aquí. También, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi papá, por sus consejos, su apoyo incondicional y por enseñarme valores como respeto, perseverancia y dedicación, que han sido pieza clave durante mi desarrollo. Finalmente, agradezco a mi hija, mi flaquita preciosa, por ser el mejor aliciente para seguir adelante, por brindarme su amor y, sobre todo, por la paciencia, comprensión, apoyo y madurez que mostró durante todo el tiempo que duró esta aventura.

Sin duda alguna, este proyecto no hubiese podido salir avante sin el acompañamiento de mis asesores. Quiero agradecer al Dr. Sam la confianza depositada en mí, su gran apoyo y solidaridad, y por ser guía y ejemplo de lo que es un investigador, aquél que mantiene viva la curiosidad y las ganas de aprender; por tener esa iniciativa que lo caracteriza y por involucrarse en los proyectos trabajando codo a codo al interior del laboratorio dando muestra de ese compromiso con la docencia y con la superación de cada uno de sus estudiantes. De igual manera quiero agradecer al Dr. Joaquín por su dirección en el análisis y discusión de los resultados, en la estructuración del artículo y por compartir su experiencia y conocimiento dando un mayor soporte teórico al trabajo.

Para el desarrollo de esta tesis contamos con el apoyo de distintos investigadores y centros. Agradecemos al Ing. Miguel Luna (SEES-CINVESTAV), al M.C Adolfo Tavira (SEES-CINVESTAV), a la Dra. Judith Percino (Centro de Química-BUAP), al Dr. Miguel Méndez Rojas (UDLAP), al Dr. Iván Oliva (CINVESTAV-Mérida), al Dr. Javier Martínez (CIDS-BUAP) y a la Dra. Laura Serrano (IFUAP-BUAP) por su colaboración con las mediciones de transmitancia, XRD, AFM, SEM, XPS, respuesta espectral y efecto Hall, respectivamente. Hablando de colaboraciones, deseo hacer un reconocimiento especial a mis amigos: Maribel, por su ayuda en la capacitación del uso y manejo del sistema de rocío pirolítico ultrasónico así como su apoyo en las cuestiones químicas, Ramón, por su apoyo en el traslado de muestras, gestión de varias de las caracterizaciones y por ser una voz crítica y objetiva de los resultados que se iban obteniendo, y Gabriel y Primavera, por su amabilidad y apoyo en las mediciones de respuesta espectral, responsividad y fotocorriente transitoria.

Durante la estancia en la University of Texas at Dallas, tuve la fortuna de conocer grandes personas que me dieron la mano y me brindaron su amistad. Agradezco profundamente su apoyo a los doctores Israel Mejía y Chadwin Young por abrirme las puertas de la universidad y darme todas las facilidades para trabajar en el cuarto limpio. También quiero agradecer a todos los compañeros y amigos que conocí allá, Carlos Ávila, Isabel, Candace, Bayron, Gaby, César, Gibran, Martín, Heber, Javier, Carlos

Hernández y Pavel, por su ayuda en el manejo de los equipos, por las mediciones y por hacer la estancia más comfortable y llevadera. Finalmente quiero agradecer al personal del cuarto limpio, especialmente a Gordon Pollack.

No puedo dejar fuera de los agradecimientos a todos los amigos que fui haciendo durante esta etapa, aquellos que con su presencia propiciaron un ambiente de alegría y con quienes compartí conocimiento, risas y anécdotas que, sin duda, siempre recordaré. Agradezco a Leo, Isma, Irene, Eli, Fany, Gerardo, Raquel, Erasmo, Denise, Yesmin, Fernando, Marino, Rafa, Josué, Esteban y Pacheco. Es necesario hacer un reconocimiento también a Jorge y Jani, por realizar su trabajo siempre con una sonrisa y una actitud propositiva.

Finalmente quiero agradecer a CONACYT por la beca otorgada para la realización del doctorado y la estancia, así como a la VIEP por el apoyo económico brindado para el vuelo de la estancia, material de laboratorio y asistencia al congreso.

Resumen

Esta tesis describe el trabajo realizado en la obtención y caracterización de películas de óxido de zinc (ZnO) depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, y su aplicación en detectores fotoconductorivos de luz ultravioleta (UV). El escrito está dividido en 4 capítulos: marco teórico, desarrollo experimental, resultados y discusión, y conclusiones y trabajo a futuro.

En el primer capítulo se exponen los tópicos teóricos esenciales para entender el desarrollo experimental y los resultados obtenidos. Durante este capítulo se habla de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del ZnO así como de los métodos más reportados para su obtención, haciendo énfasis en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (USP, por sus siglas en inglés). En la última sección de este capítulo se aborda la teoría del detector fotoconductorivo y sus principales características.

En el segundo capítulo se plantea el desarrollo experimental de la tesis. En esta sección se habla acerca de la construcción del sistema USP y del horno utilizado para los recocidos de las películas obtenidas. También se explica la metodología para obtener las películas de ZnO, como se prepara la solución precursora, la limpieza de los distintos sustratos utilizados y las variaciones hechas para los experimentos. Por último, se exponen los pasos que se siguieron para desarrollar los detectores fotoconductorivos presentados y las variaciones entre ellos.

En el tercer capítulo se presenta la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas de ZnO obtenidas por la técnica USP a distintos tiempos y temperaturas de depósito. A partir de estas caracterizaciones se determinó que la condición de depósito de 410 °C y 8 min proporciona películas con una alta cristalinidad en la dirección (002) y una mayor absorción a una longitud de onda de 380 nm. Además, se muestra que las películas depositadas presentan una alta resistividad, del orden de decenas de k Ω -cm. Se probaron distintos métodos para disminuir la resistividad de las películas, como son: recocido en ambiente de argón, recocido en ambiente de nitrógeno e impurificando con átomos flúor. Los recocidos fueron los que dieron mejores resultados. Las películas con recocido en ambiente de nitrógeno fueron caracterizadas eléctrica, estructural, morfológica y composicionalmente y comparadas con las películas sin recocido. Los resultados mostraron que el recocido disminuye la resistividad en 3 órdenes de magnitud, aumenta la cristalinidad, disminuye las fronteras de grano y afecta la estequiometría de las películas. Finalmente, se presentan las mediciones realizadas a los detectores fotoconductorivos hechos a partir de películas de ZnO con alta y baja resistividad, donde se varió el área activa del detector y los contactos utilizados (de aluminio y de ITO). Estos detectores fueron caracterizados mediante curvas I-V, respuesta espectral y fotocorriente transitoria. Los resultados mostraron que los detectores fotoconductorivos desarrollados con las películas recocidas presenta una corriente en oscuridad más alta que los detectores hechos con las películas sin recocer, debido al aumento de vacancias de oxígeno. También, las mediciones mostraron que las condiciones que favorecen la responsividad de los fotoconductorivos son: contactos semitransparentes de ITO, una menor área activa y películas de ZnO de baja resistividad. Además, se observó que el tiempo de vida de los portadores es mayor en los detectores hechos con las películas de ZnO recocidas.

Con este trabajo de tesis se obtuvieron resultados satisfactorios y nos permitió visualizar nuevas líneas de investigación es por esto que, en el capítulo cuatro, se presentan las conclusiones obtenidas y

se plantean el trabajo a futuro.

Finalmente, se añaden 3 apéndices. En el primero se habla acerca del método utilizado, en la University of Texas at Dallas (UTD), para la limpieza de sustratos de vidrio. En el segundo apéndice se plantea una metodología para realizar el estudio del efecto del dopaje con flúor en las películas de ZnO depositadas por la técnica USP. Por último, en el tercer apéndice se plantea la implementación de un sistema USP giratorio, para la obtención de películas de ZnO de mayor uniformidad.

Índice general

Introducción	XVII
Antecedentes históricos	XVII
Objetivos	XVIII
1. Marco teórico	1
1.1. Propiedades del Óxido de Zinc	1
1.1.1. Propiedades estructurales	1
1.1.2. Propiedades ópticas	3
1.1.3. Propiedades eléctricas	6
1.2. Métodos de Obtención del Óxido de Zinc	8
1.2.1. Sputtering	8
1.2.2. CVD	9
1.2.3. Rocío pirolítico ultrasónico	10
1.3. Fotodetectores	12
1.3.1. Detector fotoconductor	12
1.3.2. Contacto óhmico	13
1.3.3. Responsividad	14
1.3.4. Límites de detección y ruido	15
Bibliografía	20
2. Desarrollo experimental	21
2.1. Construcción del sistema de rocío pirolítico ultrasónico y del horno para recocidos	21
2.1.1. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico	21
2.1.2. Horno de una zona	24
2.2. Obtención de las películas de ZnO	24
2.3. Obtención de los detectores fotoconductivos	27
Bibliografía	31
3. Resultados y discusión	33
3.1. Caracterización de las películas de ZnO	34
3.1.1. Caracterización estructural	34
3.1.2. Caracterización óptica	36
3.1.3. Espesor y resistividad de las películas de ZnO	36
3.1.4. Análisis de las películas de ZnO con y sin recocido	40
3.2. Caracterización de los detectores	45
Bibliografía	54

4. Conclusiones y trabajo a futuro	55
4.1. Conclusiones	55
4.2. Trabajo futuro	56
A. Limpieza de vidrios	57
A.1. Introducción	57
A.2. Procedimiento	57
A.3. Conclusión	58
B. Películas de óxido de zinc dopadas con flúor	59
B.1. Resumen	59
B.2. Planteamiento	59
B.3. Antecedentes	60
B.4. Objetivo general	60
B.5. Objetivos particulares	60
B.6. Metodología	61
Bibliografía	63
C. Diseño de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico giratorio	65
C.1. Resumen	65
C.2. Justificación	65
C.3. Objetivo general	66
C.4. Objetivos particulares	66
C.5. Metodología	66
Bibliografía	67

Índice de figuras

1.1. Estructuras cristalinas del ZnO (a) roca de sal, (b) zinc blenda y (c) wurtzita. Las esferas color gris representan a los átomos de zinc, mientras que las de color negro representan átomos de oxígeno.	3
1.2. Diagrama de bandas del ZnO en estructura wurtzita [11]	4
1.3. Absorbancia en las regiones UV-Vis-IR de películas de ZnO con diferentes espesores [15] .	5
1.4. Diagrama general de un sputtering	8
1.5. Representación general del proceso CVD	10
1.6. Esquema de los 4 procesos de depósito por rocío pirolítico propuestos por Viguie y Spitz	11
1.7. Geometría de un fotoconductor de longitud L y área A [36]	13
2.1. Imagen comparativa del (a) antes y (b) después del sistema USP construido en el CIDS-BUAP. El sistema nuevo presenta ventajas como mayor portabilidad, accesibilidad para rellenar el vaso que contiene la solución, la parrilla es más grande y puede ampliarse para colocar 2 nebulizadores y depositar 2 materiales distintos.	22
2.2. Fotografía del sistema USP. (a) Boquilla de cuarzo, (b) nebulizador con tapa de acrílico y vaso de precipitado para coloca la solución precursora y (c) parrilla con control de temperatura.	23
2.3. Esquema del sistema USP. Las flechas indican el flujo de la nube desde el humidificador hasta el sustrato	23
2.4. (a) Gráfica de temperatura contra tiempo del horno para recocidos y (b) Horno para recocidos con control de temperatura.	24
2.5. Fotografías de las mascarillas utilizadas para el depósito de los contactos en los detectores fotoconductivos. (a) Mascarilla 50/40, con área activa de $1.12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ y (b) mascarilla 20/40, con área activa de $1.672 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$	27
2.6. Estructura de los detectores realizados con la mascarilla (a) 50/40 y (b) 20/40. El color gris representa los 280 μm de silicio, como sustrato, el color naranja los 50 nm de SiO_2 , el color azul los 200 nm de ZnO y finalmente el color amarillo los 100 nm de contactos. .	28
2.7. Fotografía del montaje de los detectores en la placa fenólica para la medición de la responsividad.	29
2.8. Densidad de potencia de la lámpara de halógeno con filamento de tungsteno utilizada para las mediciones de respuesta espectral de los detectores fotoconductivos.	30
3.1. Patrones de difracción de rayos X de las películas de ZnO obtenidas por la técnica USP con diferentes tiempos de depósito a una temperatura de (a) 380 °C, (b) 410 °C, (c) 440 °C y (d) 470 °C.	35

3.2. Espectros de transmisión óptica de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio por la técnica USP a diferentes temperaturas y tiempos de depósito de (a) 4 min, (b) 6 min y (c) 8 min. Las muestras obtenidas con un tiempo de 8 minutos a 410 y 440 °C presenta el valor más bajo de transmitancia en el borde de absorción.	37
3.3. Gráfica de absorción óptica de la película de ZnO obtenida a 410 °C con un tiempo de depósito de 8 min por la técnica USP.	38
3.4. Fotografías de 3 muestras de películas de ZnO depositadas sobre silicio a 410 °C por 8 min indicando el espesor en cada color, medido mediante elipsometría.	38
3.5. Mediciones CTLM con un radio interno de 50 μm , (a) mediciones I-V a distintas separaciones " d ". (b) Gráfica de resistencia contra d	39
3.6. (a) Patrones de difracción de rayos X de muestras de ZnO sin y con recocido con (b) un acercamiento al pico correspondiente al plano (002). El recocido mejoró la cristalinidad de las películas.	41
3.7. Imágenes AFM de películas de ZnO sin (a) y con (b) recocido. El tamaño de grano para las muestras sin recocido es menor a 300 nm mientras que para las películas recocidas el tamaño está entre 1.5 y 2 μm	42
3.8. Micrografías SEM de películas de ZnO sin (a) y con (b) recocido. Es posible observar fronteras de grano bien definidas para la muestra sin recocido, mientras que para la película con recocido se observa la aglomeración de granos y las fronteras de grano no bien definidas.	43
3.9. Espectros XPS correspondientes a la emisión Zn 2p de películas delgadas de ZnO sin (a) y con (b) recocido.	43
3.10. Espectros XPS de la emisión O 1s en películas delgadas de ZnO con y sin recocido. . . .	44
3.11. Micrografías SEM transversales de las muestras sin (a) y con (b) recocido con su correspondiente mapeo elemental EDS de oxígeno, zinc y silicio.	46
3.12. Gráfica de corriente contra voltaje de la unión Al-ZnO-Al para las películas sin (a) y con (b) recocido y de la unión ITO-ZnO-ITO para las películas sin (c) y con recocido (d). .	47
3.13. Gráficas de fotocorriente de los diferentes detectores realizados (a) D1 (b) D2 (c) D3 (d) D4 (e) D5 (f) D6 (g) D7 y (h) D8	49
3.14. Gráficas comparativas de la respuesta espectral de los fotoconductores realizados con películas de ZnO con y sin recocido. Las figuras (a) y (b) corresponden a los detectores realizados con la mascarilla 50/40 con área activa de $1.12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ y contactos de aluminio e ITO, respectivamente. Las figuras (c) y (d) corresponden a los detectores realizados con la mascarilla 20/40 con área activa de $1.672 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, con contactos de aluminio e ITO, respectivamente	50
3.15. Espectros de transmisión óptica de las películas de ITO depositadas por la técnica de sputtering como contacto para los detectores fotoconductivos.	51
3.16. Fotocorriente transitoria de los detectores fotoconductivos con contactos de aluminio y distribución 50/40 realizados a partir de películas de ZnO con y sin recocido bajo la iluminación de un láser violeta de 405 nm y 60 mW de potencia.	52

Índice de tablas

2.1. Lista de los detectores realizados con sus distintas características.	28
3.1. Relación de orientación del eje c (I) de las películas de ZnO depositadas a distintos tiempos exposición y temperaturas de sustrato.	35
3.2. Valores de resistencia de hoja y resistividad calculados a partir de la medición CTLM a distintas medidas de radio interno (r) de una película de ZnO obtenida a 410 °C y 8 min con la técnica USP.	39
B.1. Condiciones experimentales para el depósito de películas de ZnO mediante la técnica USP.	61

Introducción

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor que, a pesar de que ha sido estudiado desde hace varios años, recientemente ha llamado la atención de los investigadores por sus propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, estabilidad química, así como su compatibilidad con sustratos flexibles y de vidrio. Entre las propiedades más interesantes están: 1) el hecho de poseer un ancho de banda prohibido directo de 3.4 eV, 2) tener una conductividad intrínseca tipo n, 3) cristalizar, bajo condiciones de equilibrio, en forma hexagonal tipo wurtzita, 4) tener un alto punto de fusión (~ 1900 °C), y 5) presenta propiedades piezoeléctricas. Lo anterior, convierte al ZnO en un material útil para la fabricación de sensores, transistores, dispositivos optoelectrónicos y como óxido conductor transparente en celdas solares, pantallas de cristal líquido, espejos de calor y multicapas de sistemas de conversión.

Además de sus múltiples cualidades, el ZnO se ha vuelto foco de investigación en los últimos años, debido a la posibilidad de obtenerlo en forma cristalina a bajas temperaturas (en comparación con el silicio) y en algunos casos se ha obtenido incluso a temperatura ambiente, lo cual permite su depósito sobre sustratos como vidrio o plástico. El ZnO ha sido obtenido mediante técnicas como sputtering, depósito químico en fase vapor, depósito por láser pulsado, sol-gel, baño químico y rocío pirolítico ultrasónico (USP), entre otras. El USP es una técnica simple la cual ofrece ventajas como reproducibilidad, la posibilidad de producir películas de gran área a un bajo costo y con una mínima producción de residuos.

Por otra parte, el monitoreo de radiación ultravioleta (UV) a nivel de suelo por la emisión solar, es un tema de interés en el sector salud debido al aumento en la tasa de incidencia de cáncer de piel. Por esta razón, el estudio de la fotodetección UV ha atraído considerablemente la atención de los investigadores. En términos de radiación UV, la comisión internacional de iluminación (CIE) ha dividido el espectro UV en tres bandas, de acuerdo con la longitud de onda: UVA (320 a 400 nm), UVB (280 a 320 nm) y UVC (100 a 280 nm). La capa de ozono es capaz de filtrar la radiación UVB y UVC que son las formas más fuertes y potencialmente más dañinas, especialmente en la longitud de onda de 270 nm, de acuerdo con la comisión internacional de protección contra la radiación no ionizante (ICNIRP). Por tal razón, el monitoreo de radiación UVB y UVC a nivel de suelo es un tema de bastante interés ya que, un decremento del 1 % en la capa de ozono provocará un incremento del 2 % en los niveles de radiación UV, lo que implicaría un aumento del 3 % en la incidencia de cáncer de piel.

Por lo anterior, en este trabajo se pretende utilizar al ZnO, depositado por la técnica de USP, como capa activa de un dispositivo fotodetector, para su posible aplicación como sensor de radiación UV.

Antecedentes históricos

El ZnO es un material que ha sido investigado desde hace más de 60 años. Los primeros reportes sobre este material datan de la primera mitad del siglo XX, los cuales fueron enfocados al estudio del radio iónico y estructura cristalina, calor específico (incluso a bajas temperaturas), densidad, propiedades ópticas, crecimiento, dopaje y transporte eléctrico, estructura de bandas y excitones libres o

enlazados, investigación de luminiscencia por centros profundo o en la resonancia del espín electrónico, y emisiones ópticas no lineales y estimuladas. En el lapso de fines de la década de 1960 hasta mediados de los 1980 se dio un gran avance en la investigación del ZnO motivado por su cristalinidad, la obtención de la primera capa epitaxial y su ancho de banda prohibido amplio y directo. Esta última propiedad volvía al ZnO uno de los candidatos ideales para la obtención de dispositivos emisores de luz (ledes y láseres) que operaran en el rango del azul/UV.

A mediados de la década de 1980, el interés en el ZnO disminuyó debido, básicamente a dos razones, la llegada de las estructuras reducidas en dimensión con efectos cuánticos y la complejidad de la obtención de la conductividad tipo p (necesaria para la fabricación de ledes y diodos láser). Éste último factor se vio aumentado con la obtención de los primeros dispositivos emisores de luz basados en nitruro de galio (GaN), los cuales resolvían la necesidad de operar en el rango del azul/UV, ya que el GaN era uno de los principales competidores del ZnO al poseer propiedades semejantes como ancho de banda prohibido, estructura cristalina, movilidad de portadores y conductividad térmica.

A pesar de que el GaN ha demostrado ser un material bastante eficiente para las aplicaciones optoelectrónicas, el ZnO presenta distintas ventajas sobre él, como son la disponibilidad de obtener grandes monocristales por homo-epitaxia, la insensibilidad de daños contra radiación, es más barato y no venenoso, los dopantes magnéticos como son el Co, Mn, o Fe, no introducen simultáneamente portadores dopantes como en el caso de los semiconductores III-V y finalmente, la situación de las patentes es más abierta para el ZnO que para el GaN.

A partir de fines del siglo XX se dio un repunte importante sobre el estudio del ZnO en distintas áreas de investigación. Uno de los campos más estudiados es la aplicación de este material como óxido conductor transparente (TCO) para utilizarlo como contacto transparente en celdas solares. También se han hecho estudios para la utilización de este material en la excitación y detección de micro trampolines (cantilevers) o diafragmas micromaquinados gracias a sus propiedades piezoeléctricas. Otra línea de investigación es la obtención de ZnO nano estructurado, útil en varias aplicaciones. Por otro lado, gracias a sus propiedades ópticas, la investigación de ZnO como fotodetector en el rango del UV, como centellador para la detección de partículas α o como capa activa en transistores de película delgada (ya sea para usarlo como matriz activa de pantallas LCD o como detector de luz UV) son áreas de reciente estudio.

Como podemos ver, a pesar de que el ZnO ha sido estudiado desde hace mucho tiempo, los usos, aplicaciones y líneas de investigación que tiene son amplias gracias a sus propiedades. La importancia que ha tenido este material en el desarrollo tecnológico a lo largo de la historia es muy significativa, así como su potencial para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas futuras.

Objetivos

Objetivo general

Obtener y caracterizar películas de ZnO depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (USP) para su aplicación en detectores fotoconductivos de luz ultravioleta.

Objetivos particulares

- Caracterizar y optimizar el sistema USP del CIDS-BUAP
- Obtener películas de ZnO mediante la técnica USP
- Caracterizar estructural, óptica, morfológica y eléctricamente las películas obtenidas.
- Caracterizar el contacto metal-semiconductor mediante pruebas I-V.

- Diseñar de proceso tecnológico.
- Obtener un detector fotoconductor con ZnO como capa activa.
- Caracterizar el detector mediante respuesta espectral.

Capítulo 1

Marco teórico

A lo largo de este capítulo se hablará del óxido de zinc (ZnO) orientando la información a las características que son de interés para el desarrollo de esta tesis.

En la primera parte de este capítulo se analizan las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del ZnO, enfocado la información a la utilización de este material como capa activa de un fotodetector UV. También se habla de las técnicas para medir y caracterizar dichas propiedades.

En la segunda parte del capítulo se hace un breve recorrido por los métodos más reportados para la obtención del ZnO, haciendo énfasis en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (USP) por ser el utilizado en este trabajo.

Finalmente, en la última sección de este capítulo se habla acerca de los distintos fotodetectores de luz UV que se han desarrollado basados en ZnO, cerrando el capítulo con la explicación y funcionamiento del detector fotoconductor.

1.1. Propiedades del Óxido de Zinc

El ZnO es un material semiconductor II-VI que ha sido investigado desde hace varios años. Los primeros reportes sobre este material datan de la primera mitad del siglo XX. Para fines de la década de los años 60 hasta mediados de los 80 se dio un gran avance en la investigación del ZnO, por ser uno de los candidatos ideales para la obtención de dispositivos emisores de luz (ledes y láseres) que operaran en el rango del azul-UV, pero a mediados de la década de los 80s, el interés en el ZnO disminuyó debido a la complejidad de la obtención de la conductividad tipo p y la obtención de los primeros dispositivos emisores de luz basados en nitruro de galio (GaN).

Durante la década de los 90 hubo muy poco estudio respecto al ZnO, pero actualmente, cualidades como transparencia en el rango visible, un alto punto de fusión, efecto piezoeléctrico y la posibilidad de obtenerlo a bajas temperaturas, lo han hecho objeto de múltiples estudios que abren la puerta a nuevas líneas de investigación para aplicar el material en la fabricación de sensores, transistores y dispositivos optoelectrónicos.

Debido al amplio estudio realizado sobre el ZnO, hacer un análisis profundo de cada una de sus propiedades sería excesivo, ya que varios tópicos quedan fuera de los objetivos de este trabajo, por esta razón, nos centraremos únicamente en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

1.1.1. Propiedades estructurales

Conocer la estructura cristalina de un semiconductor es algo fundamental para su estudio, ya que, conocer el arreglo atómico permite comprender las interacciones entre los átomos en la red cristalina

y con esto, las propiedades ópticas y eléctricas.

El ZnO está formado por zinc ($_{30}\text{Zn}$) del grupo II^b, y oxígeno ($_{8}\text{O}$) del grupo VI. Cada ion de zinc está rodeado de cuatro iones de oxígeno en una configuración tetraédrica y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es típica del enlace covalente sp^3 , pero los materiales con este tipo de coordinación también tiene un carácter iónico. El ZnO es un compuesto semiconductor II-VI cuya ionicidad reside en la frontera entre un semiconductor iónico y covalente [1, 2]. Los tetraedros formados por el enlace se van apilando de forma tal que quedan “capas” intercaladas de cada uno de los átomos que conforman la molécula. Generalmente este arreglo de tetraedro puede dar como resultado, ya sea una estructura hexagonal wurtzita o una estructura cúbica zinc-blenda, dependiendo de la secuencia de apilamiento de las bicapas. También, mediante la aplicación de alta presión durante el proceso de formación de la red cristalina, puede ser formada la estructura roca de sal, característica del enlace iónico cloruro de sodio (NaCl) [3].

La estructura cristalina natural del ZnO es la wurtzita. Esta estructura tiene una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red, a y c , en una proporción de $c/a = \sqrt{8/3}$ y pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 o $P6_3mc$. La estructura está compuesta de dos subredes hexagonales de empaquetamiento compacto interpenetradas, cada una de un tipo de átomo. Estas subredes se encuentran desplazadas una con respecto de la otra a lo largo del eje c por una cantidad $u = 3/8$ (en unidades de c) en una estructura wurtzita ideal. Cada subred incluye cuatro átomos por celda unitaria y cada átomo de un tipo está rodeado por cuatro átomos del otro tipo y viceversa en un arreglo tetraédrico. Debe señalarse que existe una fuerte relación inversamente proporcional entre la razón c/a y el parámetro u , es decir cuando la razón c/a incrementa, el parámetro u decrece. La razón c/a también se relaciona con la diferencia de electronegatividades de los dos elementos del compuesto. Elementos con grandes diferencias presentan una mayor desviación de la razón c/a ideal. Los valores de las constantes de red del ZnO en fase wurtzita son $a = 0.3249(6)$ nm y $c = 0.52042(20)$ nm [4].

El ZnO puede ser obtenido en la estructura roca de sal (NaCl) a altas presiones. La razón de esto es que la reducción de las dimensiones de la red causa la interacción coulombica entre iones que favorece el enlace iónico sobre el covalente natural. El grupo espacial de la estructura roca de sal es $Fm3m$. La presión que induce el cambio de fase de wurtzita a roca de sal en el ZnO es aproximadamente de 10 GPa además de que se decrementa un gran volumen, cerca del 17 %, según lo reportado por Bates *et al.*, [1].

La estructura zinc blenda es metaestable y puede ser estabilizada solo por crecimientos heteroepitaxiales en sustratos con estructura cúbica [1]. La simetría de la estructura zinc blenda está dada por el grupo espacial $F\bar{4}3m$ y compuesta de dos subredes cúbicas centradas en las caras interpenetradas y desplazadas a lo largo de la diagonal del cuerpo por un cuarto de la diagonal principal. Tiene cuatro átomos por celda unitaria y cada átomo de un tipo está coordinado tetraedralmente con cuatro átomos de otro tipo y viceversa. En la figura 1.1 se presentan las representaciones de las tres estructuras cristalinas del ZnO.

Una de las técnicas de caracterización más utilizadas para estudiar la estructura cristalina de un material es la difracción de rayos X (XRD). Mediciones de XRD realizadas a películas de ZnO obtenidas bajo las técnicas de rocío pirolítico (SP) y rocío pirolítico ultrasónico (USP) han mostrado que se obtiene la estructura wurtzita de dicho material. También han mostrado que, a bajas temperaturas de depósito se obtienen películas policristalinas con una orientación cristalográfica preferencial (100) [5], mientras que a altas temperaturas se obtienen películas con orientación (002) [6]. Sin embargo, Youngjin *et al.*, [7] reportaron la obtención de películas con alta cristalinidad en la orientación (002) con la técnica USP a una temperatura de 420 °C utilizando una solución precursora con una concentración de acetato de zinc del 0.05 mol % con un tiempo de depósito de 2 horas. Por su parte Fujimura *et al.*, [8] obtuvieron películas de ZnO mediante el método de RF magnetron sputtering, logrando controlar el crecimiento preferencial de las películas al modificar parámetros como la composición del gas del sputtering, la potencia de la radio frecuencia aplicada y la temperatura del sustrato. Obtuvieron

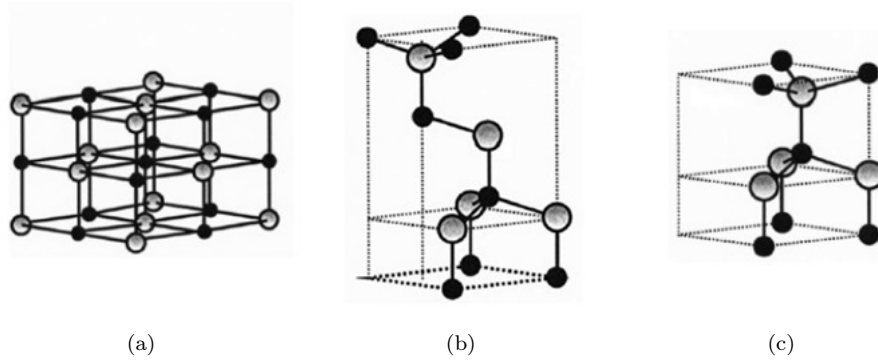


Figura 1.1: Estructuras cristalinas del ZnO (a) roca de sal, (b) zinc blenda y (c) wurtzita. Las esferas color gris representan a los átomos de zinc, mientras que las de color negro representan átomos de oxígeno.

películas con orientaciones (002) y (110) bajo una relación $\text{Ar}:\text{O}_2=4:1$ y $\text{Ar}:\text{O}_2=1:3$ respectivamente, así como películas con dirección (100) con una composición de gas $\text{Ar}:\text{O}_2=1:3$ y una razón de depósito extremadamente alta. Mencionan que, debido a que la estructura del ZnO es wurtzita, la dirección de cada vértice es paralela a la dirección del eje-c [002]. Esto es porque, la películas de ZnO, bajo estado de equilibrio, tienden a crecer hacia la dirección [002], ya que es la de menor energía superficial libre, pero si se modifica la coordinación tetraedral de la hibridación sp^3 del ZnO, se cambia la energía superficial libre, provocando el crecimiento de la película sobre una dirección preferencial. Con su trabajo mostraron que dependiendo de la relación Zn/ZnO en el plasma del sputtering, la temperatura del sustrato y la potencia de la radiofrecuencia es posible modificar la coordinación tetraedral del ZnO, logrando así obtener una orientación preferencial en la película.

Por otra parte, debido a la baja simetría en la estructura cristalina del ZnO y a un acople electromecánico de gran tamaño [9], el ZnO presenta cualidades piezoeléctricas. El efecto piezoeléctrico es producido al aplicar una fuerza mecánica que deforme o estrese al material. Dicha fuerza provoca que el material adquiera una polarización en su masa, lo que produce una diferencia de potencial en la superficie. Esta propiedad del ZnO ha sido estudiada y explotada desde hace varios años y para distintas aplicaciones como acelerómetros, sensores de fuerza, sensores táctiles, micrófonos, entre otras.

Con lo anterior podemos ver que el ZnO es un material semiconductor que bajo condiciones de equilibrio cristaliza en forma hexagonal tipo wurtzita con una orientación cristalina en la dirección (002), con constantes de red $a = 0.3249(6)$ nm y $c = 0.52042(20)$ nm. También se puntualizó que, bajo ciertas condiciones de depósito, es posible modificar tanto la orientación cristalográfica como la estructura cristalina. Por otra parte, la estructura cristalina dota al material de propiedades piezoeléctricas.

1.1.2. Propiedades ópticas

El estudio del arreglo atómico y de la estructura cristalina de un material semiconductor es fundamental para comprender la interacción entre los átomos de la red cristalina y poder determinar el diagrama de bandas del material, útil para el estudio y entendimiento de sus propiedades ópticas, eléctricas así como su interacción con otros materiales.

El primer trabajo teórico reportado para obtener el diagrama de bandas del ZnO en estructura wurtzita fue propuesto por Rössel en 1969 [10], basado en la función de Green (método Korrigán-Kohn-Rostoke, KKR). Después de este primer estudio, se realizaron otros con la intención de que el diagrama de bandas propuesto tuviera mayor concordancia con los resultados experimentales.

En la figura 1.2 se presenta el diagrama de bandas propuesto por Vogel *et al.*, [11] para el ZnO en fase

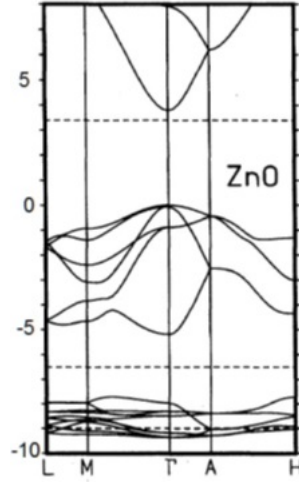


Figura 1.2: Diagrama de bandas del ZnO en estructura wurtzita [11]

wurtzita calculado mediante el pseudopotencial libre de interacción de correcciones (self-interaction-corrected pseudopotential, SIC-PP) incluida en la aproximación de densidad local (local-density approximation, LDA). Esta estructura de bandas tiene una mayor concordancia con los resultados obtenidos experimentalmente dando un ancho de banda prohibido de 3.77 eV muy cercano a los 3.4 eV reportado por A. Mang *et al.*, [12]. En la figura 1.2 es posible notar que la parte más alta de la banda de valencia coincide con la parte más baja de la banda de conducción en el punto $\Gamma(k = 0)$ indicando que el ZnO es un semiconductor con un ancho de banda prohibido directo. Los semiconductores que poseen un ancho de banda prohibido directo emiten luz fuertemente cuando se da la recombinación de pares electrón-hueco. Sin duda alguna, una de las principales propiedades ópticas del ZnO es su luminiscencia.

Por otro lado, el ancho de banda prohibido del ZnO (E_g) es de 3.4 eV, y es considerado amplio en comparación con semiconductores como GaAs, InP, CdSe, AlAs, entre otros, lo que le da la cualidad de poder ser utilizado en aplicaciones optoelectrónicas de longitud de onda corta en el rango visible y ultravioleta.

En términos generales, todos los semiconductores tienen las mismas propiedades ópticas. Todos poseen un rango de transparencia limitado en longitudes de onda cortas por la absorción electrónica, y en longitudes de onda largas por la absorción de la red y de los portadores libres. Además poseen una longitud de onda de band gap (λ_g) asociado a su ancho de banda prohibido (E_g) cuya relación se describe en la ecuación 1.1, donde h es la constante de Plank, y c la velocidad de la luz.

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} \quad (1.1)$$

Resultados experimentales muestran que el límite inferior del rango de transmisión se relaciona estrechamente con el valor de λ_g . Esto se debe a que el valor de E_g determina la energía mínima necesaria para producir transiciones interbandas (entre la banda de valencia y la banda de conducción). Por su parte, el límite superior del rango de transmisión está determinado por la absorción de la red y los portadores libres, lo que causa la absorción infrarroja.

Considerando un ancho de banda prohibido de 3.4 eV y la ecuación 1.1, tenemos que el valor de la longitud de onda de band gap para el ZnO es $\lambda_g = 364.8$ nm, valor que se encuentra en el rango del ultravioleta cercano, es decir, el ZnO transmite longitudes de onda mayores a los 364.8 nm, y absorbe longitudes de onda por debajo del valor de λ_g .

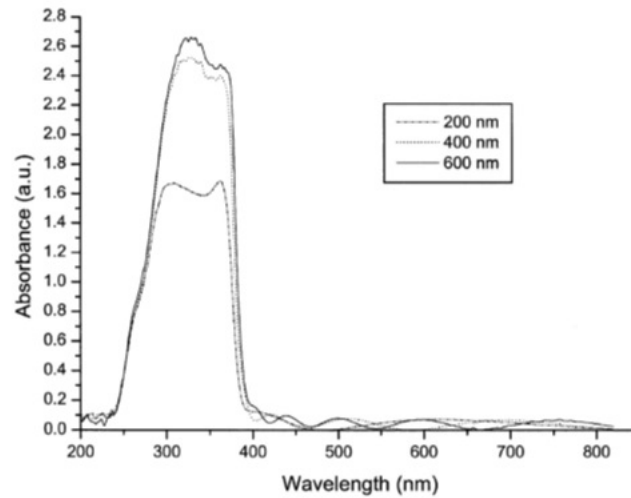


Figura 1.3: Absorbancia en las regiones UV-Vis-IR de películas de ZnO con diferentes espesores [15]

El ZnO es transparente al rango visible del espectro electromagnético (400-700 nm). Pero dicha transparencia decae fuertemente a partir de los 400 nm hacia longitudes de onda menor. Este decaimiento es debido a que los fotones con dichas longitudes de onda poseen la energía suficiente para producir transiciones interbanda en el material, dicho de otra manera, el ZnO absorbe los fotones de longitudes de onda corta (en el rango del UV cercano), generando portadores de carga en su banda de conducción. Este hecho es lo que hace pensar que el ZnO es un material útil para la detectar la radiación UV.

Estudios realizados por Nato *et al.*, [13] mostraron que el ZnO obtenido mediante rf magnetron sputtering tiene una transparencia promedio del 85 % en el rango de 400 a 800 nm y un corte abrupto de la transmitancia, característico del material, en los 375 nm (cercano al valor de λ_g). Por su parte, Bachari *et al.*, [14], obtuvieron películas de ZnO por la misma técnica, y observaron que al mejorar la homogeneidad y la estequiometría de las películas el coeficiente de extinción disminuye y la transmitancia aumenta, en el rango de 400 a 1100 nm, esto debido a que se disminuye la pérdida de luz por dispersión. Es decir, el incremento en la razón atómica O/Zn disminuye la absorción y, por lo tanto, también disminuye el coeficiente de absorción.

Para fines de esta tesis, uno de los parámetros a estudiar es la absorción del material en el rango del UV cercano (300-400 nm). Al respecto de esto, Lin *et al.*, [15], observaron un incremento en la absorción con el aumento del espesor de la película de ZnO, para muestras obtenidas por la técnica de rf magnetron sputtering. En la figura 1.3 se presenta el resultado de absorbancia contra longitud de onda, obtenido por Lin *et al.*, de películas de ZnO con distintos espesores. Ellos proponen que los picos divididos y pequeños hombros que presenta el espectro, podrían estar relacionados con intersticios de zinc metálico en la red del ZnO cristalino, resultando en distorsión de la red cristalina. Otra de las conclusiones a las que Lin *et al.*, llegaron, es que las propiedades ópticas de las películas de ZnO no dependen significativamente de la orientación cristalográfica o del grado de texturizado, más bien se ven afectadas principalmente por el tamaño de grano y concentración de portadores, a menor tamaño de grano o mayor concentración de portadores, mayor absorbancia.

El óxido de zinc es un semiconductor con propiedades ópticas interesantes, debido a su ancho de banda prohibida directo y amplio, que lo convierten en un material con un gran potencial para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos que operen en el rango del azul o del UV. Con la finalidad de aplicar al ZnO como detector de luz UV, es necesario obtener películas con una alta absorción en

dicho rango de longitud de onda, es decir, películas que cumplan con características como: alto espesor, alta cristalinidad, tamaño de grano pequeño y alta concentración de portadores, debido a que estas propiedades incrementan la absorción del ZnO. Por lo tanto, estos serán algunos de los parámetros a considerar durante el desarrollo del presente trabajo.

1.1.3. Propiedades eléctricas

El ZnO es un material no estequiométrico que de manera intrínseca (sin dopaje) presenta una alta densidad de electrones, del orden de 10^{20}cm^{-3} [13], lo que convierte al ZnO en un semiconductor tipo n. Este hecho ha sido atribuido, desde hace años, a defectos nativos que provocan exceso de zinc o deficiencias de oxígeno, siendo el zinc intersticial (Zn_i) y las vacancias de oxígeno (V_O) los defectos más citados por diversos autores como responsables de la conductividad tipo n del ZnO [2].

Sin embargo, estudios recientes realizados por Janotti *et al.*, [9] mencionan que muchos de los argumentos dados para atribuir la conductividad tipo n del ZnO, han sido basados en evidencia indirecta, por ejemplo, que la conductividad eléctrica se incrementa conforme decrece la presión parcial de oxígeno. Reportan que los defectos puntuales nativos como fuente de la conductividad solo son hipótesis que no están apoyadas por observaciones experimentales, incluso contradicen a varios experimentos bastante cuidadosos, así como a cálculos precisos de densidad-funcional.

Los defectos puntuales nativos como V_O y Zn_i , los cuales se piensa que son comunes en situaciones de deficiencia de oxígeno durante el crecimiento o el tratamiento térmico del ZnO, fueron calculados por Jattoni *et al.*, y encontraron que tienen una alta energía de formación en ZnO tipo n por lo que es poco probable que se formen, en contraste a lo que se supone. De acuerdo con los cálculos de primeros principios, las vacancias de oxígeno introducen un nivel donador profundo localizado 1 eV por debajo del borde de la banda de conducción. Por lo tanto, es posible decir que, dicho defecto no puede servir como el origen del dopante residual tipo n, además esto puede actuar como un defecto de compensación en el ZnO al doparlo con impurezas aceptoras. El mismo grupo de trabajo también calculó la energía del Zn intersticial dando como resultado que es un defecto donador poco profundo y de rápida difusión; por lo tanto, probablemente no es estable, su barrera de migración es tan baja como 0.57 eV. Por otra parte, las vacancias de Zn son aceptores profundos, y se supone que son especies compensadoras del ZnO tipo n. Como resultado, concluyeron que los defectos puntuales nativos pueden ser fuente de autocompensación, pero es poco probable que sean el origen de la conductividad tipo n del ZnO. Los autores sugieren que la incorporación de dopantes involuntarios pueden ser los responsables de la conductividad tipo n del ZnO. El hidrógeno es el candidato más probable, ya que en el caso del ZnO actúa siempre como un donador independiente del carácter n o p del material [9].

Para el caso de este trabajo de tesis, ambas posturas serán tomadas en cuenta, aunque el principal parámetro a considerar es la resistividad de las películas de ZnO.

La resistividad (ρ) está definida como el inverso de la conductividad (σ), siendo ésta última una función de la concentración de portadores (electrones n y huecos p), así como de la movilidad de electrones μ_n y huecos μ_p . La expresión 1.2 muestra la fórmula de la resistividad, donde e es la carga del electrón.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (1.2)$$

Debido a que la concentración de electrones es mayor que la de huecos en el ZnO, la expresión 1.2, puede simplificarse quedando como se muestra en la ecuación 1.3

$$\rho \approx \frac{1}{e\mu_n n} \quad (1.3)$$

Como podemos ver en la ecuación 1.3, la concentración de electrones es inversamente proporcional a la resistividad, es decir, si se tiene una alta concentración de electrones, la resistividad disminuye.

Por su parte, la movilidad de los portadores de carga se ve afectada principalmente por dos mecanismos: 1) fonones o dispersión en la red o 2) dispersión por impurezas ionizadas. Una alta concentración de electrones aumenta la probabilidad de colisiones, disminuyendo la movilidad aumentando así la resistividad, de acuerdo con la ecuación 1.3.

Lo anterior parece una contradicción, ya que, por un lado, una alta concentración de portadores disminuye la resistividad, pero al mismo tiempo disminuye la movilidad, que a su vez aumenta la resistividad, entonces ¿cuál es el parámetro dominante en la resistividad? Estudios realizados por Nato *et al.*, [13] mostraron que la resistividad en películas de ZnO sin dopar, está dominada por la movilidad Hall y no por la concentración de portadores. Por otro lado, estudios realizados en películas de óxido de zinc dopado [16, 17], se puede observar que conforme aumenta el porcentaje atómico de impurezas, la movilidad Hall presenta un comportamiento lineal decrecientes, mientras que la concentración de portadores aumenta hasta llegar a un punto de saturación, a partir del cual comienza a descender lentamente. Por su parte, la resistividad desciende hasta un punto límite, el cual coincide con el límite de saturación de la concentración de portadores, a partir de ese punto, la resistividad comienza a incrementarse. Lo anterior muestra que, para el caso de películas de ZnO impurificadas, la concentración de portadores es el parámetro dominante en la resistividad.

Técnicas de caracterización como efecto Hall, 4 puntas o el modelo de transmisión lineal circular (CTLM) son utilizadas frecuentemente para obtener valores como resistividad y/o conductividad, resistencia de hoja, movilidad Hall y densidad de portadores. Se han realizado diversas investigaciones sobre ZnO, con la finalidad de modificar la resistividad del material y así poder explotar alguna de sus propiedades en distintas aplicaciones. Se ha reportado la variación de la resistividad mediante tratamientos térmicos, el control del texturizado o con algún tipo de impureza.

Lee *et al.*, [7] obtuvieron películas por el método de rocío pirolítico ultrasónico con una resistividad de $\sim 10^{-2}\Omega\text{-cm}$. En su caso pretendían obtener películas con una alta resistividad para explotar las propiedades piezoeléctricas del ZnO. Para aumentar la resistividad doparon con impurezas de litio, dando resultados favorables, pero no suficientes para su aplicación, ya que con esto sólo aumentó la resistividad en dos órdenes de magnitud. Lo que incrementó notablemente la resistividad, fue el tratamiento térmico en ambiente de oxígeno a una temperatura de 420 °C por un tiempo de 30 min, elevando la resistividad a valores $> 10^7\Omega\text{-cm}$.

Por su parte, Kim *et al.*, [17] obtuvieron películas de ZnO por la técnica de depósito por láser pulsado con una resistividad de $\sim 10^{-2}\Omega\text{-cm}$. Doparon el ZnO con distintas concentraciones de aluminio y observaron que la resistividad de las películas de AZO disminuye conforme aumenta el contenido de aluminio hasta el 0.8 wt. %. Este decremento en la resistividad lo atribuyeron al incremento en la concentración de portadores libres como resultado de los electrones donadores a partir del aluminio dopante. Sin embargo, a partir de 0.8 y hasta 4 wt. % de aluminio, fue posible observar un aumento gradual de la resistividad. Kim *et al.*, explican que, cuando el contenido de aluminio es mayor al 0.8 wt. %, el exceso de los dopantes de aluminio forman clusters no conductivos de Al_2O_3 en la película, causando desorden cristalino, lo cual actúa como trampas de portadores más que como electrones donadores.

Lu *et al.*, [18] hicieron mediciones de 4 puntas para determinar la resistencia de hoja de películas obtenidas mediante la técnica de RF magnetron sputtering. Encontraron que las muestras obtenidas presentaban una resistencia de hoja tan alta que no podía ser calculada. Después de realizar un tratamiento térmico en ambiente de argón a una temperatura de 600 °C por un tiempo de 1 hora, lograron reducir la resistividad a valores medibles, del orden de $\sim 10^{-2}\Omega\text{-cm}$.

No sólo los tratamientos térmicos o la concentración de impurezas afectan a la resistividad del material, también la orientación cristalina (relacionada con la dispersión de la red y a su vez con la movilidad) de las películas afecta la resistividad. Fujimura *et al.*, [8] obtuvieron películas de ZnO mediante RF magnetron sputtering, y encontraron una relación entre el texturizado y la resistividad. Observaron que la textura (0001) del ZnO tiene una mayor resistividad (2.1 $\Omega\text{-cm}$) y menor concen-

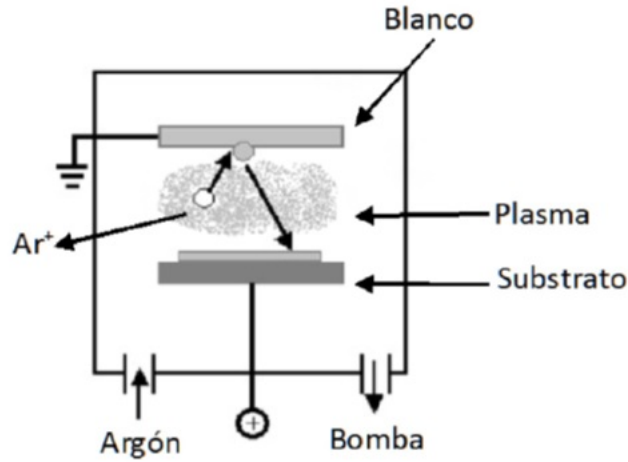


Figura 1.4: Diagrama general de un sputtering

tración de portadores (2×10^{17}), al compararla con las texturas $(11\bar{2}0)$ y $(10\bar{1}0)$. Las películas que presentaron la menor resistividad, de $1 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$, fueron las obtenidas con la textura $(10\bar{1}0)$, y a su vez, presentaron una mayor concentración de portadores (8×10^{18}).

Con lo anterior, podemos ver que las películas de ZnO con una alta resistividad son de gran utilidad para aplicaciones piezoeléctricas, pero en este trabajo nos centraremos en el estudio de películas semiconductoras de ZnO con una baja resistividad, por poseer una alta movilidad y/o alta concentración de portadores.

1.2. Métodos de Obtención del Óxido de Zinc

Se ha reportado el depósito de películas de ZnO por distintas técnicas presentando, cada una, características específicas, así como ventajas y desventajas en el modo de uso, precursores, equipamiento, etcétera. Entre las técnicas más reportadas para la obtención del ZnO se encuentra el sputtering, el depósito químico en fase vapor y el rocío pirolítico.

1.2.1. Sputtering

Posiblemente la técnica más reportada para la obtención de ZnO es la pulverización catódica o sputtering, por su designación en inglés. Ésta técnica es un método de depósito físico en fase vapor para la obtención de películas delgadas, que consiste en el bombardeo de un blanco con iones energéticos usualmente de argón (Ar^+). Los átomos de la superficie del blanco son liberados por el impacto de los iones energéticos, para después ser transportados hasta el sustrato, donde ocurre el depósito. El sputtering es utilizado para depositar diversos materiales. Para materiales eléctricamente conductivos como aluminio o titanio, se utiliza una fuente de energía de corriente directa (DC), donde el blanco actúa como cátodo. Para el caso de dieléctricos como dióxido de silicio o alúmina se requiere una fuente de energía de radio frecuencia (RF) para proporcionar energía a los átomos de argón [19]. En la figura 1.4 se presenta un diagrama general de éste método.

Para que pueda darse el depósito por el método de sputtering, es necesario alcanzar una energía límite en los iones incidentes, para que ocurra la pulverización. El rendimiento del sputtering representa el número de átomos liberados por cada átomo incidente. Los sistemas usualmente trabajan con una

energía suficientemente grande para asegurar un rendimiento de al menos uno, es decir, que cada ion incidente libere por lo menos un átomo del blanco. También es necesario alcanzar niveles de vacío del orden de 10^{-6} Torr antes de introducir el argón, y mantener una presión del orden de 10^{-3} Torr durante el depósito.

Las ventajas que presenta el sputtering son: una alta razón de depósito, la posibilidad de depositar a bajas temperaturas y la formación de películas densas y con buena adherencia. Entre las desventajas que presenta esta técnica son: incorporación de argón en las películas, utilización de alta potencia para incrementar el rendimiento, alto nivel de vacío para el depósito y la necesidad de usar distintos blancos y un equipo más complejo para la obtención de compuestos ternarios o cuaternarios.

La obtención de ZnO por la técnica de sputtering se realiza mediante la configuración de RF magnetron, con potencias de radio frecuencia que varían de 30 a 200 W. Normalmente se utilizan blancos de ZnO en un ambiente de argón o de Zn metálico en un ambiente de argón con oxígeno. Las temperaturas de depósito pueden variar de 25 a 700 °C y algunos de los sustratos en los que se ha depositado son vidrio, zafiro, láminas de alúmina, entre otros [8, 14, 15, 20].

1.2.2. CVD

El depósito químico en fase vapor o CVD por sus siglas en inglés. Consiste esencialmente en la formación de una película delgada sobre un sustrato por medio de una descomposición térmica o reacción química de precursores gaseosos. Este hecho es lo que distingue al CVD de otros procesos de depósito físicos en fase vapor, tales como evaporación o sputtering.

En los procesos CVD los precursores en fase gaseosa son colocados dentro de una cámara de reacción. Posteriormente son transportados mediante un gas inerte hacia la zona de crecimiento, donde ocurren un gran número de reacciones y, aunque poco se sabe al respecto, se cree que dichas reacciones se llevan a cabo entre las moléculas precursoras y en algunos casos entre las especies intermedias que se forman durante el proceso. Las especies formadas son transportadas al sustrato y adsorbidas por éste mediante calentamiento. Las reacciones superficiales pueden tomar lugar durante la descomposición de los precursores para depositar el material deseado en forma de película delgada. Durante este paso también se forman algunos productos volátiles por medio de ligantes presentes en la superficie del sustrato, los cuales son transportados fuera de la cámara de reacción por medio del gas de arrastre o vacío, dependiendo del tipo de CVD. En esta etapa los átomos de la película están débilmente enlazados a la superficie del sustrato y son libres para difundirse a través de ella. Eventualmente y como resultado del calentamiento del sustrato ($\geq 200^\circ\text{C}$) las interacciones tipo Van der Waals entre el material depositado y el sustrato, son reemplazadas por átomos enlazados fuertemente conforme ocurre la nucleación de la película. En algunos casos, los defectos del sustrato actúan como puntos de nucleación para que otros átomos emigren a través de la película, resultando en el crecimiento de cúmulos del material deseado. Los cúmulos resultantes continúan creciendo hasta formar una película compacta. Una representación general del proceso se muestra en la figura 1.5.

La obtención de ZnO mediante la técnica CVD se ha logrado con distintos sistemas y precursores. El depósito químico en fase vapor de metalorgánicos (MOCVD), es una de las formas de obtención de ZnO más reportada. La fuente de zinc más utilizada en los sistemas MOCVD es el dimetilzinc (DMZn), y como fuente de oxígeno se ha reportado oxígeno molecular, vapor de agua o incluso terbutanol. Las temperaturas de obtención varían desde 200 hasta 700 °C, y se ha depositado sobre sustratos de vidrio o zafiro [21–24]. También se ha reportado la obtención de películas de ZnO mediante la técnica de depósito químico en fase vapor a presión atmosférica (APCVD). Tomoaki *et al.*, [25] obtuvieron películas de ZnO sobre sustratos de zafiro con temperaturas de entre 600 y 825 °C en un sistema APCVD. Usaron como precursores polvo de zinc calentado entre 600 y 700 °C y vapor de agua. Por otra parte López *et al.*, [26] obtuvieron composites de ZnO:a-SiO_x en un sistema de depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD) en sustratos de silicio calentados a temperaturas entre 900 y 1100 °C, usando como precursores comprimido de zinc y barras de cuarzo. Ellos utilizaron

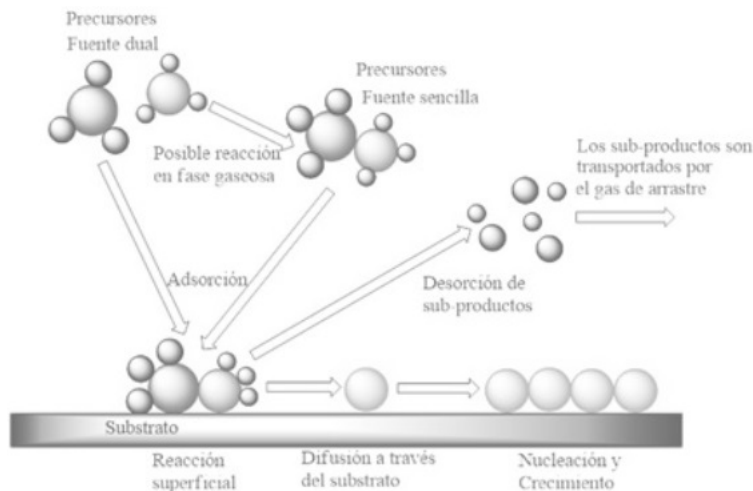


Figura 1.5: Representación general del proceso CVD

hidrógeno atómico para descomponer las fuentes sólidas y obtener los precursores volátiles capaces de reaccionar sobre la superficie del sustrato para formar el compuesto. Por otro lado, Kanji *et al.*, [27] obtuvieron películas de ZnO a partir del depósito químico en fase vapor asistido por reacción catalítica sobre sustratos de zafiro a una temperatura de 773 K, usando DMZn y agua como precursores.

1.2.3. Rocío pirolítico ultrasónico

Para explicar el rocío pirolítico ultrasónico, es necesario exponer en primera instancia el funcionamiento del rocío pirolítico neumático (convencional), para después explicar el uso del ultrasonido, así como las ventajas que esto representa.

El rocío pirolítico o spray pyrolysis (SP) es un proceso en el cual una película delgada es depositada mediante el rocío de una solución en una superficie caliente, donde los componentes de dicha solución reaccionan para formar el compuesto químico deseado. Los reactivos químicos de la solución deben ser seleccionados de tal manera que, los residuos o subproductos no deseados sean eliminados sólo con la temperatura de la superficie.

Viguie y Spitz [28] clasificaron el tipo de reacción del proceso de depósito por rocío pirolítico en cuatro posibles procesos de depósito, dependiendo de la temperatura y la distancia entre el atomizador y el sustrato:

- **Proceso A.** Las gotas rociadas en el sustrato se vaporizan y dejan un precipitado seco en el cual ocurre la descomposición, es decir se promueve la reacción en estado seco.
- **Proceso B.** El solvente se evapora antes que las gotas alcancen la superficie del sustrato, y el precipitado impacta en la superficie donde ocurre la descomposición.
- **Proceso C.** El solvente se vaporiza conforme las gotas se aproximan al sustrato, entonces el sólido se funde y vaporiza (o sublima) y el vapor se difunde al sustrato donde experimenta una reacción heterogénea. Este es un comportamiento como el de un CVD, donde la vaporización de los compuestos en solución conduce a la difusión en fase gaseosa sobre el sustrato.
- **Proceso D.** A temperaturas mayores, los compuestos metálicos se vaporizan antes de que lleguen al sustrato y la reacción química toma lugar en fase vapor.

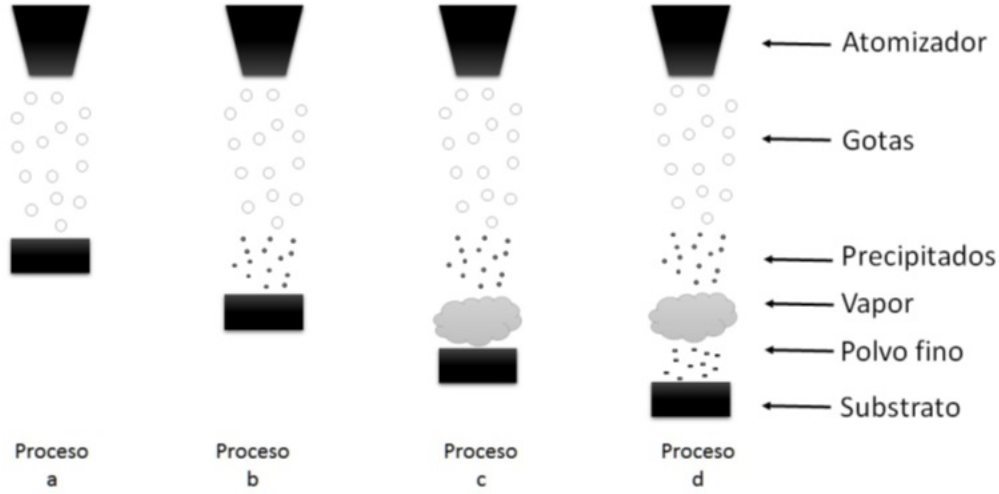


Figura 1.6: Esquema de los 4 procesos de depósito por rocío pirolítico propuestos por Viguie y Spitz

Los cuatro procesos anteriores se muestran en la figura 1.6.

Además de la temperatura y la distancia entre el sustrato y el aplicador, existen otras variables a considerar, entre las que destacan: razón de flujo del gas de arrastre, radio de las gotas, concentración de la solución, razón de flujo de la solución, movimiento del sustrato y la composición química del gas de arrastre.

El rocío pirolítico ultrasónico o USP por sus siglas en inglés (Ultrasonic Spray Pyrolysis) es una variante del rocío pirolítico neumático, cuya diferencia radica en la forma en la cual se generan las gotas del spray. Cuando un haz ultrasónico, con una intensidad suficiente, pasa a través de un líquido hacia una interfaz de aire, se provoca la expulsión de partículas del líquido hacia el aire circundante, provocando con esto una atomización del líquido. Bajo condiciones apropiadas es posible formar una neblina muy fina y densa, que es transportada mediante un gas de arrastre hasta la superficie caliente el sustrato.

Las ventajas que el USP ofrece sobre el rocío neumático convencional son básicamente, bajo consumo de material y mayor control del spray. Esto último se logra mediante el control del diámetro de las gotas y la posibilidad de utilizar un flujo de gas de arrastre suave, lo cual permite el depósito de capas muy delgadas con espesores homogéneos.

$$D = 0.34 \left(\frac{8\pi\Upsilon}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1.4)$$

La ecuación 1.4 es la expresión propuesta por Lang [29] para estimar el diámetro promedio de las gotas, en función de la frecuencia ultrasónica f utilizada para generar el spray, donde Υ es la tensión superficial y ρ es la densidad del líquido.

Para la obtención de ZnO mediante la técnica de SP, han sido reportados distintas soluciones precursoras. Lee *et al.*, [7] reportaron la obtención de películas de ZnO utilizando acetato de zinc disuelto en agua como precursor. Mencionan que dicho precursor es útil debido a que es estable a temperatura ambiente, no se oxida en presencia de aire o vapor de agua y posee una baja temperatura de descomposición. También ha sido reportada la obtención de películas de ZnO utilizando acetato de zinc dihidratado disuelto en metanol [30, 31], así como nitrato de zinc disuelto en metanol y agua [32] o nitrato de zinc hexahidratado disuelto en agua para la obtención de nanoestructuras [33].

Estudios de análisis de termogravimetría (TGA) realizados por Flores *et al.*, [34], mostraron que

a 336 °C el acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se reduce a ZnO únicamente. Por lo anterior, si se utiliza acetato de zinc dihidratado como precursor, la temperatura mínima de depósito, para asegurar una mínima cantidad de impurezas, debe ser 336 °C.

Otros parámetros como la distancia del aplicador al sustrato, tiempo de depósito, razón de flujo del gas de arrastre, concentración de la solución, entre otros, tienen que ser determinados de manera experimental.

El rocío pirolítico ultrasónico ha sido reportada, con muy buenos resultados, para el depósito de películas delgadas de ZnO para aplicaciones piezoeléctricas [7], así como para la fabricación de sensores de gas [32], transistores TFT [35], polvos nanoestructurados [33], entre otros, mostrando así la versatilidad y confiabilidad de la técnica.

1.3. Fotodetectores

Los fotodetectores son dispositivos semiconductores utilizados para detectar la presencia de fotones. Esto lo hacen convirtiendo una señal óptica a una señal eléctrica. Existen distintos tipos de fotodetectores. Cuando un exceso de electrones y huecos es generado en el semiconductor, debido a la incidencia de luz, se da un incremento en la conductividad del material. Este cambio en la conductividad es la base del fotoconductor, el más simple de los fotodetectores. Si los electrones y huecos son generados dentro de una región de carga espacial de una unión pn, entonces pueden ser separados debido al campo eléctrico produciendo una corriente. La unión pn es la base de varios fotodetectores incluidos el fotodiodo y el fototransistor.

Por otra parte, el monitoreo de radiación UV a nivel de suelo por la emisión solar es un tema de interés en el sector salud, ya que una disminución del 1 % en el volumen de la capa de ozono causará un aumento del 2 % en la radiación ultravioleta (UV) a nivel de suelo, lo que llevará al aumento del 3 % en la tasa de incidencia de cáncer de piel [39]. Hasta la fecha, han sido estudiados y reportados distintos tipos de fotodetectores de radiación UV, de unión p-n, barrera Schottky, transistores de película delgada, detectores fotoconductivos [40–43] entre otros. Por su parte, existen reportes de distintos fotodetectores basados en ZnO para la detección de radiación UV [44–47]

En esta sección nos centraremos en un solo tipo de fotodetector, el detector fotoconductor. Se explican sus características, los mecanismos de conducción y las mediciones que se realizan para analizar su respuesta.

1.3.1. Detector fotoconductor

El detector fotoconductor es el más simple de los detectores, el cual detecta la presencia de fotones gracias a un cambio en la conductividad debido a la generación de pares electrón-hueco. Consta de una región simple de semiconductor a través de los cuales se aplica una polarización. Cuando se incide luz con una longitud de onda adecuada sobre el semiconductor, se crean pares electrón-hueco ($e-h$) que luego son colectados por el campo eléctrico. En la figura 1.7 se muestra el esquema de un detector fotoconductor. Un beneficio importante del detector fotoconductor es la ganancia, ya que puede coleccionar más de un electrón (o hueco) por cada fotón incidente [36].

Cuando la luz incide sobre el semiconductor, se genera un exceso de pares $e-h$ lo que provoca un cambio en la conductividad del material. Después de que el exceso de portadores es generado, los electrones son arrastrados rápidamente fuera del fotoconductor por la terminal del ánodo, debido al campo eléctrico provocado por la polarización. Con la finalidad de mantener la neutralidad de carga en todo el fotoconductor, otro electrón entra inmediatamente al detector por el cátodo desplazándose hacia el ánodo. Este proceso continuará durante un periodo de tiempo igual al tiempo de vida medio de los portadores de carga [37]. La ganancia del dispositivo surge cuando los electrones fotogenerados pasan alrededor del circuito varias veces antes de que se recombinen con un hueco fotogenerado.

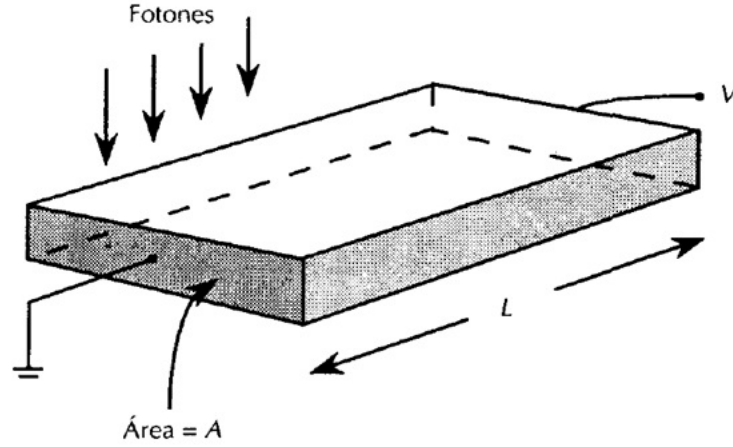


Figura 1.7: Geometría de un fotoconductor de longitud L y área A [36]

La ganancia del fotoconductor está dada por la ecuación 3.5, donde I_L es la fotocorriente, e la carga del electrón, G_L es la razón de generación de los portadores en exceso, A el área de los contactos, L la distancia entre los contactos, t_{tr} el tiempo de tránsito del electrón en el dispositivo, τ_p el tiempo de vida de los portadores minoritarios en exceso y μ_p y μ_n la movilidad de huecos y electrones respectivamente [37].

$$G = \frac{I_L}{eG_L A L} = \frac{\tau_p}{t_{tr}} \left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_n} \right) \quad (1.5)$$

La ganancia se define como la cantidad de carga que se colecta, es decir, la fotocorriente generada en el circuito I_L entre la cantidad de carga que se genera o fotocorriente principal ($I_{Lp} = eG_L A L$). Como es posible observar en la ecuación 3.5, parámetros específicos del material como el tiempo de vida y la movilidad de los portadores juegan un papel importante en la ganancia del dispositivo. Además, parámetros de diseño como la distancia entre los contactos y el área activa del dispositivo, también tienen una influencia fuerte en la ganancia. Si τ_p es grande y t_{tr} pequeña, puede producirse una ganancia muy grande, por encima de 1000.

Cuando se deja de incidir la señal óptica en el detector, la fotocorriente decae exponencialmente con una constante de tiempo igual al tiempo de vida de los portadores minoritarios. A partir de la expresión de la ganancia del detector (eq. 3.5), es posible darnos cuenta de que un tiempo de vida de portadores minoritarios grande es deseable, pero la velocidad de cambio se ve favorecida por un tiempo de vida de portadores minoritarios pequeña. Es decir, existe un fuerte compromiso entre la ganancia y la velocidad de respuesta del detector. Otra desventaja que presenta el detector fotoconductor es la presencia de ruido de corriente de oscuridad grande, ya que el detector puede tener una alta corriente en oscuridad y por lo tanto una mala razón señal a ruido.

1.3.2. Contacto óhmico

Para que un fotodetector sea considerado fotoconductor debe cumplir con la condición de tener contactos óhmicos. Un contacto óhmico es una unión metal-semiconductor de baja resistencia, es decir, que provee conducción en ambas direcciones, entre el metal y el semiconductor [37]. Idealmente el contacto óhmico presenta un comportamiento lineal en las características corriente-voltaje. Sin

embargo, no es necesario que los contactos óhmicos tengan un comportamiento completamente lineal, basta con que suministren la corriente necesaria al dispositivo y que la caída de voltaje en ellos sea pequeña en comparación con la caída de voltaje en la región activa del dispositivo [38].

Para asegurar 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 función de trabajo del semiconductor ($\phi_m < \phi_s$). Si se cumple esta condición al momento de hacer la unión, para alcanzar el equilibrio térmico, los electrones fluyen del metal hacia los estados de baja energía del semiconductor, lo que hace que el semiconductor se vuelva más n en la interfaz. Si un voltaje positivo es aplicado en el metal no hay barrera para que los electrones fluyan del semiconductor al metal. Si un voltaje positivo es aplicado al semiconductor, la altura de la barrera efectiva (ϕ_{Bn}) que impide que los electrones fluyan del metal al semiconductor es aproximadamente igual a la diferencia de potencial entre el nivel de energía de la banda de conducción y el nivel de Fermi (ϕ_n), es decir, es bastante pequeña, como la de un semiconductor de moderada a altamente dopado. Bajo esta condición de polarización, los electrones fluyen fácilmente del metal al semiconductor [37].

Aunque se cumpla la condición $\phi_m < \phi_s$ para un contacto metal-semiconductor tipo n, no necesariamente se forma un buen contacto óhmico, debido a la posibilidad de que se carguen los estados superficiales del semiconductor. Otra manera de formar un contacto óhmico es mediante el tuneo. Este efecto consiste en que los electrones pasen a través de una estrecha región de agotamiento. Esta condición se consigue si cerca de la región de interfaz el semiconductor se encuentra fuertemente adulterado, ya que, la anchura de agotamiento podría ser muy estrecha, tan estrecha que, aunque haya una barrera de potencial, los electrones puedan filtrarse cuánticamente a través de la barrera con facilidad [36].

1.3.3. Responsividad

Cuando la luz incide sobre un semiconductor y genera pares $e-h$, el rendimiento del detector depende de la recolección de éstos, con ello se modifica la conductividad del material o se genera una señal de voltaje. En ausencia de un campo eléctrico o un gradiente de concentración, los pares $e-h$ se recombinarán entre sí y no generarán una señal detectable. Una propiedad importante del detector se describe mediante la responsividad, la cual da la corriente producida por una cierta potencia óptica (P_d). La responsividad R (A/W) está definida por la ecuación 1.6, donde I_L es la fotocorriente (la corriente medida menos la corriente en oscuridad) producida en un fotodetector de área A y J_L es la densidad de fotocorriente [36].

$$R = \frac{I_L/A}{P_d} = \frac{J_L}{P_d} \quad (1.6)$$

La responsividad de un detector tiene una fuerte dependencia de la longitud de onda ya que, si ésta es mayor a la longitud de onda de band gap (λ_g), los fotones no se absorberán y ninguna fotocorriente será generada. Cuando la longitud de onda es más pequeña que λ_g , la energía del fotón es mayor que la energía de band gap y la diferencia será liberada como calor. De este modo, aun cuando la energía del fotón se incrementa arriba de la banda de separación, todavía produce el mismo número de pares $e-h$, de esta forma la responsividad comienza a decrecer [36].

Gu *et al.*, [48] desarrollaron fotoconductores basados en películas de ZnO depositadas por la técnica de sol-gel. Ellos reportaron una responsividad máxima de 44×10^{-5} A/W, entre los 360 y 380 nm, con una polarización de 3 V, siendo ésta la mayor responsividad reportada para detectores fotoconductivos basado en ZnO depositado por dicha técnica. Por su parte, Liu *et al.*, [43] reportaron detectores fotoconductivos de películas de ZnO (300 nm) depositadas por la técnica de RF magnetron sputtering, alcanzando una responsividad máxima de 30 A/W a 360 nm con una polarización de 3 V en un detector con contactos de oro y un área activa aproximada de 5.75×10^{-4} cm². También se ha reportado la obtención de fotoconductores de ZnO depositado por la técnica de rocío pirolítico neumático. Con ésta

técnica Inamdar y Rajpure [49] reportaron una responsividad máxima de 788 A/W a 375 nm con una polarización de 5 V. Gao *et al.*, [50] obtuvieron fotoconductores con películas de 40 nm de espesor depositada por ALD, contactos de Au/Cr (5 nm/80 nm) y un área activa aproximada de $1.22 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, con una responsividad máxima de $1.3 \times 10^4 \text{ A/W}$ y una polarización de 5 V.

1.3.4. Límites de detección y ruido

Para evaluar la calidad de los fotodetectores, existen algunos parámetros que deben ser considerados. El ruido es un problema fuerte que los detectores deben poder discriminar. La señal de corriente que genera el detector, debido a la señal óptica, debe ser más grande que el ruido del dispositivo. Un parámetro importante para cuantificar esto, es la razón señal-a-ruido (SNR) la cual está definida como la señal promedio en el dispositivo ($\bar{N}$), que es el número promedio de partículas (a) que pasan en un intervalo de tiempo δt , entre el ruido aleatorio ($\sqrt{\bar{N}}$). La ecuación 1.7 muestra la expresión de la SNR donde a es la corriente de partícula dada por $a = I/e$ y $\delta t = 1/2f$, donde f es el ancho de banda del dispositivo [36].

$$SNR = \frac{\bar{N}}{\sqrt{\bar{N}}} = \sqrt{\bar{N}} = \sqrt{a\delta t} = \sqrt{\frac{a}{2f}} \quad (1.7)$$

Como se observa en la ecuación 1.7, un valor SNR amplio indicaría que la señal del dispositivo es mayor que el ruido, además, también se observa que la SNR disminuye a medida que el dispositivo se hace funcionar a altas frecuencias.

Otro aspecto destacado para un detector es la señal mínima detectable que produciría la misma salida rms que la generada por el ruido. Esto está dado por la potencia equivalente de ruido (NPE), cuyo inverso es igual a la detectividad del detector [36].

A lo largo de este capítulo se describieron las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del ZnO. También se mencionaron algunas de las técnicas más reportadas para la obtención de este material haciendo énfasis en el USP, por ser la técnica utilizada para el depósito de ZnO en esta tesis. Finalmente, se describió el detector fotoconductor, por ser el detector realizado en esta tesis. Hasta el momento se han presentado todos los fundamentos teóricos necesarios para entender los capítulos subsecuentes, el porqué de las variaciones en el desarrollo experimental, las caracterizaciones y mediciones realizadas tanto a las películas de ZnO como a los detectores fotoconductivos, así como el análisis de estos resultados.

Bibliografía

- [1] Claus F Klingshirn, Andreas Waag, Axel Hoffmann, and Jean Geurts. *Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications*, volume 120. Springer Science & Business Media, 2010.
- [2] Ümit Özgür, Ya I Alivov, Chunli Liu, A Teke, MAn Reshchikov, S Doğan, VCSJ Avrutin, S-J Cho, Morkoç, and H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4):11, 2005.
- [3] JE Jaffe and AC Hess. Hartree-fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Physical Review B*, 48(11):7903, 1993.
- [4] H Karzel, W Potzel, M Köfferlein, W Schiessl, M Steiner, U Hiller, GM Kalvius, DW Mitchell, TP Das, P Blaha, et al. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B*, 53(17):11425, 1996.
- [5] Miguel A Dominguez and Abdu Orduña-Díaz. Fully solution-processed zinc oxide MIS capacitors by ultrasonic spray pyrolysis in air ambient. *Journal of applied research and technology*, 15(3):278–282, 2017.
- [6] Malle Krunk and Enn Melikov. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. *Thin solid films*, 270(1-2):33–36, 1995.
- [7] Youngjin Lee, Hagbong Kim, and Yongrae Roh. Deposition of ZnO thin films by the ultrasonic spray pyrolysis technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(4R):2423, 2001.
- [8] Norifumi Fujimura, Tokihiro Nishihara, Seiki Goto, Jifang Xu, and Taichiro Ito. Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture. *Journal of Crystal Growth*, 130(1-2):269–279, 1993.
- [9] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, 72(12):126501, 2009.
- [10] U Rössler. Energy bands of hexagonal II-VI semiconductors. *Physical Review*, 184(3):733, 1969.
- [11] Dirk Vogel, Peter Krüger, and Johannes Pollmann. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Physical Review B*, 52(20):R14316, 1995.
- [12] A Mang, K Reimann, et al. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid state communications*, 94(4):251–254, 1995.

- [13] H Nanto, T Minami, S Shooji, and S Takata. Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications. *Journal of applied physics*, 55(4):1029–1034, 1984.
- [14] EM Bachari, G Baud, S Ben Amor, and M Jacquet. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin solid films*, 348(1-2):165–172, 1999.
- [15] Su-Shia Lin and Jow-Lay Huang. Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by rf magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 185(2-3):222–227, 2004.
- [16] Tadatsugu Minami, Takashi Yamamoto, and Toshihiro Miyata. Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 366(1-2):63–68, 2000.
- [17] H Kim, A Pique, JS Horwitz, H Murata, ZH Kafafi, CM Gilmore, and DB Chrisey. Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices. *Thin solid films*, 377:798–802, 2000.
- [18] Yang-Ming Lu, Weng-Sing Hwang, WY Liu, and JS Yang. Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering. *Materials chemistry and physics*, 72(2):269–272, 2001.
- [19] Richard C Jaeger. *Introduction to microelectronic fabrication*, volume 2. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2002.
- [20] Su-Shia Lin, Jow-Lay Huang, and Ding-Fwu Lii. The effects of rf power and substrate temperature on the properties of zno films. *Surface and Coatings Technology*, 176(2):173–181, 2004.
- [21] Sorab K Ghandhi, Robert J Field, and James R Shealy. Highly oriented zinc oxide films grown by the oxidation of diethylzinc. *Applied Physics Letters*, 37(5):449–451, 1980.
- [22] ST Tan, BJ Chen, XW Sun, X Hu, XH Zhang, and SJ Chua. Properties of polycrystalline ZnO thin films by metal organic chemical vapor deposition. *Journal of crystal growth*, 281(2-4):571–576, 2005.
- [23] Jiangnan Dai, Fengyi Jiang, Yong Pu, Li Wang, Wenqing Fang, and Fan Li. NH₃-assisted growth approach for ZnO films by atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Physics A*, 89(3):645–650, 2007.
- [24] KT Roro, GH Kassier, JK Dangbegnon, S Sivaraya, JE Westraadt, JH Neethling, AWR Leitch, and JR Botha. Temperature-dependent Hall effect studies of ZnO thin films grown by metalorganic chemical vapour deposition. *Semiconductor science and technology*, 23(5):055021, 2008.
- [25] Tomoaki Terasako, Yosuke Shigematsu, Masanori Hiji, Tomoya Yamaguchi, and Sho Shirakata. Growth of ZnO films on R-plane sapphire substrates by atmospheric-pressure chemical vapor deposition using Zn powder and H₂O as source materials. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 27(3):1646–1651, 2009.
- [26] Roberto López, Tomás Díaz, Enrique Rosendo, Godofredo García, Antonio Coyopol, and Héctor Juárez. Propiedades fotoluminiscentes de películas ZnO: A-siox obtenidas por la técnica cvd asistido por filamento caliente. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(1):59–63, 2011.

-
- [27] Kanji Yasui, Makoto Morioka, Shingo Kanauchi, Yuki Ohashi, Takahiro Kato, and Yasuhiro Tamayama. Effects of N₂O gas addition on the properties of ZnO films grown by catalytic reaction-assisted chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(6):061519, 2015.
- [28] JC Viguie and J Spitz. Chemical vapor deposition at low temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 122(4):585–588, 1975.
- [29] Robert J Lang. Ultrasonic atomization of liquids. *The journal of the acoustical society of America*, 34(1):6–8, 1962.
- [30] Aneeqa Bashir, Paul H Wöbkenberg, Jeremy Smith, James M Ball, George Adamopoulos, Donal DC Bradley, and Thomas D Anthopoulos. High-performance zinc oxide transistors and circuits fabricated by spray pyrolysis in ambient atmosphere. *Advanced Materials*, 21(21):2226–2231, 2009.
- [31] I Alcántara, C Soto, B Susana, J Ortega, L Antonio, T Cabañas, L Ruth, R Pérez, S Jesús, C Flores, et al. Películas de ZnO piezoeléctricas depositadas por spray pirolisis US. *Superficies y vacío*, 21(4):6–9, 2008.
- [32] Kiran Kumar Verma, Rakesh Kumar Sinha, and Pradosh Prakash Sahay. Structural, optical and ethanol gas-sensing properties of zinc oxide thin film prepared by spray pyrolysis technique using ultrasonic nebuliser. 2013.
- [33] G Flores-Carrasco, J Carrillo-López, JA Luna-López, R Martínez-Martínez, ND Espinosa-Torres, and ME Rabanal. Structural and morphological properties of nanostructured ZnO particles grown by ultrasonic spray pyrolysis method with horizontal furnace. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 2014.
- [34] Gregorio Flores-Carrasco, Lidia Muñoz-Fernandez, Salvador Alcántara-Iniesta, Blanca Susana Soto-Cruz, O Milosevic, and Maria Eugenia Rabanal. Structural and functional properties of ZnO thin films grown on Si substrates by air assisted USP method from non-aqueous solutions at low-temperature. *Advanced Powder Technology*, 28(1):93–100, 2017.
- [35] MA Dominguez-Jimenez, F Flores-Gracia, A Luna-Flores, J Martinez-Juarez, JA Luna-Lopez, S Alcantara-Iniesta, P Rosales-Quintero, and C Reyes-Betanzo. Thin-film transistors based on zinc oxide films by ultrasonic spray pyrolysis. *Revista mexicana de física*, 61(2):123–126, 2015.
- [36] Jasprit Singh. *Dispositivos semiconductores*. McGraw-Hill, 1997.
- [37] DA Neamen. Basic principles, semiconductor physics and devices, 2003.
- [38] Dieter K Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2015.
- [39] Hongyu Chen, Kewei Liu, Linfeng Hu, Ahmed A Al-Ghamdi, and Xiaosheng Fang. New concept ultraviolet photodetectors. *Materials Today*, 18(9):493–502, 2015.
- [40] E Monroy, E Munoz, FJ Sánchez, F Calle, E Calleja, B Beaumont, P Gibart, JA Munoz, and F Cussó. High-performance GaN pn junction photodetectors for solar ultraviolet applications. *Semiconductor science and technology*, 13(9):1042, 1998.
- [41] Yuhan Duan, Mingyu Cong, Dayong Jiang, Zexuan Guo, Xuan Zhou, Nan Hu, and Kun Yu. ZnO ultraviolet photodetector based metal-semiconductor-metal structure. In *Young Scientists Forum 2017*, volume 10710, page 107100X. International Society for Optics and Photonics, 2018.

- [42] Heesun Bae, Seongil Im, and Jonghan Song. Low-voltage ultraviolet detectors using ZnO thin-film transistor isolated by B ion implantation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(7R):5362, 2008.
- [43] KW Liu, JG Ma, JY Zhang, YM Lu, DY Jiang, BH Li, DX Zhao, ZZ Zhang, B Yao, and DZ Shen. Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film. *Solid-State Electronics*, 51(5):757–761, 2007.
- [44] Tarun Varma, C Periasamy, and Dharmendar Boolchandani. Performance evaluation of bottom gate ZnO based thin film transistors with different W/L ratios for UV sensing. *Superlattices and Microstructures*, 114:284–295, 2018.
- [45] Mohamed Salah, Samir Azizi, Abdelwaheb Boukhachem, Chokri Khaldi, and Jilani Lamloumi. Doped zinc oxide thin films for photodetectors devices. In *2016 7th International Conference on Sciences of Electronics, Technologies of Information and Telecommunications (SETIT)*, pages 389–392. IEEE, 2016.
- [46] Ching-Liang Wei, Ying-Chung Chen, Jiun-Lin Fu, Kuo-Sheng Kao, Da-Long Cheng, and Chien-Chuan Cheng. UV detection based on a ZnO/LiNbO₃ layered surface acoustic wave oscillator circuit. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 27(6):1343–1346, 2009.
- [47] Pavel Ivanoff Reyes, Chieh-Jen Ku, Ziqing Duan, Yi Xu, Eric Garfunkel, and Yicheng Lu. Reduction of persistent photoconductivity in ZnO thin film transistor-based UV photodetector. *Applied Physics Letters*, 101(3):031118, 2012.
- [48] Peng Gu, Xinghua Zhu, and Dingyu Yang. Effect of annealing temperature on the performance of photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO thin films. *Applied Physics A*, 125(1):50, 2019.
- [49] SI Inamdar and KY Rajpure. High-performance metal-semiconductor-metal UV photodetector based on spray deposited ZnO thin films. *Journal of alloys and compounds*, 595:55–59, 2014.
- [50] Jian Gao, Wen-Jun Liu, Shi-Jin Ding, Hong-Liang Lu, and David Wei Zhang. High performance ultraviolet photodetectors with atomic-layer-deposited ZnO films via low-temperature post-annealing in air. *AIP Advances*, 8(1):015015, 2018.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

Cuando se establece un tema de investigación es necesario tener claro los objetivos, los alcances y sobre todo los límites, ya que durante el desarrollo de éste van surgiendo problemáticas, ideas y nuevas líneas de investigación que puede desviar la atención del propósito principal. En el caso de este tema de tesis, el objetivo es obtener y caracterizar películas de ZnO depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (USP) para su aplicación en detectores fotoconductivos.

En la primera sección de este capítulo se describe la construcción del sistema USP utilizado para el depósito de las películas de ZnO, así como un horno de una zona.

En la segunda sección del capítulo se habla acerca del proceso para la obtención de las películas de ZnO mediante la técnica USP. Se explica cómo se hizo la solución precursora, la limpieza de los distintos sustratos utilizados, así como las condiciones de depósito y recocido de las películas. También, se mencionan las técnicas de caracterización y las condiciones utilizadas para analizar las muestras obtenidas.

Finalmente, en la tercera sección del capítulo se detalla el proceso de obtención de los fotodetectores; la colocación de los contactos de aluminio e ITO mediante el proceso de lift-off, las distintas mascarillas de dedos interdigitados y las variantes en los distintos detectores desarrollados. También se explican las condiciones mediante las cuáles se realizaron las mediciones de respuesta espectral y transitoria de los detectores fabricados.

2.1. Construcción del sistema de rocío pirolítico ultrasónico y del horno para recocidos

2.1.1. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico

Uno de los objetivos particulares de este trabajo de tesis es caracterizar y optimizar el sistema de rocío pirolítico ultrasónico (USP). El sistema que se tenía presentaba algunos problemas a la hora de trabajar con él. Era incómodo por el tipo de nebulizador, utilizaba mangueras para transportar la nube y la parrilla tenía un área de trabajo pequeña. Además, se utilizaba un matraz de bola de dos bocas para colocar la solución, pero era complicado producir la nube y poder rellenar el matraz con solución durante el proceso para mantener la densidad de la nube constante. Este sistema se presenta en la figura 2.1(a). En la figura 2.1(b) se muestra el sistema USP construido para el desarrollo de esta tesis. Este sistema consta básicamente de 3 secciones: el nebulizador, la tubería y la parrilla. El nebulizador utilizado es de la marca Sunshine modelo ELEHUMO18. Se sustituyó el matraz de bola por un vaso de precipitado el cual se sostiene mediante una tapa de acrílico. La tubería es de polipropileno con polímero random (Tuboplus) de una pulgada y en la punta tiene un cople de teflón para poder colocar

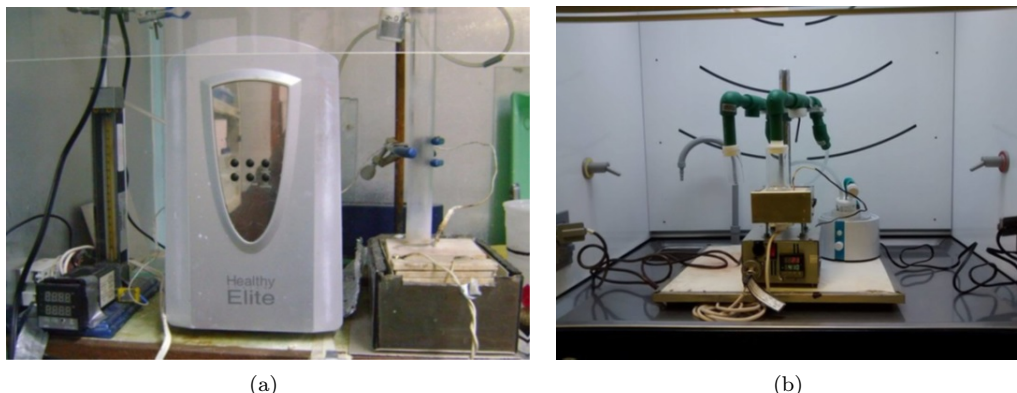


Figura 2.1: Imagen comparativa del (a) antes y (b) después del sistema USP construido en el CIDS-BUAP. El sistema nuevo presenta ventajas como mayor portabilidad, accesibilidad para rellenar el vaso que contiene la solución, la parrilla es más grande y puede ampliarse para colocar 2 nebulizadores y depositar 2 materiales distintos.

la boquilla de cuarzo. Finalmente, la parrilla es de cerámica con un control de temperatura Yuyao gongyi meter XMTG-808 que controla la temperatura a través de un termopar tipo K. Durante el proceso, el sistema se coloca dentro de una campana de extracción.

La figura 2.2 muestra las partes del sistema actual. La parrilla y el control de temperatura se armaron juntos para optimizar espacio, además la parrilla tiene un área de 90 cm^2 para colocar sustratos de hasta 3 pulgadas de diámetro. El nebulizador es más pequeño y la tapa de acrílico permite acceso fácil al vaso de precipitados para poder rellenarlo durante los procesos y mantener la densidad de la nube constante. La boquilla es de cuarzo, para poder ver el flujo de la nube durante el proceso y para que soportar las temperaturas del proceso, ya que se encuentra a tan sólo 5 mm de distancia de la parrilla. Después de un cierto tiempo el ZnO se deposita también en la boquilla y se vuelve opaca, cuando eso pasa, se sumerge en ácido clorhídrico (HCl) durante 1 min y se enjuaga con un flujo de agua desionizada por 20 segundos.

Aunque este sistema es más práctico ya que tiene una mayor portabilidad, la parrilla es más grande, es posible rellenar el vaso que contiene la solución y puede ampliarse para colocar 2 nebulizadores para depositar 2 materiales distintos, aún presenta un problema fuerte, la homogeneidad de la capa. Este problema se ha resuelto moviendo la parrilla de forma manual durante el proceso, para que la película no crezca en forma de círculos concéntricos y se obtenga una capa más uniforme, pero este método sólo funciona con sustratos de silicio, donde el cambio de color es el indicador del espesor y homogeneidad de la película, pero en sustratos transparentes, como vidrio o cuarzo, no es posible realizar este proceso.

En la figura 2.3 se muestra un esquema del sistema USP donde se indica el recorrido de la nube desde el humidificador hasta el sustrato. La solución precursora se colocó en el vaso de precipitado que se encuentra dentro del nebulizador, éste emite un haz ultrasónico que, mediante el efecto de cavitación, produce la nube. El aire que genera el ventilador del nebulizador sirve para arrastrar la nube a través de la tubería hasta el sustrato, el cual se encuentra sobre la parrilla a la temperatura de depósito, aquí es donde se lleva a cabo la reacción pirolítica que propiciará el depósito del material deseado. En la tubería se colocó una trampa que almacena las gotas de solución que se condensan en el camino.

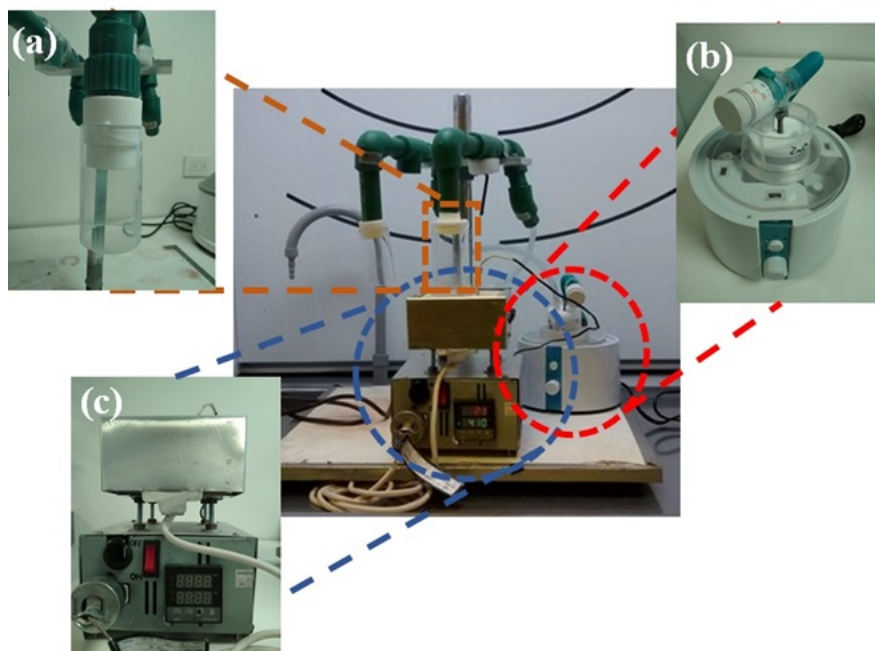


Figura 2.2: Fotografía del sistema USP. (a) Boquilla de cuarzo, (b) nebulizador con tapa de acrílico y vaso de precipitado para coloca la solución precursora y (c) parrilla con control de temperatura.

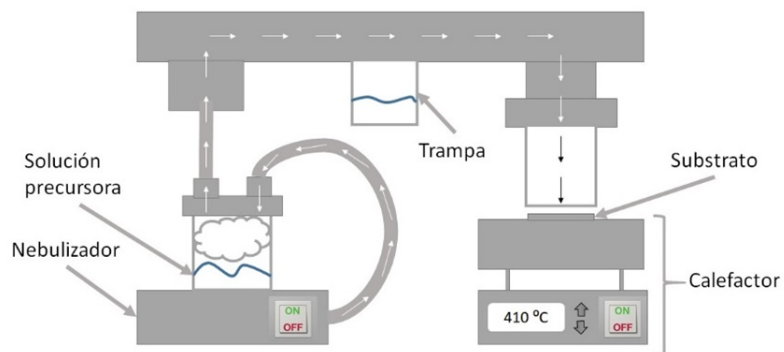
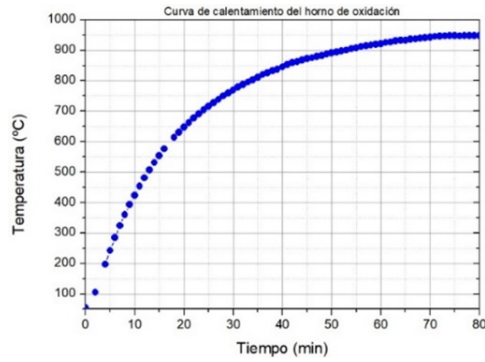
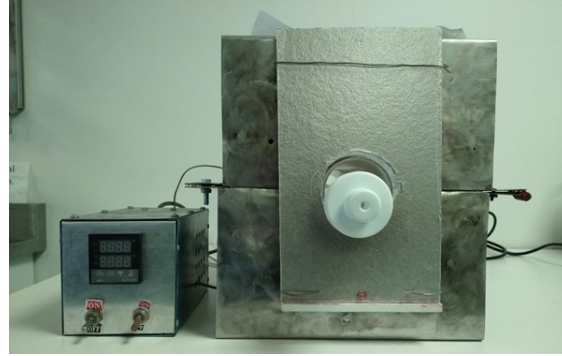


Figura 2.3: Esquema del sistema USP. Las flechas indican el flujo de la nube desde el humificador hasta el sustrato



(a)



(b)

Figura 2.4: (a) Gráfica de temperatura contra tiempo del horno para recocidos y (b) Horno para recocidos con control de temperatura.

2.1.2. Horno de una zona

Durante el desarrollo de esta tesis, también se trabajó en el acondicionamiento de un horno de una zona que se muestra en la figura 2.4(b). El horno tiene una potencia de 1561 W y funciona a 220 V ~ 50-60 Hz. Utiliza un tubo de cuarzo de 1.5 pulgadas de diámetro, por lo que sirve para realizar tratamientos a muestras no mayores a 3.5 cm de ancho. Las tapas son de teflón y tienen un orificio por el cual se puede introducir algún tipo de gas que propicie un cierto ambiente al recocido. La zona de calentamiento es de 5 cm de longitud cuya curva de calentamiento se presenta en la gráfica de la figura 2.4(a). A partir de esta gráfica se obtuvieron los valores para el control proporcional integral derivativo (PID) del control de temperatura marca Yuyao gongyi meter XMTG-808 el cual censa la temperatura a través de un termopar tipo K.

2.2. Obtención de las películas de ZnO

Como se mencionó en la sección 1.2.3, la técnica de rocío pirolítico ultrasónico tiene distintas variables a considerar, entre las que destacan la distancia entre boquilla y sustrato, la temperatura del sustrato, la concentración de la solución, el radio de las gotas, entre otras. La mayoría de estas variables son determinadas experimentalmente y la finalidad es encontrar condiciones de depósito que proporcionen características específicas del material.

Se obtuvieron películas de ZnO mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico sobre sustratos de vidrio y silicio, con una solución precursora de acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) disuelto en metanol (CH_3OH) con una concentración de 0.05 M la cual, de acuerdo con lo reportado por Lee *et al.*, [1] proporciona películas con propiedades comparables a las obtenidas por sputtering.

Para determinar la cantidad de soluto necesaria para realizar una solución al 0.05 M en 100 ml de solvente se utiliza la fórmula de la molaridad, a partir de la cual se obtiene el número de moles de soluto necesarios para obtener la molaridad deseada:

$$\begin{aligned}
 \text{Molaridad} &= \frac{\text{No. de moles de soluto}}{\text{Volumen de disolución}} \\
 \Rightarrow \text{No. de moles de soluto} &= \text{Molaridad} \cdot \text{volumen de disolución} \\
 \text{No. de moles de soluto} &= 0.05\text{M} \cdot 0.1\text{l}
 \end{aligned}$$

$$No. de moles de soluto = 0.005 mol$$

Los pasos para preparar la solución son los siguientes: en un matraz de aforación de 100 ml se colocan 20 ml de metanol y se adiciona el acetato de zinc dihidratado. Se agita de forma manual para que se comience a disolver la sal. Después se agrega metanol a la mitad del matraz, se tapa y se agita vigorosamente hasta que la sal se disuelva completamente en el metanol. Finalmente se afora el matraz y se agita hasta obtener una solución homogénea. La apariencia es completamente transparente. La solución se almacena apartada de luz solar para evitar su degradación. Si la solución presenta una coloración blanca o amarilla, es necesario desecharla.

La limpieza de los sustratos de vidrio (Corning 2947) se realizó de acuerdo con el manual de limpieza de vidrios de la Universidad de Texas en Dallas (UTD) (véase el apéndice A), después los sustratos fueron introducidos en una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 10 % por 5 segundos y se enjuagarlos en un flujo de agua desionizada por 10 segundos. El objetivo de este segundo paso es crear una superficie rugosa que favorezca la adherencia de las películas de ZnO.

Además de sustratos de vidrio se utilizaron sustratos de silicio y dióxido de silicio térmico, obtenido mediante oxidación térmica seca. La limpieza de los sustratos de silicio y dióxido de silicio se realizó con solución piraña. La solución consta de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en una relación 3:1. Los sustratos fueron sumergidos en la solución por 10 minutos y después fueron enjuagados con agua desionizada en tina ultrasónica por 3 minutos, este proceso se llevo a cabo 4 veces. Posterior a este proceso, los sustratos de silicio fueron sumergidos en HF al 10 % por 10 segundos y se enjuagaron con agua desionizada en ultrasonido por 120 segundos.

Las variables que se consideraron para el depósito de las películas de ZnO fueron: la temperatura del sustrato y el tiempo de depósito. De acuerdo a mediciones de termogravimetría reportadas por Flores *et al.*, [2], la temperatura mínima que debe tener el sustrato para descomponer por completo el acetato de zinc dihidratado y poder depositar películas de ZnO es 336 °C. Por otra parte, el límite superior nos lo determinó la temperatura de fusión del sustrato de vidrio, alrededor de 500 °C. Tomando esto en cuenta, la temperatura del sustrato fue variada de 380 a 470 °C con pasos de 30 °C. Los tiempos de depósito (tiempo en que el sustrato estuvo expuesto a la nube) utilizados fueron de 4, 6 y 8 min. Para todos los procesos se mantuvo constante la distancia entre el sustrato y la boquilla, 5 mm, y el aire del nebulizador como gas de arrastre.

El procedimiento para el depósito de las películas de ZnO fue el siguientes:

1. Se colocó el sistema dentro de la campana de extracción y se encendió la extracción.
2. Se ajustó la distancia entre la boquilla y la parrilla y se aseguró que el termopar estuviera en la posición correcta.
3. Se encendió el control de temperatura, se ajustó a la temperatura deseada y se encendió la parrilla. El control tardó aproximadamente 20 min en estabilizar la temperatura.
4. Se colocaron 30 ml de solución en el vaso de precipitados y se tapó.
5. Se vertió agua desionizada en el nebulizador hasta la marca.
6. Se encendió el nebulizador y se verificó que se formara una nube densa dentro del vaso y que fluyera hasta la boquilla.
7. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se colocó el sustrato.
8. Se encendió el nebulizador y se comenzó a tomar el tiempo de depósito desde el momento en que la nube tocó el sustrato.
9. Una vez transcurrido el tiempo de depósito, se apagó el nebulizador y se retiró la muestra.

10. En los casos en que se realizó otro depósito, se hizo fluir aire por la tubería, se agregó más solución precursora al vaso, hasta la marca de 30 ml, y se repitió el procedimiento desde el punto 6.
11. Al finalizar los depósitos, se retiró la solución restante, se drenó el agua del nebulizador y se apagó la parrilla y el control de temperatura. El vaso de precipitado se enjugó únicamente con metanol.

Las películas depositadas sobre sustratos de vidrio fueron caracterizadas mediante la técnica de difracción de rayos X en configuración de ángulo rasante con el equipo XPERT-PRO. Los espectros de transmitancia se obtuvieron usando el espectrofotómetro Shimadzu UV-4201 PC. Las películas obtenidas sobre sustratos de silicio fueron utilizadas para determinar el espesor mediante el elipsómetro de anulación Gaertner Scientific L117 y el perfilómetro Dektak 150. Con las películas depositadas sobre óxido de silicio se hizo la caracterización eléctrica mediante el modelo de transmisión lineal circular (CTLTM) para calcular la resistividad. Para la medición de CTLTM se colocaron contactos metálicos de aluminio con la evaporadora Temescal E-Beam deposition a una presión de 6 μ Torr mediante el proceso de lift-off. Se utilizaron patrones concéntricos donde se varió la separación entre círculos (d), de 5 a 50 μ m con pasos de 5 μ m, y el radio del círculo interno (r), de 50 a 300 μ m con pasos de 50 μ m. Las mediciones corriente-voltaje (I-V) fueron realizados con el equipo Keithley 4200A-SCS en una caja negra con micropuntas de -1 a 1 V. Estas muestras también fueron analizadas morfológicamente mediante mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) con los equipos MAIA3 y Easyscan 2, respectivamente. El análisis composicional se realizó mediante la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) con el equipo Thermo Scientific y el mapeo elemental se realizó mediante la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) montado dentro del mismo sistema SEM.

Se realizaron 2 pruebas para disminuir la resistividad de las películas de ZnO: recocido e impurificación con flúor. De acuerdo con lo reportado por Lu *et al.*, [3] un recocido a 600 °C por una hora en ambiente de argón reduce la resistividad de las películas de ZnO, además, de acuerdo con lo observado por Shan *et al.*, [4], un recocido en ambiente de nitrógeno a 800 °C incrementa las vacancias de oxígeno, defecto que disminuye la resistividad. Tomando esto en cuenta, se hizo el recocido de las películas de ZnO depositadas sobre dióxido de silicio térmico a 410 °C por 8 min, con argón de alta pureza y nitrógeno (obtenido con un generador de nitrógeno marca n2generator modelo N2G-200HP) por una hora. Las películas recocidas en ambiente de argón fueron depositadas en 1 μ m de dióxido de silicio térmico, mientras que las películas recocidas en ambiente de nitrógeno fueron depositadas en 50 nm de dióxido de silicio térmico. Los recocidos se hicieron de la siguiente manera:

1. Se calentó el horno a 600 ± 3 °C.
2. Una vez alcanzada la temperatura se introdujeron las muestras y se abrió el flujo de gas.
3. El recocido duró una hora, después de eso se apagó el horno y se mantuvo el flujo de gas hasta alcanzar los 150 °C.
4. Las muestras se retiraron del sistema al alcanzar la temperatura ambiente.

El flujo de nitrógeno fue de 660 ml/min, mientras que para controlar el flujo de argón se utilizó únicamente un burbujeador.

Trabajos previos en el cuerpo académico han mostrado que la impurificación de las películas con flúor reduce la resistencia superficial. La impurificación se logra añadiendo entre 0.05 y 0.1 ml de ácido fluorhídrico (HF) al 40 % a la solución precursora justo antes del depósito. Con la finalidad de reducir la resistividad sin tener que recurrir al recocido, se hicieron pruebas de impurificación con flúor agregando 0.05, 0.1 y 0.15 ml de HF a la solución de acetato de zinc con metanol al 0.05 M. Inmediatamente después de añadir el HF, se realizó el depósito de las películas a 410 °C por 8 min en sustratos de



Figura 2.5: Fotografías de las mascarillas utilizadas para el depósito de los contactos en los detectores fotoconductivos. (a) Mascarilla 50/40, con área activa de $1.12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ y (b) mascarilla 20/40, con área activa de $1.672 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$

vidrio y de dióxido de silicio térmico ($1 \mu\text{m}$). También, se hicieron pruebas agregando 0.15 ml de HF al 10% (diluido con agua desionizada) en la solución y se depositó bajo las mismas condiciones.

Por otra parte, trabajos previos en el cuerpo académico han mostrado, la viabilidad de depositar películas de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) con la técnica USP. El depósito se realiza a partir de cloruro de estaño y fluoruro de amonio. Con este antecedente se hizo la prueba de añadir fluoruro de amonio a la solución de acetato de zinc. Se disolvieron 0.18 g de fluoruro de amonio en agua y se incorporó a la solución de acetato de zinc con metanol. Con esta nueva solución se depositaron películas a 410°C y 8 min en sustratos de vidrio y de dióxido de silicio térmico ($1 \mu\text{m}$).

Las películas recocidas en ambiente de argón y las dopadas con flúor se les colocaron contactos de aluminio y fueron medidas mediante efecto Hall con el equipo HMS-5000 para obtener la resistividad y la movilidad. La resistividad de las películas recocidas en ambiente de nitrógeno se calculó a partir de la resistencia de hoja medida mediante la prueba de 4 puntas con el equipo Alessi 4-point Probe con un cabezal marca Cascade modelo C45 y el milióhmetro digital QuadTech LR2000. También las muestras recocidas en ambiente de nitrógeno fueron caracterizadas morfológica y composicionalmente mediante las técnicas SEM, AFM, XPS y EDS con los mismos equipos que las películas sin recocido. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

2.3. Obtención de los detectores fotoconductivos

Los detectores fotoconductivos fueron desarrollados en el cuarto limpio de la University of Texas at Dallas, basados en una estructura de dedos interdigitados metal-semiconductor-metal (MSM). Se utilizaron dos mascarillas para la realización de los detectores, la cuales se presentan en la figura 2.5, ambas cuentan con la misma distancia entre dedos, pero distinta área activa. La mascarilla que se presenta en la figura 2.5(a) tiene un área activa de $1.12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, la separación, ancho y longitud de los dedos es de 40, 50 y $460 \mu\text{m}$, respectivamente, para identificarla nos referiremos a ella como 50/40. La segunda mascarilla utilizada se presenta en la figura 2.5(b), ésta tiene un área activa de $1.672 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ y la separación, ancho y longitud de los dedos es de 40, 20 y $460 \mu\text{m}$, respectivamente, nos referiremos a ella como 20/40.

Con las mascarillas 50/40 y 20/40 se depositaron contactos de aluminio y óxido de estaño con indio (ITO) mediante el proceso de lift-off. Para la litografía se utilizó fotoresina positiva, S1813, depositada

Tabla 2.1: Lista de los detectores realizados con sus distintas características.

Detector	Mascarilla	Contacto	Recocido
D1	50/40	Al	No
D2	50/40	Al	SI
D3	50/40	ITO	No
D4	50/40	ITO	Si
D5	20/40	Al	No
D6	20/40	Al	Si
D7	20/40	ITO	No
D8	20/40	ITO	Si

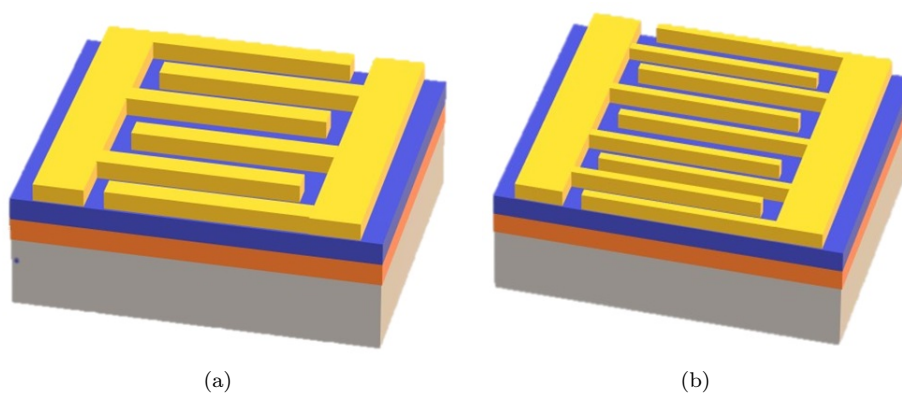


Figura 2.6: Estructura de los detectores realizados con la mascarilla (a) 50/40 y (b) 20/40. El color gris representa los 280 μm de silicio, como sustrato, el color naranja los 50 nm de SiO_2 , el color azul los 200 nm de ZnO y finalmente el color amarillo los 100 nm de contactos.

mediante el CEE Spin Coater a 4300 rpm, con una aceleración de 3000 rpm/s y un tiempo de 1 min. Para secar la fotoresina las muestras fueron colocadas en una parrilla a 115 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min. Los patrones de la mascarilla fueron impresos mediante la alineadora Karl Suss MA6B exponiendo la resina a una lámpara de luz UV de 900 W por un tiempo de 16.75 s. Finalmente, para abrir las ventanas donde se colocarán los contactos, las muestras fueron sumergidas en el revelador MF319 por 60 segundos, después fueron enjuagadas por 10 segundos con un flujo de agua desionizada y finalmente secadas con nitrógeno.

Los contactos de aluminio fueron depositados con la evaporadora Temescal E-Beam deposition a una presión de 6 μtorr . Los contactos de ITO fueron depositados mediante el RF magnetron sputtering AJA Orion a una presión de 4 mTorr, 60 W de potencia, 100 $^{\circ}\text{C}$ de temperatura y un flujo de 12 sccm de una mezcla de oxígeno y argón de 1 %. El espesor de los contactos fue de 100 nm medido mediante el perfilómetro Veeco Dektak 8.

En total se desarrollaron 8 fotodetectores. En la tabla 2.1 se enlistan las distintas características de los detectores desarrollados. Finalmente, en la figura 2.6 se presenta la estructura de los detectores realizados. El sustrato es silicio tipo p (100) con un espesor de 280 μm y resistividad 0.001-0.005 $\Omega\text{-cm}$. Se crecieron 50 nm de SiO_2 térmico seco sobre el cual se depositaron los 200 nm de ZnO , para finalmente colocar los contactos con espesor de 100 nm.

Estos detectores fueron caracterizados mediante curvas I-V de -3 a 3 V a temperatura ambiente en oscuridad y con iluminación de luz blanca de una lámpara de arco.

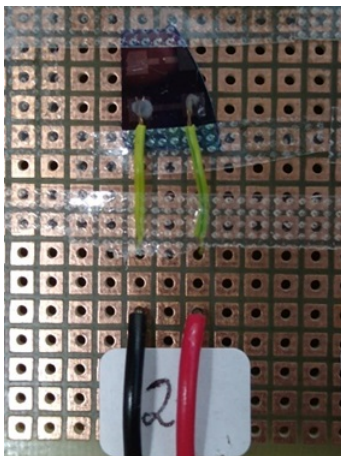


Figura 2.7: Fotografía del montaje de los detectores en la placa fenólica para la medición de la responsividad.

Los detectores se caracterizaron mediante la respuesta espectral de 300 a 900 nm. Esta medición se hizo con una lámpara de halógeno con filamento de tungsteno y potencia de 150 W a temperatura ambiente. Para esta medición, se colocaron a los detectores cables de cobre con pasta de plata y se soldaron a una placa fenólica. En la figura 2.7 se muestra una fotografía del detector 2 (D2) montado en la placa fenólica. Con esta medición se calculó la fotocorriente (I_{ph}) de los detectores (corriente medida menos la corriente en oscuridad).

Por otro lado, la densidad de potencia de la lámpara (P_d) fue calculada de la siguiente manera:

1. Empleando un monocromador, se hizo un barrido en longitud de onda a la luz generada por la lámpara. Se midió el voltaje con un fotodetector comercial de Si-PbS (UVS/PBS-025/020-H), cuya responsividad (V/W) y área activa son conocidas, y se obtuvo una gráfica de voltaje-longitud de onda.
2. Se calculó la potencia de la lámpara (W) dividiendo el voltaje medido entre la responsividad del detector (dada por el proveedor).
3. Finalmente, la densidad de potencia se obtuvo dividiendo la potencia de la lámpara entre el área activa del detector ($49.0878 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$).

En la figura 2.8 se presenta la gráfica de densidad de potencia de la lámpara utilizada para realizar las mediciones de la respuesta espectral de los detectores.

Con la fotocorriente (I_{ph}) y la densidad de potencia de la lámpara (P_d) se calculó la responsividad para cada uno de los detectores desarrollado utilizando la ecuación 2.1. Finalmente, los detectores fueron caracterizados mediante la respuesta transitoria con un láser violeta de 405 nm y 60 mW de potencia.

$$R = \frac{I_{ph}}{P_d \times A} \quad (2.1)$$

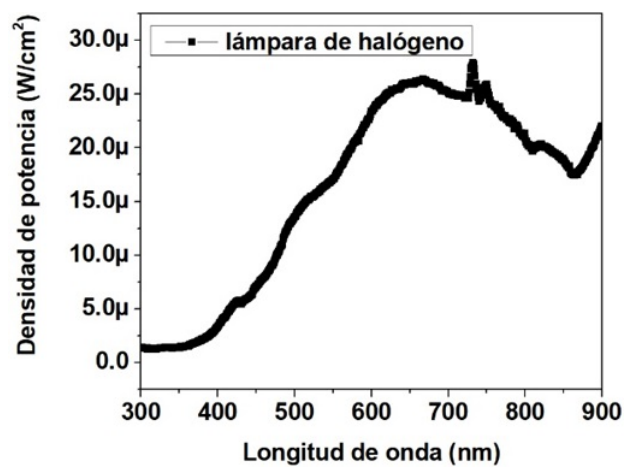


Figura 2.8: Densidad de potencia de la lámpara de halógeno con filamento de tungsteno utilizada para las mediciones de respuesta espectral de los detectores fotoconductivos.

Bibliografía

- [1] Youngjin Lee, Hagbong Kim, and Yongrae Roh. Deposition of ZnO thin films by the ultrasonic spray pyrolysis technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(4R):2423, 2001.
- [2] Gregorio Flores-Carrasco, Lidia Muñoz-Fernandez, Salvador Alcántara-Iniesta, Blanca Susana Soto-Cruz, O Milosevic, and Maria Eugenia Rabanal. Structural and functional properties of ZnO thin films grown on Si substrates by air assisted USP method from non-aqueous solutions at low-temperature. *Advanced Powder Technology*, 28(1):93–100, 2017.
- [3] Yang-Ming Lu, Weng-Sing Hwang, WY Liu, and JS Yang. Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering. *Materials chemistry and physics*, 72(2):269–272, 2001.
- [4] FK Shan, GX Liu, WJ Lee, and BC Shin. The role of oxygen vacancies in epitaxial-deposited ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 101(5):053106, 2007.

Capítulo 3

Resultados y discusión

El ZnO es un material que ha sido estudiado desde hace muchos años por sus propiedades y características como son: un bandgap ancho y directo, un alto punto de fusión, la posibilidad de obtener películas delgadas a bajas temperaturas, una alta transparencia en el rango visible, estabilidad química, entre otras. Gracias a estas propiedades, este material ha sido propuesto para diversas aplicaciones, como trampolines (cantilevers), dispositivos de onda acústica superficial (SAW, por sus siglas en inglés), ledes, detectores de presión, sensores de gas, fotodetectores, etcétera.

Hablando de fotodetectores, han sido reportados distintos detectores fotoconductivos basados en ZnO por con distintas técnicas. Gu *et al.*, [1] obtuvieron fotoconductores por la técnica de sol-gel con una responsividad máxima de 44×10^{-5} A/W, entre los 360 y 380 nm, con una polarización de 3 V. Liu *et al.*, [2] obtuvieron detectores fotoconductivos por la técnica de RF magnetron sputtering con películas de 300 nm, alcanzando una responsividad máxima de 30 A/W a 360 nm con una polarización de 3 V en un detector con contactos de oro y un área activa aproximada de 5.75×10^{-4} cm². También se ha reportado la obtención de fotoconductores por la técnica de rocío pirolítico. Inamdar y Rajpure [3] obtuvieron una responsividad máxima de 788 A/W a 375 nm con una polarización de 5 V. Gao *et al.*, [4] obtuvieron fotoconductores con películas de 40 nm de espesor depositada por ALD, contactos de Au/Cr (5 nm/80 nm) y un área activa aproximada de 1.22×10^{-3} cm², con una responsividad máxima de 1.3×10^4 A/W y una polarización de 5 V. De las anteriores, las técnicas sol-gel y rocío pirolítico tienen ventajas como bajo costo, fácil preparación y la posibilidad de cubrir grandes áreas, pero en el caso del sol-gel la responsividad reportada para los fotodetectores es muy pequeña, comparada con las otras.

Por su parte, el rocío pirolítico ultrasónico (USP) es una técnica simple y de bajo costo que ha mostrado resultados comparables a los obtenidos mediante sputtering [5]. Las ventajas que ofrece esta técnica sobre el rocío neumático convencional son: bajo consumo de material y mayor control del spray. Esto último se logra mediante el control del diámetro de las gotas y la posibilidad de utilizar un flujo de gas de arrastre suave.

El objetivo de esta tesis es obtener y caracterizar películas de ZnO depositadas por la técnica USP para su aplicación en detectores fotoconductivos de luz ultravioleta. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las películas de ZnO así como de los detectores desarrollados. En la primera sección de este capítulo se presentan las caracterizaciones estructurales, ópticas y eléctricas de películas de ZnO obtenidas mediante la técnica USP. Con base en estas caracterizaciones fueron determinadas las condiciones de depósito que proporcionan las películas con mayor cristalinidad y alta absorción. Además, se presenta la caracterización estructural, morfológica, eléctrica y composicional de películas de ZnO recocidas en ambiente de nitrógeno. El recocido se realizó con la finalidad de disminuir la resistividad.

En la segunda sección del capítulo se presentan las caracterizaciones de los detectores fotoconducti-

vos desarrollados con las películas de ZnO de alta y baja resistividad, en los que se varió el área activa y los contactos. En esta sección se muestra que el detector realizado a partir de la película recocida, con contactos transparentes y con un área activa menor, presenta una responsividad de 7000 A/W, muy por encima de la reportada en detectores realizados con técnicas como sol-gel, rocío pirolítico neumático y sputtering.

3.1. Caracterización de las películas de ZnO

3.1.1. Caracterización estructural

Como se mencionó en la sección 1.1.1, conocer la estructura cristalina de un semiconductor, es fundamental para poder entender sus propiedades ópticas y eléctricas. En la figura 3.1 se muestran los patrones de difracción de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio a diferentes tiempos de depósito y temperaturas de sustrato. La medición se hizo mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) en configuración de ángulo rasante. De acuerdo con la ficha 00-036-1451 (ICDD), los patrones de las películas obtenidas corresponden a la fase hexagonal wurtzita, que es la fase termodinámicamente estable del ZnO bajo condiciones de equilibrio [6].

Los resultados mostraron que, en la mayoría de las películas, el pico de mayor intensidad es el correspondiente al plano (002), lo cual indica que la película crece en dirección del eje c. Conforme se incrementa la temperatura del sustrato, se observó que el pico correspondiente al plano (101) aumenta su intensidad y aparece el pico del plano (100). Lo anterior indica que al aumentar la temperatura disminuye la orientación preferencial de los cristales de las películas de ZnO, teniendo un crecimiento sin orientación preferencial. Un efecto semejante fue reportado por Heerden y Swanepoel [7]. Ellos analizaron la influencia de la temperatura del sustrato en películas de ZnO depositadas por rocío pirolítico. Observaron un crecimiento preferencial en la dirección (002) a 420 °C y una orientación aleatoria conforme la temperatura se incrementa hasta 500 °C.

Respecto al comportamiento de las películas en función del tiempo de depósito, se observó una baja cristalinidad en las películas con tiempo de depósito de 4 min debido a la baja intensidad en los picos de difracción. Sin embargo, conforme se incrementó el tiempo de depósito se observó un aumento significativo de la intensidad de los picos de difracción, lo que indicó un aumento en la cristalinidad de las películas.

En la tabla 3.1 se presenta la relación de orientación del eje c (I) para las muestras obtenidas bajo distintas condiciones calculado a partir de la ecuación 3.1 [8]. De acuerdo con los valores de la tabla, se observó una tendencia decreciente de la relación de orientación en el eje c conforme aumenta el tiempo de depósito, este hecho es debido a la aparición de más planos de difracción en los difractograma correspondientes a las películas de tiempos de exposición mayores, lo anterior puede ser atribuido a un aumento en el espesor de las películas. La muestra que presentó la mayor relación de orientación en el eje c es la obtenida a 380 °C por 4 min, pero la intensidad de los picos de difracción es muy pequeña, de alrededor de 16 cuentas. Por su parte, la película obtenida a 410 °C por 8 min presentó una alta relación de orientación del eje c y una intensidad mayor a las 400 cuentas.

$$I = \frac{\text{valordelpicodeladireccindelejec}}{\sum \text{delvalordetodoslospicosenelgrficodeXRD}} \times 100 \quad (3.1)$$

Con lo anterior podemos decir que, la temperatura del sustrato es un factor determinante en la estructura cristalina de las películas de ZnO depositadas por la técnica USP ya que, para películas depositadas a 380 y 410 °C la orientación preferencial es en la dirección (002), pero a temperaturas mayores, la orientación es aleatoria.

Los resultados de XRD mostraron que el óxido de zinc, presenta una estructura cristalina wurtzita que tiende a crecer en la dirección (002) debido a que es la de menor energía superficial libre, estos

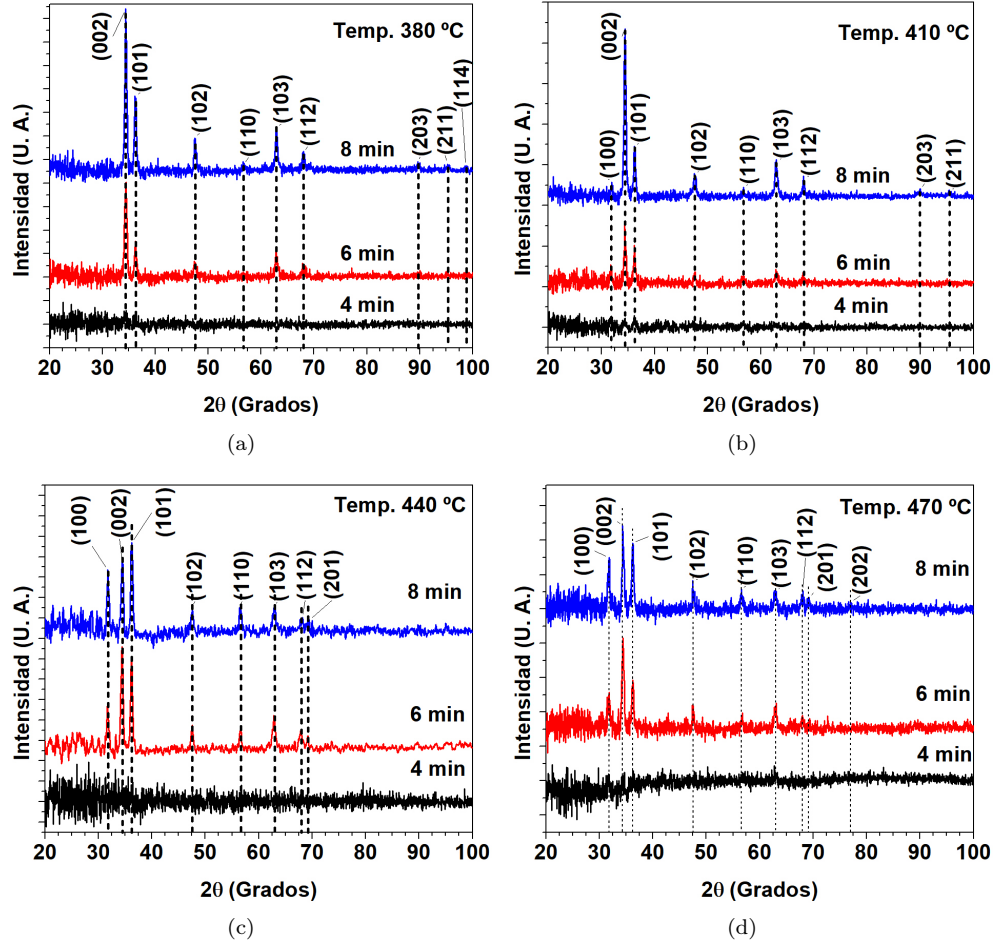


Figura 3.1: Patrones de difracción de rayos X de las películas de ZnO obtenidas por la técnica USP con diferentes tiempos de depósito a una temperatura de (a) 380 °C, (b) 410 °C, (c) 440 °C y (d) 470 °C.

Tabla 3.1: Relación de orientación del eje c (I) de las películas de ZnO depositadas a distintos tiempos exposición y temperaturas de sustrato.

	380 °C	410 °C	440 °C	470 °C
4 min	59.73 %	43.34 %	-	-
6 min	50.42 %	37.41 %	28.06 %	37.26 %
8 min	47.67 %	50.77 %	22.47 %	29.10 %

resultados parecen indicar que, a 380 y 410 °C, los átomos de ZnO tienen una energía cinética suficiente para migrar a las posiciones con las energías más bajas, lo que resulta en el crecimiento de la película en la orientación del eje *c* [9], mientras que, a temperaturas mayores es posible que se cambie la energía superficial libre debido a una modificación en la coordinación tetraédrica, lo que provoca un mayor crecimiento de planos en la dirección (101) y (100) [10].

Por otra parte, se observó que el tiempo de depósito influye en la cristalinidad de las películas, teniendo entonces que, a mayor tiempo de depósito se obtiene una mayor cristalinidad de las capas de ZnO, lo cual puede ser atribuido al aumento del espesor. De acuerdo con estas variaciones es posible decir que, la condición de depósito que presentan la mayor cristalinidad y relación de orientación del eje *c* en la dirección (002) es 410 °C y 8 min.

3.1.2. Caracterización óptica

En la figura 3.2 se presentan los espectros de transmitancia de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio a distintas temperaturas de sustrato y tiempos de depósito. Todas las muestras presentaron una transparencia mayor al 75 % en el rango visible (400-700 nm) y un fuerte decaimiento en el ultravioleta cercano, aproximadamente 380 nm, debido a la longitud de onda correspondiente al band gap del ZnO el cual es $\lambda_g = 375nm$ [11]. Las muestras obtenidas con un tiempo de 8 minutos a 410 y 440 °C presenta el valor más bajo de transmitancia en el borde de absorción, lo cual puede ser relacionado con una mayor absorción de la película de ZnO. Por otra parte, fue posible observar que, conforme aumenta el tiempo de depósito la transmitancia en el borde de absorción es menor, además, las mediciones hechas en las películas obtenidas a 8 min, la transmitancia en el rango visible presentó oscilaciones, ambos comportamientos pueden relacionarse con una película con un espesor mayor.

De acuerdo con los resultados obtenidos por XRD y transmitancia, se sugiere que la condición de depósito que proporciona películas de ZnO con la mayor cristalinidad y absorción, es la temperatura de 410 °C por un tiempo de 8 minutos, cualidades útiles para la aplicación de las películas de ZnO en detectores fotoconductivos.

El espectro de transmitancia de la película obtenida a 410 °C y 8 minutos fue utilizado para determinar el ancho de banda prohibido (E_g) del ZnO. La figura 3.3 muestra la gráfica de absorción óptica, la cual fue obtenida mediante la relación de Tauc (ecuación 3.2) donde α es el coeficiente de absorción, A es una constante, $h\nu$ es la energía de la radiación, E_g es el ancho de la banda prohibida y $n = 1/2$ para semiconductores de gap directo. De acuerdo con los resultados, se pudo determinar que el ancho de banda de las películas es de 3.26 eV, valor por debajo del valor reportado usualmente de 3.4 eV [12].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.2)$$

3.1.3. Espesor y resistividad de las películas de ZnO

Como se mencionó en la sección 2.1.1, el sistema USP utilizado en el desarrollo de esta tesis presenta un grave problema, la homogeneidad en las películas, por tal razón la medición del espesor de las películas fue complicado. Las primeras muestras fueron obtenidas sobre vidrio y medidas mediante la técnica de perfilometría. Para estas muestras se hizo un escalón durante el depósito para poder medir el espesor de las películas, pero, debido a que el sustrato y el ZnO son transparentes (como se mostró en las mediciones de transmitancia), no era posible observar el contraste del escalón en la cámara del perfilómetro, por lo que fue muy complicado realizar la medición. Por esta razón se depositaron otras películas sobre sustratos de silicio, permitiendo que el espesor fuese medido mediante la técnica de elipsometría.

En la figura 3.4 se muestran 3 fotografías de muestras distintas, de aproximadamente 1 cm × 1 cm, obtenidas a 410 °C y 8 min. Las películas presentaron distintos colores, lo que indicó espesores

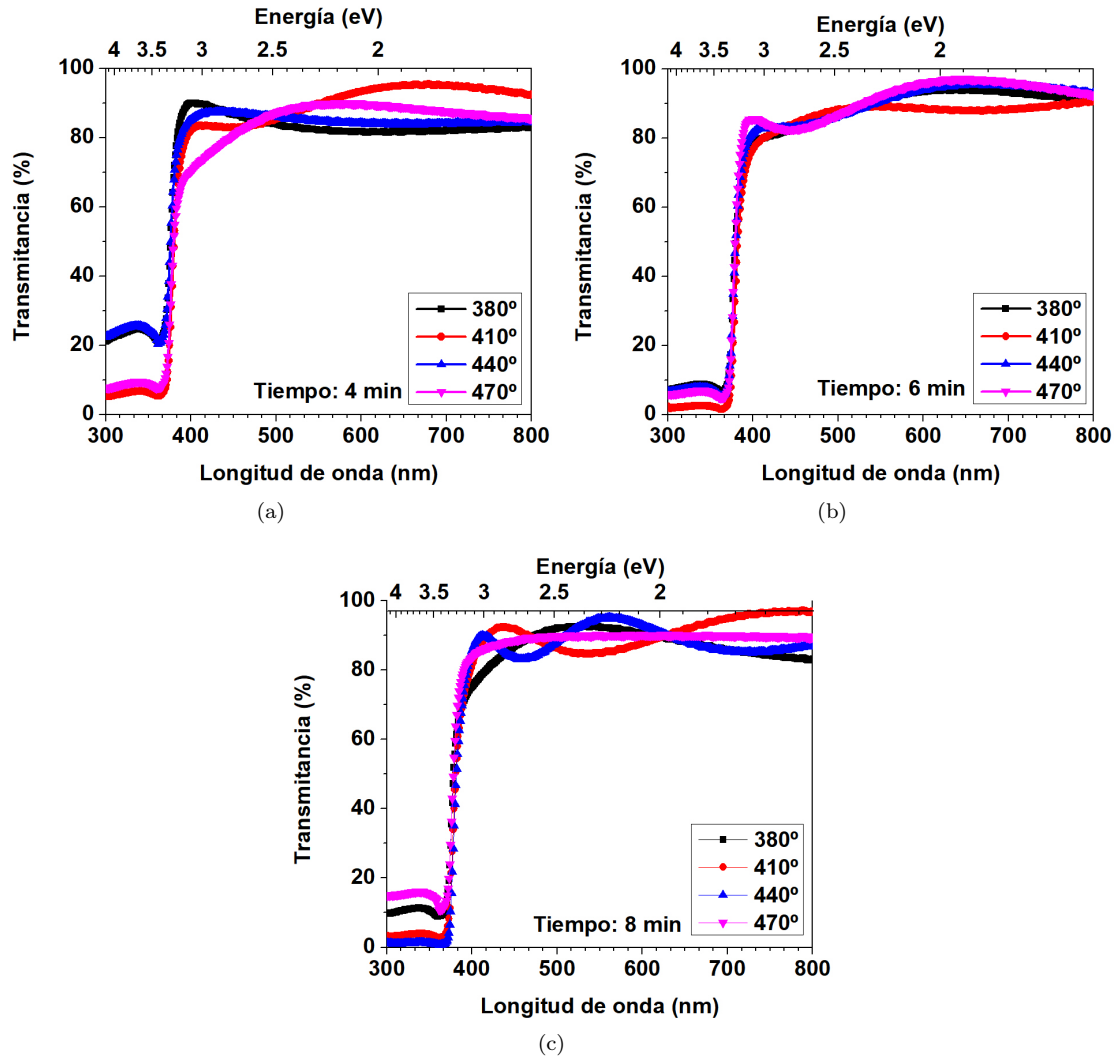


Figura 3.2: Espectros de transmisión óptica de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio por la técnica USP a diferentes temperaturas y tiempos de depósito de (a) 4 min, (b) 6 min y (c) 8 min. Las muestras obtenidas con un tiempo de 8 minutos a 410 y 440 °C presenta el valor más bajo de transmitancia en el borde de absorción.

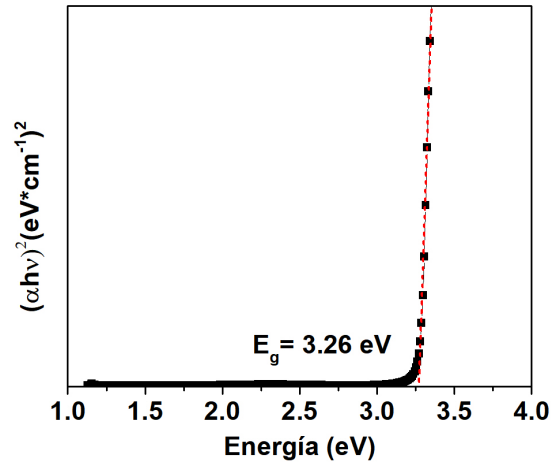


Figura 3.3: Gráfica de absorción óptica de la película de ZnO obtenida a 410 °C con un tiempo de depósito de 8 min por la técnica USP.

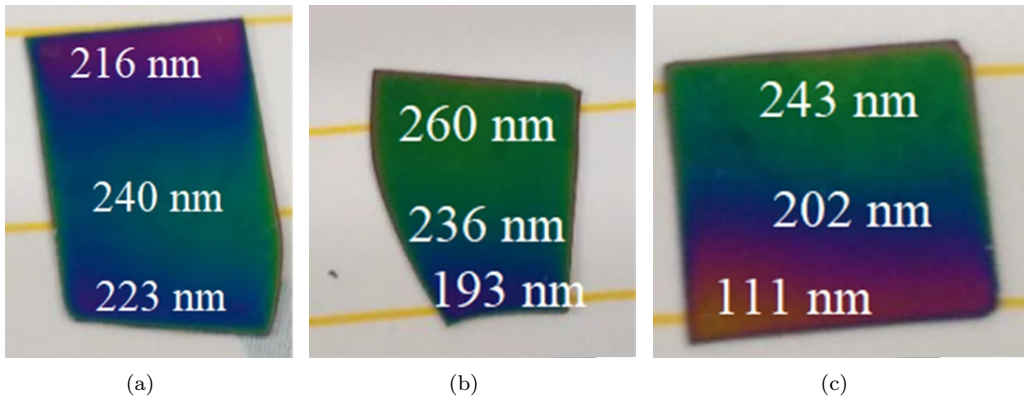


Figura 3.4: Fotografías de 3 muestras de películas de ZnO depositadas sobre silicio a 410 °C por 8 min indicando el espesor en cada color, medido mediante elipsometría.

distintos. Mediante elipsometría se midió el espesor en cada uno de los colores y se calculó un espesor promedio de 200 nm.

Las resistividades de las capas de ZnO depositadas fueron calculadas a partir del modelo de transmisión lineal circular (CTLM). Los contactos para la medición fueron de aluminio colocados por evaporación. Se utilizaron patrones de 50, 100, 150, 200, 250 y 300 μm de radio interno (r) y separaciones d de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50 μm . En la figura 3.5(a) se presenta la gráfica de las mediciones I-V obtenida con círculos de radio interno de 50 μm para distintos valores de d . En la figura 3.5(b) se presenta la gráfica de la resistencia corregida R_T contra d . El ajuste lineal dio una pendiente de $m = 3.45854 \times 10^6$, a partir de este valor se calculó una resistencia de hoja $R_{sh} = 1.09 \times 10^9 \Omega/\text{cuadro}$. Considerando el espesor de 200 nm, se obtuvo una resistividad $\rho = 21.7 \text{ k}\Omega\text{-cm}$. Este mismo método fue aplicado para cada uno de los valores de radio interno. En la tabla 3.2 se presentan los valores de resistencia de hoja y resistividad obtenidos para los distintos radios internos, la resistividad promedio es 10.8 $\text{k}\Omega\text{-cm}$. Así se determinó que la resistividad de las películas de ZnO obtenidas en el sistema USP bajo la condición de 410 °C y 8 min es del orden de $\text{k}\Omega\text{-cm}$.

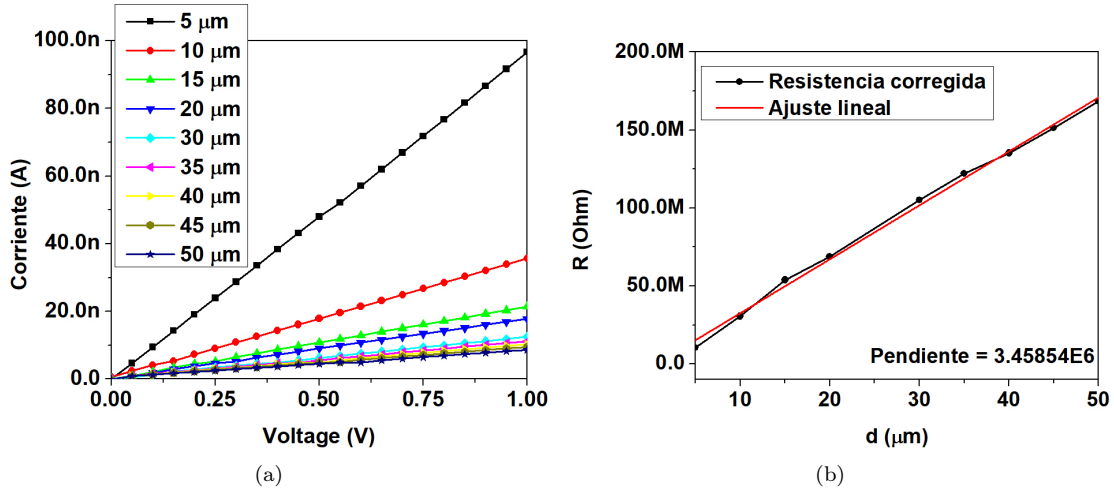


Figura 3.5: Mediciones CTLM con un radio interno de 50 μm , (a) mediciones I-V a distintas separaciones “ d ”. (b) Gráfica de resistencia contra d .

Tabla 3.2: Valores de resistencia de hoja y resistividad calculados a partir de la medición CTLM a distintas medidas de radio interno (r) de una película de ZnO obtenida a 410 $^{\circ}\text{C}$ y 8 min con la técnica USP.

r (μm)	$R_{sh}(\Omega/\text{cuadro}) \times 10^8$	ρ ($\text{k}\Omega\text{-cm}$)
50	10.9	21.73
100	7.7	15.55
150	5.37	1.07
200	3.11	6.21
250	2.36	4.72
300	3.00	6.01
Promedio	5.41	10.8

Con la finalidad de estudiar el efecto de películas de ZnO de alta y baja resistividad en los detectores fotoconductivos, se disminuyó la resistividad en las películas recociéndolas a 600 °C por una hora en ambiente de nitrógeno. La resistencia de hoja de las muestras recocidas se midió mediante la técnica de 4 puntas y, considerando un espesor de 200 nm, se calculó la resistividad, la cual osciló entre los valores de 8 y 40 $\Omega\text{-cm}$, 3 órdenes de magnitud por debajo del valor de resistividad de las películas sin recocido. Este efecto es atribuido a la reducción de estrés en la red cristalina debido al reordenamiento de los átomos a una relativa posición de equilibrio debido a la energía que reciben con el incremento de la temperatura [13]. También se atribuye a cambios en la estequiometría del material debido al aumento de las vacancias de oxígeno provocado por el recocido en ambiente de nitrógeno, como lo observaron Shan *et al.*, [14].

Además del recocido se hicieron otras pruebas para reducir la resistividad en las películas de ZnO. Se probó con recocido en ambiente de argón e impurificando con flúor (F). La prueba del recocido en ambiente de argón se hizo en 2 muestras las cuales fueron caracterizadas mediante efecto Hall. El recocido se hizo a 600 °C por un tiempo de 1 hora. Los resultados mostraron que bajo estas condiciones se obtuvieron resistividades de 8.38×10^{-2} y 2.74×10^{-2} $\Omega\text{-cm}$ y movilidades 1.42×10^2 y 6.26×10^2 $\text{cm}^2/\text{V-s}$.

Por otro lado, trabajos previos en el cuerpo académico han mostrado que la impurificación del ZnO con flúor reduce la resistencia superficial. El dopaje de ZnO con flúor es un tema que ha sido estudiado desde hace varios años. La viabilidad de este tipo de dopaje radica en que el tamaño del radio atómico del flúor es semejante al del oxígeno, lo que representa una menor distorsión en la red, en comparación con otro tipo de átomos dopantes como Al, Ga, e In [15]. En nuestro caso, la impurificación se realizó añadiendo 0.05, 0.1 y 0.15 ml de HF a la solución de acetato de zinc dihidratado con metanol al 0.05 M justo antes del depósito. Sin embargo, suponemos que existió una reacción entre el ácido y el acetato de zinc dihidratado que impidió que la película se depositara. Por lo anterior, se decidió utilizar HF al 10 % (diluido con agua desionizada) para la impurificación, de esta manera fue posible depositar películas, manteniendo las condiciones de depósito de 410 °C de temperatura de sustrato y 8 minutos de depósito, aunque la resistencia superficial fue bastante alta, por encima del orden de $M\Omega$ mientras que para las muestras con recocido en ambiente de nitrógeno es del orden de decenas de $k\Omega$.

Finalmente se hicieron pruebas impurificando la solución de acetato de zinc dihidratado con fluoruro de amonio. Las películas obtenidas fueron medidas mediante efecto Hall, los resultados mostraron resistividades de 43 y 18 $\Omega\text{-cm}$ y movilidades de 1.96×10^{-1} y 1.16×10^{-1} $\text{cm}^2/\text{V-s}$. Se observó que los valores de resistividad son semejantes a los obtenidos con el recocido en ambiente de nitrógeno, pero para obtener películas de ZnO impurificadas con flúor por USP será necesario establecer los criterios experimentales adecuados para lograr una adecuada impurificación. Las ventajas que ofrece reducir la resistividad mediante impurificación son que el proceso se realiza en un solo paso, con un solo equipo y a baja temperatura, por esta razón es que en el anexo B se propone un plan de trabajo para analizar el efecto del flúor en la resistividad de las películas de ZnO depositadas por la técnica de USP.

3.1.4. Análisis de las películas de ZnO con y sin recocido

Con la finalidad de analizar el efecto del recocido en las películas de ZnO se realizaron caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales de las muestras con y sin recocido. En la figura 3.6(a) se presentan los patrones de difracción de rayos X de las muestras con y sin recocido. En la figura 3.6(b) se hace un acercamiento al pico correspondiente al plano (002), que es el de mayor intensidad. Al comparar los difractogramas de las películas con y sin recocido es posible observar un incremento del 13 % en la amplitud y una reducción del ancho medio del pico de 0.46° a 0.42°. Ambos resultados indican un mejoramiento en la cristalinidad de las películas. También se calculó el tamaño de cristal para las películas antes y después del recocido a partir de los patrones de XRD. En la ecuación 3.3 se muestra la ecuación de Sherrer, utilizada para el cálculo, donde d es el tamaño de cristal, C es una constante igual a 0.9, λ es la longitud de onda del rayo X (1.54 Å), B es el ancho medio del pico (en

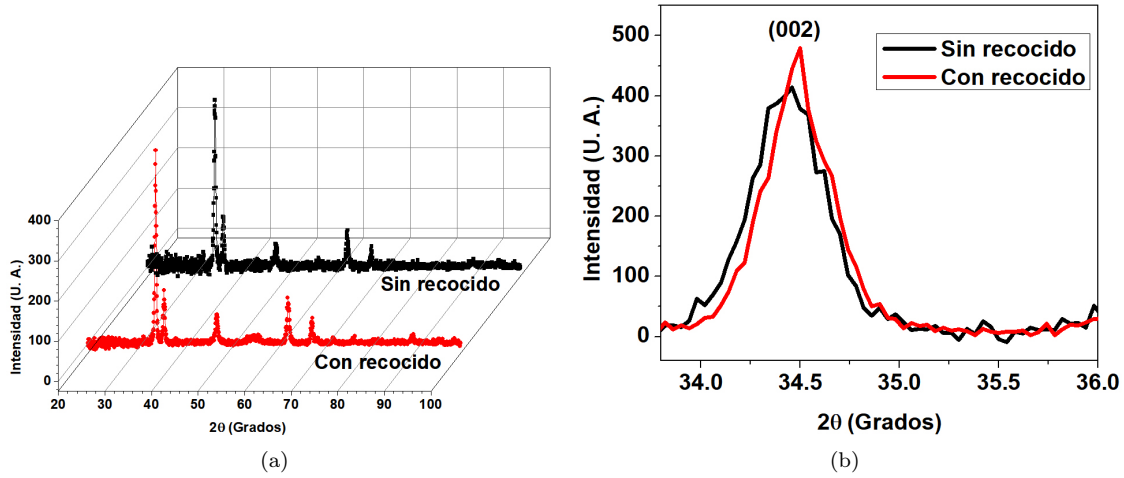


Figura 3.6: (a) Patrones de difracción de rayos X de muestras de ZnO sin y con recocido con (b) un acercamiento al pico correspondiente al plano (002). El recocido mejoró la cristalinidad de las películas.

radianes) y θ es el ángulo de Bragg (en radianes). El tamaño de cristal antes del recocido es de 16.48 nm y de 18.05 nm después del recocido. El aumento del tamaño de cristal puede ser atribuido a la coalescencia de pequeños cristallitos, debido a que, con la temperatura, los átomos obtienen la energía suficiente para difundirse hacia sitios con una energía superficial menor [16].

$$d = \frac{C\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.3)$$

Para analizar la morfología de las películas se hicieron mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM) y de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.7(a) y 3.7(b) se muestran las imágenes de AFM de las muestras sin y con recocido, respectivamente. Se observó que, ambas películas muestran una topografía granular con una rugosidad de 8.13 nm antes del recocido y de 11.39 nm después del recocido. Por otro lado, el tamaño de grano promedio para la película sin recocido es de 0.3 μm mientras que, para las películas después del recocido está entre 1.5 y 2 μm . Este efecto puede ser atribuido a la alta tendencia de coalescencia de las especies depositadas provocada por el recocido [16–18]. Fue posible observar un comportamiento semejante en las micrografías SEM que se muestran en la figura 3.8. La figura 3.8(a) corresponde a la muestra sin recocido, en ella se pudo observar una morfología granular con fronteras de grano bien definidas. Por su parte, en la figura 3.8(b), correspondiente a la muestra con recocido, se observó un incremento de la morfología superficial con fronteras de grano no tan definidas como antes del recocido. A partir de estas mediciones podemos decir que el recocido provoca la unión de los granos, disminuyendo la cantidad de fronteras de grano.

El análisis composicional se realizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y mapeo elemental de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). En la figura 3.9 se presentan los espectros XPS correspondientes al enlace Zn 2p para las películas sin y con recocido. La emisión del Zn 2p se divide en dos contribuciones, una correspondiente al Zn 2p_{3/2} y al Zn 2p_{1/2}, cuya energía de separación es de 23.1 eV, valor estándar correspondiente al Zn²⁺ [19].

En la figura 3.10 se presentan los espectros XPS correspondientes a la emisión de O 1s de las películas de ZnO. Esta respuesta puede ser dividida en tres componentes Gaussianas que corresponden a energías de enlace baja, media y alta. La componente de baja energía de enlace de la muestra sin recocido aparece en 529.16 eV y para la muestra con recocido aparece en 530.02 eV. Esta componente

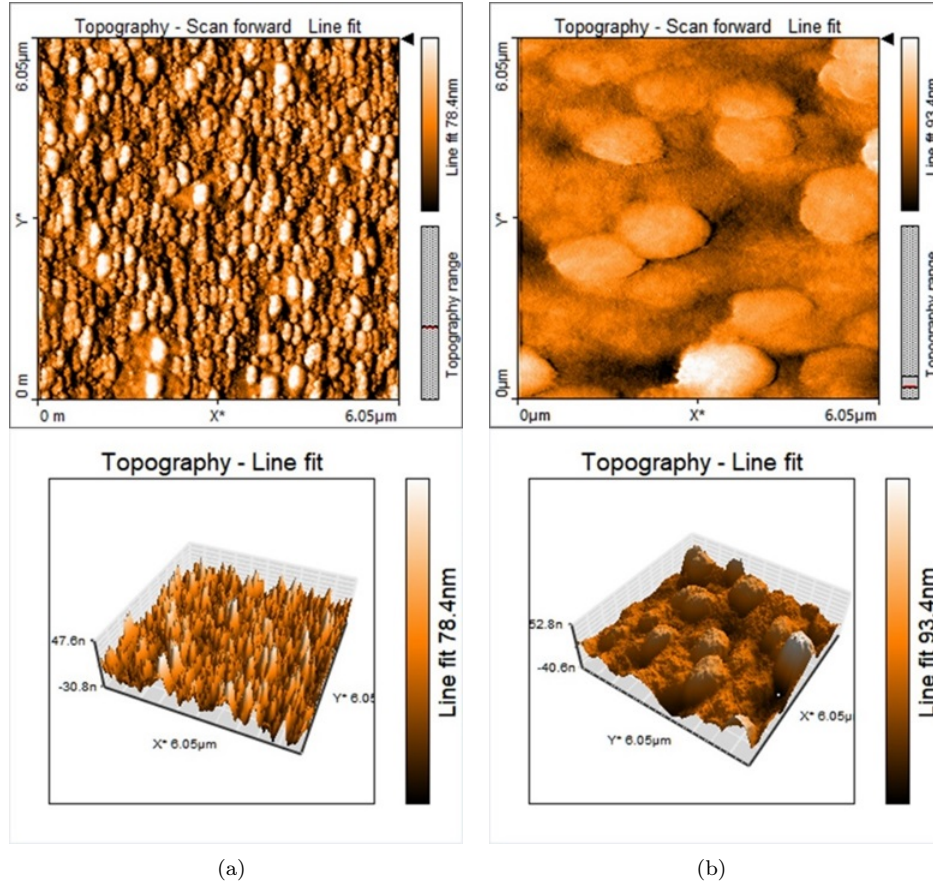


Figura 3.7: Imágenes AFM de películas de ZnO sin (a) y con (b) recocido. El tamaño de grano para las muestras sin recocido es menor a 300 nm mientras que para las películas recocidas el tamaño está entre 1.5 y 2 μm .

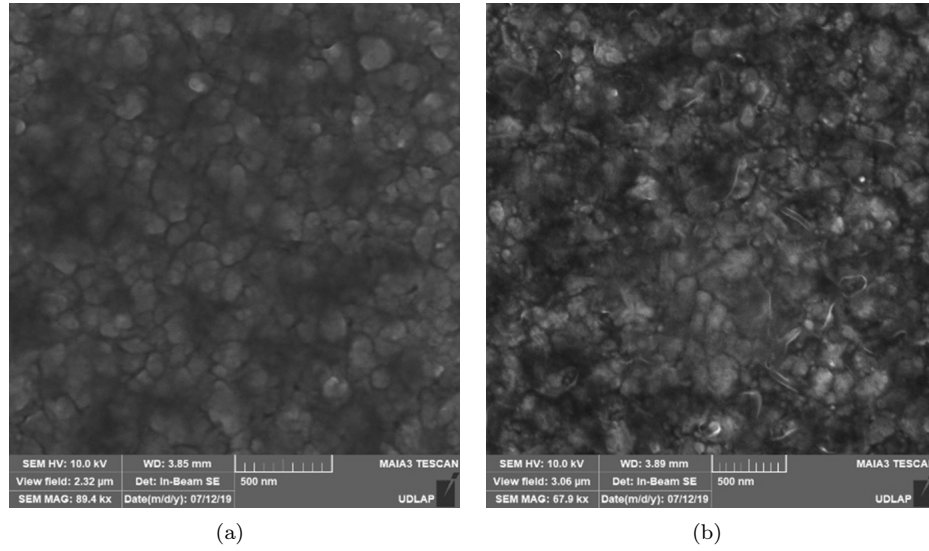


Figura 3.8: Micrográficas SEM de películas de ZnO sin (a) y con (b) recocido. Es posible observar fronteras de grano bien definidas para la muestra sin recocido, mientras que para la película con recocido se observa la aglomeración de granos y las fronteras de grano no bien definidas.

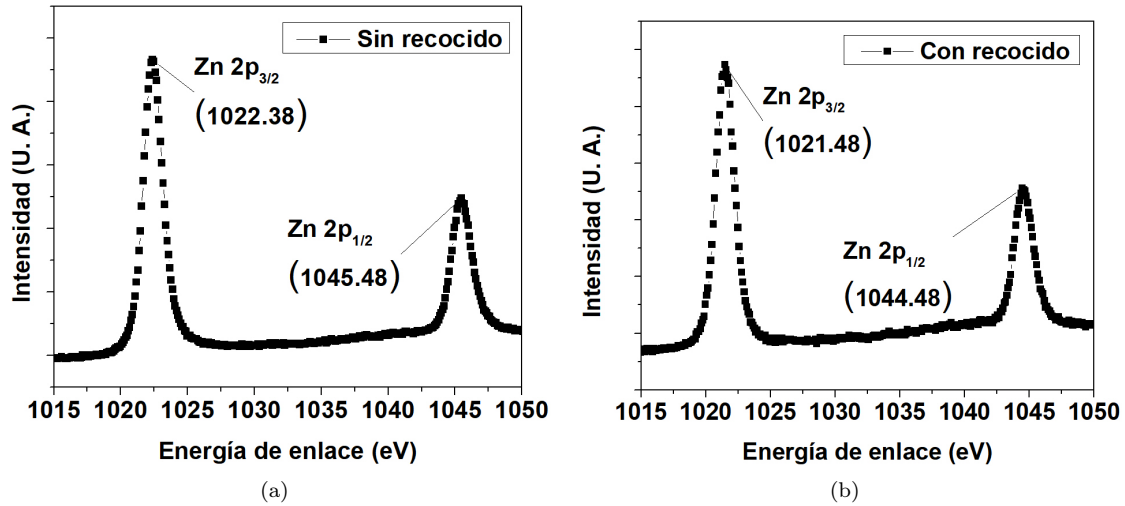


Figura 3.9: Espectros XPS correspondientes a la emisión Zn 2p de películas delgadas de ZnO sin (a) y con (b) recocido.

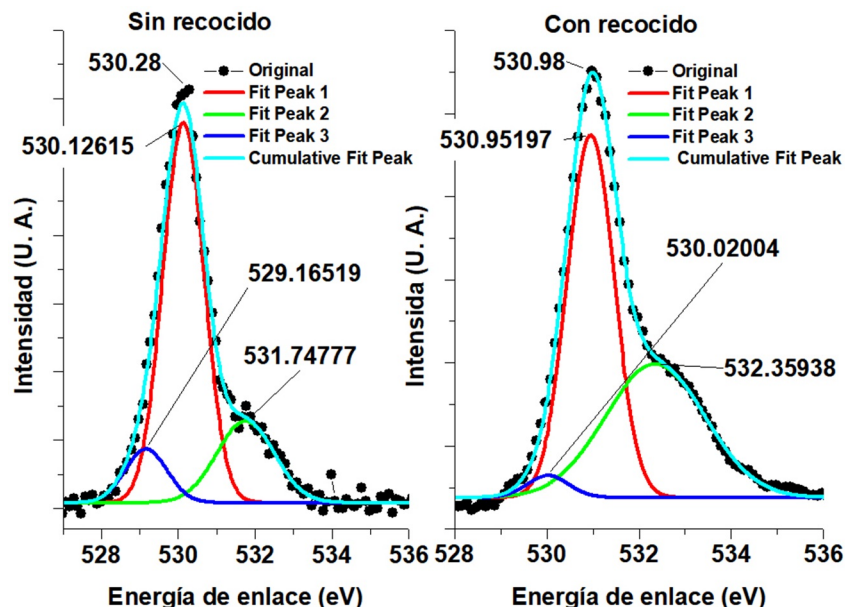


Figura 3.10: Espectros XPS de la emisión O 1s en películas delgadas de ZnO con y sin recocido.

está relacionada con arreglos de iones de O^{2-} con Zn^{2+} en estructura hexagonal wurtzita rodeadas por átomo de Zn con su complemento completo de iones vecinos más cercanos O^{2-} . Es decir, la intensidad de esta componente se relaciona con la cantidad de átomos de oxígeno, que están rodeados de átomos de Zn metálicos en un estado oxidado completamente estequiométrico [20, 21]. Comparando la intensidad de estas contribuciones, es posible notar que en la muestra con recocido la intensidad de esta componente es menor, lo que indica que el recocido modifica la estequiometría del material.

La componente de media energía de enlace aparece en 530.12 y 530.95 eV para las muestras sin y con recocido, respectivamente. Esta componente es atribuida a iones de O^{-2} en las regiones deficientes de oxígeno dentro de la red de ZnO, es decir, esta componente está relacionada con cambios en la concentración de vacancias de oxígeno [20, 21]. Analizando el área bajo la curva de las contribuciones, antes y después del recocido, es posible observar que el recocido en ambiente de nitrógeno aumenta las vacancias de oxígeno. Este efecto también ha sido observado por Shan *et al.*, [14]. Tanto el cambio en la estequiometría como el aumento en las vacancias de oxígeno nos ayudan a comprender la disminución de la resistividad con el recocido, ya que las vacancias de oxígeno es uno de los defectos a los cuales se atribuye la conductividad del ZnO [22].

Finalmente, la contribución de alta energía, que aparece en 531.74 y 532.35 eV para las muestras sin y con recocido, respectivamente, corresponde a la presencia de oxígeno ligado débilmente en la superficie de nanocristales de ZnO y defectos superficiales [19, 21]. Es posible observar que la intensidad de esta componente aumenta después del recocido, lo que indica que existe una mayor cantidad de oxígeno débilmente ligado en las fronteras de grano. Este efecto puede ser debido a que, al aumentar el tamaño de granos por la coalescencia de los pequeños granos existentes antes del recocido, como se observó en las mediciones AFM y SEM, existe un área más grande en la cual el oxígeno se pueden ligar.

Además del análisis composicional mediante XPS, también se obtuvieron imágenes de mapeo elemental con EDS. Como se mencionó en la sección 2.2, para estas mediciones las películas de ZnO fueron depositadas en 50 nm de dióxido de silicio térmico (SiO_2). En la figura 3.11 se presentan las imágenes SEM obtenidas de manera transversal, con una inclinación de 55° , con su correspondiente medición de mapeo elemental. La figura 3.11(a) corresponde a la muestra sin recocido mientras que la figura 3.11(b)

corresponde a la muestra con recocido. En los mapeos, los puntos rojos indica la presencia de oxígeno, los amarillos corresponden al zinc y los verdes al silicio. La cantidad de puntos depende del tiempo que tardó el muestreo. La línea blanca indica el borde de la muestra, por encima de ésta se tiene la superficie (ZnO), por debajo se encuentra la capa de SiO₂ y el sustrato. Estas mediciones indican que existe presencia de oxígeno tanto en las películas de ZnO como debajo de ella, debido posiblemente al óxido de silicio, aunque la mayor cantidad de oxígeno detectado se encuentra en la película. Por su parte, las regiones con presencia de silicio y zinc se encuentran bien definidas, es decir, la mayor parte silicio se ubica en el sustrato y mientras que el zinc se ubica en la película. Aunque esta técnica muestra la presencia de elementos químicos, no es posible determinar enlaces, es decir, no podemos saber mediante EDS cuántos de los átomos de oxígeno están enlazados con silicio y cuántos con zinc, pero si nos indica en qué regiones tenemos la presencia de estos elementos.

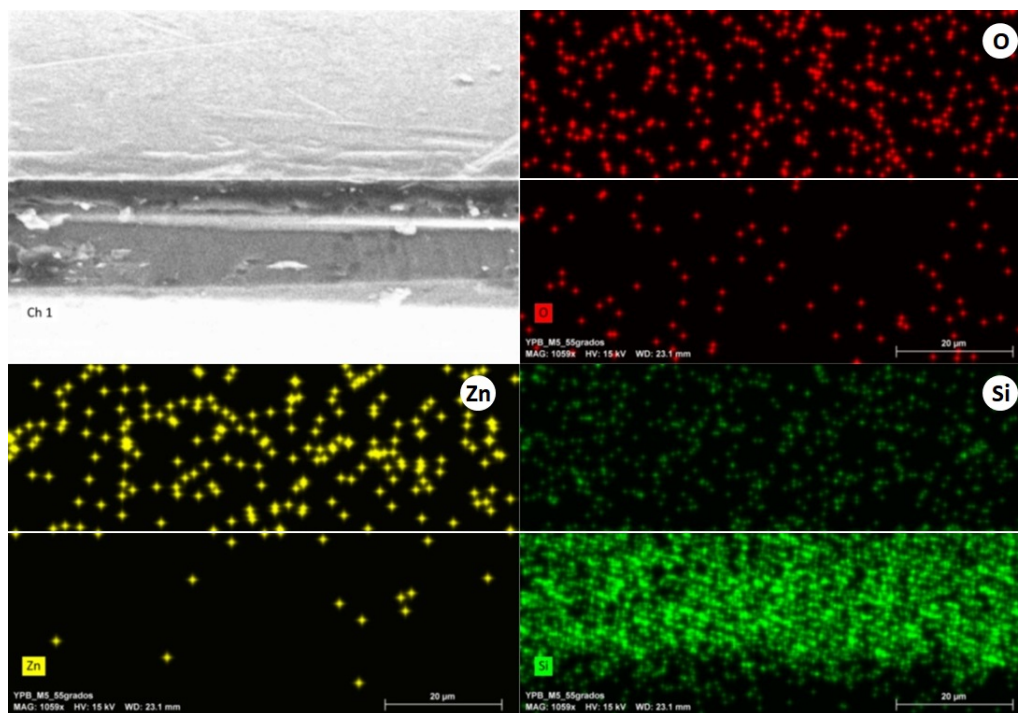
3.2. Caracterización de los detectores

Hasta el momento, se han logrado determinar las condiciones de depósito que proporcionan películas de ZnO con las propiedades ópticas y estructurales con una alta cristalinidad y absorción. Además, mediante el recocido de las películas se pudo disminuir la resistividad en 3 órdenes de magnitud. Con estos resultados, se realizaron los fotodetectores en los cuales se varió el tipo de película utilizada (de alta y baja resistividad), los contactos y el tamaño del área activa. Se utilizaron 2 tipos de contacto, aluminio y óxido de estaño con indio (ITO), y 2 áreas activas de 1.12×10^{-3} y 1.672×10^{-3} cm².

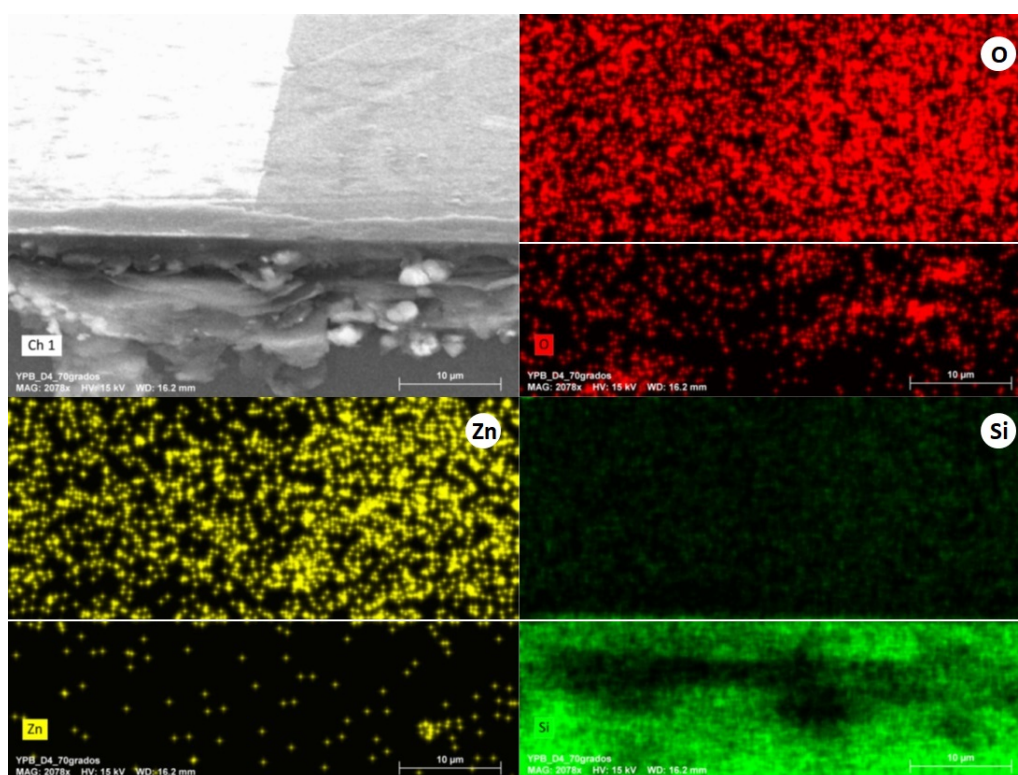
Para que un detector pueda ser llamado fotoconductor debe formar un contacto óhmico entre el metal y el semiconductor, por esta razón tanto los contactos de aluminio (Al) como los de óxido de estaño con indio (ITO) fueron analizados mediante curvas corriente-voltaje (I-V) para ver el comportamiento de la unión metal-semiconductor. En la figura 3.12 se presentan las gráficas de las mediciones I-V en oscuridad y con iluminación de luz blanca. Las figuras 3.12(a) y 3.12(b) corresponden a la unión Al-ZnO-Al para las películas sin y con recocido, respectivamente, mientras que las figuras 3.12(c) y 3.12(d) corresponden a la unión ITO-ZnO-ITO para las películas sin y con recocido, respectivamente.

Los resultados mostraron un comportamiento completamente lineal de la corriente en todos los casos, lo que indica que se tiene contacto óhmico tanto con el aluminio como con el ITO. También se observó un aumento de la corriente en oscuridad en las películas recocidas. Este hecho puede atribuirse al aumento en la concentración de vacancias de oxígeno [23], ya que este defecto incrementa la conductividad, lo cual provoca que haya una mayor cantidad de electrones en la banda de conducción contribuyendo a la corriente en oscuridad. En general, en los fotodetectores no es deseable una corriente en oscuridad muy grande ya que demerita la fotocorriente, pero, como se mencionó en la sección 1.3.1, uno de los problemas del detector fotoconductor es que puede tener alta corriente en oscuridad.

Una vez corroborado el contacto óhmico, tanto para el Al como para el ITO, se procedió a realizar los detectores con distintas áreas activas (1.12×10^{-3} y 1.672×10^{-3} cm²). Se midió la corriente de los detectores haciendo un barrido de luz de 300 a 900 nm en longitud de onda con una lámpara de halógeno con filamento de tungsteno y potencia de 150 W a temperatura ambiente. En la figura 3.13 se presentan las gráficas de fotocorriente (la corriente medida menos la corriente en oscuridad) de los detectores desarrollados. Es posible notar, en la mayoría de los detectores, dos picos máximos de fotocorriente, el primero alrededor de 370 nm, relacionado con la fotocorriente producida por la generación de portadores electrón-hueco debido a las transiciones banda a banda, y el segundo pico que varía entre las muestras con y sin recocido. Para las muestras sin recocido, el segundo pico de fotocorriente se encuentra alrededor de 690 nm, mientras que para las muestras con recocido se encuentra alrededor de 745 nm. Esta contribución puede ser atribuida a la absorción de bajas energías de las películas de ZnO debido al nivel donador profundo que provocan las vacancias de oxígeno (V_O) [24, 25]. Es posible notar que, la fotocorriente debida a las transiciones banda a banda es más intensa que la fotocorriente debida a las V_O para los detectores realizados con las películas recocidas (D2, D4, D6 y D8), esto es



(a)



(b)

Figura 3.11: Micrografías SEM transversales de las muestras sin (a) y con (b) recocido con su correspondiente mapeo elemental EDS de oxígeno, zinc y silicio.

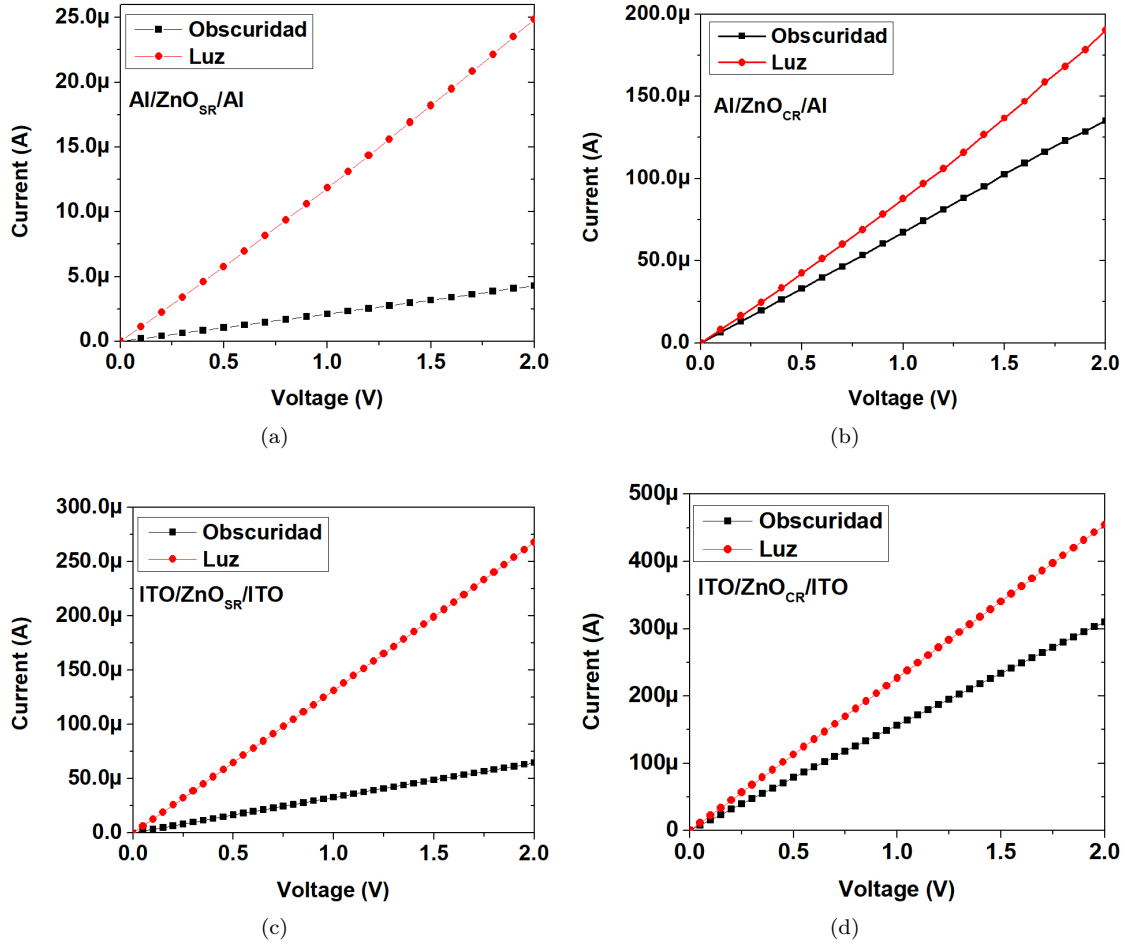


Figura 3.12: Grafica de corriente contra voltaje de la unión Al-ZnO-Al para las películas sin (a) y con (b) recocido y de la unión ITO-ZnO-ITO para las películas sin (c) y con recocido (d).

debido a la disminución de la resistividad.

En la figura 3.14 se presentan las gráficas comparativas de responsividad de los fotoconductores realizados con películas de ZnO de alta y baja resistividad (sin y con recocido), con contactos de aluminio e ITO y distintas áreas activas. Los resultados mostraron que, las condiciones que favorecen el incremento de la responsividad en los detectores desarrollados fueron: los contactos de ITO, un área activa menor y el recocido en las películas de ZnO.

Los contactos de ITO fueron depositados por la técnica de sputtering, tienen un espesor de 100 nm, una conductividad promedio de $2000 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ y una transparencia promedio del 22 % entre los 360 y 370 nm, como se muestra en la figura 3.15. Se atribuye el aumento de la responsividad con estos contactos a su transparencia, ya que permiten que una parte de la luz llegue a la película de ZnO generando portadores debajo de los contactos, los cuales pueden ser colectados rápidamente [26]. Por su parte, en los detectores con contactos de aluminio sólo los portadores generados entre los contactos contribuyen a la fotocorriente, ya que el aluminio refleja la luz y no permite que se transmita hasta la película de ZnO, en este caso la distancia máxima que tiene que recorrer los portadores fotogenerados para ser colectados es de $L/2=20 \mu\text{m}$ y la fotocorriente depende de los mecanismos de transporte de la película de ZnO.

Con la finalidad de analizar la influencia del área activa en la respuesta del detector fotoconductor, se hicieron detectores con 2 áreas activas distintas, determinadas por las distribuciones de contactos depositados (50/40 y 20/40). La distribución de contactos 50/40 tiene un área activa de $1.12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ mientras que la distribución 20/40 tiene un área activa de $1.672 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. Fue posible observar que los detectores con menor área activa presentan una mayor responsividad. En la ecuación 3.4 se presenta la fórmula de la responsividad, donde I_{ph} es la fotocorriente del detector (la corriente medida menos la corriente en oscuridad), P_d es la densidad de potencia de la lámpara y A es el área activa del dispositivo.

$$R = \frac{I_{ph}}{P_d \times A} \quad (3.4)$$

Fue posible notar que, por definición, el área activa es inversamente proporcional a la responsividad, por lo que los dispositivos que tengan una menor área activa tendrán una mayor capacidad de respuesta.

Finalmente, el aumento de la responsividad debido al recocido de las películas se atribuye a un incremento en la ganancia del detector. La ganancia de un detector fotoconductor está determinada por la ecuación 3.5 donde I_{ph} es la fotocorriente, e es la carga del electrón, G_L es la razón de generación de los portadores minoritarios, A es el área de los contactos, L es la distancia entre los contactos, τ_p el tiempo de vida de los portadores minoritarios, t_{tr} el tiempo de tránsito del electrón en el dispositivo y μ_p y μ_n la movilidad de huecos y electrones respectivamente.

$$G = \frac{I_{ph}}{eG_LAL} = \frac{\tau_p}{t_{tr}} \left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_n} \right) \quad (3.5)$$

El incremento en la ganancia del detector hecho con la película recocida es atribuido al aumento en la movilidad de los electrones debido al mejoramiento de la cristalinidad, como se pudo observar en los resultados de XRD. Por otro lado, el aumento en el tamaño de grano y de los enlaces de oxígeno débilmente ligados, como se observó en las imágenes AFM y SEM y en las mediciones XPS, contribuye a disminuir la probabilidad de recombinación de los electrones fotogenerados. Ambos factores hacen que el tiempo de tránsito t_{tr} disminuya, aumentando así la ganancia y la capacidad de respuesta del detector.

Para sustentar la hipótesis de que en los detectores realizados con la película recocida se disminuye la probabilidad de recombinación de los electrones fotogenerados, se hicieron mediciones de fotocorriente transitoria de los detectores con contactos de aluminio y distribución 50/40. En la figura 3.16 se presenta la fotocorriente transitoria de los detectores fotoconductivos realizados a partir de películas

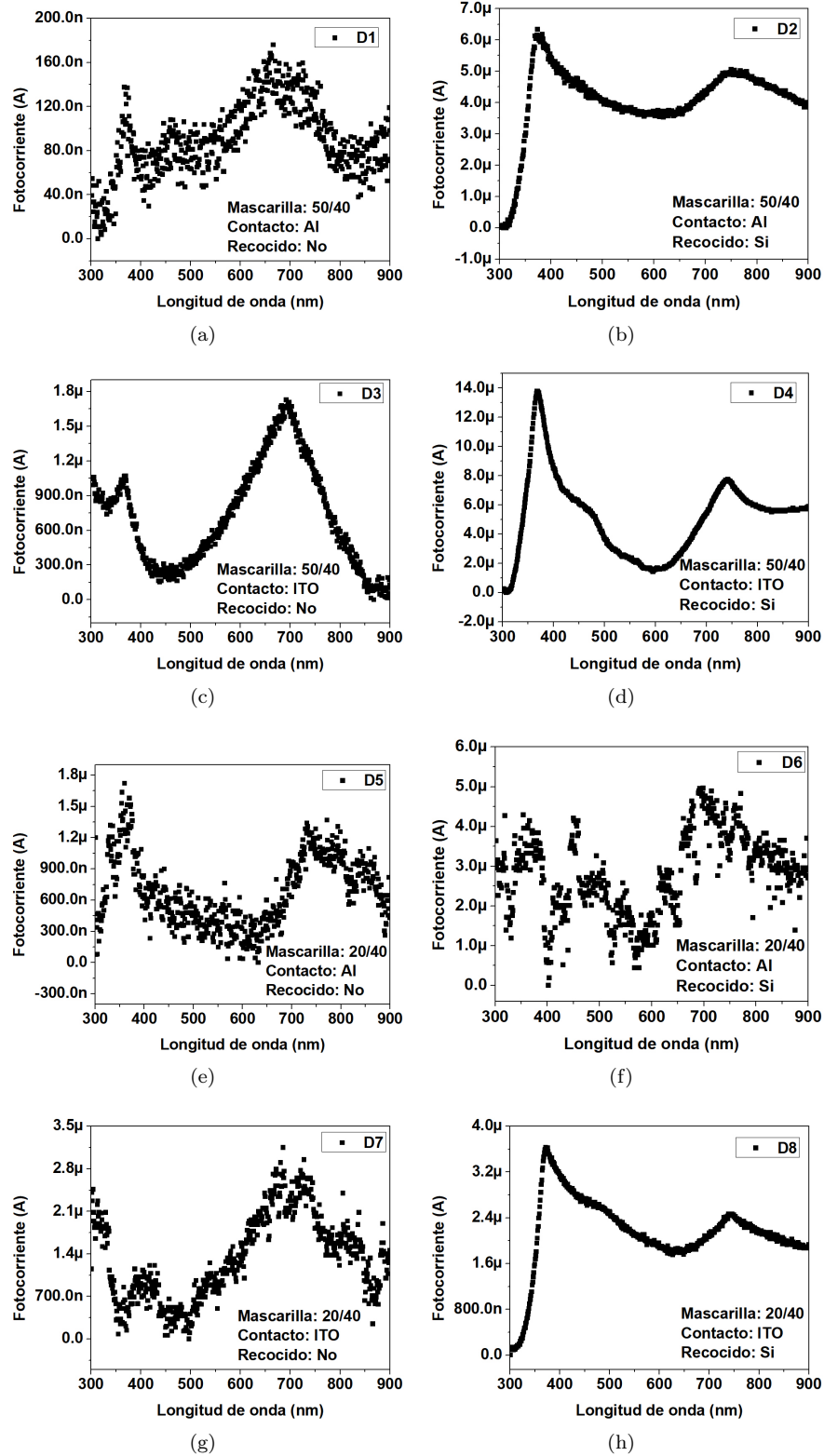


Figura 3.13: Gráficas de fotocorriente de los diferentes detectores realizados (a) D1 (b) D2 (c) D3 (d) D4 (e) D5 (f) D6 (g) D7 y (h) D8

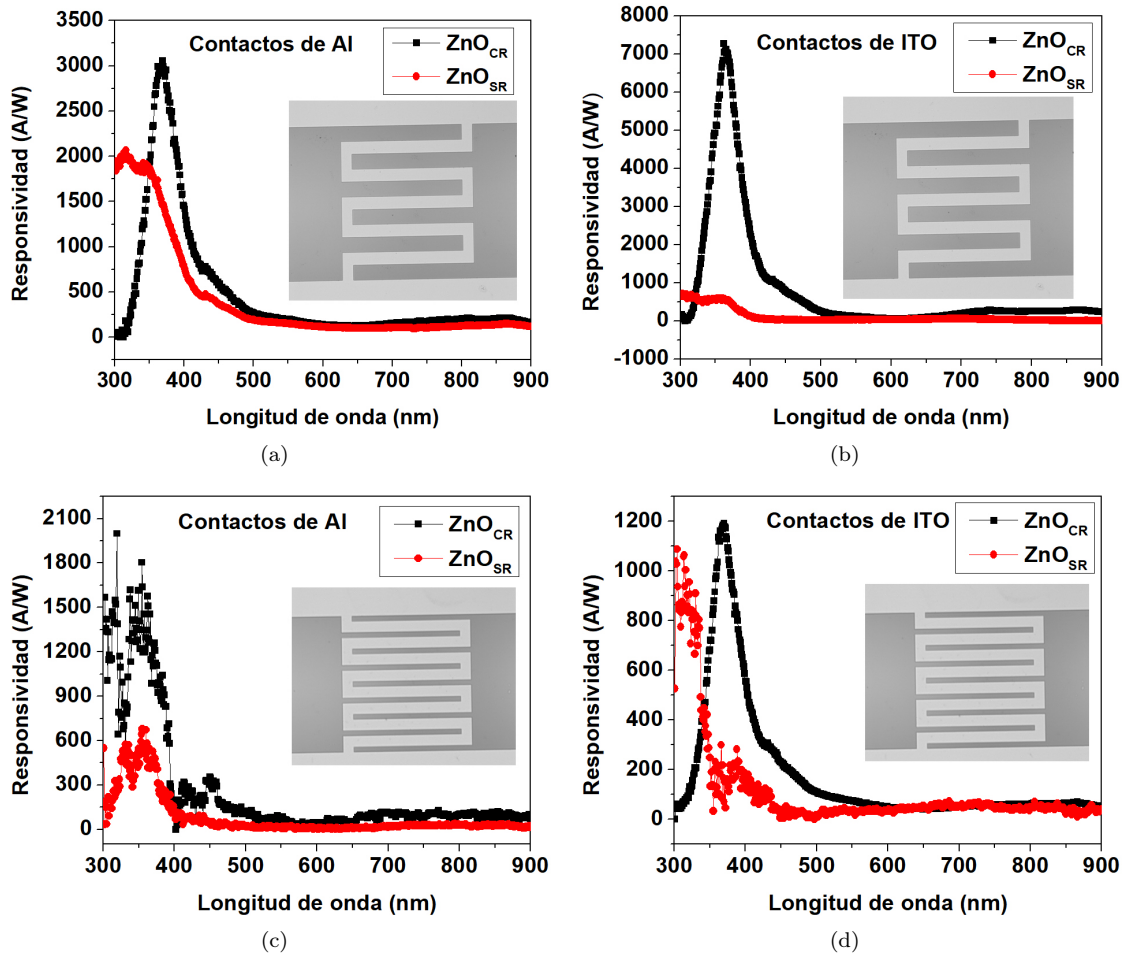


Figura 3.14: Gráficas comparativas de la respuesta espectral de los fotoconductores realizados con películas de ZnO con y sin recocido. Las figuras (a) y (b) corresponden a los detectores realizados con la mascarilla 50/40 con área activa de $1.12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ y contactos de aluminio e ITO, respectivamente. Las figuras (c) y (d) corresponden a los detectores realizados con la mascarilla 20/40 con área activa de $1.672 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, con contactos de aluminio e ITO, respectivamente

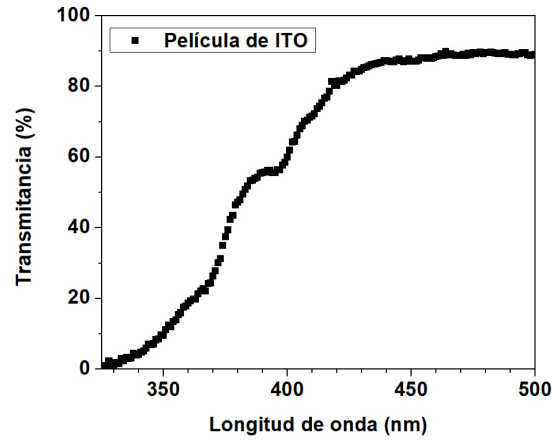


Figura 3.15: Espectros de transmisión óptica de las películas de ITO depositadas por la técnica de sputtering como contacto para los detectores fotoconductivos.

sin y con recocido. Se realizó un ajuste exponencial de segundo orden. Fue posible observar que el detector realizado con la película sin recocido decae más rápido que el detector realizado con la película recocida. Este hecho puede ser atribuido a zonas de agotamiento generadas entre los granos de las películas recocidas, causadas por el oxígeno ligado a la superficie de los granos [23, 27], como se pudo observar en las mediciones de XPS. Cuando se incide luz, los pares electrón-hueco son generados y los huecos fotogenerados son capturados por la carga negativa de los iones de oxígeno, dejando un exceso de electrones en la banda de conducción [23], es por esto que, la responsividad y el tiempo de relajación aumentan, provocando que la probabilidad de recombinación de los electrones fotogenerados disminuya.

En resumen, se obtuvieron películas de ZnO variando el tiempo de depósito y la temperatura de sustrato, y se observó que las películas obtenidas bajo la condición de 410 °C y 8 min presentan la mayor cristalinidad en la orientación (002) y una alta absorción en el UV, aunque con una resistividad de ~ 10 k Ω -cm. Con la finalidad de reducir la resistividad, las películas fueron sometidas a un recocido en ambiente de nitrógeno el cuál redujo la resistividad en 3 órdenes de magnitud debido al mejoramiento de la cristalinidad, la disminución de las fronteras de grano y al aumento de vacancias de oxígeno. A partir de las películas de alta y baja resistividad se desarrollaron detectores fotoconductivos, con contactos de aluminio e ITO y con áreas activas de 1.12×10^{-3} y 1.672×10^{-3} cm². Las mediciones de respuesta espectral realizadas a los detectores mostraron que, el detector hecho a partir de la película de baja resistividad, con contactos de ITO y un área activa de 1.12×10^{-3} cm² presentó una responsividad máxima de 7000 A/W a 362 nm. La responsividad tan grande es atribuida a los contactos semitransparentes de ITO y al aumento en la ganancia del detector debido a un tiempo de tránsito pequeño, provocado por enlaces de oxígeno débilmente ligado en la superficie y al aumento en la cristalinidad de la película.

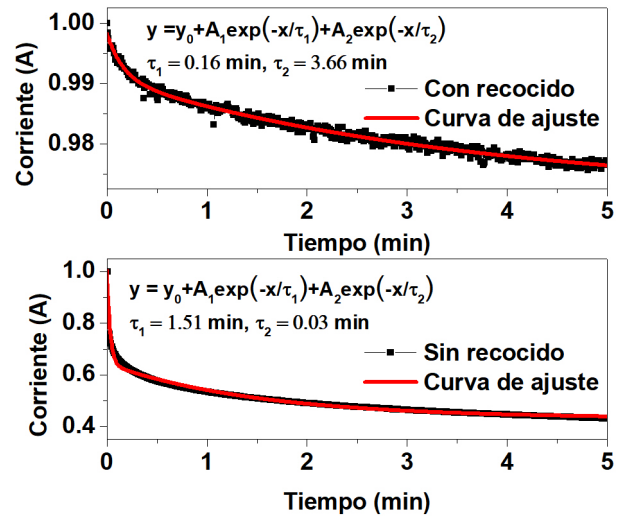


Figura 3.16: Fotocorriente transitoria de los detectores fotoconductivos con contactos de aluminio y distribución 50/40 realizados a partir de películas de ZnO con y sin recocido bajo la iluminación de un láser violeta de 405 nm y 60 mW de potencia.

Bibliografía

- [1] Peng Gu, Xinghua Zhu, and Dingyu Yang. Effect of annealing temperature on the performance of photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO thin films. *Applied Physics A*, 125(1):50, 2019.
- [2] KW Liu, JG Ma, JY Zhang, YM Lu, DY Jiang, BH Li, DX Zhao, ZZ Zhang, B Yao, and DZ Shen. Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film. *Solid-State Electronics*, 51(5):757–761, 2007.
- [3] SI Inamdar and KY Rajpure. High-performance metal–semiconductor–metal UV photodetector based on spray deposited ZnO thin films. *Journal of alloys and compounds*, 595:55–59, 2014.
- [4] Jian Gao, Wen-Jun Liu, Shi-Jin Ding, Hong-Liang Lu, and David Wei Zhang. High performance ultraviolet photodetectors with atomic-layer-deposited ZnO films via low-temperature post-annealing in air. *AIP Advances*, 8(1):015015, 2018.
- [5] Youngjin Lee, Hagbong Kim, and Yongrae Roh. Deposition of ZnO thin films by the ultrasonic spray pyrolysis technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(4R):2423, 2001.
- [6] Ümit Özgür, Ya I Alivov, Chunli Liu, A Teke, MAn Reshchikov, S Doğan, VCSJ Avrutin, S-J Cho, Morkoç, and H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4):11, 2005.
- [7] JL Van Heerden and R Swanepoel. XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 299(1-2):72–77, 1997.
- [8] Ebru Gungor and Tayyar Gungor. Effect of the substrate movement on the optical properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 2012.
- [9] F Zahedi, RS Dariani, and SM Rozati. Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2):245–249, 2013.
- [10] Norifumi Fujimura, Tokihiro Nishihara, Seiki Goto, Jifang Xu, and Taichiro Ito. Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture. *Journal of Crystal Growth*, 130(1-2):269–279, 1993.
- [11] H Nanto, T Minami, S Shooji, and S Takata. Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications. *Journal of applied physics*, 55(4):1029–1034, 1984.

- [12] A Mang, K Reimann, et al. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid state communications*, 94(4):251–254, 1995.
- [13] Yang-Ming Lu, Weng-Sing Hwang, WY Liu, and JS Yang. Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering. *Materials chemistry and physics*, 72(2):269–272, 2001.
- [14] FK Shan, GX Liu, WJ Lee, and BC Shin. The role of oxygen vacancies in epitaxial-deposited ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 101(5):053106, 2007.
- [15] Bo Liu, Mu Gu, Xiaolin Liu, Shiming Huang, and Chen Ni. First-principles study of fluorine-doped zinc oxide. *Applied Physics Letters*, 97(12):122101, 2010.
- [16] H Belkhalifa, H Ayed, A Hafdallah, MS Aida, and R Tala Ighil. Characterization and studying of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis: effect of annealing temperature. *Optik*, 127(4):2336–2340, 2016.
- [17] D Valerini, AP Caricato, M Lomascolo, F Romano, A Taurino, T Tunno, and M Martino. Zinc oxide nanostructures grown by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 93(3):729–733, 2008.
- [18] EMİN Bacaksiz, S Yılmaz, MEHMET Parlak, A Varilci, and M Altunbaş. Effects of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO hexagonal pyramids. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2):367–370, 2009.
- [19] NL Tarwal, AV Rajgure, AI Inamdar, RS Devan, IY Kim, SS Suryavanshi, YR Ma, JH Kim, and PS Patil. Growth of multifunctional ZnO thin films by spray pyrolysis technique. *Sensors and Actuators A: Physical*, 199:67–73, 2013.
- [20] LN Li, Y Zhao, XL Chen, J Sun, and XD Zhang. Effects of oxygen flux on the aluminum doped zinc oxide thin films by direct current magnetron sputtering. *Physics Procedia*, 32:687–695, 2012.
- [21] Seval Aksoy, Yasemin Caglar, Saliha Ilcan, and Mujdat Caglar. Sol–gel derived Li-Mg co-doped ZnO films: Preparation and characterization via xrd, xps, feSEM. *Journal of Alloys and Compounds*, 512(1):171–178, 2012.
- [22] Ümit Özgür, Ya I Alivov, Chunli Liu, A Teke, MAn Reshchikov, S Doğan, VCSJ Avrutin, S-J Cho, Morkoç, and H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4):11, 2005.
- [23] XG Zheng, Q Sh Li, JP Zhao, D Chen, B Zhao, YJ Yang, and L Ch Zhang. Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films. *Applied Surface Science*, 253(4):2264–2267, 2006.
- [24] Juan Zuo and Andreas Erbe. Optical and electronic properties of native zinc oxide films on polycrystalline Zn. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(37):11467–11476, 2010.
- [25] JE Jaffe and AC Hess. Hartree-fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Physical Review B*, 48(11):7903, 1993.
- [26] Norberto Hernandez-Como, S Moreno, I Mejia, and MA Quevedo-Lopez. Low-temperature processed ZnO and CdS photodetectors deposited by pulsed laser deposition. *Semiconductor Science and Technology*, 29(8):085008, 2014.
- [27] SA Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. *Journal of Applied Physics*, 83(4):2104–2111, 1998.

Capítulo 4

Conclusiones y trabajo a futuro

Con base en el análisis de los resultados obtenidos y presentados en el capítulo 3, en este capítulo se enlistan las conclusiones obtenidas con este trabajo de tesis. Además, de acuerdo con los resultados y en vías de mejorar el proceso de obtención de películas de ZnO y los detectores realizados, en la segunda sección del capítulo se plantean algunas líneas de investigación que se abren a raíz de esta investigación, así como el trabajo a futuro.

4.1. Conclusiones

- Las películas de ZnO depositadas a una temperatura de sustrato de 380 y 410 °C crecen en la dirección (002), pero a temperaturas de sustrato mayores a 410 °C y hasta 470 °C, el crecimiento de las películas de ZnO no tiene una orientación preferencial.
- La cristalinidad de las películas de ZnO está influenciada por el tiempo de depósito, a mayor tiempo de depósito mayor cristalinidad.
- Las películas de ZnO depositadas en el sistema de rocío pirolítico ultrasónico (USP) a una temperatura de sustrato de 410 °C y con un tiempo de depósito de 8 min presentan una alta cristalinidad y relación de orientación del eje c en la dirección (002).
- Las películas de ZnO presentan una transparencia superior al 75 % en el rango visible (400-700 nm) y un fuerte decaimiento en el ultravioleta cercano, aproximadamente 380 nm.
- El ancho de banda prohibido de las películas de ZnO depositadas bajo la condición de 410 °C y 8 min es de 3.26 eV.
- La resistividad, medida por CTLM, de las películas de ZnO obtenidas bajo la condición de 410 °C y 8 min es del orden de decenas de $k\Omega\text{-cm}$.
- Un recocido a 600 °C en ambiente de nitrógeno por una hora disminuye en tres órdenes de magnitud la resistividad de las películas de ZnO dando valores de entre 8 y 40 $\Omega\text{-cm}$.
- De acuerdo con las mediciones de difracción de rayos X (XRD), realizadas a las películas con y sin recocido, fue posible observar que el recocido incrementa la cristalinidad en las películas de ZnO.
- De acuerdo con las micrografías de fuerza atómica (AFM) y de electrónica de barrido (SEM), se observó que el recocido disminuye las fronteras de grano debido a la coalescencia de las especies depositadas.

- De acuerdo con los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS,) se observó que el recocido modifica la estequiometría en las películas de ZnO y aumenta las vacancias de oxígeno.
- La resistividad de las películas de ZnO mejora con el recocido debido al aumento de la cristalinidad, la disminución de las fronteras de grano y la aumento de vacancias de oxígeno.
- También se observó que es posible reducir la resistividad y la resistencia superficial de las películas de ZnO haciendo recocidos en ambiente de argón e impurificando con átomos de flúor.
- Las uniones ITO-ZnO-ITO y Al-ZnO-Al presentan un comportamiento de contacto óhmico.
- Los detectores fotoconductivos fabricados con las películas recocidas presentaron una corriente en oscuridad más alta que los detectores hechos con las películas sin recocer debido al aumento de vacancias de oxígeno.
- Las mediciones de respuesta espectral mostraron que las condiciones que favorecen la responsividad de los fotoconductores son: contactos semitransparentes de ITO, un área activa menor y ZnO de baja resistividad.
- El aumento de la responsividad con contactos de ITO es atribuido a la transparencia, ya que permiten que una parte de la luz llegue a la película de ZnO generando portadores debajo de los contactos, los cuales pueden ser colectados rápidamente.
- El aumento de la responsividad debido al recocido de las películas es atribuido a un incremento en la ganancia del detector.
- El incremento en la ganancia del detector hecho con la película recocida es atribuido al aumento en la movilidad de los electrones, debido al mejoramiento de la cristalinidad, a la disminución de la probabilidad de recombinación de los electrones fotogenerados, debido al aumento en el tamaño de grano y de los enlaces de oxígeno débilmente ligados. Ambos factores favorecen el tiempo de tránsito t_{tr} aumentando así la ganancia y la capacidad de respuesta del detector.

4.2. Trabajo futuro

- Mejorar el diseño del sistema USP para obtener películas más homogéneas en espesor (véase el apéndice C).
- Obtener películas de ZnO de baja resistividad dopadas con flúor (véase apéndice B)
- Realizar recocidos a temperaturas intermedias para visualizar el mecanismo del aumento del tamaño de grano.
- Analizar con mayor profundidad el efecto de los contactos semitransparentes en los detectores fotoconductivos.
- Desarrollar detectores fotoconductivos sobre sustratos transparentes para poder calcular la ganancia.
- Analizar la razón señal a ruido de los detectores y calcular su nivel de detectividad.

Apéndice A

Limpieza de vidrios

A.1. Introducción

Con la finalidad de utilizar sustratos de bajo costo para el depósito de películas de ZnO, durante el desarrollo de esta tesis, se utilizaron portaobjetos de microscopio. Es necesario realizar la limpieza de estos sustratos antes de realizar los depósitos. Existen distintas técnicas para limpiar vidrio, pero de acuerdo con pruebas realizadas por el personal de apoyo del cuarto limpio de la University of Texas at Dallas (UTD), se observó que no todas producen portaobjetos suficientemente limpios para la fabricación de dispositivos.

La técnica de limpieza de sustratos de vidrio utilizada en esta tesis es una técnica desarrollada por el personal de apoyo del cuarto limpio de la UTD. Esta técnica fue desarrollada basándose en una metodología usada por Radiation Inc. para limpiar sustratos de vidrio para la fabricación de resistencias de película delgada de NiCr de alta precisión. La ventaja que presenta este método de limpieza es que no utilizan ácidos, únicamente solventes y agua.

A.2. Procedimiento

El primer paso para la limpieza es colocar los portaobjetos de microscopio en un soporte y sumergirlos en un vaso de precipitado de surfactante (Alconox) y agitarlos ultrasónicamente durante 10 minutos. Este paso está diseñado para levantar las partículas de la superficie por acción del surfactante y suspenderlas en el líquido en lugar de adherirse a la superficie del vidrio. Esto solo será parcialmente exitoso.

El siguiente es enjuagar con agua corriendo durante 10 segundos, uno por uno, cada uno de los portaobjetos a limpiar. Esto debe enjuagar las partículas que han sido retiradas por el ultrasonido pero que, todavía se adhieren a la superficie o se asientan en la película de agua en el portaobjetos.

La próxima inmersión será en acetona por otros 10 minutos de agitación ultrasónica. Este paso debe disolver algunas partículas orgánicas en la superficie.

La siguiente inmersión es otra agitación ultrasónica de 10 minutos en alcohol isopropílico (IPA) para eliminar algunos de los otros compuestos orgánicos no eliminados por la acetona.

El siguiente paso es fregar con los dedos (con guantes) húmedos en Alconox, dentro de una caja de Petri, cada uno de los portaobjetos en una sola dirección, procurando que los vidrios no se sequen en ningún momento, y enjuagar inmediatamente con agua corriente DI por ambos lados durante 10 segundos.

Inmediatamente después de esto y antes de que el portaobjetos pueda secarse, se sumerge en un segundo vaso de precipitados lleno de IPA y se agita en ultrasonido durante 30 segundos. Esto desplaza

el agua y permite un secado adecuado.

Finalmente, se quita el portaobjetos del baño de alcohol y se seca inmediatamente con nitrógeno por ambos lados.

A.3. Conclusión

De acuerdo con lo que se presenta en la práctica de limpieza de portaobjetos de vidrio del cuarto limpio de la UTD, se concluye que este proceso de limpieza funciona bastante bien en la preparación de portaobjetos de vidrio para su posterior procesamiento.

Apéndice B

Películas de óxido de zinc dopadas con flúor

B.1. Resumen

El presente escrito describe el trabajo a desarrollar para atender una de las problemáticas detectadas durante el desarrollo de este trabajo de tesis, disminuir la resistividad de las películas de ZnO durante el proceso de depósito y no post depósito mediante recocido.

La propuesta que se plantea es utilizar flúor como átomo de impurificación, el cual, como mostraron los resultados preliminares presentados en la tesis, es una opción viable para disminuir la resistividad de las películas de ZnO. Lo anterior propone una línea de investigación para estudiar el efecto del flúor en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del ZnO para su aplicación en fotodetectores de luz UV.

En este escrito se hace una breve descripción de trabajos reportados acerca de la impurificación del ZnO con flúor, los objetivos que se pretenden alcanzar y finalmente, se describe la metodología a seguir.

A pesar de que este tema ha sido reportado y estudiado por varios grupos de investigación, es importante para nosotros obtener resultados y conclusiones propias bajo nuestras condiciones de trabajo y así, poder dar seguimiento al objetivo primordial de esta tesis: aplicar estas películas para el desarrollo de fotodetectores que trabajen en el rango del ultravioleta (UV).

B.2. Planteamiento

Como se observó en los resultados de esta tesis, la resistividad de las películas de óxido de zinc (ZnO) afecta considerablemente la respuesta en los detectores fotoconductivos. Como se planteó en el marco teórico, una manera de disminuir la resistividad de las películas es introduciendo impurezas en el material. El aluminio es uno de los elementos más reportados para la impurificación de películas de ZnO, sin embargo, resultados experimentales realizados en el grupo de trabajo, así como los resultados preliminares presentados en esta tesis, han demostrado la viabilidad del dopaje con flúor (F) para disminuir la resistividad del ZnO.

Por otra parte, en este trabajo de tesis, se presentó una manera de disminuir la resistividad de las películas a partir de un recocido en ambiente de nitrógeno. Este proceso mostró buenos resultados, pero presenta algunas problemáticas. Desde el punto de vista tecnológico, el uso de varios equipos y procesos para la obtención de un material puede encarecer el producto, por eso, disminuir la resistividad de

la película desde el momento del depósito, lo vuelve, tecnológicamente, más atractivo. Otra de las dificultades que observamos respecto al recocido fue la temperatura. Debido a que el recocido fue a 600 °C, los sustratos de vidrio eran incompatibles, sin embargo, la temperatura de obtención del ZnO (410 °C) es compatible con el uso de sustratos de vidrio, por esta razón, obtener películas de ZnO de baja resistividad dopadas con flúor mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (USP) es una opción viable para el desarrollo de dispositivos transparentes.

Por lo anterior, en este apéndice se presenta la metodología a seguir para realizar el análisis del efecto del flúor como dopante en las películas de ZnO. Se propone analizar el cambio de la resistividad, movilidad Hall y concentración de portadores en función del porcentaje en masa de átomos de flúor, además, es necesario analizar si el flúor es un defecto intersticial o sustitucional y el efecto del dopante en el ancho de banda prohibido.

B.3. Antecedentes

El dopaje de ZnO con flúor es un tema que ha sido estudiado desde hace varios años. La viabilidad de este tipo de dopaje radica en que el tamaño del radio atómico del flúor es semejante al del oxígeno, lo que representaría una menor distorsión en la red, en comparación con otro tipo de átomos dopantes como Al, Ga, e In [1].

De acuerdo con cálculos de primeros principios reportados por *Liu et al.*, [1] indican que, bajo la condición de bajas cantidades de oxígeno, el flúor sustitucional de oxígeno tiene una menor energía de formación en comparación con el flúor intersticial. Bajo la condición de altas concentraciones de flúor, este dopante puede introducirse a la red de manera intersticial. También, mencionan que el flúor como átomo sustitucional, puede jugar un rol importante en la disminución de vacancias de oxígeno, defecto responsable de la absorción en la región visible, propiciando un efecto de pasivación de defectos.

Respecto a la obtención de películas de ZnO dopadas con flúor, se han reportados algunos resultados mediante la técnica de rocío pirolítico neumático. *Shinde et al.*, [2] reportaron la obtención de estas películas a partir de una solución acuosa de acetato de zinc con fluoruro de amonio. Ellos observaron que el flúor incrementa la conductividad eléctrica y la transmitancia óptica. Además, realizaron un recocido a las películas por un tiempo de 2 horas a 473 K, con la finalidad de mejorar las propiedades estructurales y eléctricas, consiguiendo con ello disminuir la resistividad hasta valores de $0.95 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$.

En general el uso para estas películas es como óxido conductor transparente (TCO), pero debido a las propiedades del ZnO, es posible plantear el uso de estas películas como emisores de luz, sensores de gas, dispositivos de onda acústica de superficie (SAW), celdas solares, transistores o como en el caso de esta tesis, detectores fotoconductivos de luz UV.

B.4. Objetivo general

Obtener y caracterizar películas delgadas de ZnO dopadas con flúor, depositadas con la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

B.5. Objetivos particulares

- Depositar películas de ZnO dopadas con flúor mediante fluoruro de amonio con la técnica USP a distintos porcentajes en peso (wt. %) de flúor.
- Depositar películas de ZnO dopadas con flúor mediante ácido fluorhídrico con la técnica USP a distintos porcentajes en peso (wt. %) de flúor.

Tabla B.1: Condiciones experimentales para el depósito de películas de ZnO mediante la técnica USP.

Temperatura de depósito (°C)	410
Tiempo de depósito (min)	8
Distancia entre aplicador y sustrato (min)	5
Solución precursora	Acetato de zinc dihidratado disuelto en metanol al 0.05 M

- Caracterizar las películas estructural, eléctrica, composicional y ópticamente mediante las técnicas XRD, efecto Hall, XPS, espectroscopía UV-Vis, fotoluminiscencia y perfilometría.
- Analizar el efecto del flúor como impureza en la red cristalina del ZnO.
- Analizar las propiedades ópticas de las películas depositadas.
- Determinar la fuente de impurificación y el wt. % de flúor que proporcione la menor resistividad de las películas.

B.6. Metodología

Para el desarrollo de este proyecto se hará el depósito de películas de ZnO mediante la técnica USP bajo las condiciones que se muestran en la tabla B.1. Para el dopaje con flúor se proponen dos tipos de fuentes de impurificación: ácido fluorhídrico (HF) y fluoruro de amonio, ambos se añadirán a la solución precursora antes del depósito variando el porcentaje en peso (wt. %) de flúor. Para esto, es necesario calcular el wt. % del F y variarlo de 0 a 6.

Para hacer la caracterización estructural, eléctrica, composicional y óptica de las películas obtenidas se medirán mediante técnicas como:

- Difracción de rayos X (XRD), para analizar el efecto de los átomos de flúor en la red cristalina del ZnO.
- Efecto Hall, para ver el comportamiento de la resistividad, conductividad y concentración de portadores al ir aumentando el wt. % de flúor.
- Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), para analizar la interacción entre el flúor, el zinc y el oxígeno, y poder entender el comportamiento de la impureza como intersticial o sustitucional.
- Espectroscopía UV-Vis, para analizar la transmitancia de las películas, la longitud de onda de corte y a partir de estos resultados analizar un posible corrimiento en el ancho de banda prohibido del material.
- Fotoluminiscencia, para analizar las bandas de emisión del material y analizar así el efecto del flúor en las transiciones banda a banda o de defectos.
- Perfilometría, para analizar el espesor del material.

Bibliografía

- [1] Bo Liu, Mu Gu, Xiaolin Liu, Shiming Huang, and Chen Ni. First-principles study of fluorine-doped zinc oxide. *Applied Physics Letters*, 97(12):122101, 2010.
- [2] SS Shinde, PS Shinde, SM Pawar, AV Moholkar, CH Bhosale, and KY Rajpure. Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films. *Solid State Sciences*, 10(9):1209–1214, 2008.

Apéndice C

Diseño de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico giratorio

C.1. Resumen

Debido a la problemática observada durante el desarrollo de esta tesis, respecto a la falta de homogeneidad en el espesor de las películas de ZnO depositadas por el sistema de rocío pirolítico ultrasónico (USP), en este anexo se plantea una propuesta que puede dar solución a ese problema.

En principio se expone la justificación del proyecto, planteando la viabilidad y los beneficios que traería. Después de plantean los objetivos del proyecto y la metodología a seguir.

C.2. Justificación

Como se mencionó en la parte de los resultados de la tesis, el sistema USP, utilizado para el depósito de películas de ZnO, presenta un fuerte problema, la obtención de películas con un espesor homogéneo, ya que, lo que se obtiene son películas gruesas en el centro y delgadas hacia las orillas, lo que provoca películas con una apariencia de círculos concéntricos de distintos colores. Debido a que la resistividad está en función del espesor de la película, esta problemática técnica provoca películas con distintas resistividades, difíciles de caracterizar. Una forma en la que se ha intentado dar solución a este problema, cuando se utilizan sustratos de silicio, es mover el sustrato con todo y parrilla, de manera manual, y observando el cambio de color del silicio “pintado” de forma uniforme el sustrato. Pero esto sólo resuelve de manera parcial el problema, ya que, aunque se tiene un color más uniforme, ya no se tiene control en el tiempo de depósito, además de que sólo funciona en sustratos opacos, si se utiliza vidrio u otro sustrato transparente esta forma de hacer el depósito no es viable. De acuerdo con los resultados reportados por Gungor y Gungor [1], rotar el sustrato a una velocidad de 1.25 rpm en un sistema USP, produce películas de ZnO uniformes y con una baja rugosidad en comparación con películas depositadas sobre sustratos fijos o con movimiento de adelante hacia atrás con una velocidad de 0.25 cm/s.

Por esta razón se propone implementar un calefactor giratorio para el sistema USP capaz de rotar de manera controlada para poder depositar películas de ZnO uniformes, con una resistividad homogénea y sobre cualquier tipo de sustrato.

C.3. Objetivo general

Desarrollar un calefactor giratorio de velocidad variable con control de temperatura.

C.4. Objetivos particulares

- Realizar el diseño de un calefactor giratorio de velocidad variable capaz de alcanzar una velocidad máxima de 60 RPM.
- Implementar la fuente de alimentación del motor.
- Realizar el control de velocidad del calefactor.
- Colocar un display que muestre la velocidad de la parrilla en RPM.
- Implementar el calefactor en el sistema USP.

C.5. Metodología

Para el desarrollo de este proyecto se propone utilizar un motor de DC con un torque suficiente para poder girar la parrilla del sistema USP a una velocidad máxima de 60 rpm. Para la alimentación del motor es necesario realizar una fuente de voltaje. La velocidad puede ser controlada mediante la modulación de ancho de pulso (PWM). Es necesario colocar un display que muestre la velocidad en rpm del calefactor, en tiempo real. El control de temperatura se realizará mediante un control comercial Yuyao gongyi meter XMTG-808 que controla la temperatura a través de un termopar tipo K colocado en la superficie del calefactor.

Bibliografía

- [1] Ebru Gungor and Tayyar Gungor. Effect of the substrate movement on the optical properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 2012.