

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA**

**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



TESIS

***FOTODETECTORES DE BANDA UV-VIS Y UV CIEGOS A LA LUZ VISIBLE  
BASADOS EN  $\text{NiO}_x$***

PARA OBTENER EL GRADO DE:

***MAESTRO EN INGENIERÍA***

PRESENTA

***EDDUE HELIODORO OSUNA ESCALANTE***

DIRECTOR

***DR. NICOLA RADNEV NEDEV***

CO-DIRECTOR

***DR. OSCAR MANUEL PÉREZ LANDEROS***

## DEDICATORIA

*A mis padres, Olivia, Helio y mi hermano Jonathan.*

*Muchas gracias por su apoyo incondicional, comprensión, y motivación durante todo mi desarrollo personal y profesional. Sin ustedes esto no hubiera sido posible.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera agradecer a todas las personas que permitieron la realización de este trabajo, a mi familia, a mis amigos, y a toda persona que de alguna manera estuvo involucrada en el desarrollo de este proyecto de investigación.

A mis directores de tesis, al Dr. Nicola Nedev por adoptarme en su equipo de trabajo y siempre transmitir su conocimiento tanto dentro y fuera de clase, agradezco su mentoría y sobre todo su apoyo incondicional previo y durante la maestría. También quisiera agradecer al Dr. Oscar Landeros, por permitirme desarrollar y demostrar mis habilidades dentro del LSMN previo a este trabajo de maestría, y continuar apoyándome durante la realización de la misma, aprecio sus enseñanzas como docente y como investigador. Al Dr. David Mateos, por su apoyo incondicional, compartir su conocimiento tanto como docente e investigador, por estar al pendiente de mi investigación y facilitarme las herramientas necesarias para el desarrollo del mismo. Aprecio todas las experiencias tanto académicas como personales que compartí con ustedes.

A mis compañeros de laboratorio, colegas y amigos, los cuales me han acompañado durante toda esta etapa Jackeline, Yesenia, Nicol, Arantxa, Alan, Ivan, Vidal, Esteban, Evelyn, Cindy y Mario, me llevo aprendizajes y experiencias con cada uno de ustedes. A mi equipo DRS, amigos y colegas Alberto, Citlaly y al Dr. Abraham Arias León por su apoyo incondicional a lo largo de mi formación profesional y personal.

A todos los miembros del LSMN, en especial al Dr. Jhonathan Castillo, por siempre estar dispuesto a transmitir su conocimiento y orientarme en el proceso de mi estancia, al Dr. Mario Curiel y Dr. Roumen Nedev, por sus contribuciones y apoyo durante este proceso. También quisiera agradecer a todo el personal académico y administrativo del Instituto de Ingeniería, por su gran amabilidad y atención durante estos dos años.

Al personal académico y técnico del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV, Unidad Monterrey), en especial al Dr. Eduardo Martínez, a la Dra. Isabel Mendivil y al Dr. Mario Hidrogo por abrirme las puertas de su laboratorio, transmitir su conocimiento y realizar más allá de lo indispensable durante mi estancia de investigación.

Un agradecimiento a SECIHTI (antes CONAHCyT) por la beca de posgrado.

## RESUMEN

El objetivo principal del proyecto de investigación fue la deposición y caracterización de películas de óxido de níquel ( $\text{NiO}_x$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) para aplicaciones en fotodetectores del espectro UV-Vis y UV-ciegos a la luz visible. Fotodetectores UV-Vis con alta responsividad ( $R$ ) fueron fabricados mediante la deposición de películas de  $\text{NiO}_x$  por RF *sputtering* en n-Si a temperatura ambiente (RT), 50 °C y 100 °C. En modo de auto-alimentación los fotodiodos presentaron una  $R$  entre 0.95 y 0.39 A/W para longitudes de onda entre 365 y 635 nm, mientras que bajo polarización inversa de -4 V, la  $R$  aumenta a valores entre 22 y 10.7 A/W para longitudes de onda en el mismo rango. El incremento de la temperatura de deposición conlleva a una disminución de la  $R$ , pero también a una menor corriente inversa en oscuridad, provoca un aumento de la resistividad del  $\text{NiO}_x$  y un incremento de la resistencia en serie de los fotodiodos. Adicionalmente, fue estudiado el efecto del recocido térmico rápido (RTA) en las propiedades de los fotodiodos, al aplicar RTA a 550 °C por 6 minutos da lugar a una mayor responsividad comparado con la  $R$  de los fotodiodos con películas sin tratamientos térmicos. Sin embargo, una desventaja de los diodos recocidos es que la corriente en polarización inversa depende de la amplitud y polaridad de la tensión de polarización aplicada previamente. La mayor  $R$  de los fotodiodos con RTA los hace útiles como sensores de luz.

Se fabricaron fotodiodos UV-ciegos a luz visible basados en heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}$ , con  $\text{NiO}_x$  depositado por RF *sputtering* a temperatura ambiente y  $\text{ZnO}$  mediante deposición por capas atómicas asistido por plasma (PE-ALD). Previo a la deposición de  $\text{ZnO}$  se empleó un pretratamiento del sustrato mediante plasma por 5 y 10 minutos para promover la adhesión de las películas a diferentes sustratos. Los fotodiodos con películas de  $\text{ZnO}$  con pretratamiento de 5 minutos mostraron una responsividad ( $R$ ) entre 4.05 y 0.02 A/W en modo de auto-alimentación, y de 116 a 0.86 A/W bajo -1.5 V, en el rango de 365–635 nm. Tiempos de pretratamiento más largos resultaron en defectos en  $\text{ZnO}$ , causando atrapamiento de carga bajo iluminación UV. Las heterouniones en sustratos transparentes rígidos ofrecieron resultados prometedores, mientras que en sustratos transparentes flexibles el rendimiento disminuyó, lo que indica una necesidad de mayor optimización para adaptar el proceso a sustratos flexibles.

## ABSTRACT

The main goal of this research project was the deposition and characterization of NiO<sub>x</sub> and ZnO thin films for applications in heterojunction broadband UV-Vis photodetectors and visible-blind UV photodetectors. Broadband photodetectors with high responsivity (R) were fabricated by depositing RF sputtered NiO<sub>x</sub> films on n-Si at room temperature (RT), 50 °C and 100 °C. In self-powered mode the RT diodes have R between 0.95 and 0.39 A/W for wavelengths between 365 and 635 nm, while at a reverse bias of -4 V, the responsivity increases to values between 22 and 10.7 A/W for wavelengths in the same range. The increase of the deposition temperature leads to a decrease of R but also to a smaller reverse dark current. It also leads to an increase of the diode's series resistance. The effect of Rapid Thermal Annealing (RTA) on the properties of the photodiodes was studied. Annealing at 550 °C for 6 min leads to much higher responsivity compared to R of diodes with as-deposited NiO<sub>x</sub>. However, a disadvantage of the annealed diodes is that the reverse current depends on the amplitude and polarity of previously applied bias voltage. The higher responsivity of the RTA photodiodes makes them useful as light sensors.

Visible blind UV photodiodes based on NiO<sub>x</sub>/ZnO heterostructure with high responsivity (R) were fabricated by RF sputtered NiO<sub>x</sub> films at room temperature and ZnO films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition with a substrate plasma pre-treatment of 5 and 10 minutes prior to the deposition. The H<sub>2</sub>O plasma treatment was employed to promote adhesion of ZnO films on different transparent rigid and flexible substrates. In self-powered mode the diodes with ZnO layers with 5 min pre-treatment have R between 4.05, and 0.02 A/W for wavelengths between 365 and 635 nm, while at a reverse bias of -1.5 V, the responsivity increases to values between 116 A/W and 0.86 A/W for wavelengths in the same range. The increase in pre-treatment time introduces defects in ZnO films leading to photodiodes with charge trapping effects after UV light incidence. While NiO<sub>x</sub>/ZnO heterojunctions on transparent rigid substrates demonstrated promising results, devices on transparent flexible substrates showed reduced performance, highlighting the need for further optimization to adapt the process for flexible electronics.

## ABREVIATURAS

Se presentan diversas abreviaturas por siglas en inglés las cuales son utilizadas a lo largo del documento, y su traducción al español.

<b>NiO<sub>x</sub></b>	Óxido de níquel no estequiométrico ( <b>Non-Stoichiometric Nickel Oxide</b> )
<b>ZnO</b>	Óxido de zinc ( <b>Zinc Oxide</b> )
<b>UV</b>	Ultravioleta ( <b>Ultraviolet</b> )
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta Visible ( <b>Ultraviolet Visible</b> )
<b>PET</b>	Tereftalato de polietileno ( <b>Polyethylene Terephthalate</b> )
<b>PEN</b>	Naftalato de polietileno ( <b>Polyethylene Naphthalate</b> )
<b>TFT</b>	Transistor de película delgada ( <b>Thin Film Transistor</b> )
<b>ALD</b>	Deposición por capas atómicas ( <b>Atomic Layer Deposition</b> )
<b>TCO</b>	Óxido conductor transparente ( <b>Transparent Conductive Oxide</b> )
<b>ITO</b>	Óxido de indio y estaño ( <b>Indium Tin Oxide</b> )
<b>FTO</b>	Óxido de estaño dopado con flúor ( <b>Fluorine doped Tin Oxide</b> )
<b>AZO</b>	Óxido de zinc dopado con aluminio ( <b>Aluminum doped Zinc Oxide</b> )
<b>HBT</b>	Transistor de heterounión bipolar ( <b>Heterojunction Bipolar Transistor</b> )
<b>HEMT</b>	Transistor de alta movilidad de electrones ( <b>High Electron Mobility Transistor</b> )
<b>HFET</b>	Transistor de efecto de campo de heterounión ( <b>Heterojunction Field Effect Transistor</b> )
<b>MODFET</b>	Transistor de efecto de campo de heterounión con dopaje de modulación ( <b>Modulation doped Field Effect Transistor</b> )
<b>EHP</b>	Par electrón-hueco ( <b>Electron-Hole Pair</b> )
<b>PVD</b>	Deposición física de vapor ( <b>Physical Vapor Deposition</b> )
<b>CVD</b>	Deposición química por vapor ( <b>Chemical Vapor Deposition</b> )
<b>SBC</b>	Química basada en soluciones ( <b>Solution Based Chemistry</b> )
<b>DC</b>	Corriente directa ( <b>Direct Current</b> )
<b>RF</b>	Radiofrecuencia ( <b>Radiofrequency</b> )
<b>PE-ALD</b>	Deposición por capas atómicas mejorado por plasma ( <b>Plasma Enhanced ALD</b> )
<b>RTA</b>	Recocido térmico rápido ( <b>Rapid Thermal Annealing</b> )

<b>MSE</b>	Error cuadrático medio ( <b>M</b> ean <b>S</b> quare <b>E</b> rror)
<b>EDS</b>	Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía ( <b>E</b> nery- <b>D</b> ispersive <b>X</b> - <b>R</b> ay <b>S</b> pectroscopy)
<b>SEM</b>	Microscopio electrónico de barrido ( <b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscope)
<b>TEM</b>	Microscopio electrónico de transmisión ( <b>T</b> ransmission <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscope)
<b>AFM</b>	Microscopio de fuerza atómica ( <b>A</b> tomc <b>F</b> orce <b>M</b> icroscope)
<b>SFM</b>	Microscopio de fuerza de barrido ( <b>S</b> canning <b>F</b> orce <b>M</b> icroscope)
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X ( <b>X</b> - <b>R</b> ay <b>D</b> iffraction)
<b>XPS</b>	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X ( <b>X</b> -ray <b>P</b> hotoelectron <b>S</b> pectroscopy)
<b>I-V</b>	Corriente – Voltaje (Current ( <b>I</b> ) - Voltage ( <b>V</b> ))
<b>C-V</b>	Capacitancia – Voltaje (Capacitance ( <b>C</b> ) - Voltage ( <b>V</b> ))
<b>LED</b>	Diodo Emisor de Luz ( <b>L</b> ight <b>E</b> mitting <b>D</b> iode)

# CONTENIDO

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Planteamiento del Problema.....	2
1.2	Justificación.....	3
1.3	Hipótesis.....	4
1.4	Objetivos.....	4
1.4.1	Objetivo General.....	4
1.4.2	Objetivos Específicos.....	4
<b>2</b>	<b>Dispositivos Semiconductores</b>	<b>6</b>
2.1	Propiedades de Materiales Semiconductores.....	7
2.1.1	Películas de Óxido de Níquel.....	7
2.1.2	Películas de Óxido de Zinc.....	8
2.1.3	Óxidos Conductores Transparentes.....	9
2.1.3.1	Películas de Óxido de Indio y Estaño.....	9
2.2	Unión P-N.....	10
2.2.1	Condiciones de Equilibrio Térmico.....	10
2.2.2	Zona de Agotamiento.....	12
2.2.3	Polarización Directa e Inversa.....	14
2.2.4	Uniones Metal-Semiconductor.....	17
2.2.4.1	Efecto Schottky.....	17
2.2.4.2	Uniones Rectificadoras.....	18
2.2.4.3	Uniones Óhmicas.....	20
2.2.5	Heterouniones <i>P-N</i> .....	22
2.2.5.1	Heterounión en Equilibrio Térmico.....	24
2.2.5.2	Heterounión en Polarización Directa.....	25
2.2.5.3	Heterounión en Polarización Inversa.....	26
2.3	Principios del Funcionamiento de Fotodetectores.....	27
2.3.1	Foto-generación de portadores.....	27
2.3.2	Generación de fotocorriente.....	28
2.3.2.1	Voltaje de Circuito Abierto.....	30
2.3.2.2	Corriente de Corto Circuito.....	30



2.3.3 Eficiencia Cuántica.....	31
2.3.4 Responsividad.....	31
2.3.5 Detectividad .....	32
2.3.6 Tiempo de Respuesta .....	33
<b>3 Procesos de Fabricación Microelectrónica y Técnicas de Caracterización</b>	<b>34</b>
3.1 Procesos de Limpieza .....	35
3.1.1 Limpieza Química.....	35
3.1.2 Limpieza mediante Plasma .....	35
3.2 Técnicas de Deposición de Películas Delgadas .....	36
3.2.1 Erosión Iónica ( <i>Sputtering</i> ).....	37
3.2.1.1 Plasma .....	38
3.2.1.2 Magnetron .....	40
3.2.1.3 Tasa de Deposición .....	40
3.2.1.4 Morfología y Cobertura.....	41
3.2.1.5 RF <i>Sputtering</i> .....	43
3.2.1.6 DC <i>Sputtering</i> .....	44
3.2.2 Deposición por Capas Atómicas .....	45
3.2.2.1 Deposición por Capas Atómicas Mejorado por Plasma... 47	
3.2.3 Evaporación Térmica .....	48
3.3 Tratamientos Térmicos .....	50
3.3.1 Oxidación Térmica .....	50
3.3.2 Recocido Térmico Rápido .....	50
3.4 Técnicas de Caracterización .....	51
3.4.1 Caracterización por Espectroscopía .....	51
3.4.1.1 Elipsometría .....	52
3.4.1.2 Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía.. 54	
3.4.2 Caracterización Estructural .....	55
3.4.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica .....	55
3.4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido .....	57
3.4.2.3 Análisis de Difracción de Rayos X.....	59
3.4.3 Caracterización Composicional.....	61

3.4.3.1 Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X61	
3.4.4 Caracterización Eléctrica.....	63
3.4.4.1 Mediciones Corriente Voltaje (I-V).....	63
3.4.4.2 Mediciones Capacitancia Voltaje (C-V) .....	65
3.4.4.3 Mediciones de 4 Puntas .....	66
3.4.4.4 Resistividad .....	67
3.4.4.5 Resistencia Laminar .....	68
3.4.4.6 Mediciones de Efecto Hall .....	69
<b>4 Detalles Experimentales</b>	<b>70</b>
4.1 Caracterización y Limpieza de Sustratos.....	71
4.1.1 Caracterización de Sustratos .....	71
4.1.1.1 Medición de Óxido Nativo en Obleas de Silicio .....	71
4.1.1.2 Transmitancia de Sustratos Transparentes .....	73
4.1.2 Limpieza de Sustratos.....	74
4.1.2.1 Limpieza Orgánica de Sustratos Rígidos .....	74
4.1.2.2 Limpieza de Sustratos Transparentes y Flexibles .....	75
4.2 Películas Delgadas Depositadas por RF <i>Sputtering</i> .....	76
4.3 Películas Delgadas Depositadas por Atomic Layer Deposition .....	79
4.4 Películas Delgadas Depositadas por Evaporación Térmica .....	81
4.5 Parámetros para Tratamientos Térmicos Rápidos .....	85
4.6 Parámetros para Análisis Espectroscópicos.....	87
4.6.1 Elipsometría .....	87
4.6.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X.....	89
4.7 Parámetros para Análisis Estructural.....	90
4.7.1 Microscopía de Fuerza Atómica .....	90
4.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	91
4.7.3 Análisis De Difracción de Rayos X.....	92
4.7.4 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X.....	93
4.8 Parámetros de Caracterización Eléctrica.....	94
4.8.1 Mediciones Corriente Voltaje (I-V) .....	94
4.8.2 Mediciones Capacitancia Voltaje (C-V).....	96

<b>5 Resultados</b>	<b>97</b>
5.1 Caracterización de Heteroestructuras NiO <sub>x</sub> /Si.....	98
5.1.1 Caracterización de Películas de NiO <sub>x</sub> .....	98
5.1.1.1 Elipsometría .....	98
5.1.1.2 Transmitancia de Películas de NiO <sub>x</sub> .....	102
5.1.1.3 Método de Tauc-plot.....	103
5.1.1.4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	104
5.1.1 Caracterización de Fotodetectores Basados en NiO <sub>x</sub> .....	105
5.1.1.1 Mediciones Corriente Voltaje (I-V).....	106
5.1.1.2 Mediciones Capacitancia Voltaje (C-V) .....	112
5.1.1.3 Dependencias de Resistencia en Serie (R <sub>s</sub> ) .....	113
5.1.1.4 Responsividad .....	115
5.1.1.5 Fotorespuesta Dependiente del Tiempo.....	117
5.2 Caracterización de Heteroestructuras NiO <sub>x</sub> /ZnO .....	119
5.2.1 Caracterización de Películas de NiO <sub>x</sub> .....	119
5.2.1.1 Elipsometría .....	119
5.2.1.2 Transmitancia y Método de Tauc-plot.....	121
5.2.1.3 Microscopia de Fuerza Atómica .....	122
5.2.1.4 Análisis SEM-EDS.....	123
5.2.1.5 Mediciones 4 Puntas y Efecto Hall .....	125
5.2.1.6 Análisis de Difracción de Rayos X.....	127
5.2.1.7 Análisis XPS.....	128
5.2.2 Caracterización de Películas de ZnO .....	130
5.2.2.1 Elipsometría .....	130
5.2.2.2 Transmitancia y Método de Tauc-plot.....	132
5.2.2.3 Análisis SEM-EDS.....	134
5.2.2.4 Mediciones Efecto Hall .....	135
5.2.2.5 Análisis de Difracción de Rayos X.....	136
5.2.2.6 Mediciones Corriente Voltaje (I-V).....	137
5.2.3 Caracterización de Fotodetectores NiO <sub>x</sub> /ZnO .....	140
5.2.3.1 Transmitancia .....	140
5.2.3.2 Mediciones Corriente Voltaje (I-V).....	142

5.2.3.3 Responsividad .....	148
5.2.3.4 Fotorespuesta Dependiente del Tiempo .....	150
<b>6 Conclusiones y Trabajo Futuro</b>	<b>151</b>
6.1 Conclusiones Generales.....	152
6.1.1 Fotodetectores UV-Vis .....	152
6.1.2 Fotodetectores UV-Ciegos a la Luz Visible .....	154
6.2 Trabajo Futuro .....	156
<b>7 Referencias</b>	<b>157</b>
<b>8 Apéndice</b>	<b>171</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Propiedades de una unión $p-n$ en equilibrio. ....	10
Figura 2.2. Aproximación de agotamiento de una unión $p-n$ . ....	12
Figura 2.3. Efectos de polarización en una unión $p-n$ . ....	14
Figura 2.4. Característica I-V típica para una unión $p-n$ . ....	15
Figura 2.5. Barrera Schottky entre un metal y un semiconductor $n$ . ....	18
Figura 2.6. Barrera Schottky entre un metal y un semiconductor $p$ . ....	19
Figura 2.7. Contactos metal-semiconductor (tipo $n$ ) óhmicos. ....	20
Figura 2.8. Contactos metal-semiconductor (tipo $p$ ) óhmicos. ....	21
Figura 2.9. Diagrama de bandas de dos semiconductores tipo $p$ y tipo $n$ . ....	23
Figura 2.10. Diagrama de bandas de una heterounión en equilibrio térmico. ...	24
Figura 2.11. Heterounión en polarización directa. ....	25
Figura 2.12. Heterounión bajo polarización inversa. ....	26
Figura 2.13. Absorción y generación de fotones. ....	27
Figura 2.14. Fotodiodo bajo polarización inversa. ....	29
Figura 2.15. Característica I-V de un fotodiodo. ....	30
Figura 2.16. Tiempo de subida ( $t_r$ ) y bajada ( $t_f$ ). ....	33
Figura 3.1. Clasificación de métodos de deposición de películas delgadas. ....	36
Figura 3.2. Diagrama de un sistema de <i>sputtering</i> . ....	37
Figura 3.3. Interacción ion-target en el proceso de <i>sputtering</i> . ....	39
Figura 3.4. Esquema de un sistema de DC <i>sputtering</i> con magnetrón. ....	40
Figura 3.5. Modelo de crecimiento de películas propuesto por Thornton. ....	41
Figura 3.6. Cobertura por <i>sputtering</i> . ....	42
Figura 3.7. Esquema de un sistema de RF <i>sputtering</i> . ....	43
Figura 3.8. Esquema de un sistema de DC <i>sputtering</i> . ....	44
Figura 3.9. Ciclo ALD para la deposición de $Al_2O_3$ . ....	45
Figura 3.10. Ventana de operación ALD. ....	46
Figura 3.11. Comparación deposito PVD vs ALD. ....	47
Figura 3.12. Sistema de Evaporación Térmica. ....	48
Figura 3.13. Espectro electromagnético. ....	51
Figura 3.14. Diagrama de un elipsómetro. ....	52

Figura 3.15. Proceso de análisis de datos de elipsometría. ....	53
Figura 3.16. Diagrama de un sistema EDS. ....	54
Figura 3.17. Diagrama de un equipo AFM. ....	56
Figura 3.18. Diagrama de un equipo SEM. ....	57
Figura 3.19. Diferentes tipos de electrones emitidos y radiación en un SEM... 58	
Figura 3.20. Difracción de Bragg. ....	59
Figura 3.21. Arreglo óptico para una medición de haz rasante. ....	60
Figura 3.22. Diagrama de análisis XPS. ....	61
Figura 3.23. Diagrama de nivel de energías en XPS. ....	62
Figura 3.24. Características I-V ideales de dispositivos electrónicos. ....	64
Figura 3.25. Configuración de medición 2 puntas vs 4 puntas. ....	66
Figura 3.26. Diagrama de una medición de 4 puntas. ....	68
Figura 3.27. Diagrama de una medición de efecto Hall. ....	69
Figura 4.1. Orientaciones estándar de obleas de Si. ....	71
Figura 4.2. Proceso de determinación de SiO <sub>2</sub> nativo. ....	72
Figura 4.3. Proceso de medición de transmitancia. ....	73
Figura 4.4. Limpiador Ultrasónico. ....	74
Figura 4.5. Limpieza orgánica de sustratos. ....	75
Figura 4.6. Equipo de <i>sputtering</i> Intercovamex V3. ....	76
Figura 4.7. Porta-muestras del equipo de <i>sputtering</i> . ....	77
Figura 4.8. Heteroestructura NiO <sub>x</sub> /Si. ....	77
Figura 4.9. NiO <sub>x</sub> /ZnO sobre sustratos transparentes rígidos y flexibles. ....	78
Figura 4.10. Equipo BENEQ TFS 200. ....	79
Figura 4.11. Ciclo PE-ALD para deposición de ZnO. ....	80
Figura 4.12. Máscara de cuadrícula indexada. ....	81
Figura 4.13. Electrodo depositado mediante evaporación térmica. ....	82
Figura 4.14. Estructura de muestras metalizadas. ....	83
Figura 4.15. Equipo de Evaporación Térmica Intercovamex TE12. ....	84
Figura 4.16. Filamento de W utilizado en evaporación térmica. ....	84
Figura 4.17. Equipo CY-O1200X-RTP y perfil de calentamiento. ....	85
Figura 4.18. Perfil de RTA aplicado a heteroestructuras NiO <sub>x</sub> /Si. ....	86
Figura 4.19. Instrumento J.A. Woollam M-2000U. ....	87

Figura 4.20. Ángulos de incidencia para mediciones por elipsometría.....	88
Figura 4.21. Detectores EDS y acoplamiento en equipo FE-SEM. ....	89
Figura 4.22. Instrumentos Park NX10 y MFP3D-SA AFM.....	90
Figura 4.23. Equipos SU-7000 y JSM-6010Plus/LV.....	91
Figura 4.24. Difractómetro Panalytical Empyrean. ....	92
Figura 4.25. ThermoScientific ESCALAB 250Xi.....	93
Figura 4.26. Equipo Keithley 4200-SCS.....	94
Figura 4.27. Configuración transversal de caracterización eléctrica. ....	95
Figura 4.28. Interfaz de caracterización C-V.....	96
Figura 5.1 Constantes ópticas de películas de NiO <sub>x</sub> sin RTA.....	100
Figura 5.2. Constantes ópticas de películas de NiO <sub>x</sub> con RTA. ....	101
Figura 5.3. Espectro de transmisión de CG y NiO <sub>x</sub> /CG sin RTA. ....	102
Figura 5.4. <i>Bandgap</i> de películas de NiO <sub>x</sub> determinadas por Tauc plot. ....	103
Figura 5.5. Resultados AFM de las películas depositadas de NiO <sub>x</sub> .....	104
Figura 5.6. Característica I-V del fotodiodo con NiO <sub>x</sub> depositado a RT.....	106
Figura 5.7. Característica I-V del fotodiodo con NiO <sub>x</sub> depositado a 50 °C.....	107
Figura 5.8. Característica I-V del fotodiodo con NiO <sub>x</sub> depositado a 100 °C...	108
Figura 5.9. Característica I-V del fotodiodo depositado a RT con RTA. ....	109
Figura 5.10. Característica I-V del fotodiodo depositado a 50 °C con RTA....	110
Figura 5.11. Característica I-V del fotodiodo depositado a 100 °C con RTA..	111
Figura 5.12. Curva C-V de fotodiodos depositados a RT, 50°C y 100°C. ....	112
Figura 5.13. I/g vs I de fotodiodos depositados a RT, 50 °C y 100 °C. ....	113
Figura 5.14. I/g vs. I para fotodiodos RT sin RTA, y 100 °C con RTA. ....	114
Figura 5.15. Responsividad de fotodiodos sin RTA.....	115
Figura 5.16. Responsividad de fotodiodos sujetos a RTA.....	116
Figura 5.17. Fotorrespuesta en función del tiempo de los fotodiodos sin RTA.	117
Figura 5.18. Fotorrespuesta en función del tiempo de los fotodiodos con RTA.	118
Figura 5.19. Elipsometría de NiO <sub>x</sub> para heteroestructuras NiO <sub>x</sub> /ZnO.....	120
Figura 5.20. Transmitancia y Tauc plot de NiO <sub>x</sub> .....	121
Figura 5.21. Análisis AFM de NiO <sub>x</sub> sobre ITO-PET/PEN.....	122
Figura 5.22. Micrografía SEM NiO <sub>x</sub> /Si. ....	123
Figura 5.23. Micrografías SEM de NiO <sub>x</sub> /ITO/PET.....	124

Figura 5.24. Espectro EDS NiO <sub>x</sub> /ITO/PET. ....	124
Figura 5.25. Propiedades eléctricas de películas de NiO <sub>x</sub> .....	126
Figura 5.26. XRD de NiO <sub>x</sub> para heteroestructuras NiO <sub>x</sub> /ZnO. ....	127
Figura 5.27. Análisis XPS de película de NiO <sub>x</sub> . ....	128
Figura 5.28. Espectro XPS de sondeo de película de NiO <sub>x</sub> .....	129
Figura 5.29. Parámetros elipsométricos de ZnO. ....	130
Figura 5.30. Transmitancia de películas de ZnO/CG. ....	132
Figura 5.31. Tauc plot de películas de ZnO. ....	133
Figura 5.32. Transmitancia ZnO/ITO/PET. ....	133
Figura 5.33. Micrografías SEM y espectros EDS de ZnO. ....	134
Figura 5.34. Propiedades eléctricas de NiO <sub>x</sub> y ZnO. ....	135
Figura 5.35. Patrones de difracción de ZnO por PE-ALD.....	136
Figura 5.36. I <sub>sc</sub> y V <sub>oc</sub> de ZnO/Si - Pretratamiento 5 min.....	137
Figura 5.37 Características IV para ZnO/Si - 5 min.....	138
Figura 5.38. Características IV para ZnO/Si - 10 min.....	139
Figura 5.39. Transmitancia de NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/CG. ....	140
Figura 5.40. Transmitancia de NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/PET.....	141
Figura 5.41. Característica I-V NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/CG - 5 min. ....	142
Figura 5.42. Respuesta UV NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/CG - 5 min.....	143
Figura 5.43. Característica I-V NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/CG - 10 min. ....	144
Figura 5.44. Efecto de carga NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/CG - 10 min.....	145
Figura 5.45. Característica I-V NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/PET - 5 min. ....	146
Figura 5.46. Característica I-V NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/PET - 10 min.....	147
Figura 5.47. Responsividad (V <sub>B</sub> = 0 V) NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/CG - 5 min. ....	148
Figura 5.48. Responsividad (V <sub>B</sub> = -1.5 V) NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/CG - 5 min. ....	149
Figura 5.49. Fotorrespuesta en función del tiempo de NiO <sub>x</sub> /ZnO/ITO/CG.....	150



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades del NiO .....	7
Tabla 2.2. Propiedades del ZnO.....	8
Tabla 4.1. Potencia óptica de LEDs. ....	95
Tabla 5.1. Espesor de películas de NiO <sub>x</sub> a RT, 50 °C y 100 °C. ....	98
Tabla 5.2. Constantes ópticas n y k de NiO <sub>x</sub> a RT, 50 °C y 100 °C.....	98
Tabla 5.3. Espesor de películas NiO <sub>x</sub> a RT, 50 °C y 100 °C con RTA.....	99
Tabla 5.4. Constantes ópticas n y k de NiO <sub>x</sub> a RT, 50 °C y 100 °C con RTA...	99
Tabla 5.5. Rugosidad RMS de películas de NiO <sub>x</sub> sin RTA y con RTA.....	105
Tabla 5.6. Características de NiO <sub>x</sub> a RT. ....	119
Tabla 5.7. Resistencia, R <sub>sh</sub> y ρ de películas de NiO <sub>x</sub> .....	125
Tabla 5.8. Espesor de películas de ZnO. ....	131
Tabla 5.9. Constantes ópticas n y k de películas de ZnO. ....	131

# 1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo ofrece una visión general sobre los fotodetectores y su relevancia tecnológica. Se expone brevemente la problemática abordada, así como la importancia del proyecto y los objetivos planteados, los cuales buscan contribuir con una posible solución y generar nuevo conocimiento en el área.

*“Much can be accomplished by teamwork when no one is concerned about who gets credit.”*

*John Wooden*

## 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El desarrollo de fotodetectores del espectro ultravioleta (UV) ha sido objeto de gran atención en los últimos años debido a la creciente demanda de una detección UV confiable y eficiente para distintas aplicaciones médicas [1], industriales [2], agricultura [3], entre otras. La radiación ultravioleta, especialmente la procedente de la luz solar, tiene efectos tanto beneficiosos como perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente.[4,5] Aunque la exposición controlada a la luz UV es esencial para procesos como la síntesis de vitamina D y la esterilización, una exposición excesiva puede tener consecuencias negativas. Entre los efectos adversos más relevantes se encuentran el cáncer de piel [6], la degradación de materiales [7] y el deterioro de dispositivos electrónicos [8,9], especialmente debido a la alta energía asociada con las radiaciones UV-B y UV-C. En consecuencia, la necesidad de una detección precisa de la radiación UV se ha vuelto prioritaria, lo que ha impulsado la investigación en tecnologías de fotodetección. Los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha se han posicionado como materiales prometedores para fotodetectores UV debido a sus propiedades características, como estabilidad química y térmica, rápida fotorespuesta, sensibilidad y su bajo costo de fabricación. Entre estos materiales, el óxido de níquel (NiO) y el óxido de zinc (ZnO) destacan como opciones atractivas para aplicaciones de fotodetección. El ZnO es un semiconductor tipo *n* con un *bandgap* directo de aproximadamente 3.3 eV [10], lo que lo hace sensible a la radiación ultravioleta, y al mismo tiempo mantiene transparencia en el espectro visible. Por otra parte, el NiO es un semiconductor tipo *p* con un *bandgap* entre 3.4-4.3 eV [11], lo que ofrece ventajas en el diseño de heteroestructuras que puedan mejorar selectivamente la detección UV. La fabricación de heteroestructuras NiOx/ZnO permite estudiar óxidos metálicos como materiales activos para fotodetectores en el espectro UV-Visible y UV. Para su fabricación, se requieren técnicas de deposición que permitan obtener películas delgadas con espesor controlado, alta uniformidad y buena calidad superficial, para su integración en diversas aplicaciones optoelectrónicas.

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de fotodetectores ultravioleta (UV) y ultravioleta-visible (UV-Vis) basados en óxidos metálicos semiconductores de banda ancha surge de una combinación de necesidades sociales que demandan una detección en este rango espectral y las ventajas prometedoras que ofrecen dichos materiales los cuales presentan buenas propiedades optoelectrónicas, como una gran transparencia óptica, una excelente estabilidad química y térmica y una gran resistencia a las condiciones ambientales adversas. [12] Por consiguiente, son candidatos ideales para fabricar fotodetectores de alto rendimiento con mayor sensibilidad, durabilidad y eficiencia. Además, estos materiales son abundantes, rentables y compatibles con las técnicas de fabricación a gran escala, lo que los hace viables para aplicaciones generalizadas.

La radiación UV desempeña un papel fundamental en las aplicaciones de control sanitario y medioambiental. En el ámbito médico, la exposición prolongada a la radiación UV se asocia a un mayor riesgo de cáncer de piel y daños oculares [4,13], por lo que se necesita una detección UV continua y precisa. Por otra parte, la vigilancia medioambiental de la radiación UV es crucial para la evaluación del agotamiento de la capa de ozono, los efectos del cambio climático y la calidad del aire.

Mediante el desarrollo de fotodetectores UV y UV-Vis, se satisfacen necesidades reales, y se abre una línea de investigación prometedora de dispositivos que se pueden desarrollar a partir de la experiencia e investigaciones precedentes para la síntesis de películas delgadas semiconductoras por medio de técnicas físicas del Laboratorio de Semiconductores, Microelectrónica, y Nanotecnología (LSMN) y la infraestructura del Instituto de Ingeniería.

### 1.3 HIPÓTESIS

Se plantea una mejora en la detección del espectro UV ciego a la luz visible en base de heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO sobre sustratos transparentes rígidos y flexibles, así como heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/Si y ZnO/Si para la detección del espectro UV-Vis.

### 1.4 OBJETIVOS

#### 1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Fabricar y caracterizar heteroestructuras de óxido de níquel (NiO<sub>x</sub>) y óxido de zinc (ZnO) sobre sustratos rígidos y flexibles para aplicaciones en fotodetectores de espectro UV-Vis y UV ciegos a la luz visible.

#### 1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar mediante RF *sputtering* películas delgadas de óxido de níquel (NiO<sub>x</sub>) y caracterizar sus propiedades ópticas, estructurales, composicionales y eléctricas.
- Depositar películas de NiO<sub>x</sub> mediante RF *sputtering* a diferentes temperaturas y estudiar los efectos de un tratamiento térmico rápido en las propiedades ópticas, eléctricas y composicionales de las películas de NiO<sub>x</sub>.
- Depositar mediante PE-ALD películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) y caracterizar sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas.
- Evaluar cómo la variación en el tiempo de pretratamiento con plasma de H<sub>2</sub>O en los sustratos influye en la calidad de las películas delgadas de ZnO
- Fabricar y caracterizar fotodetectores UV-Vis basados en heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/Si y ZnO/Si.

- Fabricar y caracterizar heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}$  en sustratos rígidos transparentes para sensores de luz UV ciegos a luz visible.
- Fabricar y caracterizar heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}$  sobre sustratos transparentes flexibles para sensores de luz UV ciegos a luz visible.
- Evaluar la respuesta espectral de las estructuras  $\text{NiO}_x/\text{Si}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Si}$  y  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}$ , confirmando que las dos primeras son sensibles al rango UV-Vis, y la última selectiva a la región UV.

# 2 DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES

Este capítulo aborda los fenómenos físicos que rigen el funcionamiento de los dispositivos semiconductores estudiados en esta investigación. Comprender estos principios es esencial, ya que proporcionan la base teórica necesaria para el diseño y la posterior fabricación de los dispositivos estudiados.

*“I was born not knowing and have had only a little time to change that here and there.”*

*Richard P. Feynman*

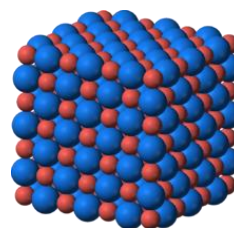
## 2.1 PROPIEDADES DE MATERIALES SEMICONDUCTORES

Los materiales semiconductores son fundamentales en la tecnología moderna debido a sus propiedades eléctricas únicas, su característica más distintiva es la capacidad de controlar el flujo de corriente eléctrica mediante la manipulación de impurezas y campos eléctricos.

### 2.1.1 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL

El óxido de níquel no estequiométrico ( $\text{NiO}_x$ ) es un material semiconductor tipo  $p$ , con una gran estabilidad química y una alta transparencia en la parte visible del espectro electromagnético, cuenta con un *bandgap* que varía entre 3.4 a 4.3 eV, dicho valor depende de la técnica de deposición, los parámetros utilizados y condiciones durante el proceso deposición. [14–16] Algunas de sus propiedades se muestran en la Tabla 2.1. Debido a sus propiedades tanto ópticas como eléctricas, el  $\text{NiO}_x$  es considerado un material atractivo para distintas aplicaciones, como película transportadora de huecos en dispositivos fotovoltaicos [17,18], sensores de gas [19,20], dispositivos electrocrómicos [21,22], memorias resistivas [23,24] y fotodetectores de banda ancha y ultravioleta. [25–28]

<b>Densidad</b>	6.67 g/cm <sup>3</sup>
<b>Punto de Fusión</b>	1960 °C
<b>Masa Molar</b>	74.69 g/mol
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbica NaCl



**Tabla 2.1. Propiedades del NiO.** Propiedades intrínsecas del óxido de níquel (NiO) en bulto.

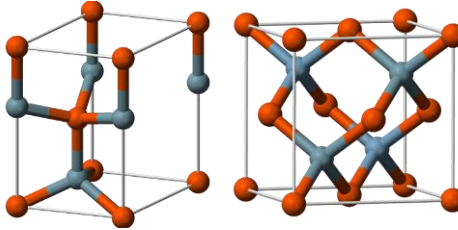
Para la deposición de  $\text{NiO}_x$ , se utilizan técnicas físicas y químicas, algunas de las más utilizadas son *sputtering* [29], deposición por capas atómicas [30], métodos sol gel [31,32], evaporación por haz de electrones [27], y deposición



química de vapor [33]. Estas técnicas determinan las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de NiO<sub>x</sub>. Una técnica destacable y ampliamente utilizada para la deposición de NiO<sub>x</sub> es magnetrón R.F *sputtering*, la cual presenta ventajas como una alta calidad de película, baja densidad de defectos, una alta adhesión, bajo costo y una alta tasa de deposición. [14–16]

### 2.1.2 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo *n*, cuenta con un bandgap directo de aproximadamente 3.3 eV, siendo transparente en el rango visible del espectro electromagnético. Algunas de las propiedades intrínsecas de ZnO en bulto se muestran en la Tabla 2.2. Entre sus principales aplicaciones se encuentran sensores piezoeléctricos [34], transistores de película delgada (TFT) [35], como óxido conductor transparente [36], y sensores UV [37]. Las películas de ZnO son utilizadas en aplicaciones de fotodetección UV debido a su alta resistencia a la radiación, alta transparencia, buena movilidad de electrones, bajo costo y su capacidad de ser depositado a partir de varias técnicas de fabricación.

<b>Densidad</b>	<b>5.6 g/cm<sup>3</sup></b>	
<b>Punto de Fusión</b>	1974 °C	
<b>Masa Molar</b>	81.406 g/mol	
<b>Sistema Cristalino</b>	Cúbica Zinc Blenda o Hexagonal Wurtzita	

**Tabla 2.2. Propiedades del ZnO.** Propiedades intrínsecas del óxido de zinc (ZnO) en bulto.

Para la deposición de ZnO, se utilizan técnicas físicas y químicas, algunas de las más utilizadas son *sputtering* [38], deposición por capas atómicas [39], métodos sol gel [40], y deposición química de vapor [41]. Cada una de estas técnicas determina las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de ZnO. Una de las técnicas ampliamente utilizadas para la deposición de ZnO es

la deposición por capas atómicas (ALD), la cual presenta ventajas como una alta calidad de película, baja densidad de defectos, un control preciso de deposición y una alta conformidad. [39]

### 2.1.3 ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son materiales que combinan una alta transparencia óptica con conductividad eléctrica, lo que los hace atractivos para varias aplicaciones optoelectrónicas. Estos materiales se componen principalmente de óxidos metálicos como lo son el óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), las propiedades de las películas obtenidas dependen en gran medida del método de fabricación y de los parámetros del proceso.

#### 2.1.3.1 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO

El óxido de indio y estaño (ITO) es un óxido metálico transparente ampliamente utilizado en distintas aplicaciones electrónicas, es un material compuesto por óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ). Destaca por su excelente conductividad eléctrica, y transparencia óptica [42], siendo un material crucial para aplicaciones como pantallas de dispositivos, celdas solares, ventanas inteligentes, y dispositivos electroluminiscentes.

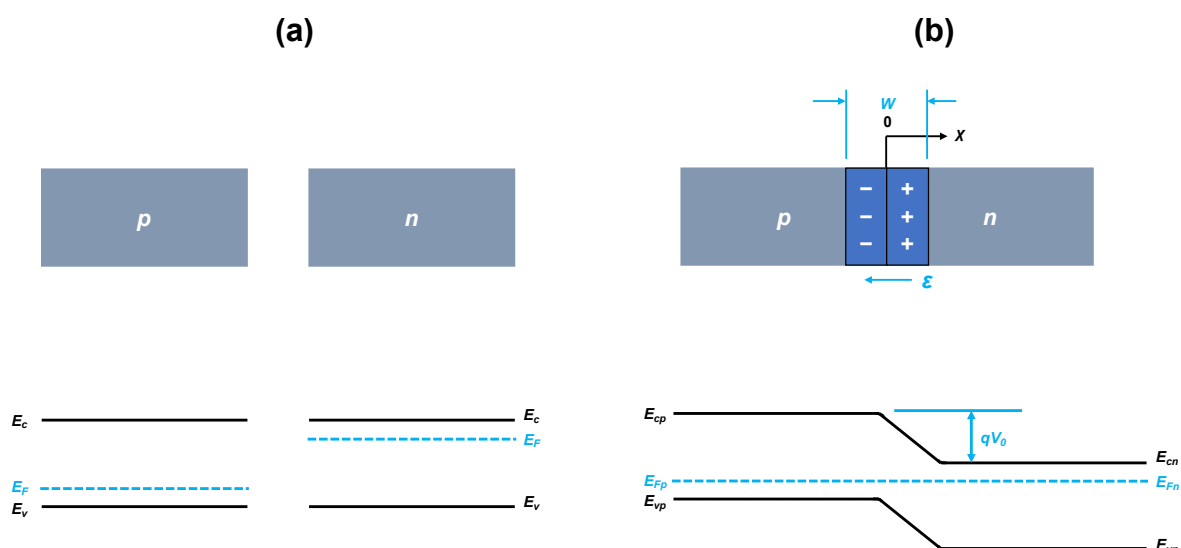
Es un material semiconductor tipo  $n$ , con un *bandgap* de alrededor de 4 eV. Entre sus propiedades se encuentran una densidad de masa de  $6.8 \text{ g/cm}^3$ , conductividad eléctrica de aproximadamente  $10^4 \text{ S/cm}$ , una transparencia óptica mayor al 80% (en película) y un índice de refracción de alrededor de 1.7 a una longitud de onda de 633 nm. [43] Sin embargo, las principales desventajas del ITO son su costo elevado, su disponibilidad limitada, y su fragilidad a exposición a altas temperaturas o tensiones mecánicas que pueden llevar a un rendimiento degradado del material. Por consecuencia surge la necesidad de investigación de síntesis de óxidos conductores transparentes alternativos a ITO. [44]

## 2.2 UNIÓN P-N

Las uniones entre materiales tipo  $p$  y materiales tipo  $n$  permiten el funcionamiento de los dispositivos semiconductores, tienen funciones fundamentales en la electrónica moderna como lo son la rectificación, amplificación, conmutación, entre otras aplicaciones.

### 2.2.1 CONDICIONES DE EQUILIBRIO TÉRMICO

Las propiedades de la unión  $p-n$  en equilibrio (es decir, sin excitación externa y sin corrientes netas que fluyan en el dispositivo) se muestran en la Figura 2.1.



**Figura 2.1. Propiedades de una unión  $p-n$  en equilibrio.** (a) regiones neutras aisladas de material de tipo  $p$  y de tipo  $n$  y bandas de energía de las regiones aisladas. (b) unión  $p-n$ , con carga espacial en la zona de transición ( $W$ ), campo eléctrico ( $\mathcal{E}$ ), potencial de contacto ( $V_0$ ) y separación de las bandas de energía.

Consideremos regiones separadas de material semiconductor de tipo  $p$  y  $n$ , unidas para formar una unión. Antes de unirse (Figura 2.1 (a)), el material  $n$  tiene una gran concentración de electrones y pocos huecos, mientras que en el material  $p$  sucede lo contrario, hay una gran concentración de huecos y pocos electrones. Al unir las dos regiones (Figura 2.1 (b)), se espera que se produzca

la difusión de portadores debido a los grandes gradientes de concentración de portadores en la unión. Por consecuencia, los huecos se difunden desde la región  $p$  hacia la región  $n$ , y los electrones se difunden desde la región  $n$  hacia la región  $p$ . La corriente de difusión resultante no puede acumularse indefinidamente, por lo tanto, se crea un campo eléctrico opuesto en la unión ( $\mathcal{E}$ ). Si consideramos que los electrones que difunden desde la región  $n$  hacia la región  $p$  dejan atrás iones donadores no compensados ( $N_d^+$ ) en la región  $n$ , y los huecos que abandonan la región  $p$  dejan atrás iones aceptores no compensados ( $N_a^-$ ), se puede visualizar el desarrollo de una zona de carga espacial positiva cerca del lado  $n$  de la unión y de carga negativa cerca del lado  $p$ .

El campo eléctrico resultante se dirige desde la carga positiva hacia la carga negativa. Por lo tanto,  $\mathcal{E}$  está en la dirección opuesta a la de la corriente de difusión (*diffusion current*) para cada tipo de portador. En consecuencia, el campo crea un componente de arrastre de corriente (*drift current*) de  $n$  a  $p$ , oponiéndose a la corriente de difusión. Dado que no puede fluir corriente neta a través de la unión en equilibrio, la corriente debida al arrastre de portadores en el campo  $\mathcal{E}$  debe cancelar exactamente la corriente de difusión. Además, puesto que no puede existir una acumulación neta de electrones o huecos en ninguno de las regiones en función del tiempo, las corrientes de arrastre y difusión deben cancelarse para cada tipo de portador:

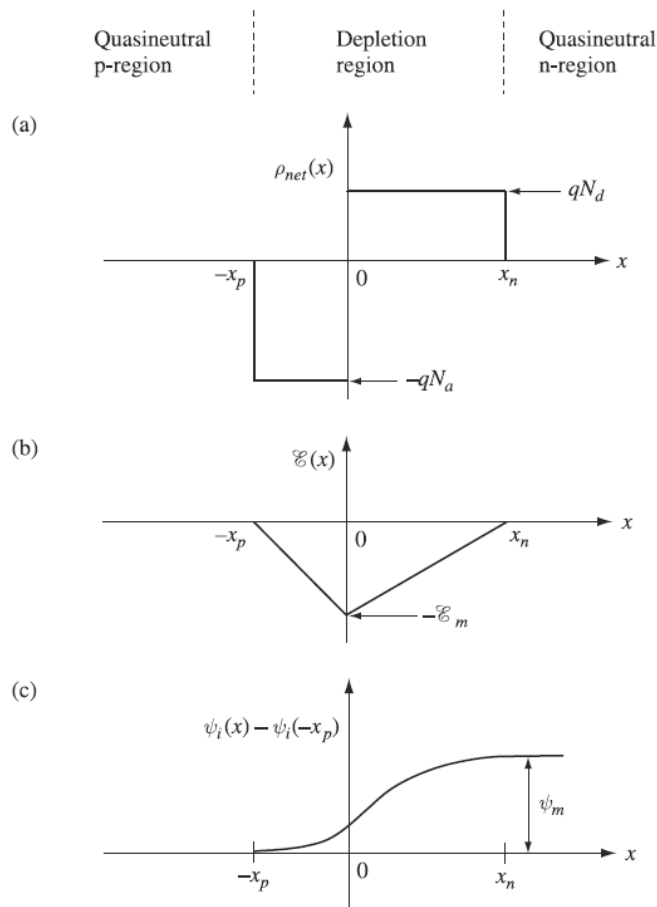
$$J_p(\text{drift}) + J_p(\text{diff}) = 0 \quad (2.1)$$

$$J_n(\text{drift}) + J_n(\text{diff}) = 0 \quad (2.2)$$

Por lo tanto, el campo eléctrico  $\mathcal{E}$  se acumula hasta el punto en que la corriente neta es cero en equilibrio. El campo eléctrico aparece en alguna zona  $W$  alrededor de la unión, y hay una diferencia de potencial de equilibrio  $V_0$  a través de  $W$  y suponemos que el campo eléctrico es cero en las regiones neutras fuera de  $W$ . La región  $W$  se denomina comúnmente como región de carga espacial o zona de agotamiento y la diferencia de potencial  $V_0$  se denomina potencial de contacto. El potencial que aparece a través de  $W$  es una barrera de potencial incorporada, es necesaria para el mantenimiento del equilibrio en la unión y no implica ningún potencial externo.

### 2.2.2 ZONA DE AGOTAMIENTO

Al moverse desde una región neutra hacia la unión, encontramos una estrecha región de transición mostrada en donde la carga espacial de los iones de las impurezas es parcialmente compensada por los portadores móviles. Más allá de la región de transición entramos en la región completamente agotada donde las densidades de portadores móviles son cero. Esta área se denomina región de agotamiento o región de carga espacial. [45] La zona de agotamiento, se caracteriza por tener una ausencia de portadores libres, debido a la recombinación inicial; una carga espacial fija, formada por iones aceptadores y donadores; un campo eléctrico interno, que se opone a la difusión de portadores; y una barrera de potencial que impide el flujo adicional de portadores mayoritarios. (Figura 2.2)



**Figura 2.2. Aproximación de agotamiento de una unión  $p-n$ . (a) distribución de carga, (b) campo eléctrico y (c) potencial electrostático. [46]**

Podemos determinar la distancia a la que se extiende la zona de agotamiento en las regiones  $p$  y  $n$  desde la unión metalúrgica. Esta distancia se conoce como el ancho de la zona de agotamiento ( $W$ ). [47]

A partir de la ecuación,

$$X_n = \left\{ \frac{2 \epsilon_s V_{bi}}{e} \left[ \frac{N_a}{N_d} \right] \left[ \frac{1}{N_a + N_d} \right] \right\}^{1/2} \quad (2.3)$$

se obtiene el ancho de la zona de agotamiento de  $X_n$  extendiéndose hasta la región neutral del lado  $n$  para un voltaje cero aplicado.

Por otro lado, a partir de la ecuación,

$$X_p = \left\{ \frac{2 \epsilon_s V_{bi}}{e} \left[ \frac{N_d}{N_a} \right] \left[ \frac{1}{N_a + N_d} \right] \right\}^{1/2} \quad (2.4)$$

obtenemos el ancho de la zona de agotamiento de  $X_p$  extendiéndose hasta la región neutral del lado  $p$  para un voltaje cero aplicado.

El ancho total de la zona de agotamiento  $W$  es la suma de los componentes  $X_p$  y  $X_n$ , el cual se puede representar por:

$$W = X_n + X_p \quad (2.5)$$

Utilizando las ecuaciones anteriores podemos obtener el ancho total de la zona de agotamiento a partir de:

$$W = \left\{ \frac{2 \epsilon_s V_{bi}}{e} \left[ \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right] \right\}^{1/2} \quad (2.6)$$

donde:

$\epsilon_s$ , es la permitividad.

$V_{bi}$ , es el potencial de contacto.

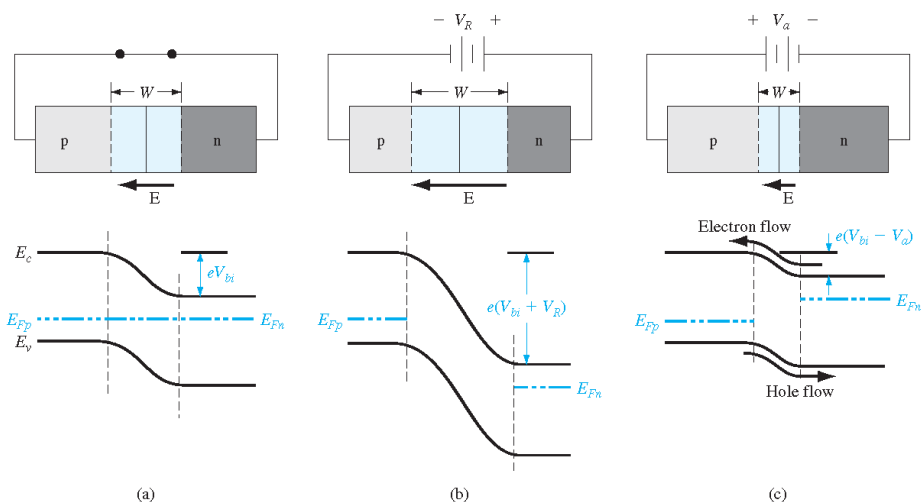
$e$ , es la carga del electrón.

$N_a$ , es la concentración de aceptores.

$N_d$ , es la concentración de donadores.

### 2.2.3 POLARIZACIÓN DIRECTA E INVERSA

Una característica de la unión  $p-n$  es que la corriente fluye en dirección  $p$  a  $n$  cuando a la región  $p$  se le aplica una polarización de voltaje externa positiva con respecto a  $n$  (polarización directa y corriente directa), mientras que prácticamente no fluye corriente cuando la región  $p$  se polariza negativamente con respecto a la región  $n$  (polarización inversa y corriente inversa). Esta asimetría del flujo de corriente hace que el diodo de unión  $p-n$  sea muy útil para distintas aplicaciones como rectificador, fotoceldas, emisores de luz, entre otras. La asimetría en el flujo de corriente del diodo de unión  $p-n$ , originada por la barrera de potencial en la zona de agotamiento, atribuye al dispositivo una direccionalidad en su conducción eléctrica, permitiendo el paso de corriente significativa únicamente bajo polarización directa. Esta propiedad rectificadora es útil en circuitos de conversión AC-DC. En aplicaciones optoelectrónicas, como fotodiodos, esta asimetría se utiliza en polarización inversa para maximizar la región de agotamiento, favoreciendo la generación y recolección de pares electrón-hueco inducidos por la incidencia fotónica. En estos casos, la característica unidireccional de la unión  $p-n$  es esencial para su funcionamiento, y su modelado eléctrico debe considerar también efectos no ideales como la corriente de fuga inversa y la capacitancia de la unión.

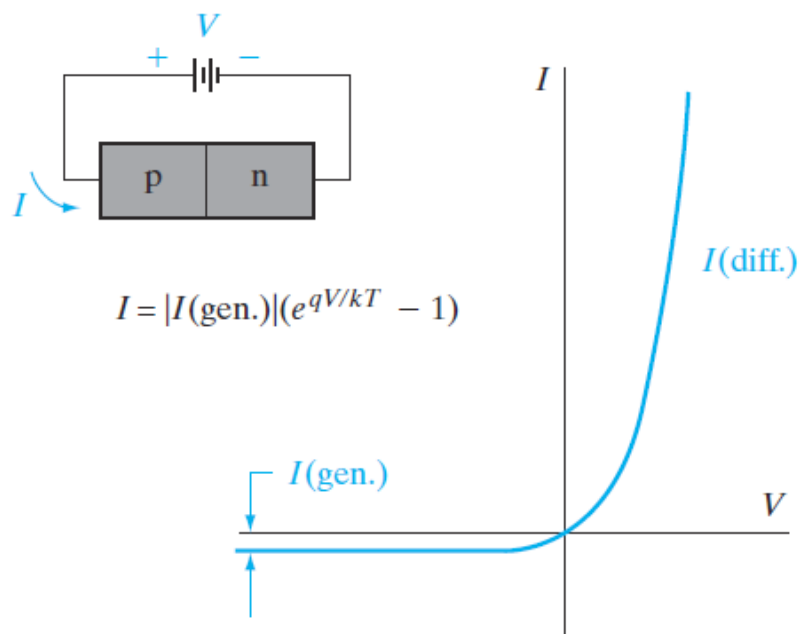


**Figura 2.3. Efectos de polarización en una unión  $p-n$ .** Anchura de la región de transición y campo eléctrico, diagrama de bandas de energía para **(a)** equilibrio, **(b)** polarización inversa, y **(c)** polarización directa. [47]

Dado que un voltaje aplicado cambia la barrera de potencial electrostático y, por consecuencia, el campo eléctrico dentro de la región de agotamiento, se esperan cambios en los distintos componentes de la corriente en la unión. (Figura 2.3) Tanto, la separación de las bandas de energía y la anchura de la región de agotamiento es afectada por la polarización aplicada.

Se observa que el campo eléctrico disminuye con polarización directa, ya que el campo eléctrico aplicado (debido a la polarización) se opone al campo eléctrico en la zona de agotamiento. Con polarización inversa el campo en la unión aumenta debido al campo aplicado, que está en la misma dirección que el campo en la zona de agotamiento.

La separación de las bandas de energía es una función directa de la barrera de potencial electrostático en la unión. La altura de la barrera de energía del electrón es la carga electrónica  $q$  multiplicada por la altura de la barrera de potencial electrostático ( $V_0$ ). Así, las bandas se separan menos  $[q(V_0 - Vf)]$  bajo polarización directa ( $Vf$ ) que, en equilibrio, y más  $[q(V_0 + Vr)]$  bajo polarización inversa ( $Vr$ ).



**Figura 2.4. Característica I-V típica para una unión p-n.** Corriente de generación y corriente de difusión de una unión p-n bajo polarización directa. [48]



En la Figura 2.4 la dirección positiva para la corriente  $I$  se toma de  $p$  hacia  $n$ , y el voltaje aplicado  $V$  es positivo cuando el terminal positivo de la batería está conectado a  $p$  y el terminal negativo a  $n$ . La única corriente que fluye en este diodo de unión  $p-n$  para un  $V$  negativo es la pequeña corriente  $I(\text{gen})$  debida a portadores generados en la región de transición o portadores minoritarios que difunden a la unión y son recogidos. La corriente a  $V = 0$  (equilibrio) es cero, ya que las corrientes de generación y difusión se anulan.

$$I = I(\text{diff.}) - |I(\text{gen})| = 0 \text{ para } V = 0 \quad (2.7)$$

La corriente total  $I$  es entonces la corriente de difusión menos el valor absoluto de la corriente de generación, denominada  $I_0$ :

$$I = I_0 \left( e^{qV/kT} - 1 \right) \quad (2.8)$$

En la ecuación anterior, el voltaje aplicado  $V$  puede ser positivo o negativo. Cuando  $V$  es positivo y mayor que unos pocos  $kT > q$  ( $kT > q = 0.026 \text{ V}$  a temperatura ambiente), el término exponencial es mucho mayor que la unidad. Por lo tanto, la corriente aumenta exponencialmente con una polarización directa. Cuando  $V$  es negativo (polarización inversa), el término exponencial se aproxima a cero y la corriente es  $-I_0$ , que está en la dirección  $n$  hacia  $p$  (negativa). Esta corriente de generación negativa también se denomina corriente de saturación inversa. A partir de esto, se observa la no linealidad de la característica  $I$ - $V$ , donde la corriente fluye con relativa libertad en la dirección directa del diodo, pero casi no fluye en la dirección inversa. [48]

## 2.2.4 UNIONES METAL-SEMICONDUCTOR

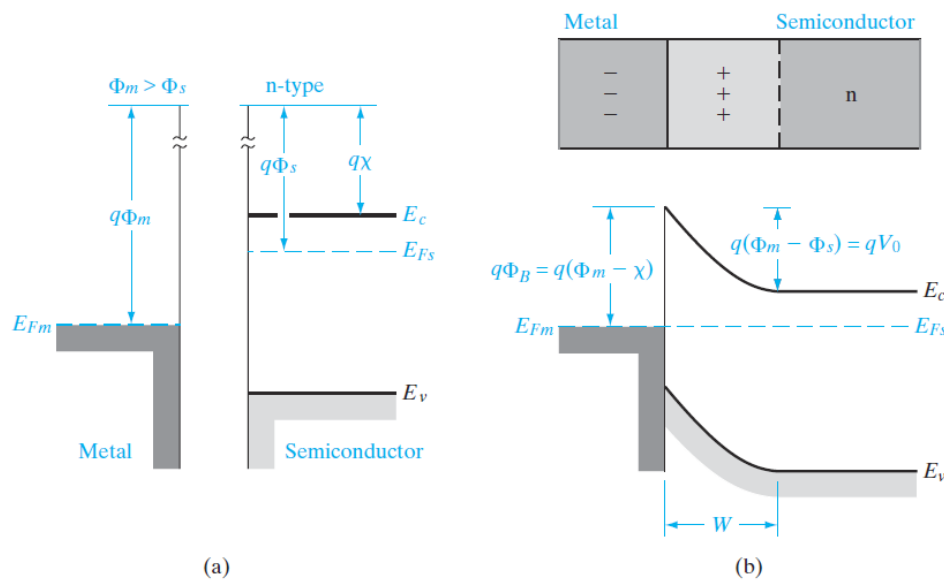
Muchas de las propiedades útiles de una unión  $p-n$  pueden obtenerse formando un contacto metal-semiconductor adecuado. Las uniones metal-semiconductor son especialmente útiles cuando se requiere una rectificación de alta velocidad. Por otro lado, es de suma importancia formar contactos no rectificadores (óhmicos) con semiconductores, por ejemplo, al realizar contactos a terminales de dispositivos semiconductores, se debe realizar una unión metal-semiconductor no rectificador, con una pequeña resistencia de contacto para minimizar la caída de tensión a través del contacto.

### 2.2.4.1 EFECTO SCHOTTKY

El efecto Schottky describe un fenómeno de disminución de la barrera en las interfaces metal-semiconductor. Cuando un electrón se aproxima a una superficie metálica desde el lado del semiconductor, induce una carga imagen positiva en el metal. Esto crea una fuerza de atracción entre el electrón y su imagen (carga positiva). Cuando se aplica un campo eléctrico externo a través de la unión, se combina con esta fuerza de imagen para reducir la altura de la barrera de energía que los electrones deben superar para pasar del semiconductor al metal. Esta reducción de la función de trabajo facilita el paso de los portadores a través de la unión. Como resultado los dispositivos Schottky conducen a voltajes aplicados más bajos en comparación con los dispositivos basados en uniones  $p-n$ , además, al ser dispositivos que funcionan a partir de portadores mayoritarios permiten aplicaciones de alta frecuencia y alta velocidad. Siendo esta una característica de rendimiento de dispositivos como los diodos Schottky.

2.2.4.2 UNIONES RECTIFICADORAS

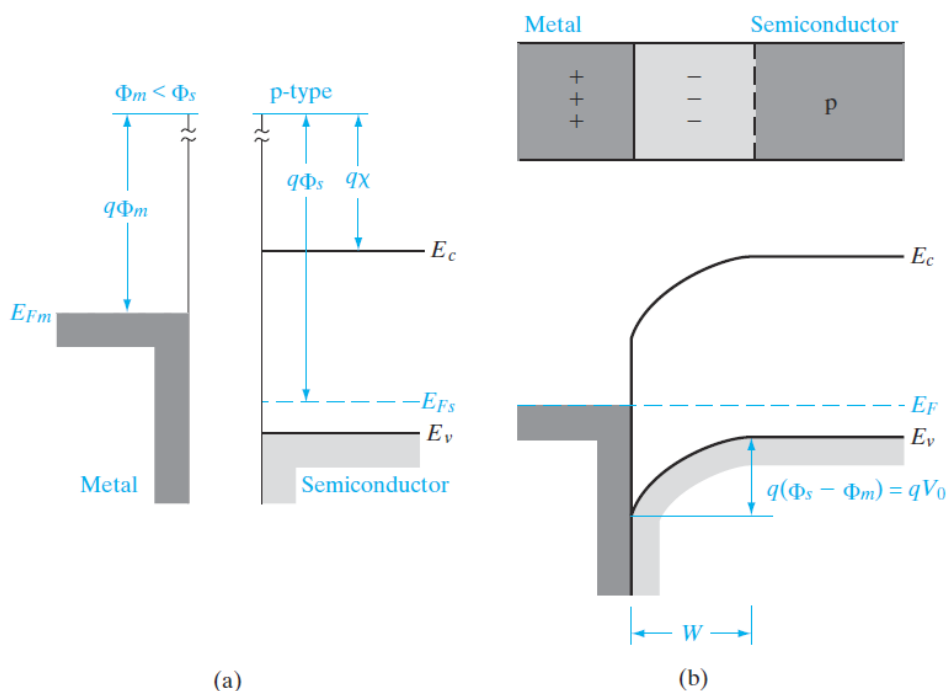
Cuando un metal con función de trabajo  $q\Phi_m$  se pone en contacto con un semiconductor que tiene una función de trabajo  $q\Phi_s$ , se produce una transferencia de carga hasta que los niveles de Fermi se alinean en equilibrio. Por ejemplo, cuando  $\Phi_m > \Phi_s$ , el nivel de Fermi del semiconductor es inicialmente más alto que el del metal antes de que se realice el contacto. Para alinear los dos niveles de Fermi, el potencial electrostático del semiconductor debe elevarse (es decir, las energías de los electrones deben reducirse) con respecto al del metal. (Figura 2.5) En el semiconductor tipo  $n$  se forma una región de agotamiento  $W$  cerca de la unión. La carga positiva debida a los iones donantes no compensados dentro de  $W$  coincide con la carga negativa del metal.



**Figura 2.5. Barrera Schottky entre un metal y un semiconductor  $n$ .** Barrera Schottky formada por el contacto de un semiconductor de tipo  $n$  con un metal que tiene una función de trabajo mayor: **(a)** diagramas de bandas para el metal y el semiconductor antes de la unión; **(b)** diagrama de bandas de equilibrio para la unión. [48]

El campo eléctrico y el doblamiento de las bandas dentro de  $W$  son similares a los efectos en las uniones  $p-n$ . El potencial de contacto de equilibrio  $V_0$ , que impide una mayor difusión neta de electrones desde la banda de conducción del semiconductor hacia el metal, es la diferencia entre los potenciales de función

de trabajo  $\Phi_m - \Phi_s$ . La altura de la barrera de potencial  $\Phi_B$  para la inyección de electrones desde el metal hacia la banda de conducción del semiconductor es  $\Phi_m - \chi$ , donde  $q\chi$  (afinidad electrónica) se mide desde el nivel de vacío hasta el borde de la banda de conducción del semiconductor. La diferencia de potencial de equilibrio  $V_0$  puede reducirse o aumentarse mediante la aplicación de un voltaje de polarización directa o inversa, como en la unión  $p$ - $n$ .

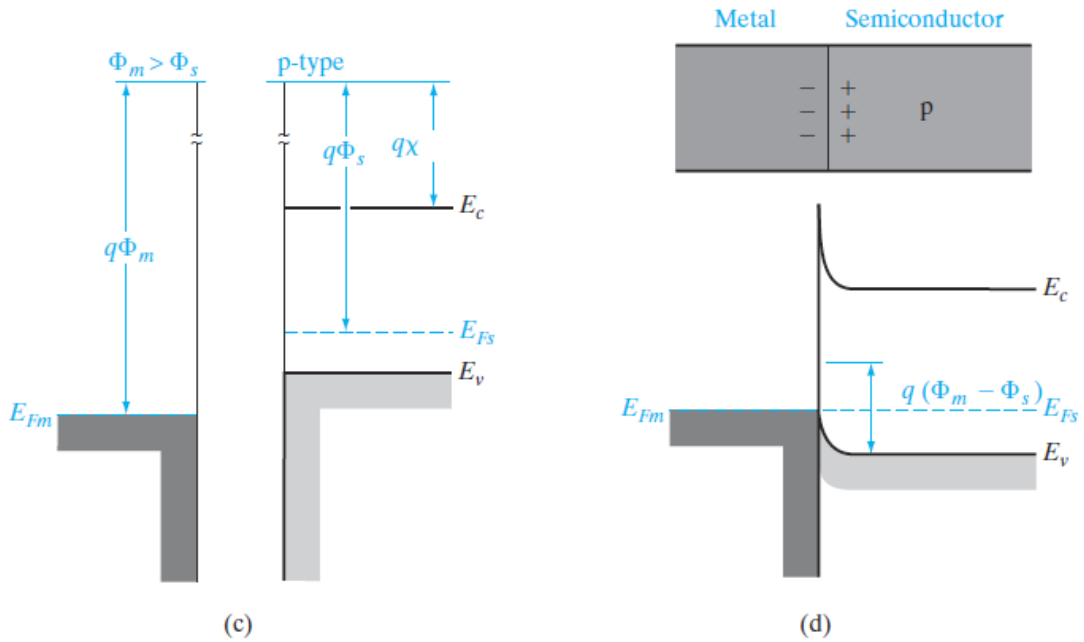


**Figura 2.6. Barrera Schottky entre un metal y un semiconductor  $p$ .** Una barrera Schottky entre un semiconductor de tipo  $p$  y un metal con una función de trabajo menor: **(a)** diagramas de banda antes de la unión; **(b)** diagrama de bandas para la unión en equilibrio. [48]

En la Figura 2.6 se muestra una barrera Schottky en un semiconductor tipo  $p$ , donde  $\Phi_m < \Phi_s$ , para este caso la alineación de los niveles de Fermi en equilibrio requiere una carga positiva en el metal y una carga negativa en el lado semiconductor de la unión. La carga negativa es acomodada por una región de agotamiento  $W$  en la que los aceptores ionizados ( $N_a^-$ ) quedan sin ser compensados por huecos. La barrera de potencial  $V_0$  que retarda la difusión de huecos desde el semiconductor al metal es  $\Phi_s - \Phi_m$ , esta barrera puede elevarse o reducirse aplicando un voltaje a través de la unión.



Para el caso  $\Phi_m > \Phi_s$  (tipo  $p$ ) da lugar a un flujo de huecos fácil a través de la unión (Figura 2.8). A diferencia de los contactos rectificadores comentados anteriormente, en estos casos no se produce ninguna región de agotamiento en el semiconductor, ya que la diferencia de potencial electrostático necesaria para alinear los niveles de Fermi en equilibrio exige la acumulación de portadores mayoritarios en el semiconductor.



**Figura 2.8. Contactos metal-semiconductor (tipo  $p$ ) óhmicos. (c)  $\Phi_m > \Phi_s$  para un semiconductor tipo  $p$ , y (b) el diagrama de bandas de equilibrio para la unión. [48]**

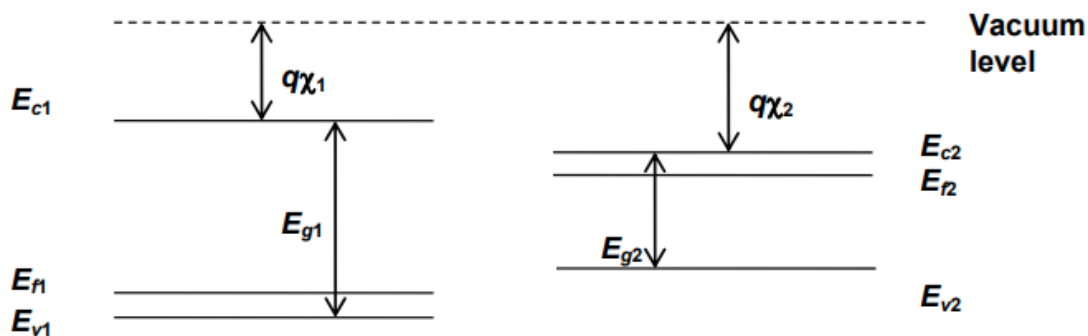
### 2.2.5 HETEROUNIONES *P-N*

Además de uniones *p-n* formadas dentro de un mismo semiconductor (homouniones) y uniones metal-semiconductor, se pueden formar uniones entre dos semiconductores distintos (heterouniones). La característica más distintiva de este tipo de uniones es que la región *p* y la región *n* tienen anchos de banda de energía diferentes. Además, poseen diferentes propiedades como, permitividad eléctrica, función de trabajo y afinidad electrónica.

Dispositivos de heterounión basados en semiconductores compuestos III-V y II-VI son candidatos potenciales para la fabricación de celdas solares, fotodetectores, láseres y transceptores de fibra óptica. Los dispositivos de heterounión, como el transistor de unión bipolar de heterounión (HBT) y el transistor de alta movilidad de electrones (HEMT), el FET de heteroestructuras (HFET) o el FET con dopaje de modulación (MODFET) han mostrado una mejor respuesta en alta frecuencia y alta potencia que el transistor de unión bipolar convencional. [49]

Al realizar una unión entre dos materiales con propiedades disimilares como las descritas anteriormente, conlleva a una discontinuidad en las bandas de energía debido al alineamiento de los niveles de Fermi en equilibrio. Las discontinuidades en la banda de conducción  $\Delta E_c$  y la banda de valencia  $\Delta E_v$  acomodan la diferencia en el ancho de banda entre los dos semiconductores  $\Delta E_g$ . En un caso ideal,  $\Delta E_c$  sería la diferencia en las afinidades electrónicas  $q(\chi_2 - \chi_1)$ , y  $\Delta E_v$  se encontraría a partir de  $\Delta E_g - \Delta E_c$ . Esto se conoce como la regla de afinidad de Anderson. En práctica, las discontinuidades de banda se encuentran experimentalmente para determinados pares semiconductores. El modelo básico de flujo de corriente para heteroestructuras semiconductoras es el de Anderson [50]. En él cual se considera una heterounión en la que el flujo de corriente se debe totalmente por inyección sobre las barreras de la banda de conducción o de valencia. En práctica, el flujo de corriente en la heterounión suele ser una suma de componentes de inyección, tunelado y recombinación en estados de interfaz.

En la Figura 2.9 se considera una unión de un semiconductor tipo  $p$  (semiconductor 1) con un semiconductor tipo  $n$  (semiconductor 2), además el semiconductor 1 tiene un ancho de banda mayor que el semiconductor 2.



**Figura 2.9. Diagrama de bandas de dos semiconductores tipo  $p$  y tipo  $n$ .** Diagramas de banda de semiconductor tipo  $p$  y semiconductor tipo  $n$  con diferentes bandas prohibidas, y su referencia al nivel de vacío. [51]

Todas las energías de banda se miden con respecto a un valor, proporcionado por el nivel de vacío. El nivel de vacío es la energía de un electrón libre que se encuentra en reposo con respecto al semiconductor. La afinidad electrónica, denotada por  $\chi$  (eV), de un semiconductor es la energía necesaria para mover un electrón desde el fondo de la banda de conducción hasta el nivel de vacío y es una constante del material. La regla de afinidad de electrones para la alineación de bandas declara que en una heterounión entre diferentes semiconductores la alineación relativa de las bandas es dictada por sus afinidades electrónicas. Esto implica que el desplazamiento de la banda de conducción ( $\Delta E_C$ ) en una interfaz de heterounión es igual a la diferencia de afinidad de electrones entre los dos semiconductores.

$$\Delta E_C = q(\chi_2 - \chi_1) \quad (2.9)$$

El desplazamiento de la banda de valencia es

$$\Delta E_V = (E_{g1} - E_{g2}) - \Delta E_C = \Delta E_g - \Delta E_C \quad (2.10)$$

La diferencia entre los anchos de banda es

$$\Delta E_C + \Delta E_V = \Delta E_g \quad (2.11)$$



2.2.5.1 HETEROUNIÓN EN EQUILIBRIO TÉRMICO.

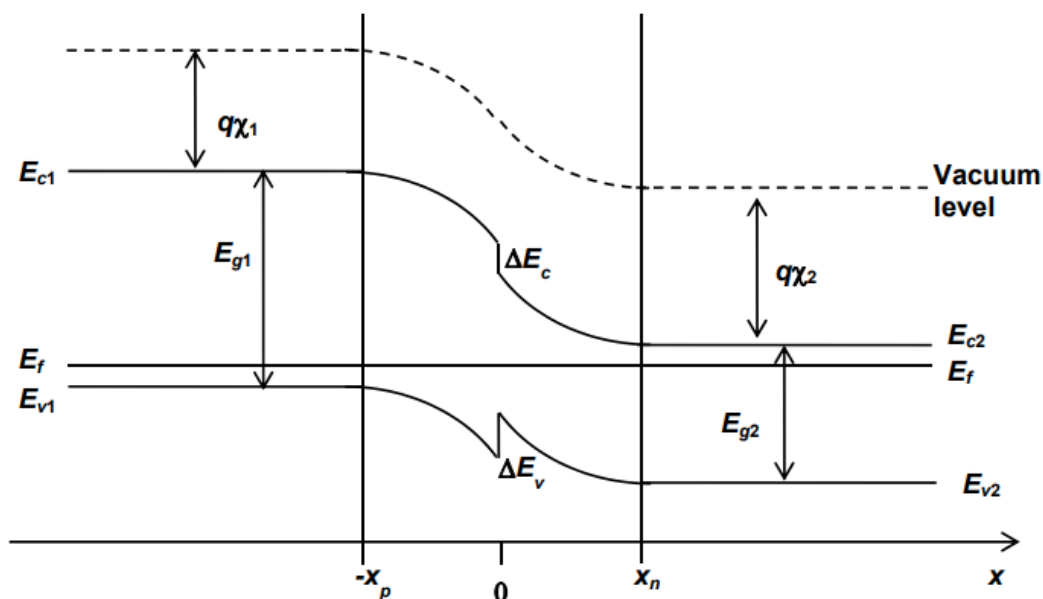


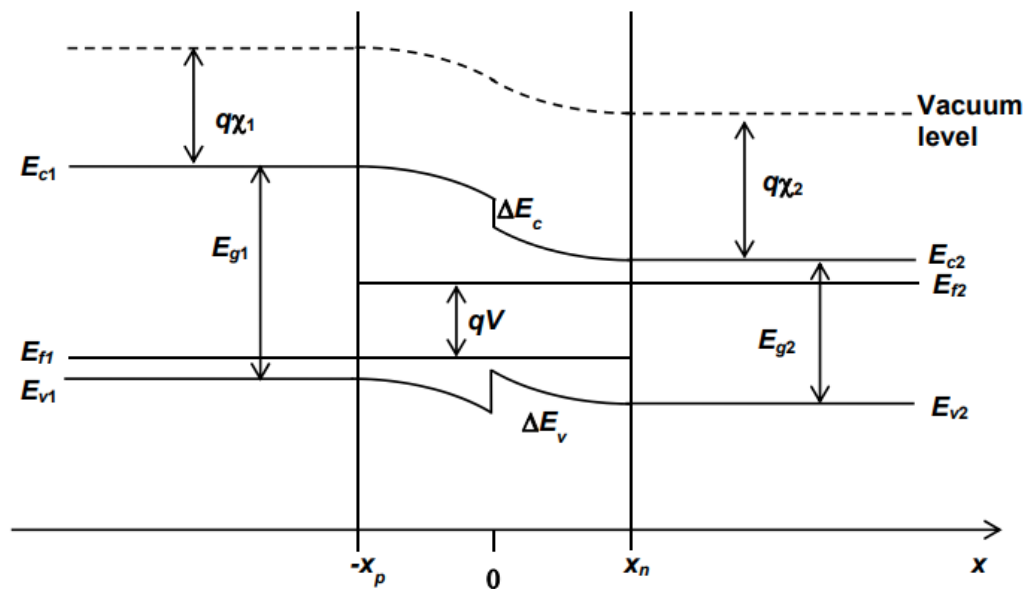
Figura 2.10. Diagrama de bandas de una heterounión en equilibrio térmico. Se observa el doblamiento de bandas. [51]

La curvatura de bandas que se produce dentro de las regiones de agotamiento, refleja la presencia de un campo eléctrico y un potencial electrostático correspondiente. El nivel de vacío también sufre un doblamiento en respuesta al campo eléctrico, en cambio, el nivel de Fermi en equilibrio es plano y constante a través de la unión (Figura 2.10). Debido a que la flexión de bandas implica un campo eléctrico y, por lo tanto, una diferencia de potencial a través de la unión. Este potencial llamado *potencial incorporado*  $V_{bi}$  puede calcularse a partir de la alineación de bandas antes de considerar el doblamiento de bandas,  $qV_{bi}$  será la diferencia entre los niveles de Fermi en los dos lados de la unión. Esto se debe a que las bandas necesitan doblarse en esta cantidad para que el nivel de Fermi sea constante y plano en todo el dispositivo en equilibrio.

$$qV_{bi} = E_{f2} - E_{f1} \quad (2.12)$$

2.2.5.2 HETEROUNIÓN EN POLARIZACIÓN DIRECTA

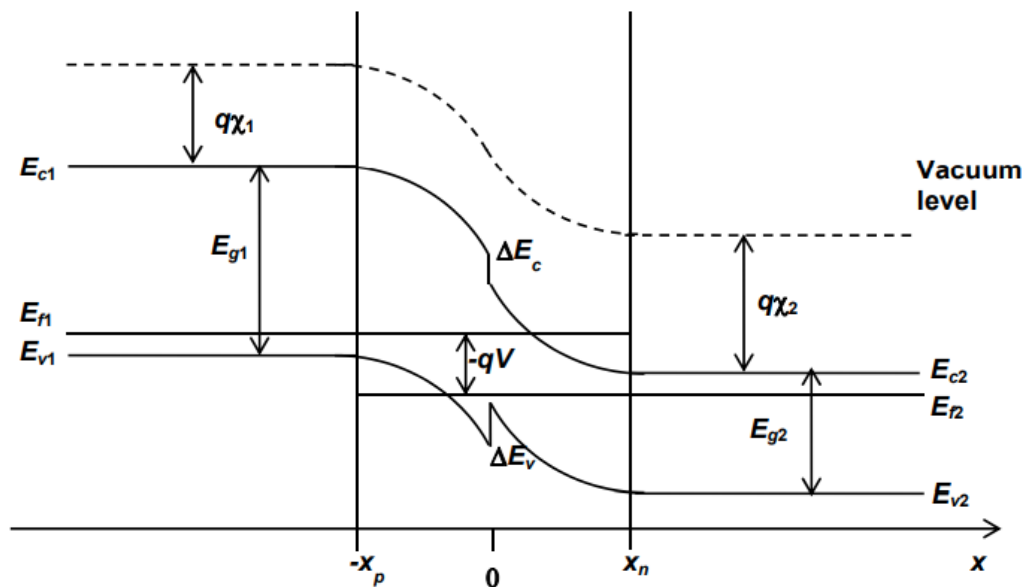
Consideremos  $V > 0$  (polarización directa). Se asume que el potencial aplicado cae completamente a través de la región de agotamiento (es decir, a través de la unión) y no a través de las regiones cuasi-neutrales  $n$  o  $p$ , ni a través de los contactos metálicos. El efecto del voltaje aplicado se toma en cuenta cambiando el potencial electrostático a través de la región de agotamiento de  $V_{bi}$  a  $V_{bi} - V$ . Por lo tanto, el ancho de la región de agotamiento cambiará (disminuirá debido a  $V > 0$ ) para acomodar el potencial añadido, y el campo eléctrico en la unión también disminuirá, como se muestra en la Figura 2.11.



**Figura 2.11. Heterounión en polarización directa.** Diagrama de bandas de una heterounión bajo polarización directa, se observa el doblamiento de las bandas resultantes de dicha polarización. [51]

2.2.5.3 HETEROUNIÓN EN POLARIZACIÓN INVERSA

Consideremos  $V < 0$  (polarización inversa). Se asume que el potencial aplicado cae completamente a través de la región de agotamiento y no a través de las regiones cuasi-neutrales  $n$  o  $p$ , ni a través de los contactos metálicos. El efecto del voltaje aplicado se tiene en cuenta cambiando el potencial electrostático a través de la región de agotamiento de  $V_{bi}$  a  $V_{bi} - V$ . Por lo tanto, la anchura de la región de agotamiento cambiará (aumentará debido a  $V < 0$ ) para acomodar el potencial añadido. El campo eléctrico en la unión también aumentará. Esto se muestra en la Figura 2.12.



**Figura 2.12. Heterounión bajo polarización inversa.** Diagrama de bandas de una heterounión bajo polarización indirecta, se observa el doblamiento de las bandas resultantes de dicha polarización. [51]

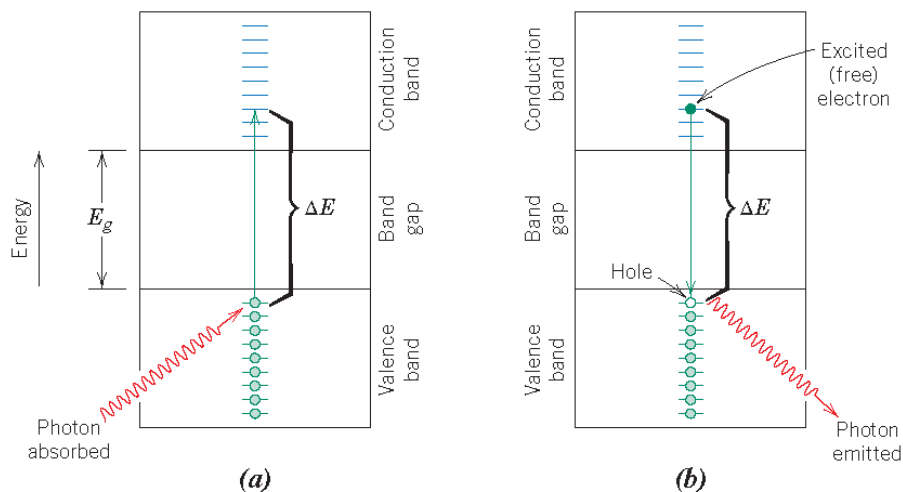
Al haber aplicado un voltaje externo (polarización directa o inversa), los niveles de Fermi en el lado  $n$  y en el lado  $p$  son distintos. La división de los niveles de Fermi es exactamente igual al voltaje aplicado,

$$qV = E_{f2} - E_{f1} \quad (2.13)$$

## 2.3 PRINCIPIOS DEL FUNCIONAMIENTO DE FOTODETECTORES

### 2.3.1 FOTO-GENERACIÓN DE PORTADORES

La absorción de fotones puede ocurrir a partir de la excitación de un electrón que se encuentra cerca del borde de la banda de valencia, a través del ancho de banda, y hacia un estado vacío en la banda de conducción, como se muestra en la Figura 2.13. A partir de esta interacción se libera un electrón libre en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, es decir, se genera un par electrón-hueco



**Figura 2.13. Absorción y generación de fotones. (a)** Mecanismo de absorción de fotones para materiales no metálicos en los que un electrón es excitado a través del *bandgap* ( $E_g$ ), dejando un hueco en la banda de valencia. La energía del fotón absorbido es  $\Delta E$ , que es necesariamente mayor que la energía de  $E_g$ . **(b)** Emisión de un fotón de luz por una transición directa de electrones a través de  $E_g$ . [52]

Estas excitaciones con su respectiva absorción solo pueden llevarse a cabo si la energía del fotón incidente es mayor a la del *bandgap*, es decir,

$$\frac{hc}{\lambda} > E_g \quad (2.14)$$

La longitud de onda mínima para la luz visible ( $\lambda(\text{min})$ ) es de aproximadamente  $0.4 \mu\text{m}$ . La energía máxima de *bandgap* ( $E_g(\text{max})$ ) en la cual se presenta la absorción de luz visible es

$$E_g(\text{max}) = \frac{hc}{\lambda(\text{min})} \quad (2.15)$$

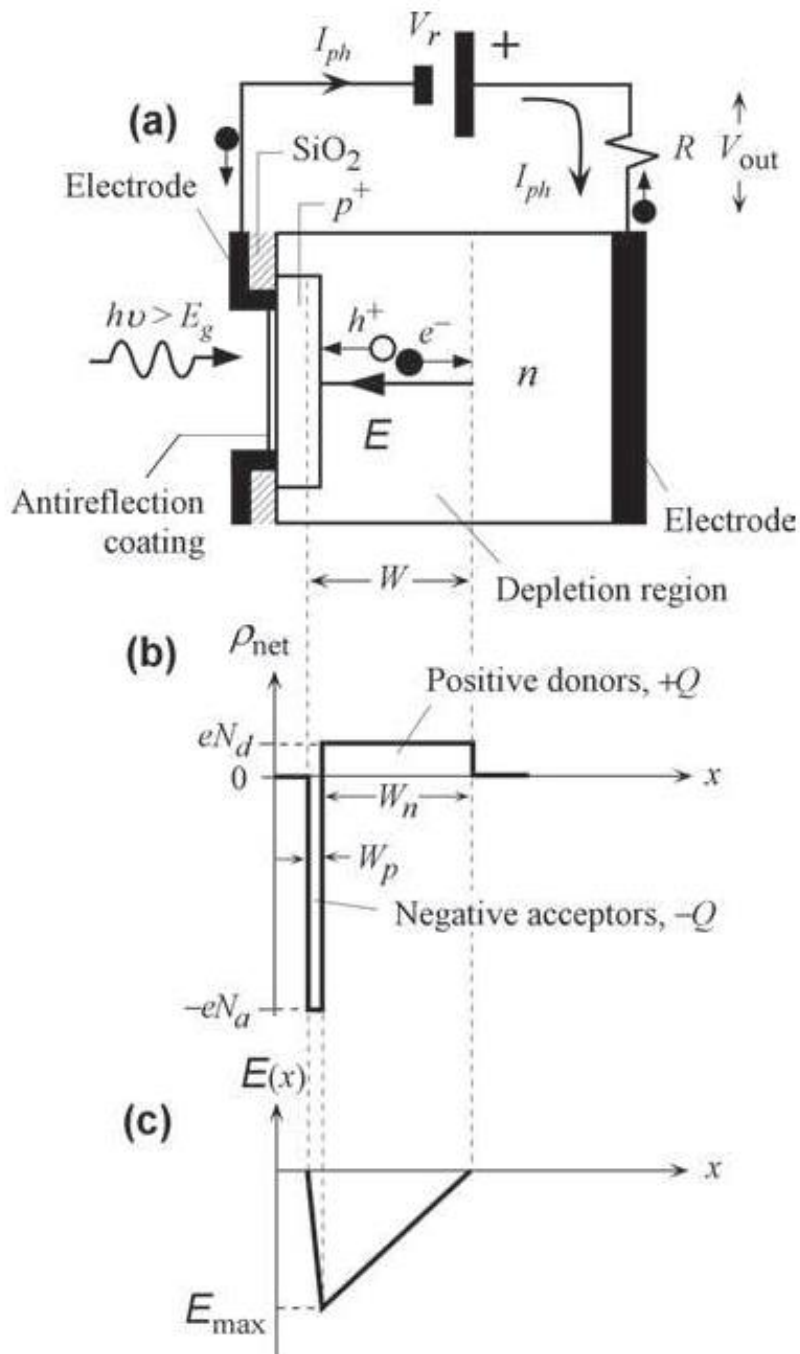
y debido a que sabemos que  $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$  y  $h = 4.13 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ , se obtiene que

$$E_g(\text{max}) = \frac{(4.13 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{4 \times 10^{-7} \text{ m}} \quad (2.16)$$

La luz visible no es absorbida por materiales no metálicos con energías de banda prohibida superiores a unos  $3.1 \text{ eV}$ .

### 2.3.2 GENERACIÓN DE FOTOCORRIENTE

Cuando un fotón con energía mayor a la energía de banda prohibida del material es incidido sobre dicho material, se procede a absorberse para foto-generar un par electrón-hueco (EHP) libre, es decir un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia. Usualmente la energía del fotón limita la foto-generación, subsecuentemente el campo eléctrico en la zona de agotamiento separa los pares electrón-hueco y los arrastra en direcciones opuestas hasta que llegan a las zonas neutrales. El arrastre de los portadores genera una corriente, denominada fotocorriente  $I_{ph}$ . En la Figura 2.14 se muestra este proceso. La fotocorriente  $I_{ph}$  depende de la cantidad de pares electrón-hueco fotogenerados y la velocidad de arrastre de los portadores mientras transitan la zona de agotamiento. Debido a que el campo no es uniforme (sólo existe en la región de agotamiento y varía a lo largo de la región de agotamiento y es máximo en la unión) y la absorción de fotones se produce a una distancia que depende de la longitud de onda, la dependencia temporal de la señal de la fotocorriente no puede determinarse de forma sencilla. [53]



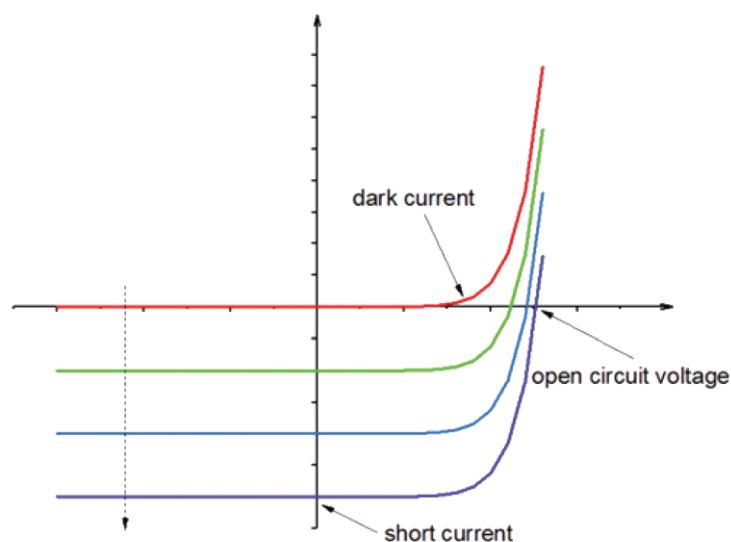
**Figura 2.14. Fotodiodo bajo polarización inversa.** (a) Diagrama de un fotodiodo bajo polarización inversa, (b) Carga espacial neta a través del diodo en la región de agotamiento.  $N_d$  y  $N_a$  son las concentraciones de donantes y aceptores en los lados  $p$  y  $n$ . (c) Campo eléctrico en la zona de agotamiento. [53]

### 2.3.2.1 VOLTAJE DE CIRCUITO ABIERTO

El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) es el voltaje medido entre los terminales del fotodetector cuando no se permite el paso de una corriente externa, se puede decir que el circuito se encuentra abierto, ( $I = 0 A$ ). El voltaje de circuito abierto indica la diferencia de potencial máxima que puede generar el dispositivo bajo iluminación, esto se muestra los cuadrantes I y IV en la Figura 2.15.

### 2.3.2.2 CORRIENTE DE CORTO CIRCUITO

La corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ) es la corriente que fluye a través de un fotodetector cuando los terminales de salida están en cortocircuito ( $V = 0$ ). Es decir, este valor representa la fotocorriente máxima generada bajo iluminación cuando no existe una carga externa. Cuando los fotones son absorbidos en la región activa de un fotodetector, pares electrón-huecos son generados, estos portadores son separados por un campo eléctrico interno, y la corriente fluye si se proporciona un camino de baja resistencia (cortocircuito). La corriente de corto circuito es directamente proporcional a la intensidad de la luz incidente en el dispositivo.



**Figura 2.15. Característica I-V de un fotodiodo.** Relación entre la corriente y el voltaje de fotodetectores en un sistema de coordenadas cartesianas. [54]

### 2.3.3 EFICIENCIA CUÁNTICA

La eficiencia cuántica ( $\eta$ ) es la cantidad de pares electrón-hueco (EHP) generados a partir de cada fotón incidente,

$$\eta = \left(\frac{I_p}{q}\right) \left(\frac{P_{opt}}{h\nu}\right)^{-1} \quad (2.17)$$

donde  $I_p$  es la corriente fotogenerada a partir de la absorción de la potencia óptica incidente  $P_{opt}$  a una longitud de onda  $\lambda$  (correspondiente a un fotón de energía  $h\nu$ ), esto se conoce como eficiencia cuántica externa. En cambio, la eficiencia cuántica interna es definida como el número de pares electrón-hueco fotogenerados por fotón absorbido.

Los foto-portadores pueden recombinarse antes de poder ser recolectados en la zona de agotamiento de la unión  $p-n$ . Pueden desaparecer por recombinación o por atrapamiento sin contribuir a la fotocorriente. La eficiencia cuántica es siempre inferior a la unidad y depende del coeficiente de absorción y de la estructura del dispositivo. La eficiencia cuántica puede aumentarse reduciendo la reflexión superficial en el dispositivo para aumentar la absorción en la región de agotamiento, y evitando la recombinación o el atrapamiento de portadores mediante la mejora de la calidad del material y del dispositivo. [45,53]

### 2.3.4 RESPONSABILIDAD

La responsividad o capacidad de respuesta de un fotodiodo u otro tipo de fotodetector es la relación entre la fotocorriente generada y la potencia óptica incidente, determinada en la región lineal de respuesta. Para fotodiodos, la respuesta usualmente es máxima en una región de longitud de onda en la que la energía del fotón es algo superior a la energía de la banda prohibida, y disminuye abruptamente en la región de la banda prohibida, donde disminuye la absorción.



La responsividad es uno de los parámetros básicos para evaluar la sensibilidad de un fotodetector y se define como la fotocorriente por unidad de potencia óptica incidente a una longitud de onda específica,

$$R = \frac{I_{ph}}{P_\lambda} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{P_\lambda} \quad (2.18)$$

donde  $R$  es la responsividad,  $I_{ph}$  es la fotocorriente,  $P_\lambda$  es la intensidad de la potencia óptica incidente a una longitud de onda específica de  $\lambda$ ,  $I_{light}$  es la corriente medida bajo iluminación, e  $I_{dark}$  es la corriente en oscuridad. La unidad de medida de la responsividad es  $A/W$ . [55]

### 2.3.5 DETECTIVIDAD

La detectividad  $D$  de un fotodetector es una figura de mérito, definida como la inversa de la potencia equivalente al ruido (NEP). Cuanto mayor sea la detectividad de un fotodetector, más adecuado será para detectar señales débiles que compiten con el ruido del detector.

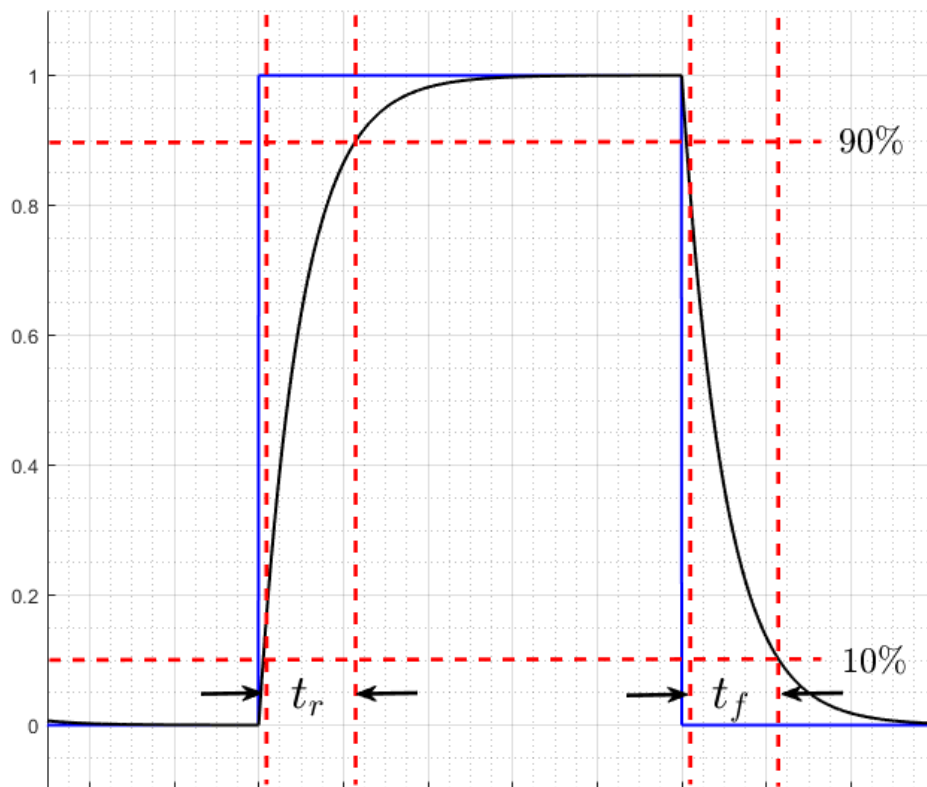
La detectividad específica  $D^*$  es la detectividad normalizada para una unidad de área del detector ( $1 \text{ m}^2$ ) y un ancho de banda de detección ( $1 \text{ Hz}$ ).  $D^*$  se expresa como,

$$D^* = \frac{R_\lambda}{\sqrt{2qJ_D}} \quad (2.19)$$

Implica la responsividad ( $R$ ) a una longitud de onda dada de la luz de excitación, la carga elemental ( $q$ ) y la densidad de corriente oscura ( $J_D$ ). Las unidades de detectividad son los *Jones* ( $\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ). Se han encontrado valores de  $D$  que varían de  $10^8$  a  $10^{14} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$  para varios fotodetectores semiconductores reportados en la literatura. [56]

### 2.3.6 TIEMPO DE RESPUESTA

Una característica importante de cualquier fotodetector es su tiempo de respuesta, es decir, el tiempo que le toma al fotodetector cambiar su respuesta en función a los cambios en la intensidad de luz incidida. [57]. El tiempo de respuesta de un fotodetector se caracteriza comúnmente mediante curvas de foto respuesta en función del tiempo y se caracterizan por los tiempos de subida ( $t_r$ ) y bajada ( $t_f$ ), definidos como el tiempo necesario para que la fotocorriente aumente del 10% al 90% de su valor máximo o disminuya del 90% al 10%, respectivamente, como se muestra en la Figura 2.16.



**Figura 2.16. Tiempo de subida ( $t_r$ ) y bajada ( $t_f$ ).** Los umbrales de 90% y 10% son utilizados como una referencia estándar, ya que no toman en cuenta las zonas lineales al principio y al final de las transiciones de señal. [58]

# 3 PROCESOS DE FABRICACIÓN MICROELECTRÓNICA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se describen los principales procesos de fabricación microelectrónica empleados en el desarrollo de los dispositivos semiconductores estudiados, así como las técnicas de caracterización de materiales utilizadas para evaluar sus propiedades físicas, estructurales y eléctricas.

*“What you cannot measure, you cannot improve.”*

*Lord Kelvin*

## 3.1 PROCESOS DE LIMPIEZA

Los procesos de limpieza de sustratos, son un factor importante en la preparación de sustratos para la deposición de películas delgadas, comúnmente se dividen en limpieza química y limpieza mediante plasma.

### 3.1.1 LIMPIEZA QUÍMICA

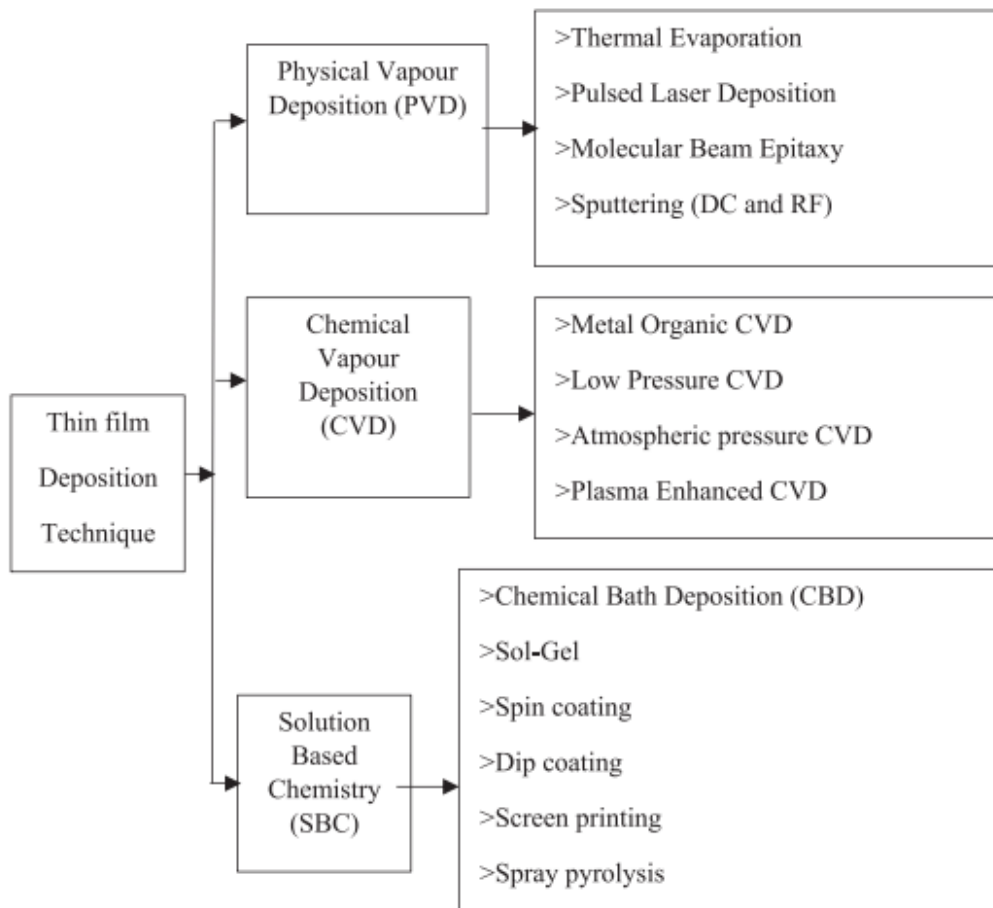
La limpieza química se emplea para remover contaminantes orgánicos como: polvo, grasa, restos de piel, etc., así como, contaminantes inorgánicos como: contaminantes iónicos, sales, metales pesados, adhesivos, óxido nativo, etc., los cuales pudieran estar presentes en la superficie de los sustratos. Los procesos de limpieza química comúnmente utilizados en la industria semiconductora, son la limpieza orgánica, RCA y piraña, donde se emplean químicos como: HCL (ácido clorhídrico), HF (ácido fluorhídrico), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico), NH<sub>4</sub>OH (agua de amoníaco). [59]

### 3.1.2 LIMPIEZA MEDIANTE PLASMA

La limpieza mediante plasma es un proceso que utiliza un gas ionizado para interactuar con el sustrato con el fin de eliminar contaminantes y/o modificar la superficie. Por lo tanto, además de ser un proceso de limpieza, es también un proceso de modificación de la superficie. Este tipo de limpieza requiere de la generación de un plasma a partir de la ionización de gases como argón, oxígeno o nitrógeno, una vez ionizados se aceleran los iones para bombardear la superficie del sustrato y reaccionar con ella, comúnmente se utiliza este método para remover contaminantes y óxidos, también para la generación de un estado de superficie modificado, como el aumento de la rugosidad de la superficie, y para aumentar la energía superficial del sustrato con el fin de promover la adhesividad para deposiciones subsecuentes. [60,61]

## 3.2 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

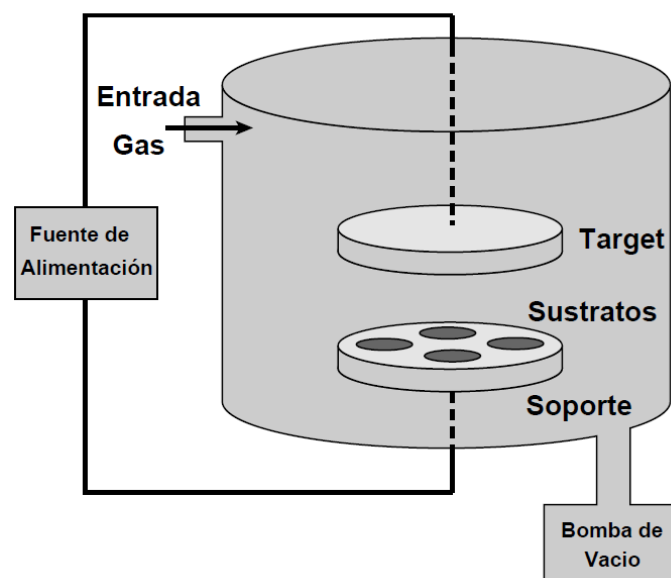
Los procesos para la deposición de películas delgadas tienen una gran importancia, debido a que de esta manera se obtienen las películas que se depositan sobre la superficie de la oblea. Por lo general, las técnicas utilizadas para deposición de materiales pueden ser clasificadas en tres categorías principales, la deposición física de vapor (PVD), la deposición química de vapor (CVD), en la Figura 3.1 se desglosan estas principales categorías.



**Figura 3.1. Clasificación de métodos de deposición de películas delgadas.** Principales métodos utilizados para la deposición de materiales para aplicaciones tecnológicas. [62]

### 3.2.1 EROSIÓN IÓNICA (*SPUTTERING*)

La deposición por medio de erosión iónica (*sputtering*) es una técnica descubierta en 1852 y desarrollada como técnica de deposición por Langmuir alrededor del año 1920 [63]. Presenta una mejor cobertura en comparación con la evaporación, induce muchos menos daños por radiación que la evaporación por haz de electrones y es mucho mejor para producir capas de materiales compuestos y aleaciones. [64]. Estas ventajas han convertido al *sputtering* en la técnica de deposición de metales preferida para la mayoría de las tecnologías basadas en el silicio [65]. En la Figura 3.2 se muestra la configuración básica de un sistema de *sputtering*. El depósito mediante *sputtering* se logra al bombardear un blanco (*target*) de cierto material con iones energéticos, normalmente átomos ionizados de argón (Ar). Los átomos en la superficie del *target* se desprenden y se transportan al sustrato, donde se produce la deposición. Para la deposición de materiales eléctricamente conductores suelen ser depositados utilizando una fuente de alimentación de corriente directa (DC), mientras que los materiales dieléctricos requieren una fuente de alimentación de radio frecuencia (RF).



**Figura 3.2. Diagrama de un sistema de *sputtering*.** Esquema simplificado de un sistema de deposición de *sputtering*. [65]

### 3.2.1.1 PLASMA

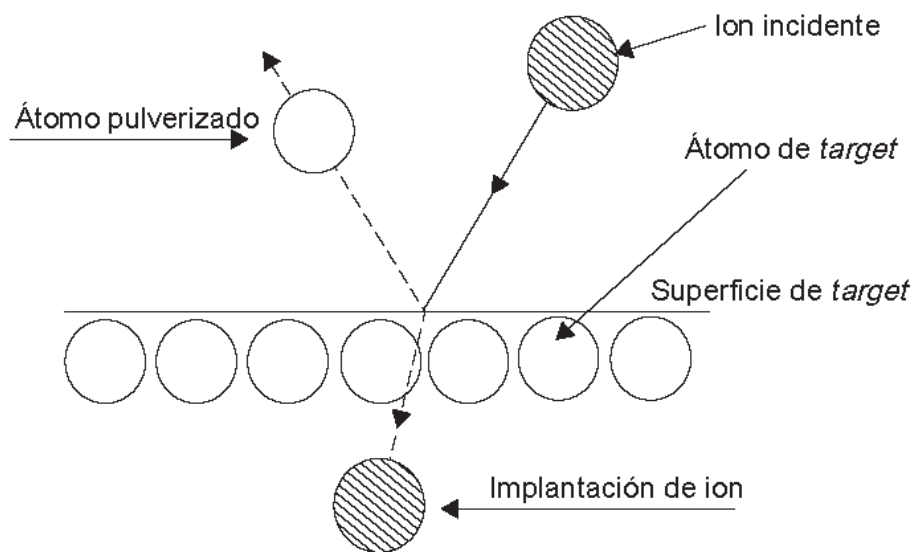
Para el proceso de *sputtering*, el plasma es iniciado al aplicar un gran voltaje a través de una brecha en la cual se introduce un gas inerte (comúnmente argón) a baja presión. Una vez formado el plasma, los iones del plasma se aceleran hacia el cátodo cargado negativamente. Al colisionar con la superficie, se liberan electrones secundarios, que son acelerados lejos del cátodo, los cuales pueden colisionar con especies neutras mientras cruzan desde el cátodo al ánodo. Si la transferencia de energía es inferior al potencial de ionización del gas, el átomo puede excitarse a un estado energético consiguientemente, el átomo decae de este estado excitado a través de una transición óptica, proporcionando el resplandor característico. Sin embargo, si la transferencia de energía es lo suficientemente alta, el átomo se ionizará y será acelerado hacia el cátodo. El bombardeo del cátodo con esta corriente de iones da lugar al proceso de *sputtering*.

Cuando un ion energético colisiona contra la superficie de un material, ocurre lo siguiente:

- Los iones con energías muy bajas pueden simplemente rebotar en la superficie. Con energías inferiores a unos 10 eV, el ion también puede adsorberse a la superficie, cediendo su energía a fonones (calor).
- Con energías superiores a unos 10 keV, el ion penetra en el material a muchos espacios entre capas atómicas, depositando la mayor parte de su energía en lo más profundo del sustrato, donde se modifica la estructura física. (energías típicas de la implantación iónica)

Entre estos dos extremos, se producen ambos mecanismos de transferencia de energía. Una parte de la energía iónica se deposita en forma de calor y el resto se destina a una reorganización física del sustrato. La mayor parte de la transferencia de energía se produce dentro de varias capas atómicas. Cuando esto ocurre, los átomos y los grupos de átomos del sustrato son expulsados de la superficie del sustrato. Los átomos y los grupos de átomos expulsados del cátodo escapan con energías de 10 a 50 eV.

Esto es aproximadamente 100 veces la energía de los átomos evaporados. Esta energía adicional proporciona a los átomos pulverizados (bombardeados) una movilidad superficial adicional que mejora la cobertura del paso en comparación con la evaporación. A las energías típicas de *sputtering*, aproximadamente el 95% del material expulsado es atómico y el resto son moléculas diatómicas. [66]



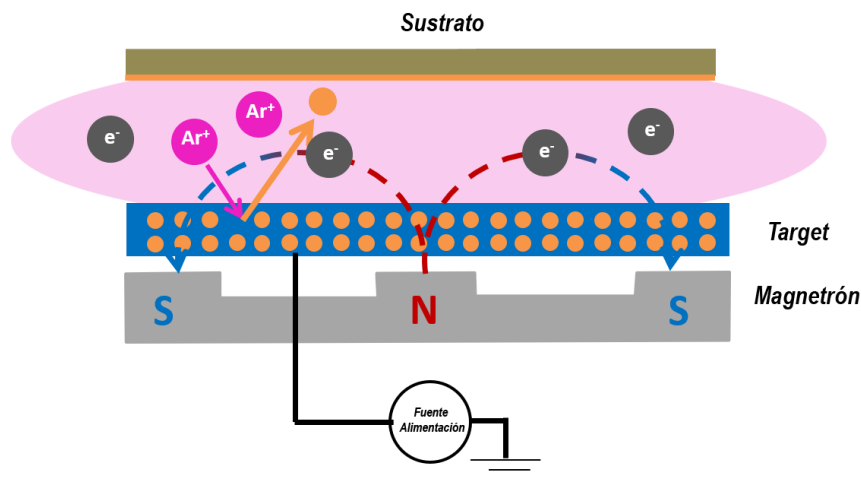
**Figura 3.3. Interacción ion-target en el proceso de *sputtering*.** Algunos de los procesos que pueden ocurrir cuando un ion choca contra una superficie. Un modelo sencillo desarrollado por Wehner y Anderson, que ignora los efectos químicos y trata los átomos del sustrato como esferas duras. [67]

Como se muestra en la Figura 3.3, un ion que incide en la superficie del *target* puede desplazarse varias capas atómicas en el interior del *target* hasta chocar con un átomo con un parámetro de impacto pequeño y ser desviado a través de un ángulo grande. Esta colisión casi frontal también permite liberar un átomo del *target* que tenga un gran momento dirigido en un ángulo significativo con respecto a la normal de la superficie. Durante este proceso, se romperán muchos de los enlaces de las capas superiores del *target*. Si se producen varias colisiones de gran ángulo, se puede desarrollar un componente de velocidad significativo paralelo a la superficie y por consecuencia una colisión posterior llevaría a la expulsión de un átomo o un pequeño grupo de átomos.



### 3.2.1.2 MAGNETRÓN

El magnetrón es un dispositivo que transforma energía eléctrica en energía electromagnética. En 1974, el método de *sputtering* por magnetrón surgió como una alternativa mejorada a la *sputtering* por diodos, superando a su predecesor en tasa de deposición [68]. La técnica de magnetrón *sputtering* utiliza un campo magnético y un campo eléctrico para confinar las partículas cerca de la superficie del *target* (Figura 3.4), aumentando la densidad de iones y dando lugar a una alta tasa de *sputtering* y previene daños resultantes en los sustratos debido al bombardeo iónico. Este proceso tiene algunas variantes como *DC magnetron sputtering*, *DC pulsed sputtering* y *RF magnetron sputtering*.



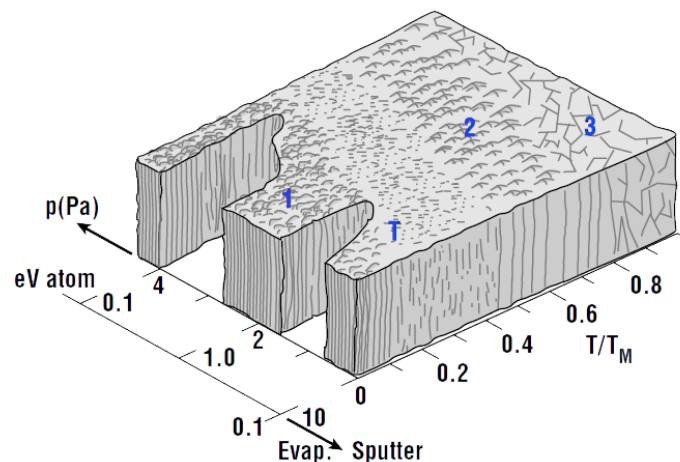
**Figura 3.4.** Esquema de un sistema de DC *sputtering* con magnetrón. Visualización de la influencia del magnetrón en un sistema de *sputtering*. [69]

### 3.2.1.3 TASA DE DEPOSICIÓN

La tasa de deposición por *sputtering* depende del flujo de iones hacia el *target*, la probabilidad de que el impacto de un ion incidente expulse un átomo del *target* y del transporte del material pulverizado a través del plasma hasta el sustrato. El rendimiento de *sputtering* es la relación entre el número de átomos expulsados del blanco y el número de iones que inciden en él. Depende de la masa del ion, la energía del ion, y de tanto la masa y la cristalinidad del *target*. [70]

### 3.2.1.4 MORFOLOGÍA Y COBERTURA

Debido a que la presión de la cámara durante la mayoría de los procesos de *sputtering* es elevada, los átomos expulsados sufren muchas colisiones antes de alcanzar la superficie del sustrato. Como resultado, la velocidad de deposición en la superficie del sustrato dependerá del ángulo sólido del plasma en ese punto del sustrato. Una vez que alcanzan la superficie del sustrato, los átomos se difunden a lo largo de la superficie hasta formar núcleos de tamaño crítico. Una vez formados los núcleos estables, capturan más átomos, formando islas. Si la movilidad de la superficie es alta, las islas se fusionarán siendo aún muy delgadas, formando una película lisa y continua.



**Figura 3.5. Modelo de crecimiento de películas propuesto por Thornton.** Esquema de las regiones de la morfología de la película en función de la temperatura del sustrato y la energía iónica incidente. [65]

El diagrama de la Figura 3.5 relaciona la presión de Ar y la temperatura del material ( $T/T_M$ ) con el tipo de crecimiento de la película.  $T_M$  es la temperatura de fusión del material y  $T$  es la temperatura del sustrato en °K. Aunque el modelo es ampliamente aplicable a los materiales que cristalizan, los límites de las regiones varían de un material a otro.

Las regiones (resaltadas en azul en la Figura 3.5) se definen como:

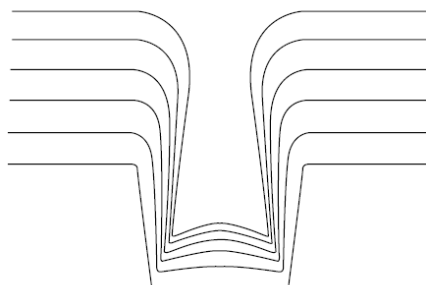
**Región 1:** A la temperatura y energía iónica más bajas, la película será un sólido amorfo, muy poroso y con una densidad de masa baja. Está causada por la baja

movilidad de los átomos de la película en crecimiento. Las películas metálicas depositadas en esta región pueden oxidarse fácilmente cuando se exponen al aire, por lo que también pueden tener altas resistividades.

**Región T:** Si se reduce la presión de la cámara o se aumenta la temperatura del sustrato, el proceso de deposición entra en la región “T”. Las películas depositadas en esta región exhiben una alta reflectividad superficial y tienen granos muy pequeños. Para muchas aplicaciones microelectrónicas, ésta es la región de operación más deseable.

**Región 2:** El aumento de la temperatura y/o de la energía de impacto hace que aumente aún más el tamaño del grano. La segunda región tiene granos columnares altos y estrechos que crecen verticalmente desde la superficie. Los granos terminan en facetas.

**Región 3:** En esta región, la película tiene granos grandes tridimensionales. Las superficies de las películas de las zonas segunda y tercera son moderadamente rugosas y tienen un aspecto nebuloso.

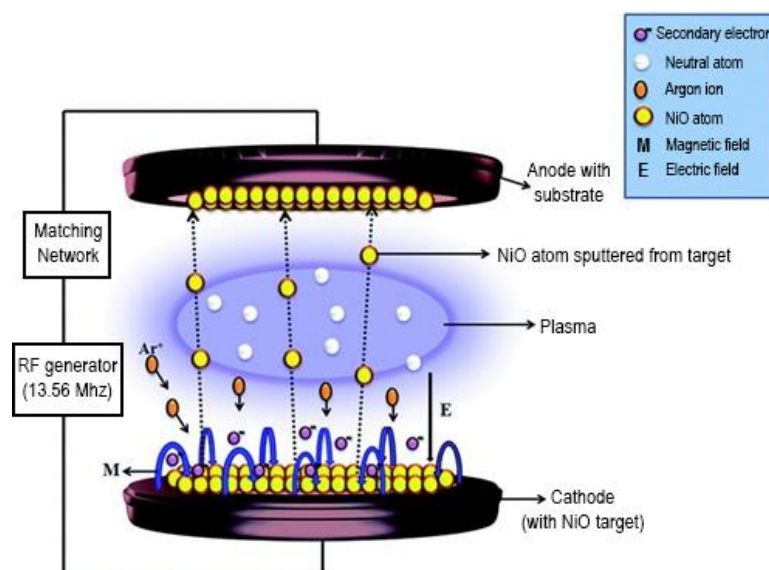


**Figura 3.6. Cobertura por *sputtering*.** Sección transversal de un contacto típico de alta relación de aspecto, se observa el comportamiento de la cobertura del material depositado.

La Figura 3.6 muestra la cobertura de escalones (*steps*) de las películas depositadas mediante *sputtering*. En la superficie superior y cerca de la esquina superior, la velocidad de deposición es alta, en las paredes laterales se produce una tasa de deposición más moderada. El espesor de las paredes laterales disminuye hacia la parte inferior. *Sputtering* tiene una mejor cobertura que evaporación térmica, tanto por la mayor presión como por la energía incidente de las especies depositadas.

### 3.2.1.5 RF SPUTTERING

Una limitación al depositar materiales dieléctricos en un sistema de *sputtering* convencional acoplado a una fuente de alimentación de corriente directa es que a medida que los iones golpean la superficie del *target* y se expulsan electrones secundarios, estas capas se cargan. La carga se acumula en la superficie y el campo se reduce hasta que el plasma acaba por extinguirse. Para prevenir este problema, el plasma puede ser generado por una señal de corriente alterna. Las fuentes se centran en el rango de radiofrecuencia (RF), comúnmente 13.56 MHz, banda reservada para aplicaciones de RF. Los equipos de RF *sputtering* consisten en la configuración presentada en la Figura 3.7. En ellos se utiliza una red de acoplamiento para igualar la impedancia entre el plasma y la fuente de energía, y en conjunto se utiliza un capacitor de bloqueo para evitar que el componente de corriente continua generada en la cámara afecte o dañe la fuente de RF, asegurando así el aislamiento eléctrico y la operación segura del sistema. Al alternar el potencial eléctrico, la superficie del *target* puede limpiarse de una acumulación de carga con cada ciclo. Durante el ciclo positivo, los iones son atraídos hacia el *target*, acumulando una carga positiva en la superficie del *target*, en cambio durante el ciclo negativo, electrones son atraídos hacia el *target* y neutralizan los iones, previniendo una acumulación de carga.



**Figura 3.7. Esquema de un sistema de RF sputtering.** Proceso de RF *sputtering* durante la deposición de un material dieléctrico (NiO) utilizando un flujo de Ar. [71]

### 3.2.1.6 DC SPUTTERING

DC *sputtering* es el tipo de sistema de pulverización catódica más básico y económico para la deposición física de metales. Las dos principales ventajas de la corriente continua (DC) como fuente de energía para este proceso es la facilidad de control y su bajo costo. Durante este proceso se aplica una corriente eléctrica de corriente directa, comúnmente en el rango de 2 a 5 kV, se conecta el polo negativo al *target* el cual es el cátodo en el sistema. Por otra parte, se conecta el polo positivo al sustrato, siendo este el ánodo del sistema. (Figura 3.8)

Los átomos de argón, se ionizan como resultado de la colisión forzada de iones de estos átomos contra la superficie del *target* cargado negativamente. Los átomos de argón ionizados se dirigen hacia el *target* (cátodo), desprendiendo átomos del *target*, los cuales se dirigen hacia el sustrato (ánodo) para la formación de una película.

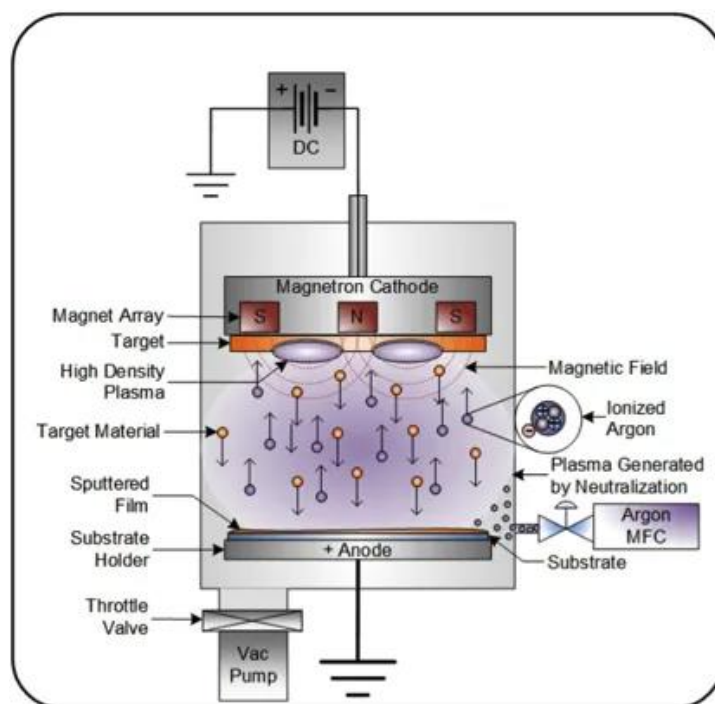
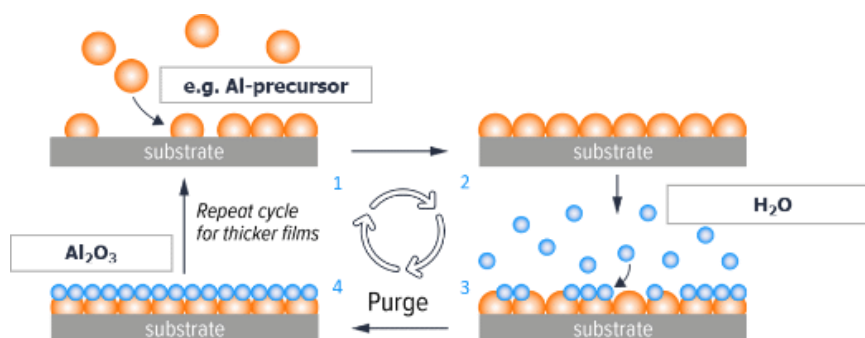


Figura 3.8. Esquema de un sistema de DC *sputtering*. Proceso de DC *sputtering* durante la deposición de un material conductor utilizando un flujo de Ar. [72]

### 3.2.2 DEPOSICIÓN POR CAPAS ATÓMICAS

La deposición por capas atómicas (ALD) es una variante de la deposición química de vapor (CVD). El proceso ALD existe desde 1970, pero su interés ha aumentado notablemente en los últimos años [73–75]. De forma similar a la deposición química de vapor, el proceso introduce gases que contienen el material que se va a depositar en un reactor que contiene la muestra que se va a recubrir. La diferencia principal entre CVD y ALD es que en la última utiliza reacciones que se controlan en la superficie, en lugar de en fase de vapor. Al separar las reacciones individuales en un proceso ALD, permite un control más preciso del grosor, la densidad y la conformidad de la película.

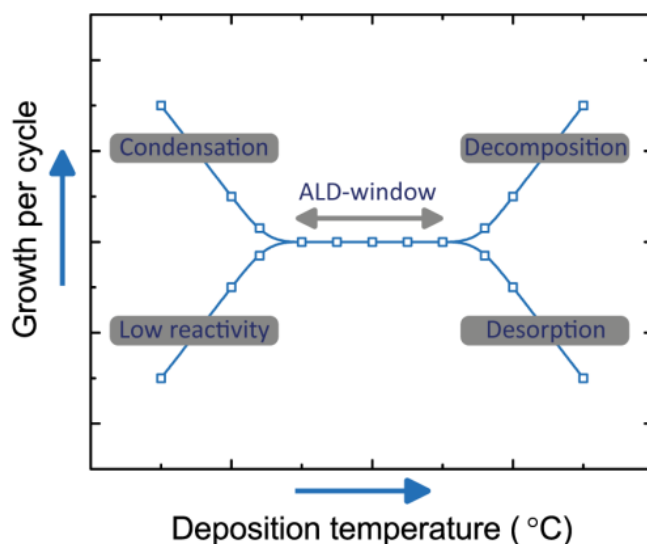
El proceso ALD se basa en la introducción secuencial en la cámara de dos gases (precursores) que tienen dos propiedades críticas: (1) para al menos uno de los gases (paso A), la superficie de la muestra se saturará una vez que se haya alcanzado una cobertura monocapa, y (2) el segundo gas (paso B) reaccionará con el primero para dar lugar al material deseado. Un ejemplo de este proceso se observa en la Figura 3.9. Para evitar cualquier posibilidad de reacción en fase gaseosa, la cámara se purga normalmente con una especie inerte después de cada flujo de precursor (A y B). La reacción entre el precursor A y B suele tener una barrera cinética muy baja o nula, pero como el primer gas se ha eliminado de la cámara antes de introducir el segundo gas, no hay posibilidad de reacción excepto en la superficie.



**Figura 3.9. Ciclo ALD para la deposición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Ciclo ALD donde el primer paso es la introducción de TMA (A), en el segundo paso se realiza una purga utilizando argón, el tercer paso es la oxidación de TMA mediante la introducción de H<sub>2</sub>O (B), el cuarto paso es una purga con Ar para eliminar el H<sub>2</sub>O presente en la cámara. [76]

Resultando en una secuencia de tipo A / gas inerte / B /gas inerte. Idealmente, esta secuencia A/B recubrirá la superficie con exactamente una monocapa de película. Las películas del grosor deseado se construyen digitalmente mediante ciclos, alternando entre A y B. Durante el proceso ALD, las reacciones superficiales son impulsadas por temperaturas del sustrato ligeramente elevadas (normalmente 150-350 °C).

Este control es esencial para la deposición de películas muy finas y la capacidad de proporcionar recubrimientos uniformes de geometrías superficiales extremas. La velocidad de crecimiento del proceso ALD, trazada en función de la temperatura, tiene forma de U, con una región central en la que la velocidad de deposición es prácticamente independiente de la temperatura. (Figura 3.10)



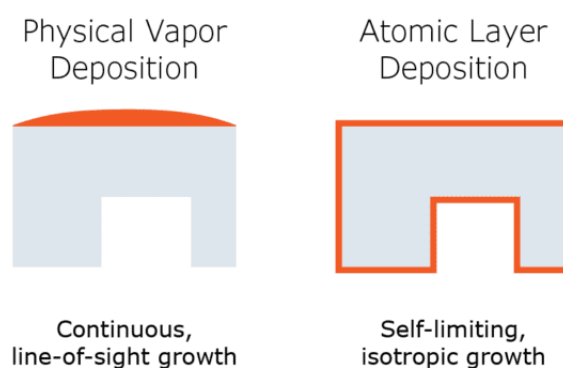
**Figura 3.10. Ventana de operación ALD.** La región central en la que la velocidad de deposición es prácticamente independiente de la temperatura se denomina ventana del proceso ALD. [77]

La capacidad de ALD para recubrir características de alta relación de aspecto lo convierte en un candidato atractivo para su uso en varios pasos de las tecnologías de silicio a gran escala [78]. Uno de los principales inconvenientes de ALD es la baja tasa de deposición. Idealmente se busca obtener una monocapa (~0.2 nm) por cada ciclo completo. Sin embargo, las velocidades de ALD suelen ser inferiores a una monocapa por ciclo, además, el proceso puede tener un paso de iniciación de crecimiento significativo, debido a la baja tasa de

crecimiento inicial. En la práctica, el proceso de depósito mediante ALD se limita a aplicaciones como el aislante de compuerta [79], barreras de difusión metálica [80] y películas de adherencia [81], en las que el espesor final de la película es inferior a unos 10 nm.

### 3.2.2.1 DEPOSICIÓN POR CAPAS ATÓMICAS MEJORADO POR PLASMA

En muchas aplicaciones, es necesario depositar películas a temperaturas más bajas en comparación con ALD térmico. Para adaptarse a estas temperaturas se debe aplicar una fuente de energía alternativa a las moléculas gaseosas y/o adsorbidas. La principal fuente de energía no térmica utilizada para impulsar las reacciones de ALD es el plasma de RF. Los sistemas de deposición ALD mejorada por plasma (PE-ALD) tienen la ventaja añadida de utilizar el bombardeo iónico de la superficie para proporcionar energía a las moléculas y átomos adsorbidos y permitir que se difundan más a lo largo de la superficie, sin una temperatura elevada del sustrato. Otra ventaja es la obtención de nuevas vías para reacciones químicas que de otro modo serían inaccesibles por métodos exclusivamente térmicos. Además, PE-ALD permite emplear tratamientos con plasma para modificar la superficie del sustrato previo al depósito. En la Figura 3.11 se muestra una comparación entre depósitos por PVD y ALD.

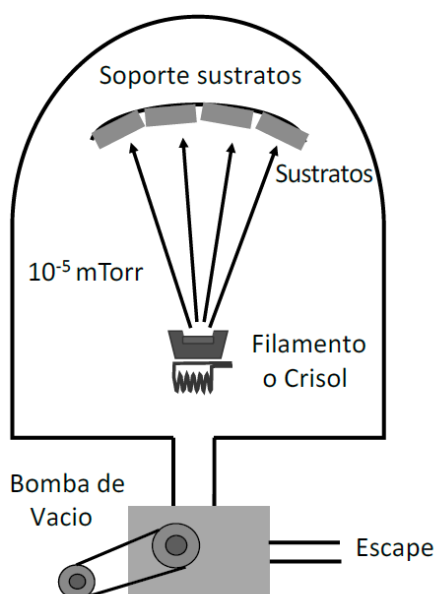


**Figura 3.11. Comparación depósito PVD vs ALD.** PVD permite un depósito continuo con un crecimiento en línea de visión, en comparación el depósito de ALD es autolimitante e isotrópico. [82]



### 3.2.3 EVAPORACIÓN TÉRMICA

Un método de deposición física sencillo se basa en evaporar un material y depositar el material en un sustrato distante. El material a evaporar se calienta en un recipiente (un crisol cerámico o un alambre en espiral de tungsteno o metal refractario) y se utiliza corriente eléctrica o un haz de electrones para calentar un pequeño volumen del material en un crisol y evaporar la sustancia. [83]



**Figura 3.12. Sistema de Evaporación Térmica.** Diagrama de un equipo de evaporación térmica utilizado para la deposición de distintos materiales, principalmente la obtención de películas delgadas metálicas. [83]

Los sistemas de evaporación térmica (Figura 3.12) funcionan a bajas presiones ( $\sim 10^{-5}$  Torr) para evitar la contaminación durante la deposición. Esto significa que la deposición se realiza en línea recta (un largo camino libre medio) y que la cobertura de los escalones es escasa. Para mejorar tanto la cobertura de los escalones como la uniformidad de la película, los sustratos suelen colocarse sobre una platina giratoria durante la deposición. Una de las limitantes de las películas evaporadas es la poca capacidad de recubrimiento para estructuras verticales, volviéndose a menudo discontinuas en las paredes verticales. Siendo otra de las limitantes el producir aleaciones bien controladas por evaporación.

Los sustratos se colocan en una cámara de alto vacío que suele bombearse con una bomba de difusión, una criobomba o una bomba turbomolecular. El material a depositar, se carga en un recipiente llamado crisol o se coloca en un filamento. Estos pueden calentarse de forma muy sencilla mediante un calentador de resistencia incorporado y una fuente de alimentación externa. A medida que el material del crisol o filamento se calienta, la carga desprende un vapor. Como la presión en la cámara es inferior a 1 mTorr, los átomos del vapor se desplazan por la cámara en línea recta hasta que chocan con una superficie, donde se acumulan formando una película.

La tasa de deposición ( $R$ ) en evaporación térmica se puede obtener a partir de la ecuación de Hertz-Knudsen [84], la cual considera las propiedades del material, la temperatura de la fuente de evaporación y la geometría del sistema. La fórmula es:

$$R = \frac{\alpha P_A}{\sqrt{2\pi M k T}} \frac{1}{d^2} \quad (3.1)$$

donde:

$R$  = Tasa de deposición (nm/s o Å/s)

$\alpha$  = Coeficiente de adherencia (0 a 1, depende del material y del sustrato)

$P_A$  = Presión de vapor del material en evaporación a la temperatura  $T$  (Torr).

$M$  = Masa atómica del evaporante (kg/mol)

$k$  = Constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K)

$T$  = Temperatura de la fuente de evaporación (K)

$d$  = Distancia entre la fuente de evaporación y el sustrato (cm o m)

### 3.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Muchos pasos de fabricación microelectrónica implican el calentamiento de las obleas para mejorar un proceso químico, modificar estructura cristalina, crecimiento de óxidos, entre otros. A continuación, se explican dos tipos de tratamientos térmicos.

#### 3.3.1 OXIDACIÓN TÉRMICA

El proceso de oxidación térmica se realiza principalmente en obleas de silicio debido a la facilidad con la que el silicio forma un óxido de muy alta calidad. Este óxido ( $\text{SiO}_2$ ) se utiliza ampliamente como material dieléctrico, tanto en dispositivos activos como los MOSFET (aislante de compuerta), como en las regiones de campo destinadas al aislamiento entre dispositivos activos. La oxidación térmica en ambiente de oxígeno seco produce óxidos con el menor número de defectos tanto en bulto como en la interfaz con el silicio subyacente.

#### 3.3.2 RECOCIDO TÉRMICO RÁPIDO

El recocido térmico rápido (RTA) es un proceso utilizado en la fabricación de dispositivos semiconductores que consiste en calentar una oblea de silicio con el fin de modificar sus propiedades eléctricas. [59] Se diseñan tratamientos térmicos para diferentes efectos, entre ellos para la activación de dopantes [85], modificación de las interfaces de película a película o de película a sustrato [86], densificación de películas depositadas [87], reparación de daños causados por implantación iónica [88], y conducir los dopantes de una película a otra o de una película al sustrato de la oblea [89], o modificar la estructura cristalina.

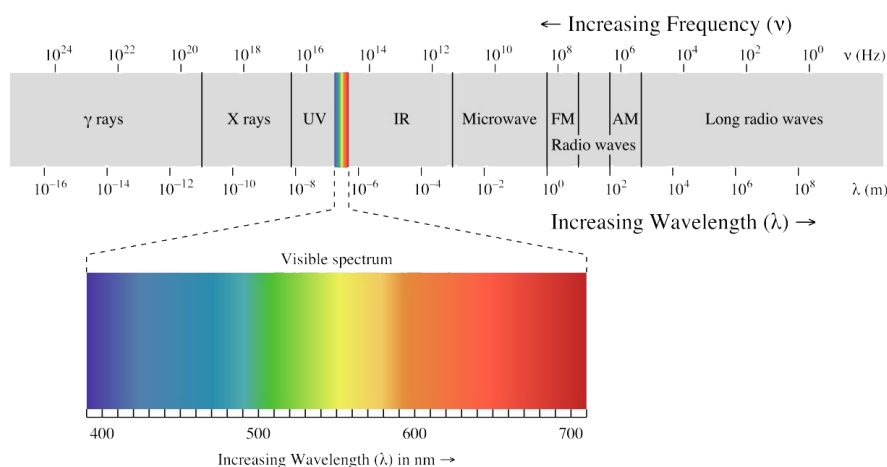
Los recocidos térmicos rápidos se llevan a cabo con equipos que calientan la oblea a la vez mediante una lámpara, una pinza caliente o una placa caliente a la que se acerca la oblea. A diferencia de los recocidos en horno, son de corta duración.

## 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización nos permiten conocer las propiedades físicas y químicas de los materiales, permitiendo un análisis detallado de las películas depositadas. Mediante métodos instrumentales, se pueden evaluar aspectos críticos y obtener información fundamental de los materiales.

### 3.4.1 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA

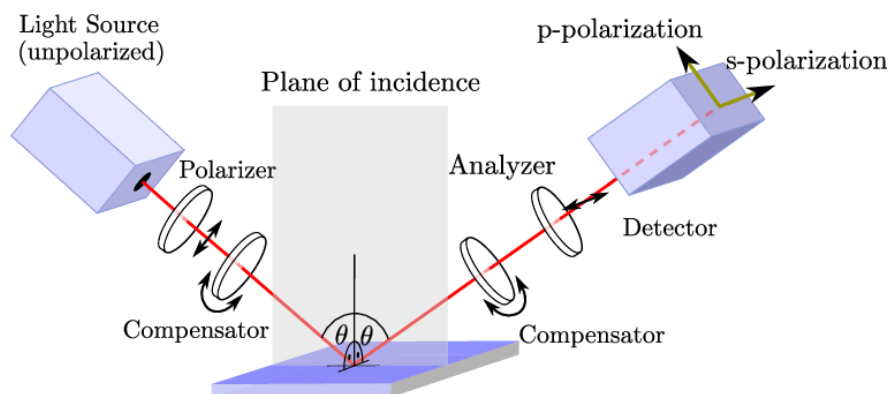
Los métodos de caracterización por espectroscopía se emplean para el análisis y modelación de la interacción entre la radiación electromagnética (láser, luz infrarroja, rayos X, luz UV-Vis, etc.) y la materia (muestra a analizar). Dichas técnicas se basan en el estudio de la absorción o emisión de energía a una longitud de onda determinada. A partir de las técnicas espectroscópicas es posible obtener información cualitativa y en algunos casos también cuantitativa sobre la composición química de la muestra. Algunas ventajas de la caracterización por espectroscopía es el análisis no destructivo de las muestras, no se requiere una preparación previa al análisis, y el análisis es relativamente rápido. La radiación electromagnética adopta varias formas en función a su longitud de onda, extendiéndose a un espectro amplio, el cual se puede observar en la Figura 3.13.



**Figura 3.13. Espectro electromagnético.** El espectro de radiación electromagnética se extiende desde los rayos gamma hasta las ondas largas de radio. [90]

### 3.4.1.1 ELIPSOMETRÍA

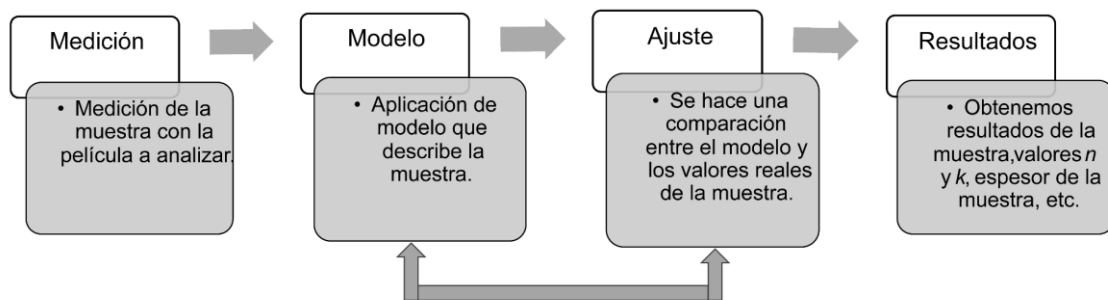
La elipsometría es una técnica óptica de caracterización que permite analizar la interacción de la luz con superficies sólidas, proporcionando información cuantitativa sobre la reflexión y, en algunos casos, la transmisión de la luz incidente. La característica principal de la elipsometría es la medición del cambio en la luz polarizada tras la reflexión de la luz en una muestra (o la transmisión de la luz por una muestra), como se muestra en la Figura 3.14. El nombre “elipsometría” proviene del hecho de que la luz polarizada frecuentemente se vuelve elíptica tras la reflexión de la luz. La elipsometría mide los dos valores ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) que representan la relación de amplitud  $\Psi$  (psi) y la diferencia de fase  $\Delta$  (delta) entre las ondas de luz conocidas como ondas de luz polarizadas p- y s-. En la elipsometría espectroscópica, los espectros ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) se miden cambiando la longitud de onda de la luz. En general, la medición de elipsometría se lleva a cabo en la región ultravioleta/visible, pero también se ha realizado ampliamente la medición en la región infrarroja. [91] Existen dos restricciones generales en la medición por elipsometría; en concreto: (1) la rugosidad de la superficie de las muestras tiene que ser considerablemente pequeña, y (2) la medición debe realizarse con incidencia oblicua.



**Figura 3.14. Diagrama de un elipsómetro.** Diagrama de un equipo de elipsometría utilizado para el análisis de la reflexión y transmisión de la luz de distintos materiales.

A partir de los valores ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) se obtiene el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ), en una muestra con estructura simple  $\Psi$  es caracterizado por  $n$ , mientras que  $\Delta$  es descrito por  $k$  o el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ). [92]

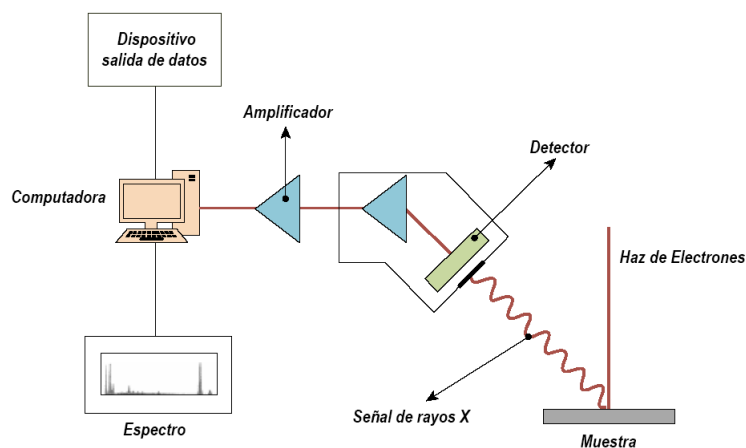
El análisis de datos para la extracción de información de películas mediante la espectroscopía por elipsometría se presenta en la Figura 3.15, este procedimiento consta de la obtención de datos mediante una medición de la muestra deseada, posteriormente se elige un modelo matemático que se adecue a la estructura de nuestra muestra y las características que se desean conocer, una vez elegido el modelo, se realiza un ajuste matemático entre el modelo y los datos reales obtenidos mediante la medición, este proceso se puede repetir hasta obtener una buena coincidencia entre el ajuste entre el modelo y los datos obtenidos, y esto se cuantifica a partir de la variable error cuadrático medio (MSE), es decir, entre menor sea este error, los resultados son más confiables.



**Figura 3.15. Proceso de análisis de datos de elipsometría.** Diagrama de flujo del proceso de análisis de datos para las mediciones mediante elipsometría, se destacan los pasos de medición, modelaje físico, ajuste matemático y obtención de resultados en forma de espesor de las películas, constantes ópticas, etc.

### 3.4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA

La espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) es una técnica de caracterización cualitativa y cuantitativa comúnmente acoplada a un sistema de microscopio electrónico de barrido (SEM) o microscopio electrónico de transmisión (TEM), en la cual la muestra a analizar es irradiada con un haz de electrones acelerados a una diferencia de potencial alto (1 a 30k eV), al irradiar la muestra se generan rayos X que son colectados por un detector y posteriormente son analizados. Un diagrama de un sistema EDS se muestra en la Figura 3.16. Los rayos X son detectados por un detector de energía dispersiva que muestra la señal como un espectro de intensidad (número de rayos X o tasa de recuento de rayos X) frente a la energía. Las energías de los rayos X característicos permiten identificar los elementos que componen la muestra, mientras que las intensidades de los picos de rayos X característicos permiten cuantificar las concentraciones de los elementos. Esta técnica nos permite realizar un análisis elemental de las muestras estudiadas. Los análisis de EDS son relativamente rápidos debido a que el detector recolecta las señales de energías de rayos X características de todo un rango de elementos de una muestra al mismo tiempo, en lugar de recolectar señales de longitud de onda de rayos X individualmente. [93]



**Figura 3.16. Diagrama de un sistema EDS.** Sistema de caracterización EDS con sus múltiples componentes. [94]

### 3.4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización de la estructura superficial de películas delgadas nos permite obtener información crítica sobre la morfología de la superficie, las propiedades cristalográficas y la calidad interfacial. Comprender estas características estructurales es esencial para optimizar el crecimiento de la película, minimizar los defectos y mejorar el rendimiento de los dispositivos fabricados.

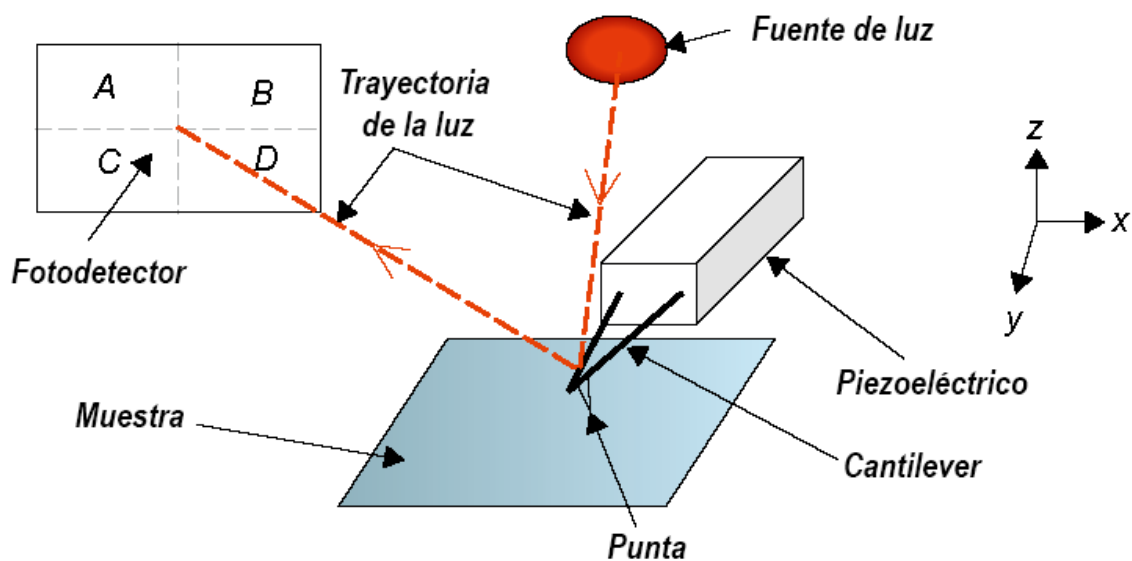
#### 3.4.2.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de caracterización de alta resolución en la cual se emplea una punta afilada en un movimiento de rasterizado o para medir y visualizar materiales a escala atómica y nanométrica. El microscopio de fuerza atómica (AFM), forma parte de una familia más amplia de instrumentos denominados microscopios de fuerza de barrido (SFM). El factor común de todas estas técnicas es el uso de una sonda muy afilada, que se escanea a través de una superficie de interés. Las interacciones entre la sonda y la superficie se utilizan para producir una imagen de muy alta resolución de la superficie de la muestra, potencialmente a escalas sub-nanométricas, dependiendo de la técnica y la nitidez de la punta de la sonda. En AFM, la sonda es un voladizo (*cantilever*) que interactúa directamente con la superficie, sondeando las fuerzas de repulsión y atracción que existen entre la sonda y la superficie de la muestra para producir una imagen topográfica tridimensional de alta resolución de la superficie de la muestra.

Los *cantilever* suelen tener forma de V, o forma rectangular, similar a un “trampolín”. El *cantilever* tiene en su extremo libre una punta afilada, que actúa como sonda de las interacciones. Esta sonda suele tener forma de pirámide cuadrada o de cono cilíndrico. La sonda entra y sale del contacto con la superficie de la muestra mediante un cristal piezoeléctrico sobre el que está montado el cantiléver o la propia superficie, dependiendo del sistema concreto que se utilice (estas dos configuraciones se denominan exploración de la punta o exploración de la superficie, respectivamente). El movimiento en esta dirección se denomina



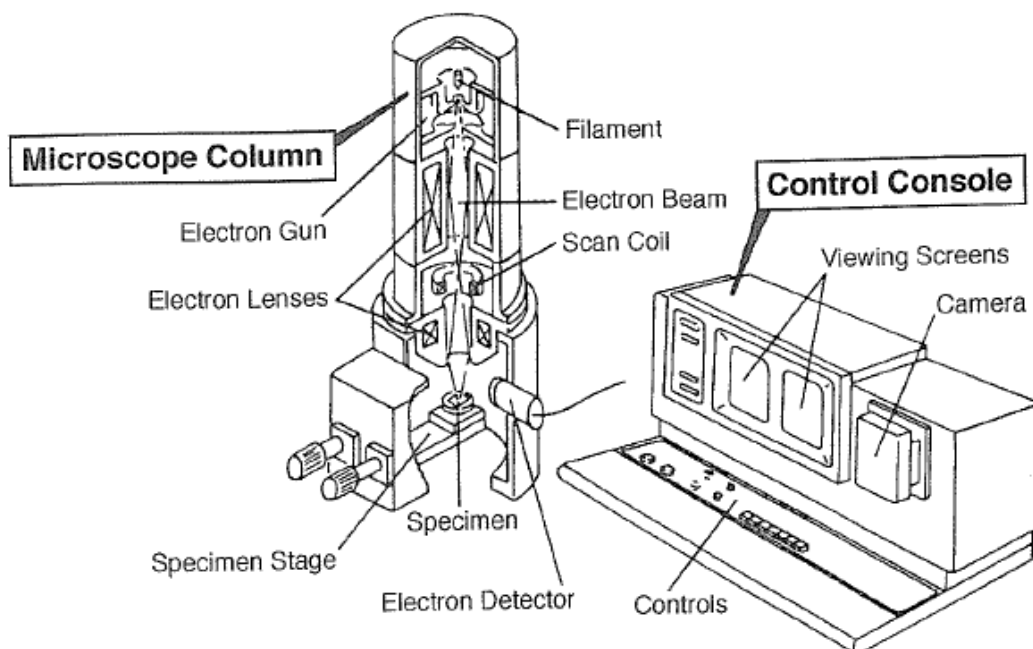
convencionalmente eje z. Un haz de luz proveniente de un láser se refleja en un fotodetector sensible a la posición desde el lado inverso (superior) del *cantilever*. Cualquier desviación del *cantilever* producirá un cambio en la posición del punto láser en el fotodetector, lo que permite controlar los cambios en la desviación. (Figura 3.17) Una vez que la sonda se encuentra en contacto con la superficie, puede escanearse a través de ella para obtener información sobre la altura relativa de las características topográficas de la muestra. [95]



**Figura 3.17. Diagrama de un equipo AFM.** Una sonda es montada en el vértice de un *cantilever* flexible (comúnmente Si o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). El propio *cantilever* o la superficie de la muestra están montados en un cristal piezoeléctrico que permite mover la posición de la sonda en relación con la superficie. La deflexión del *cantilever* se controla mediante el cambio en la trayectoria de un haz de luz láser desviado desde la parte superior del extremo del *cantilever* por un fotodetector. A medida que la punta entra en contacto con la superficie de la muestra, por el movimiento del cristal piezoeléctrico, se monitoriza su deflexión. Esta deflexión puede utilizarse para calcular las fuerzas de interacción entre la sonda y la muestra. [95]

### 3.4.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

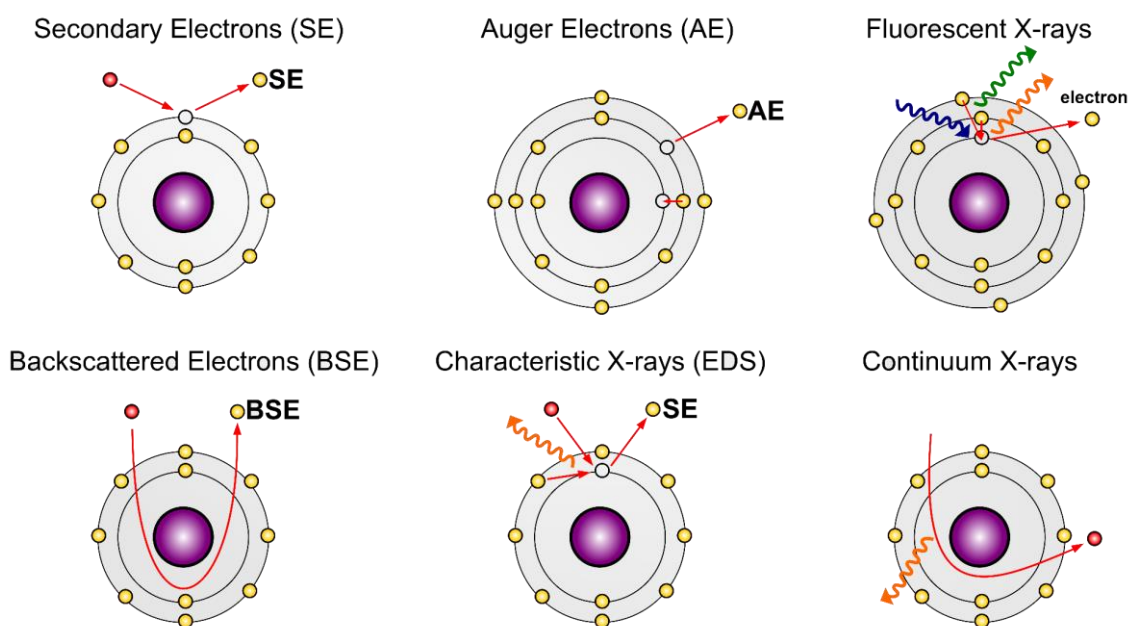
El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite observar y caracterizar materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos a escala nanométrica (nm) o micrométrica ( $\mu\text{m}$ ), esta técnica de caracterización tiene la capacidad para obtener imágenes tridimensionales de las superficies de una amplia gama de materiales. En SEM, el área que se va a examinar se irradia con un haz de electrones finamente enfocado, que puede barrerse en un tramo a través de la superficie de la muestra para formar imágenes o puede ser estático para obtener un análisis en una posición específica (EDS). Los tipos de señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos y otros fotones de diversas energías. Dichas señales se obtienen de volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra y pueden utilizarse para examinar características de la muestra (topografía de la superficie, cristalografía, composición, etc.). [96] En la Figura 3.18 se observan los componentes básicos de un equipo SEM.



**Figura 3.18. Diagrama de un equipo SEM.** Las dos partes principales del SEM, la columna del microscopio y la consola electrónica de control. [96]

Las señales de imagen de mayor interés son los electrones secundarios (al incidir el haz de electrones y colisionar inelásticamente con los átomos en la muestra, electrones que se encuentran débilmente enlazados a los átomos de la muestra se desprenden) y retrodispersados (al incidir el haz de electrones y colisionar elásticamente con los átomos de la muestra, el electrón puede cambiar su trayectoria), ya que éstos varían principalmente como resultado de las diferencias en la topografía de la superficie. La emisión de electrones secundarios, confinada a un volumen muy pequeño cerca de la zona de impacto del haz, permite obtener imágenes con una resolución aproximada al tamaño del haz de electrones enfocado. El aspecto tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad de campo del microscopio electrónico de barrido, así como al efecto de relieve de sombra del contraste de electrones secundarios y retrodispersados.

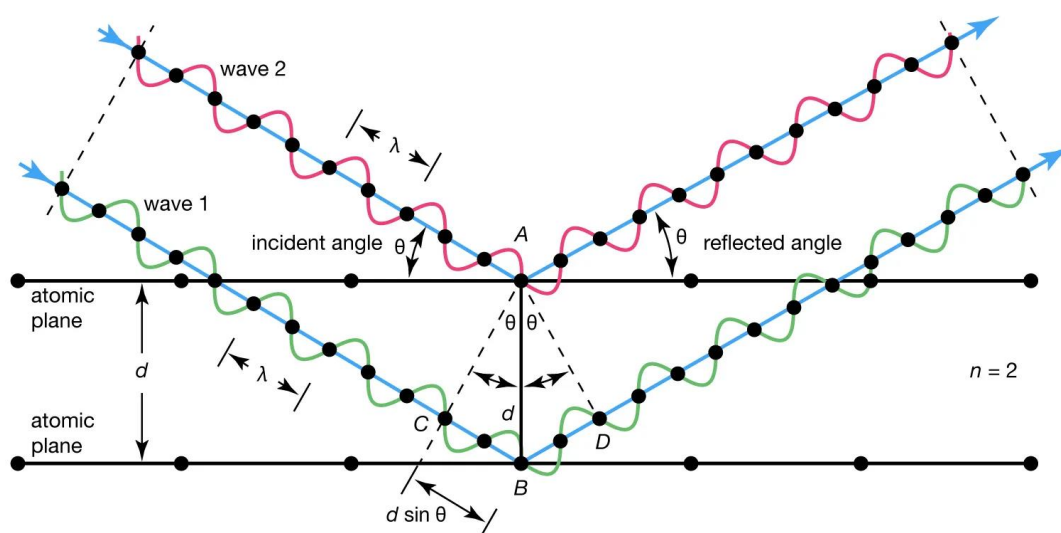
Algunos de los electrones emitidos por el haz de electrones en SEM al incidirse sobre distintas muestras son, los electrones secundarios, retrodispersados y los electrones de Auger, además, el haz de electrones también puede emitir rayos X fluorescentes, rayos X continuos y rayos X característicos (Figura 3.19), estos últimos útiles para análisis de composición elemental (EDS).



**Figura 3.19. Diferentes tipos de electrones emitidos y radiación en un SEM.** Tipos de señales que se producen cuando los electrones interactúan con la muestra. [97]

### 3.4.2.3 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica de caracterización utilizada para identificar de forma única las fases cristalinas presentes en los materiales y para medir las propiedades estructurales (estado de deformación, tamaño de grano, epitaxia, composición de fases, orientación preferente y estructura de defectos) de estas fases. XRD también es utilizado para determinar el espesor de películas finas y multicapas, y la disposición atómica en materiales amorfos (incluidos los polímeros) y en las interfaces. Se caracteriza por ser una técnica sin contacto y no destructiva, lo que la hace ideal para estudios in situ. Las intensidades medidas por XRD pueden proporcionar información cuantitativa y precisa sobre las disposiciones atómicas en las interfaces (por ejemplo, en multicapas). [98]



**Figura 3.20. Difracción de Bragg.** Difracción de rayos X por planos de átomos. [99]

La técnica de XRD, se basa en la difracción de Bragg (Figura 3.20), en donde las ondas 1 y 2, en fase entre sí, se reflejan en los átomos A y B de un cristal que tiene una distancia de separación  $d$  entre sus planos atómicos o de red. El ángulo de reflexión  $\theta$ , como muestra el experimento, es igual al ángulo de incidencia  $\theta$ . La condición para que las dos ondas permanezcan en fase después de que ambas se reflejen es que la longitud del camino CBD sea un número entero ( $n$ ) de longitudes de onda ( $\lambda$ ), o  $n\lambda$ . Pero, por geometría, CB y BD son iguales entre sí y a la distancia  $d$  por el seno del ángulo reflejado  $\theta$ .

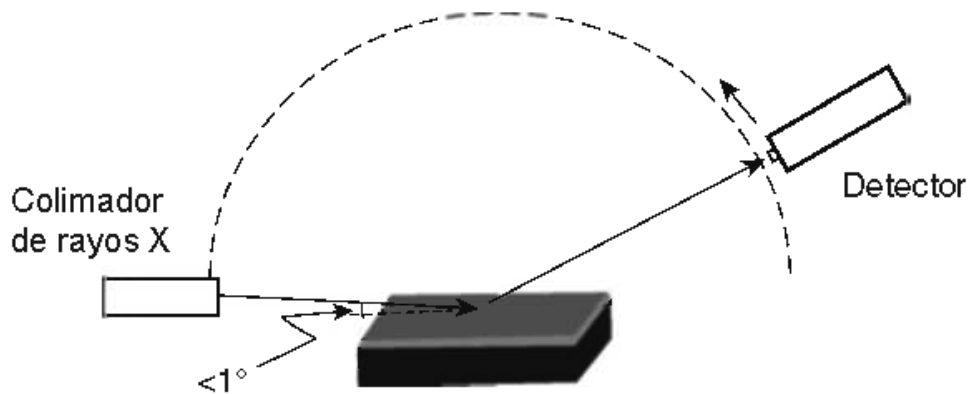
Por lo tanto, la ley de Bragg se expresa de la siguiente manera,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es el espaciado interatómico de las capas y  $\theta$  es el ángulo de difracción en grados.

Al cambiar el ángulo de difracción, las condiciones de la Ley de Bragg se satisfacen con diferentes espaciamientos  $d$  en materiales policristalinos. El trazado de las posiciones angulares y las intensidades de los picos de radiación difractada resultantes produce un patrón característico de cada muestra.

Para el análisis mediante XRD de películas delgadas, se requiere de un ángulo de incidencia muy bajo, típicamente menor a un grado (Figura 3.21), lo que hace que los rayos X solamente interactúen con una pequeña cantidad de nanómetros superficiales de la muestra a analizar.



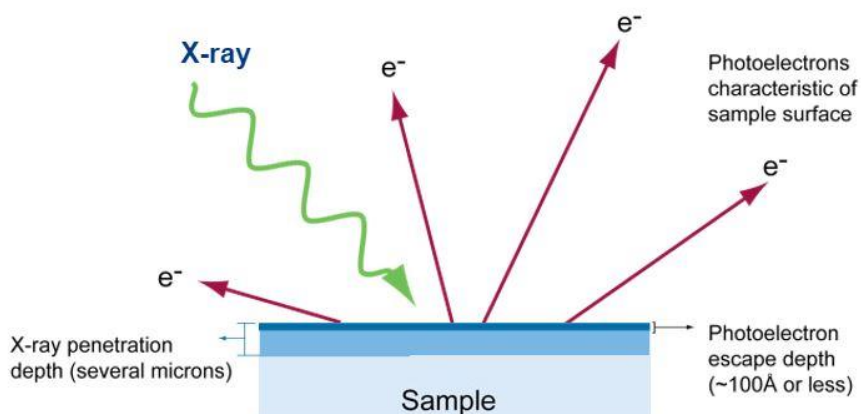
**Figura 3.21. Arreglo óptico para una medición de haz rasante.** Configuración para la medición de películas delgadas, el pequeño ángulo de incidencia del haz de rayos X permite que las señales de difracción procedan de la película en lugar del sustrato. [100]

### 3.4.3 CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL

La caracterización composicional de películas delgadas nos permite obtener información crítica sobre la composición química de las películas depositadas.

#### 3.4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica basada en el efecto fotoeléctrico, la cual permite el análisis superficial de un material, mediante el bombardeo de rayos X sobre la superficie de un material se mide la energía cinética de los electrones emitidos (Figura 3.22). Esta técnica tiene dos principales características, su sensibilidad superficial y su capacidad para revelar información sobre el estado químico de los elementos de la muestra. A partir de este análisis se pueden detectar todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio debido a que solo poseen electrones de valencia. Factores como la adherencia, la corrosión, la transferencia de carga y la catálisis vienen determinados por las superficies y la contaminación superficial, por lo que es importante analizar y comprender las superficies de los materiales.



**Figura 3.22. Diagrama de análisis XPS.** XPS es una técnica que utiliza electrones característicos emitidos por un sólido para el análisis elemental. [101]

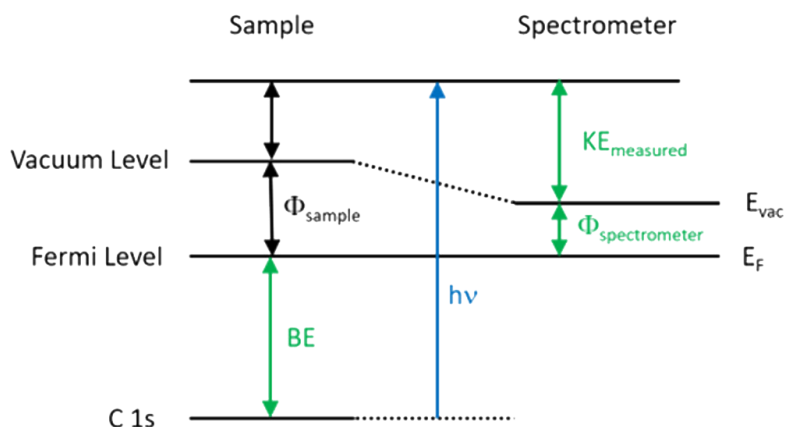
Los electrones característicos (fotoelectrones) presentan niveles de energía característicos que revelan la naturaleza de los elementos químicos de las muestras examinadas. Los fotoelectrones sólo pueden escapar de las capas atómicas superiores del sólido (una profundidad de 10 nm o menos) porque sus energías son relativamente bajas (generalmente 20-2000 eV)

En XPS, la muestra se irradia con rayos X con energías inferiores a ~6 keV y se analiza la energía cinética de los electrones emitidos. El fotoelectrón emitido es el resultado de la transferencia completa de la energía de los rayos X a un electrón de nivel interno. Esto se expresa matemáticamente en la siguiente ecuación.

$$h\nu = BE + KE + \Phi_{spec} \quad (3.3)$$

Establece que la energía de los rayos X ( $h\nu$ ) es igual a la energía de enlace (BE) del electrón (lo fuertemente que está unido al átomo/orbital al que está unido), más la energía cinética (KE) del electrón que se emite, más la función de trabajo del espectrómetro ( $\Phi_{spec}$ ), el cual es un valor constante. [102]

La ecuación también se puede representar mediante el diagrama de nivel de energías de la Figura 3.23:



**Figura 3.23. Diagrama de nivel de energías en XPS.** Diagrama de niveles de energía que ilustra esquemáticamente la ecuación básica de XPS, incluyendo la energía de la fuente de rayos X ( $h\nu$ ), la energía de enlace del electrón (BE), la energía cinética medida del electrón ( $KE_{medida}$ ) y la función de trabajo del espectrómetro ( $\Phi_{spec}$ ). [102]

### 3.4.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica de películas delgadas nos permite obtener información crítica sobre propiedades eléctricas del material como resistividad, capacitancia, movilidad y concentración de portadores, etc. Comprender estas características es esencial para el desarrollo de dispositivos basados en materiales semiconductores. [103]

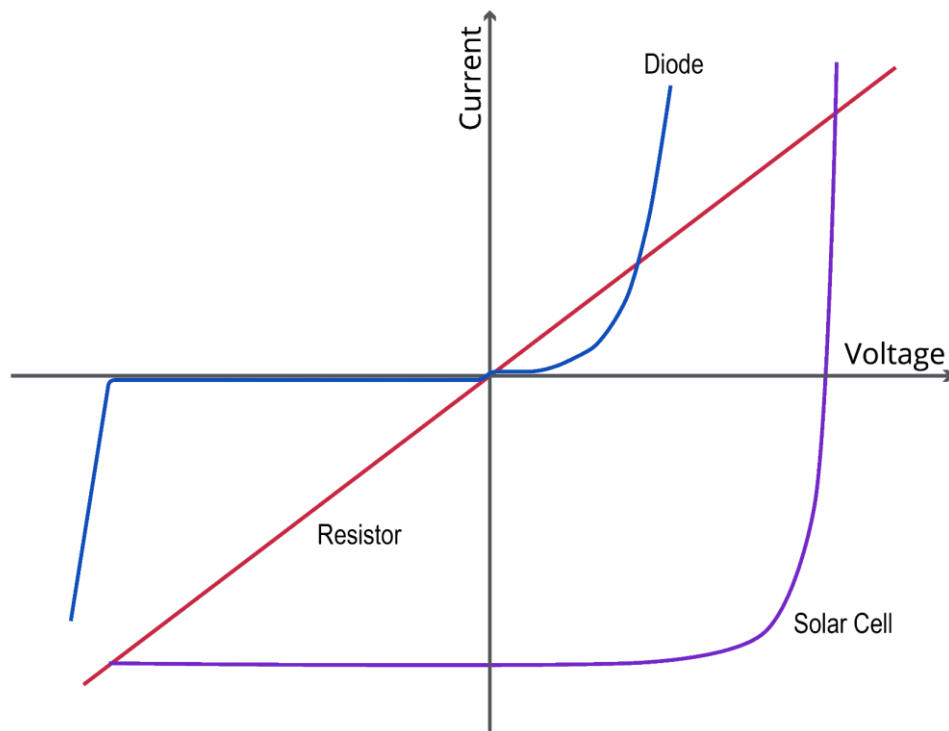
#### 3.4.4.1 MEDICIONES CORRIENTE VOLTAJE (I-V)

La medición corriente-voltaje (I-V) ha sido fundamental para analizar y comprender el comportamiento eléctrico de los dispositivos semiconductores. Las características I-V revelan información sobre los mecanismos de transporte, el rendimiento del dispositivo y la influencia de las propiedades del material y la interfaz. Las mediciones I-V se emplean para extraer parámetros como el voltaje umbral, el factor de idealidad, la resistencia en serie, la corriente de saturación, la corriente de fuga y la relación corriente de encendido/apagado.

En su forma más simple, una característica I-V describe cómo varía la corriente a través de un dispositivo en función de un voltaje aplicado, y la naturaleza o característica de esta relación depende del tipo de dispositivo (Figura 3.24). Para resistencias, la relación entre voltaje y corriente es lineal y constante a una temperatura constante, de modo que la corriente ( $I$ ) es proporcional a la diferencia de voltaje ( $V$ ) multiplicada por la constante de proporcionalidad  $1/R$  dando  $I = (V/R)$ . La corriente a través de la resistencia es una función del voltaje aplicado y la característica I-V, es una línea recta con pendiente constante  $1/R$  ya que la relación es lineal y óhmica. Para diodos se presentan comportamientos rectificadores debido a la barrera de potencial incorporada en la unión  $p-n$ . La mayoría de los dispositivos semiconductores, como los diodos, transistores, fotodetectores se construyen utilizando uniones  $p-n$ , y por consecuencia, sus curvas características I-V reflejarán dependencias I-V no lineales. Cuando un diodo se polariza directamente, es decir, con el ánodo conectado a un potencial mayor que el cátodo, permite el flujo de corriente. En esta condición, la unión  $p-$



$n$  necesita superar un voltaje de umbral (aproximadamente 0.7 V para silicio) para que la corriente aumente significativamente. Al superar esta barrera, se produce un incremento exponencial de portadores en la unión, lo que genera un fuerte aumento de la corriente directa, representado por una curva no lineal en el cuadrante superior derecho de la característica I-V. Por el contrario, bajo polarización inversa (cátodo a mayor potencial), el diodo bloquea el paso de corriente salvo una pequeña corriente de fuga. Esta condición se mantiene hasta que el voltaje inverso supera el punto de ruptura, momento en el cual ocurre una avalancha de portadores que provoca un aumento abrupto de la corriente inversa, reflejado como una pendiente pronunciada en el cuadrante inferior izquierdo de la curva I-V.



**Figura 3.24. Características I-V ideales de dispositivos electrónicos.** Representación gráfica de la relación entre el voltaje aplicado a un dispositivo electrónico y la corriente que circula por a través de él, se observan dependencias I-V ideales de dispositivos electrónicos como resistencias, diodos y celdas solares.

### 3.4.4.2 MEDICIONES CAPACITANCIA VOLTAJE (C-V)

Las mediciones capacitancia-voltaje (C-V) son una técnica fundamental de caracterización eléctrica utilizada para analizar materiales semiconductores y estructuras de dispositivos. Estas mediciones proporcionan información sobre los perfiles de concentración de dopaje, las densidades de trampas en la interfaz, las cargas de óxido entre otros parámetros que afectan al rendimiento de los dispositivos. La capacitancia de un dispositivo semiconductor bajo una polarización aplicada refleja la capacidad de la estructura para almacenar carga. Cuando se aplica un voltaje a través de los terminales de una unión  $p-n$  o capacitor, cambia la anchura de la región de agotamiento, lo que provoca variaciones en la capacitancia. Al realizar un barrido de polarización y registrar la capacitancia, la curva C-V resultante revela propiedades físicas y electrónicas críticas del dispositivo. Las frecuencias de medición pueden oscilar entre unos pocos kHz (para detectar trampas lentas) y MHz (para condiciones de interfaz ideales). [104] La capacitancia es inversamente proporcional a la anchura ( $W$ ) de la región de agotamiento, a medida que aumenta el ancho de la zona de agotamiento, disminuye la capacidad de la unión para almacenar carga por unidad de voltaje. Dado que  $W$  es una función del voltaje de polarización inversa aplicado ( $V$ ), la capacitancia de la unión depende del voltaje y disminuye con el aumento de la polarización inversa.

La capacitancia de la unión es dada por:

$$C_j = \frac{\epsilon_s A}{W} \quad (3.4)$$

Donde  $A$  es el área de la sección transversal de la unión.

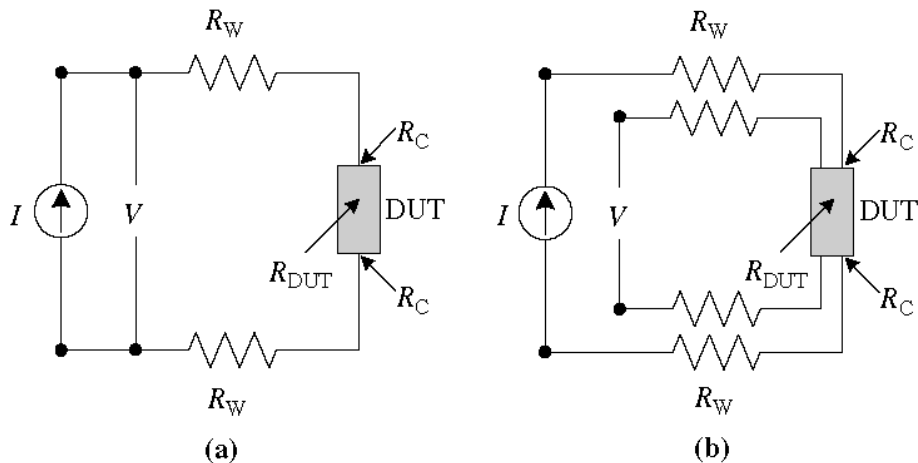
La capacitancia dependiente de voltaje es dada por:

$$C_j(V) = C_0 \left(1 + \frac{V_R}{V_{bi}}\right)^{-1/2} \quad (3.5)$$

Donde  $C_0$  es la capacitancia de la unión a una polarización de cero.

### 3.4.4.3 MEDICIONES DE 4 PUNTAS

Las mediciones de cuatro puntas comúnmente se realizan para medir la resistividad de los semiconductores. Es una medición absoluta, que no recurre a patrones calibrados y a veces se utiliza en conjunto con otras mediciones de resistividad.



**Figura 3.25. Configuración de medición 2 puntas vs 4 puntas.** Comparación de resistencias que se presentan al realizar mediciones con un sistema de dos sondas vs medición con un sistema de cuatro sondas. [105]

En la medición de dos puntas (Figura 3.25 (a)), cada contacto sirve como sonda de corriente y de voltaje. Si deseamos determinar la resistencia del dispositivo bajo prueba (DUT). La resistencia total ( $R_{Total}$ ) viene dada por

$$R_{Total} = \frac{V}{I} = 2R_W + 2R_C + R_{DUT} \quad (3.6)$$

donde  $R_W$  es la resistencia del cable o sonda,  $R_C$  la resistencia de contacto y  $R_{DUT}$  la resistencia del dispositivo bajo prueba. Es complicado determinar la  $R_{DUT}$  con esta disposición de medición. Por lo tanto, se recurre a las mediciones de cuatro puntas (Figura 3.25 (b)), donde el recorrido de la corriente es idéntico al de la medición de 2 puntas, sin embargo, el voltaje es medido con dos contactos adicionales. Aunque la ruta de voltaje también contiene  $R_W$  y  $R_C$ , la corriente que fluye a través de la ruta de voltaje es muy baja debido a la alta

impedancia de entrada del voltímetro (alrededor de  $10^{12}$  ohmios o superior). Por lo tanto, las caídas de voltaje a través de  $R_W$  y  $R_C$  son insignificantes y se pueden despreciar y el voltaje medido es esencialmente la caída de voltaje a través del DUT. Al utilizar cuatro puntas en lugar de dos, se eliminan caídas de voltaje parásitas presentes en las mediciones. Las sondas son generalmente colineales, es decir, se encuentran en línea con el mismo espacio entre ellas, pero también son posibles otras configuraciones. [105]

#### 3.4.4.4 RESISTIVIDAD

Para la configuración de cuatro puntas colineales con un espaciamiento  $s$  se tiene la siguiente ecuación para calcular la resistividad:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (3.7)$$

Los radios típicos de las sondas son de 30 a 500  $\mu\text{m}$  y las distancias entre sondas oscilan entre 0.5 y 1.5 mm. Las obleas semiconductoras no tienen una extensión semi-infinita ni en dimensión lateral ni en vertical y la ecuación anterior debe corregirse para geometrías finitas. Para una muestra de forma arbitraria, la resistividad viene dada por:

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (3.8)$$

donde  $F$  corrige la ubicación de la sonda cerca de los bordes de la muestra, el grosor de la muestra, el diámetro de la muestra, la ubicación de la sonda y la temperatura de la muestra. Este valor suele ser un producto de varios factores de corrección independientes. [105]

Para un factor de corrección para sondas colineales o en línea con igual separación entre sondas,  $s$  (Figura 3.26). Escribimos  $F$  como un producto de tres factores de corrección separados

$$F = F_1 F_2 F_3 \quad (3.9)$$

Cada uno de estos factores puede subdividirse.  $F_1$  corrige el grosor de la muestra,  $F_2$  las dimensiones laterales de la muestra y  $F_3$  la colocación de las sondas en relación con los bordes de la muestra. Para muestras muy finas que cumplen las condiciones para que  $F_2$  y  $F_3$  sean aproximadamente la unidad, tenemos la siguiente ecuación, donde solamente se considera un espaciado igual, siendo  $t$  el espesor de la película.

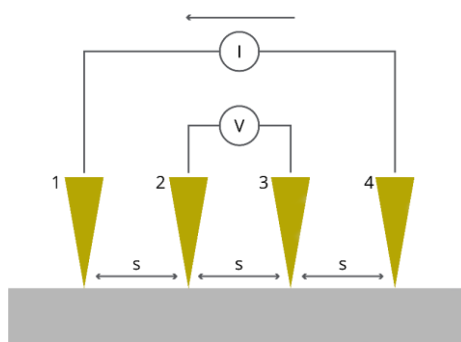
$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \frac{V}{I} = 4.532 t \frac{V}{I} \quad (3.10)$$

#### 3.4.4.5 RESISTENCIA LAMINAR

Las películas delgadas suelen caracterizarse por su resistencia de laminar  $R_{sh}$  expresada en unidades de ohmios por cuadrado ( $\Omega/\text{sq}$ ). La resistencia laminar de muestras uniformemente dopadas viene dada por

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} = 4.532 \frac{V}{I} \quad (3.11)$$

sujeto a la restricción  $t \leq s/2$  (espesor de película menor o igual a el valor del espaciado de las sondas entre dos). La resistencia laminar caracteriza las películas semiconductoras delgadas y es una medida de la resistividad promediada sobre el espesor de la muestra. [105]



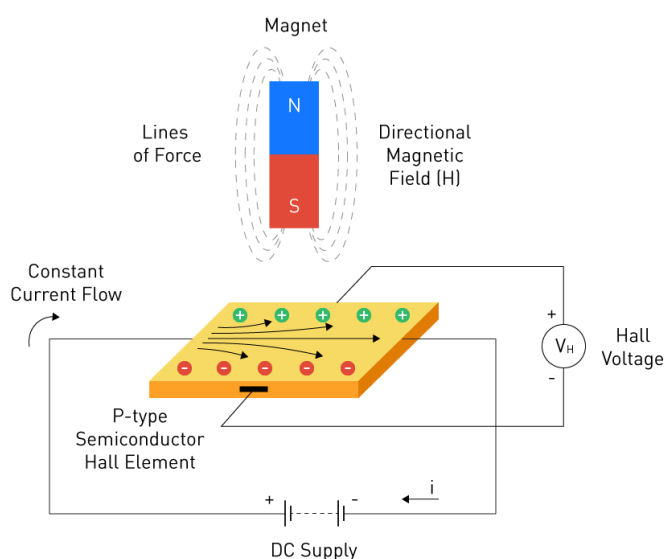
**Figura 3.26. Diagrama de una medición de 4 puntas.** Las cuatro sondas tienen la misma separación ( $s$ ) y se muestran en contacto con una superficie. Se inyecta una corriente ( $I$ ) a través de la sonda 1 y se recoge a través de la sonda 4, mientras que la tensión se mide entre las sondas 2 y 3.

### 3.4.4.6 MEDICIONES DE EFECTO HALL

Cuando un electrón se mueve en dirección perpendicular a un campo magnético, este experimenta una fuerza que actúa en forma normal a las direcciones del flujo y del campo magnético. El electrón se moverá en respuesta a esta fuerza generando un campo eléctrico interno. Este voltaje transversal es llamado voltaje de hall ( $V_H$ ) y la magnitud de dicho campo es igual a:

$$V_H = \frac{IB}{qnd} \quad (3.12)$$

Donde  $I$  es la corriente aplicada,  $B$  es el campo magnético,  $d$  es el espesor de la película,  $q$  es la carga eléctrica del electrón y  $n$  es la concentración de portadores. El voltaje de hall es negativo para los semiconductores tipo  $n$  y positivo para los semiconductores tipo  $p$ . En la Figura 3.27 se muestra un diagrama correspondiente a una medición Hall de un semiconductor tipo  $p$ .



**Figura 3.27. Diagrama de una medición de efecto Hall.** Cuando se aplica una corriente eléctrica a un material conductor o semiconductor, y estando este mismo material en presencia de un campo magnético, aparece una fuerza magnética que promueve la reagrupación de portadores de carga dentro del material, los portadores de carga se desvían y agrupan a un lado del material conductor o semiconductor, apareciendo así una variación de potencial. [106]

# 4 DETALLES EXPERIMENTALES

El siguiente capítulo extiende un desglose metódico de los procedimientos experimentales empleados en esta investigación. Se describen procesos, especificaciones de equipos, parámetros y condiciones experimentales indispensables para la obtención de los resultados obtenidos, mucho es resultado de la experiencia y trabajo colaborativo de los miembros del Laboratorio de Semiconductores, Microelectrónica y Nanotecnología.

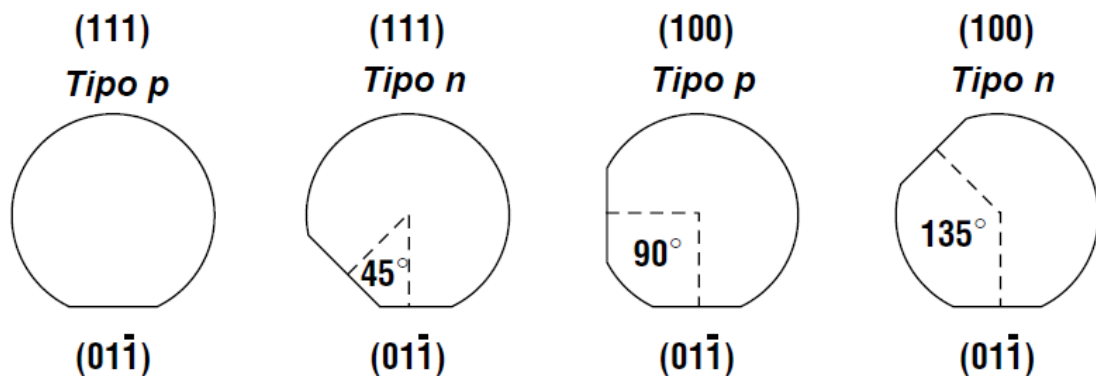
*“The true method of knowledge is experiment.”*

*William Blake*

## 4.1 CARACTERIZACIÓN Y LIMPIEZA DE SUSTRATOS

### 4.1.1 CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS

Es de suma importancia el poder identificar el sustrato que se utilizara durante el proceso de fabricación microelectrónica, una opción rápida y sencilla de identificación son los cortes con ángulos definidos según el tipo de oblea (Figura 4.1). Dichos cortes nos permiten identificar tanto la orientación cristalina, así como el tipo de portador mayoritario en la oblea.



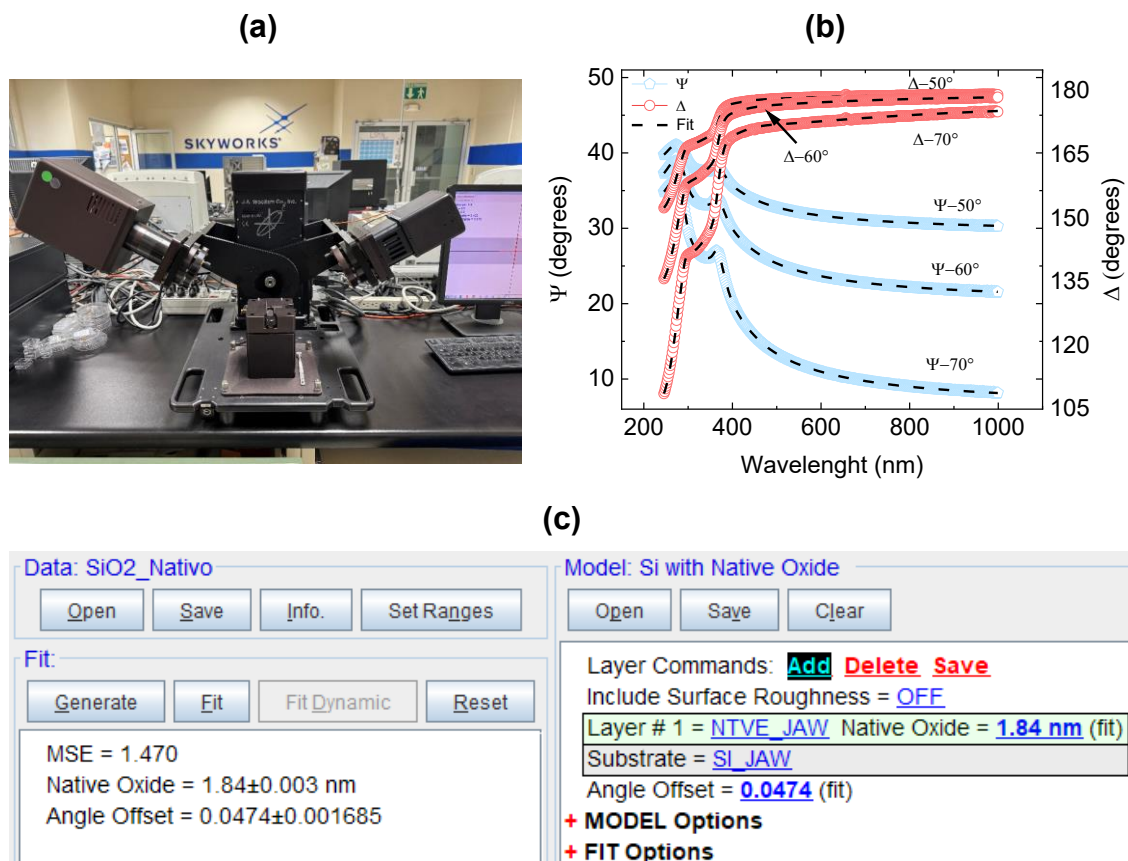
**Figura 4.1. Orientaciones estándar de obleas de Si.** Orientaciones planas estándar para diferentes obleas de Si semiconductoras. [59]

#### 4.1.1.1 MEDICIÓN DE ÓXIDO NATIVO EN OBLEAS DE SILICIO

Las obleas de silicio (Si) al ser expuestas a el medio ambiente forman una delgada capa de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) en su superficie. Esta facilidad de crecer un óxido nativo de alta calidad es una de las razones por la popularidad de circuitos integrados basados en silicio. [59,65]



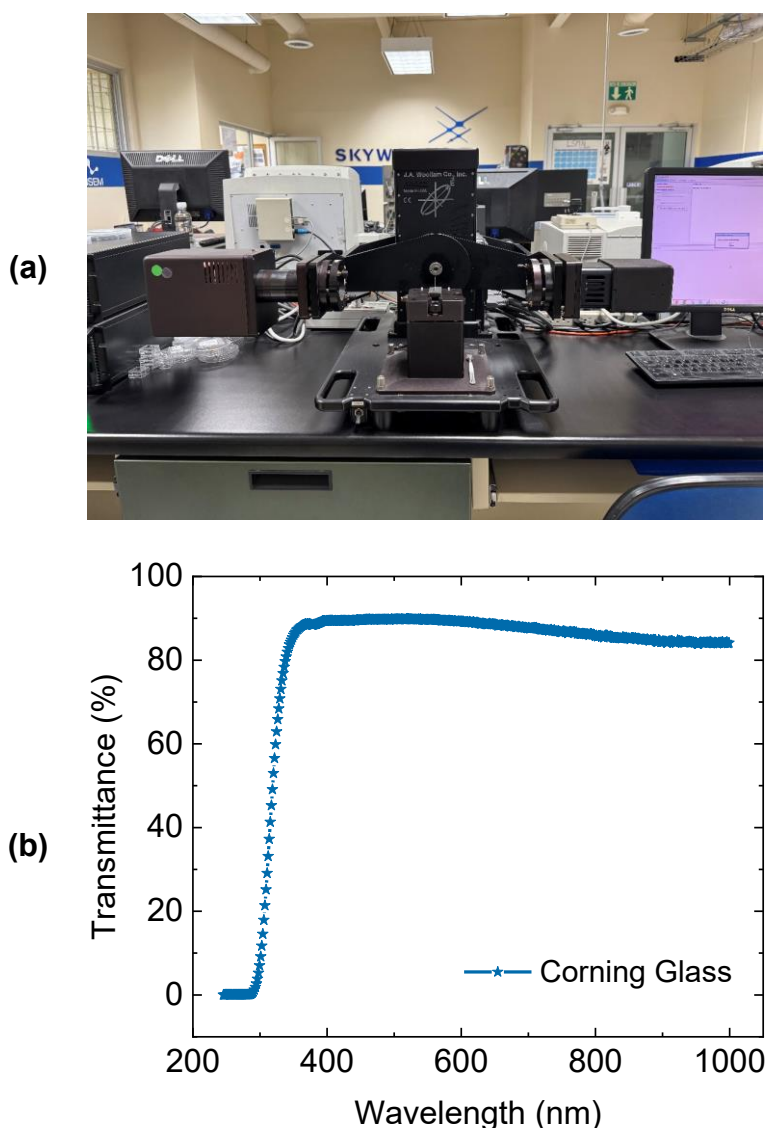
Se realizan mediciones mediante elipsometría para estimar el valor del espesor de óxido nativo presente en las obleas de Si a utilizar, mediante el instrumento J.A. Woollam M-2000U (Figura 4.2 (a)) se realizaron mediciones en tres ángulos de incidencia ( $50\text{--}70^\circ$ ), y posteriormente se calcula el espesor utilizando el modelo matemático *Si with Native Oxide* (Figura 4.2 (c)).



**Figura 4.2. Proceso de determinación de SiO<sub>2</sub> nativo.** (a) Medición de óxido nativo presente en la oblea de silicio, (b) Espectro  $\Psi$  y  $\Delta$  a  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $70^\circ$ , y (c) estimación del grosor de SiO<sub>2</sub> nativo mediante modelo matemático.

## 4.1.1.2 TRANSMITANCIA DE SUSTRATOS TRANSPARENTES

Al trabajar con sustratos transparentes, se realizaron mediciones de transmitancia con el propósito de poder estudiar los sustratos antes y después de realizar algún depósito sobre ellos. Entre los sustratos transparentes utilizados fueron Corning Glass, PET y PEN. Para las mediciones de transmitancia se utilizó el instrumento J.A. Woollam M-2000U en configuración de medición de transmitancia (Figura 4.3 (a)) y posteriormente se analiza el espectro de transmisión (Figura 4.3 (b)).



**Figura 4.3. Proceso de medición de transmitancia. (a)** Medición de transmitancia de un sustrato transparente, **(b)** espectro de transmitancia de Corning Glass.

### 4.1.2 LIMPIEZA DE SUSTRATOS

El proceso de limpieza utilizado se centra en la eliminación de residuos orgánicos que se pudieran encontrar en la superficie de los sustratos (Silicio, Cuarzo y Corning Glass). El método de limpieza involucra el uso de un limpiador ultrasónico (Figura 4.4), en el cual se suspenden vasos de precipitado los cuales contienen las muestras sumergidas en el solvente correspondiente a cada etapa del proceso (Figura 4.5 (a)). Posteriormente se secan con nitrógeno de alta pureza ( $N_2$ ) entre cada etapa.



**Figura 4.4. Limpiador Ultrasónico.** Utilizado para eliminar impurezas orgánicas presentes debido a la manipulación de los sustratos.

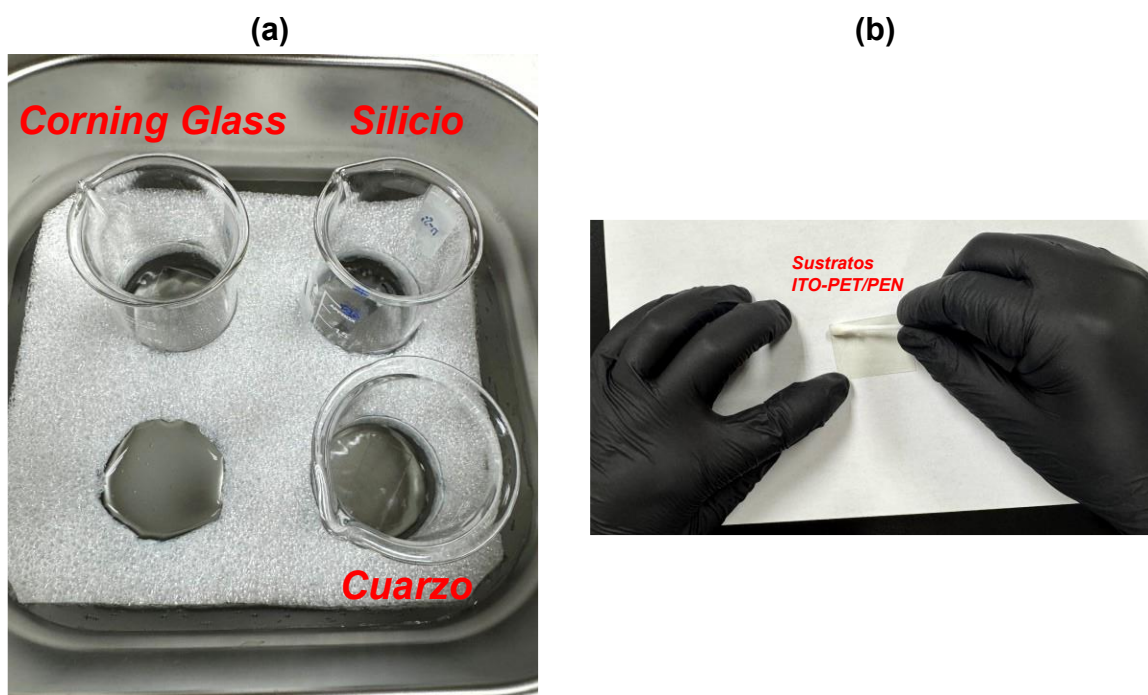
#### 4.1.2.1 LIMPIEZA ORGÁNICA DE SUSTRATOS RÍGIDOS

1. Sumergir los sustratos en acetona y realizar limpieza ultrasónica durante 5 minutos. Posteriormente, secar los sustratos con  $N_2$ .
2. Sumergir los sustratos en alcohol isopropílico y realizar limpieza ultrasónica durante 5 minutos. Posteriormente, secar los sustratos con  $N_2$ .
3. Sumergir los sustratos en agua desionizada y realizar limpieza ultrasónica durante 5 minutos. Posteriormente, secar los sustratos con  $N_2$ .

## 4.1.2.2 LIMPIEZA DE SUSTRATOS TRANSPARENTES Y FLEXIBLES

Los sustratos transparentes flexibles como el PET-ITO y PEN-ITO no se someten al mismo proceso de limpieza orgánica de los sustratos rígidos utilizados, esto se debe principalmente a la película de ITO que se encuentra depositada sobre los sustratos PET o PEN.

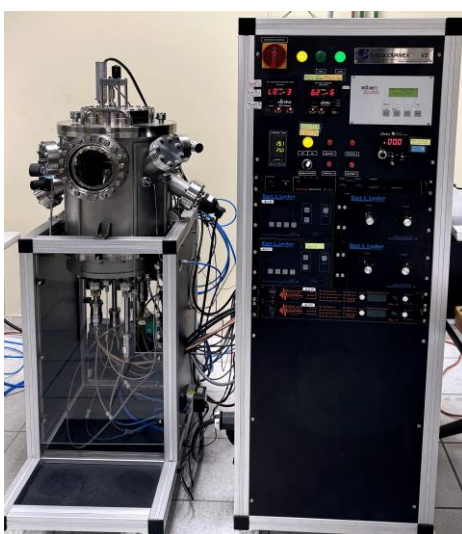
1. Se retira el plástico protector de la película de ITO.
2. Se utiliza un hisopo de algodón al cual se le aplica alcohol isopropílico, posteriormente se frota el hisopo sobre la película de ITO para eliminar residuos orgánicos (Figura 4.5 (b)).
3. Se seca el reamente de alcohol isopropílico con N<sub>2</sub>.



**Figura 4.5. Limpieza orgánica de sustratos. (a)** Sustratos en un baño ultrasónico utilizando el solvente correspondiente (Acetona, Alcohol Isopropílico, Agua Desionizada). a la etapa del proceso. **(b)** Limpieza orgánica de sustratos flexibles.

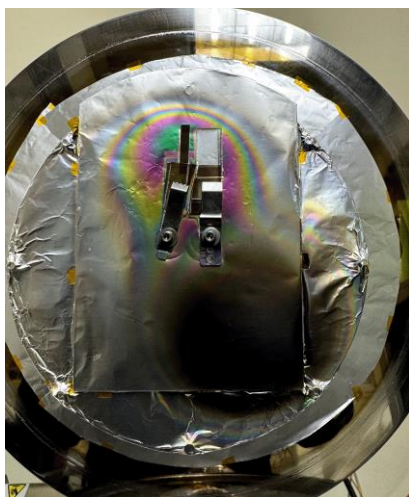
## 4.2 PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS POR RF *SPUTTERING*

Los depósitos de  $\text{NiO}_x$  fueron realizados utilizando el equipo de *sputtering* Intercovamex V3 (Figura 4.6), el cual cuenta con la configuración de 2 cañones conectados a fuentes DC, y 2 cañones conectados a fuentes de radiofrecuencia (RF). Debido a que  $\text{NiO}_x$  es un material semiconductor o dieléctrico dependiendo de las condiciones de depósito, es necesario utilizar una fuente de RF durante la deposición de dicho material para evitar un efecto de carga en el *target*, lo cual no permitiría un depósito satisfactorio. Para el depósito de películas delgadas de  $\text{NiO}_x$  se utilizó un *target* de NiO (99.9%) con dimensiones de 50.8 x 3.175 mm, a una distancia de trabajo de 7 cm durante el depósito. El gas utilizado para la generación de plasma es argón de ultra alta pureza (99.9999%), y se utilizó una presión base de  $1.5 \times 10^{-5}$  Torr, una presión de trabajo de  $5 \times 10^{-3}$  Torr y un flujo de argón de 19 sccm. Previo al depósito se realiza *pre-sputtering* a 60 W por 15 minutos con el propósito de limpieza de *target*. La temperatura de los sustratos durante el depósito de  $\text{NiO}_x$  fue variada, los valores utilizados fueron temperatura ambiente (RT), 50°C, y 100°C, y la potencia de la fuente de RF se mantuvo constante a 60 W. El tiempo de depósito de 6 minutos se mantuvo constante para todas las heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{Si}$ .



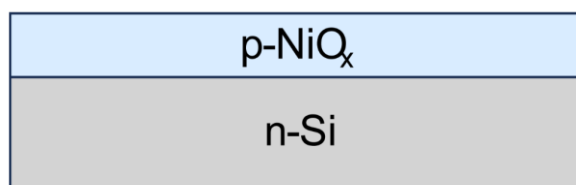
**Figura 4.6. Equipo de *sputtering* Intercovamex V3.** Equipo de *sputtering* utilizado para el depósito de películas delgadas de  $\text{NiO}_x$ .

Para la fabricación de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/Si, se utilizaron obleas de silicio tipo *n*, con una resistividad de 4–10 Ω·cm. Las obleas fueron segmentadas en tiras de aproximadamente 20×10 mm. También se incluyeron sustratos de Corning Glass (CG) para el estudio de transmitancia de las películas de NiO<sub>x</sub> depositadas. Los sustratos de Si y CG, se sometieron a un proceso de limpieza orgánica, posteriormente los sustratos son montados en el porta-muestras deslizante del equipo. Una vez asegurados los sustratos al porta-muestras (Figura 4.7), esta se coloca dentro del equipo, posteriormente se comienza a generar vacío en la cámara de deposición, por último, se procede a configurar el equipo con los parámetros mencionados anteriormente.



**Figura 4.7.** Porta-muestras del equipo de *sputtering*. Se observan los sustratos Si y Corning Glass, sujetos al porta-muestras, para la deposición mediante *sputtering*.

Al concluir la deposición de NiO<sub>x</sub> se verificaron los grosores de las películas depositadas sobre Si mediante la técnica de elipsometría.

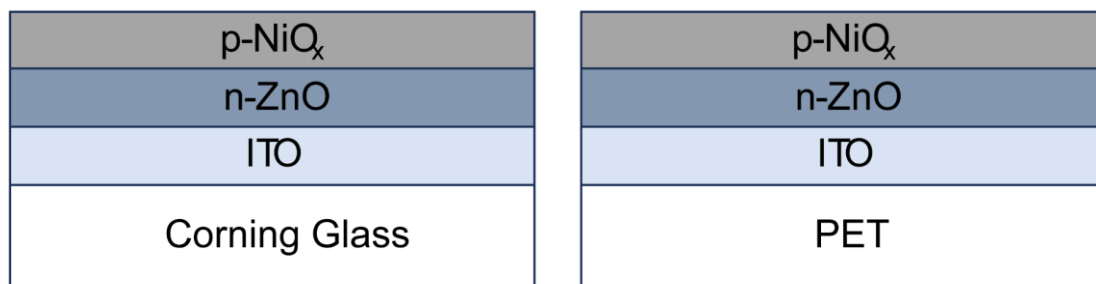


**Figura 4.8.** Heteroestructura NiO<sub>x</sub>/Si. Diagrama de heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/Si depositadas mediante RF *sputtering*.

Para la fabricación de fotodetectores NiO<sub>x</sub>/ZnO se depositó NiO<sub>x</sub> mediante RF *sputtering* en el cual se utilizó un *target* de NiO (99.9%) con dimensiones de 50.8 x 3.175 mm, a una distancia de trabajo de 7 cm durante el depósito. El gas utilizado para la generación de plasma es argón de ultra alta pureza (99.9999%), y se utilizó una presión base de  $8.4 \times 10^{-6}$  Torr, una presión de trabajo de  $5 \times 10^{-3}$  Torr y un flujo de argón de 22.5 scmm. Previo al depósito se realiza *pre-sputtering* a 60 W por 20 minutos con el propósito de limpieza de *target*. Las películas fueron depositadas a temperatura ambiente (RT).

Para la fabricación de fotodetectores NiO<sub>x</sub>/ZnO sobre sustratos transparentes rígidos y flexibles se utilizaron sustratos rígidos ITO/CorningGlass y sustratos flexibles ITO/PET, en los cuales previamente se depositó ZnO mediante PE-ALD utilizando la metodología de la sección 4.3. Como resultado del depósito se obtienen las heteroestructuras presentadas en la Figura 4.9.

Como referencia se colocaron segmentos de obleas de silicio en conjunto con las muestras ZnO/ITO/CG y ZnO/ITO/PET para obtener muestras de control (Figura 4.8) con el fin de estudiar las películas de NiO<sub>x</sub> independientes a la unión con ZnO.



**Figura 4.9. NiO<sub>x</sub>/ZnO sobre sustratos transparentes rígidos y flexibles.** Heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO sobre sustratos ITO/CorningGlass e ITO/PET.

### 4.3 PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS POR ATOMIC LAYER DEPOSITION

Los depósitos de ZnO fueron realizados utilizando el equipo de ALD BENEQ TFS 200 (Beneq, Espoo, Finlandia), en configuración mejorado por plasma (PE-ALD), el cual se encuentra equipado con una unidad de plasma por acoplamiento capacitivo con una fuente de alimentación de RF de 13.56 MHz (CESAR 133, *Advanced Energy*). La Figura 4.10 muestra una imagen del equipo TFS-200.

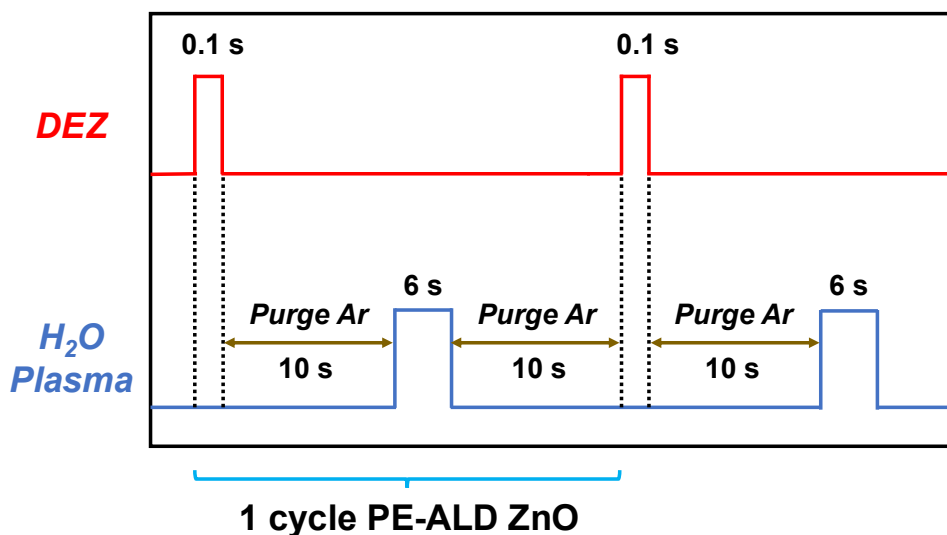


**Figura 4.10. Equipo BENEQ TFS 200.** Equipo ALD automatizado utilizado para la síntesis de películas delgadas de ZnO, cuenta con configuración ALD-Térmico, PE-ALD con configuración de plasma remoto y directo.

Las películas de ZnO, fueron depositadas sobre sustratos de silicio, Corning Glass, ITO/CorningGlass, e ITO/PET, previamente procesados mediante la técnica de limpieza mencionada en la sección 4.1.2. Los sustratos fueron colocados dentro del reactor en el porta muestras (electrodo conectado a voltaje de referencia) a una distancia de 50 mm del electrodo alimentado por la fuente de RF. Se utilizó un precursor organometálico de Dietilzinc (DEZ, Sigma Aldrich) sin la utilización de algún sistema de calentamiento para dicho precursor. Se utilizó agua desionizada (H<sub>2</sub>O DI) como agente oxidante y Ar de alta pureza como gas de arrastre para suministrar DEZ y el vapor oxidante hacia el reactor.



Las deposiciones se realizaron en modo plasma directo a una temperatura de 70 °C, potencia RF de 200 W, presión base de 0.015 mbar y presión de trabajo de 1.5 mbar la cual se mantuvo con un flujo continuo de Ar, que también fue utilizado para el proceso de purga. El plasma fue activado una vez que la presión del gas oxidante fuera estable con un tiempo de descarga de plasma de 6 segundos. La longitud del pulso de plasma y el tiempo de purga fue lo suficientemente largo para permitir una completa oxidación y remoción efectiva después de cada reacción sobre la superficie de la película. Un ciclo de PE-ALD para la deposición de ZnO como se muestra en la Figura 4.11 consta de (1) 100 ms de dietilzinc (DEZ), (2) 10 s de purga de Ar, (3) 6 s de plasma de H<sub>2</sub>O, (4) 10 s de purga de Ar. [107]



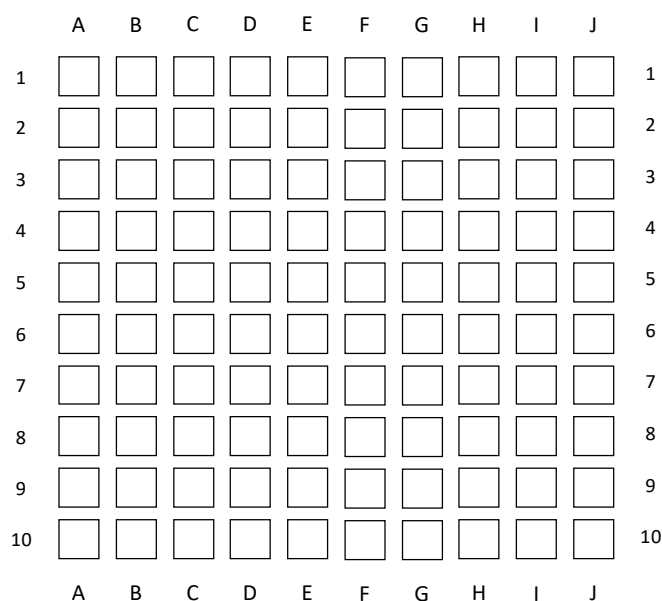
**Figura 4.11. Ciclo PE-ALD para deposición de ZnO.** Secuencia de tiempo representativa de un ciclo del proceso PE-ALD para la deposición de películas de ZnO utilizando DEZ como precursor y vapor de H<sub>2</sub>O como oxidante. [107]

Previo a los depósitos de ZnO, se empleó un pretratamiento mediante plasma de H<sub>2</sub>O a los sustratos a depositar, con el fin de realizar una limpieza superficial para promover la adhesión de las películas en distintos sustratos. El pretratamiento consta de un bombardeo de iones de Ar<sup>+</sup> en la superficie de los sustratos previo a la deposición de ZnO, el tiempo de pretratamiento fue variado entre 5 y 10 minutos.

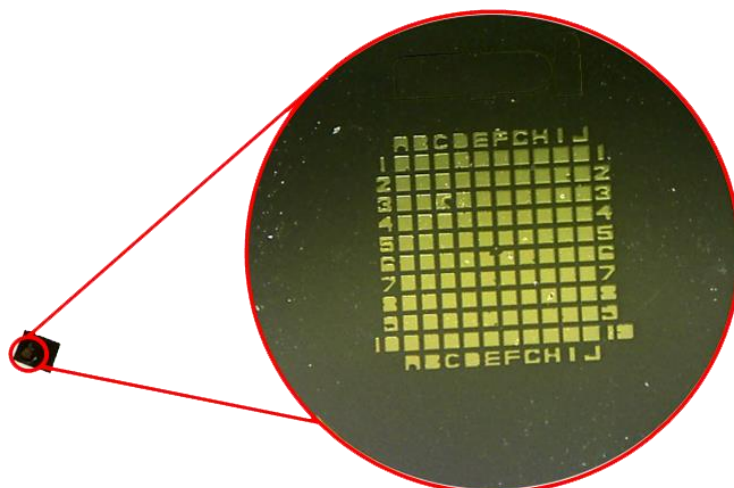
## 4.4 PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS POR EVAPORACIÓN TÉRMICA

Los depositos realizados por medio de evaporación térmica fueron principalmente películas delgadas metálicas utilizadas como electrodos. Se utilizó el equipo de evaporación térmica Intercovamex TE12 (Figura 4.15), en la configuración de filamento (Figura 4.16), para el depósito de películas metálicas, se utiliza un filamento de tungsteno (W) como medio para calentar el alambre metálico a evaporar, al utilizar esta configuración se colocan las muestras a depositar por debajo del filamento que contiene el metal a depositar.

Las muestras pueden ser preparadas con máscaras de diferentes geometrías, en el caso particular de electrodos superiores en películas de NiO<sub>x</sub> o ZnO se utilizó una máscara de sombreado (*shadow mask*) con un patrón definido de micro-rendijas indexadas, el cual se observa en la Figura 4.12. Este patrón permite la rápida identificación de coordenadas y facilita la caracterización de los fotodiodos fabricados.



**Figura 4.12. Máscara de cuadrícula indexada.** Arreglo geométrico de cuadrículas indexadas utilizado para la deposición de contactos eléctricos.

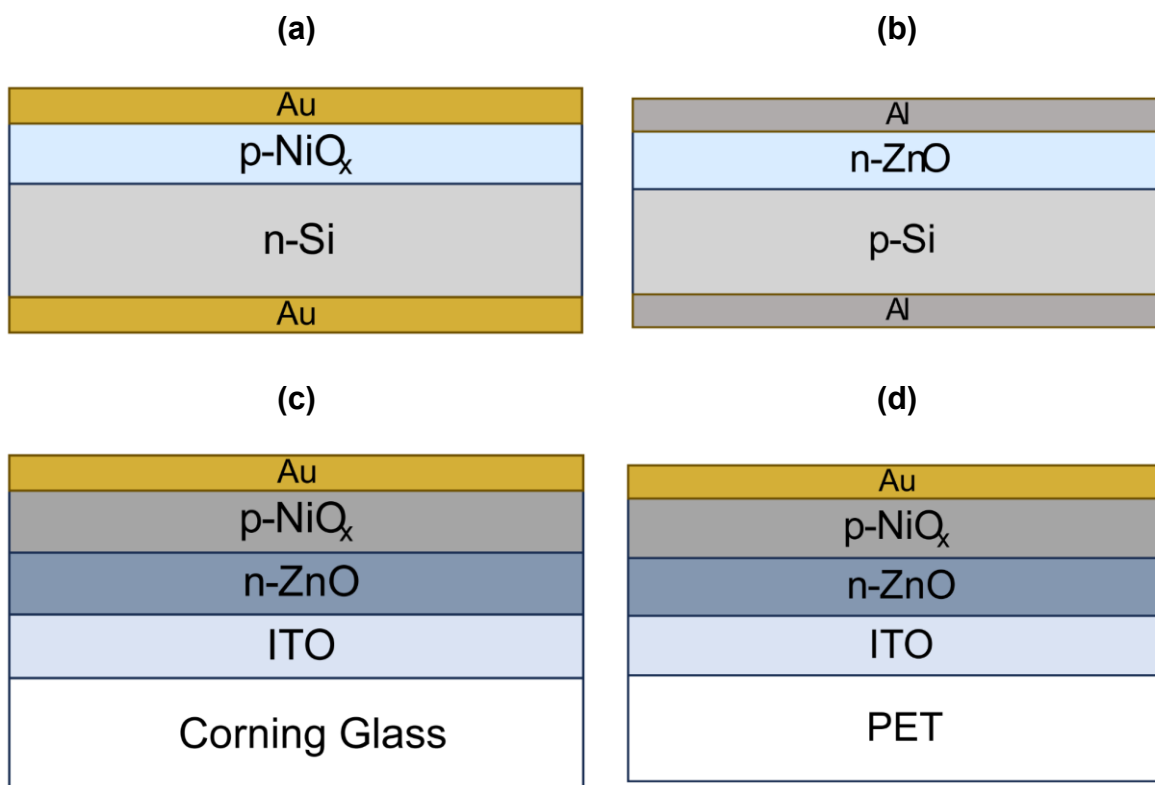


**Figura 4.13. Electrodo depositado mediante evaporación térmica.** Se utilizó la máscara de sombreado descrita en la Figura 4.12 para el depósito de electrodos de Au sobre las películas delgadas de NiO<sub>x</sub>.

La Figura 4.13 es una imagen de los electrodos superiores de Au depositados mediante evaporación térmica, estos electrodos son semitransparentes, es decir, con un espesor de alrededor de 50 nm. Cada electrodo tiene un área de  $95 \times 95 \mu\text{m}^2$  con un espaciamiento de  $30 \mu\text{m}$  entre cada uno de ellos. Como contactos inferiores para estructuras NiO<sub>x</sub>/n-Si se evaporó una película de Au de aproximadamente 300 nm con la misma configuración de filamento y sin la utilización de mascarar. Durante el depósito de Au se utiliza una presión base de  $5 \times 10^{-5}$  Torr, a su vez se controla la potencia aplicada al filamento hasta llegar a la temperatura de evaporación del material a depositar, para el caso de Au, se limita la corriente a 15 Amperes, posteriormente se procede a incrementar el voltaje aplicado en el filamento hasta llegar a valores aproximados de voltaje de 1.6 V con una corriente de 14.5 A, esta potencia aplicada a través del filamento nos permite llegar a la temperatura de evaporación del Au.

Para la metalización de muestras ZnO/p-Si se utilizó la misma metodología, utilizando los parámetros eléctricos correspondientes para aluminio, como electrodos superiores se utilizó la máscara de la Figura 4.12 y como material se utilizó aluminio (Al) debido a que forma un contacto ohmico con películas de ZnO. Como electrodo inferior para estructuras ZnO/p-Si se evaporó una película de Al de aproximadamente 400 nm sin la utilización de mascarar.

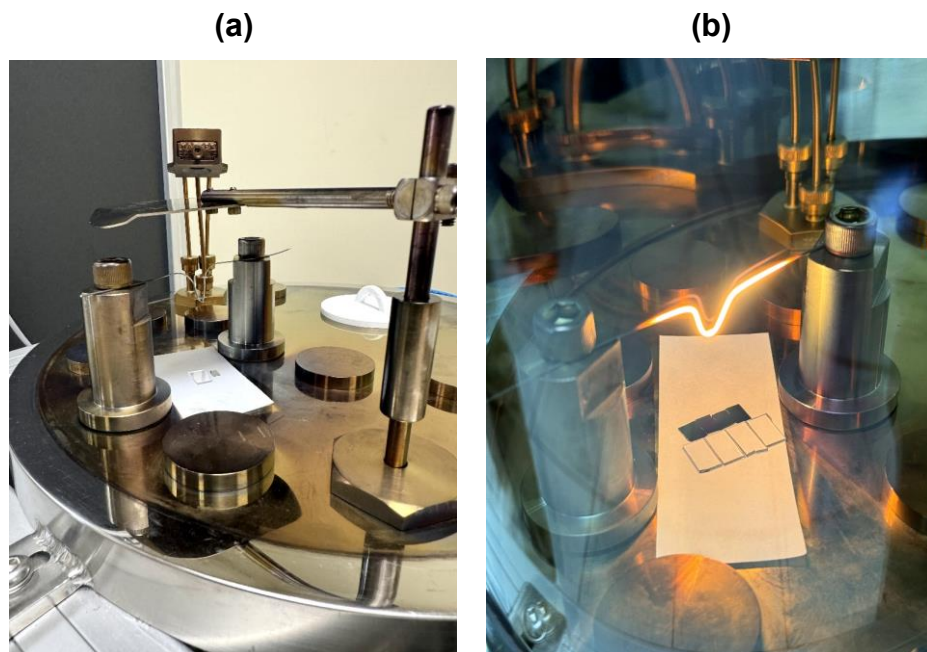
Las estructuras de las muestras metalizada estudiadas en esta investigación se observan en la Figura 4.14. Las estructuras **(a)** y **(b)** corresponden a fotodetectores de espectro UV-Vis, mientras que las estructuras **(c)** y **(d)** corresponden a fotodetectores UV-ciegos a la luz visible.



**Figura 4.14. Estructura de muestras metalizadas.** Estructuras de fotodetectores de espectro UV-Vis (**a** y **b**), y UV-ciegos a la luz visible (**c** y **d**). Los resultados presentados en el capítulo 5 corresponden a fotodiodos fabricados con las estructuras presentadas.



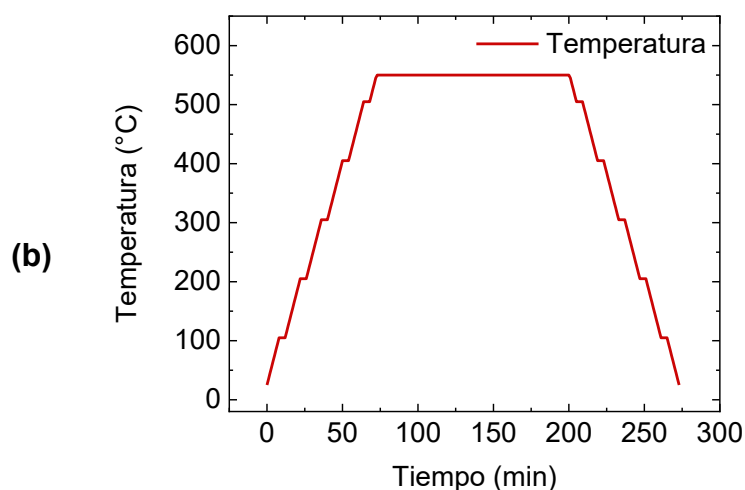
**Figura 4.15. Equipo de Evaporación Térmica Intercovamex TE12.** Equipo de evaporación térmica utilizado para el depósito de películas metálicas.



**Figura 4.16. Filamento de W utilizado en evaporación térmica.** (a) Filamento frío, colocación de sustratos, (b) evaporación del material en los sustratos.

## 4.5 PARÁMETROS PARA TRATAMIENTOS TÉRMICOS RÁPIDOS

Para estudiar el efecto de recocido térmico, ciertas muestras se sometieron a un proceso de recocido térmico rápido o RTA en atmósfera de  $N_2$  de ultra alta pureza (99.9999%). El recocido se realizó en un horno tubular horizontal CY-O1200X-RTP (Zhengzhou CY Scientific Instrument Co., Zhengzhou, China) equipado con un riel deslizando (Figura 4.17 (a)). Las muestras se colocaron en un tubo de cuarzo bajo un flujo constante de  $N_2$  de 100 mL/min en una posición afuera del horno.



**Figura 4.17. Equipo CY-O1200X-RTP y perfil de calentamiento.** (a) Horno tubular con riel deslizando con el cual se realizó el proceso de RTA. (b) Calentamiento, estabilización y enfriamiento del horno tubular utilizado para el proceso de RTA.

En la Figura 4.17 (b) se muestra el perfil de calentamiento del horno de 10 °C/min hasta llegar a una temperatura de 550 °C, al llegar a dicho valor, la temperatura se mantuvo constante durante aproximadamente 150 minutos, posteriormente la temperatura del horno fue disminuida hasta llegar a temperatura ambiente.

En la Figura 4.18 se muestra el perfil de RTA aplicado a las muestras, una vez que la temperatura del horno se encuentra estabilizado a 550 °C, se desliza el horno a la sección del tubo de cuarzo que contiene las muestras (sección naranja), una vez que el horno se encuentra sobre las muestras inicia el proceso de RTA de 6 minutos (sección roja), una vez finalizados los 6 minutos, el horno se desliza lejos de las muestras e inicia el proceso de enfriamiento (sección azul). Todo el proceso se realiza en una atmósfera controlada de N<sub>2</sub> para garantizar condiciones controladas.

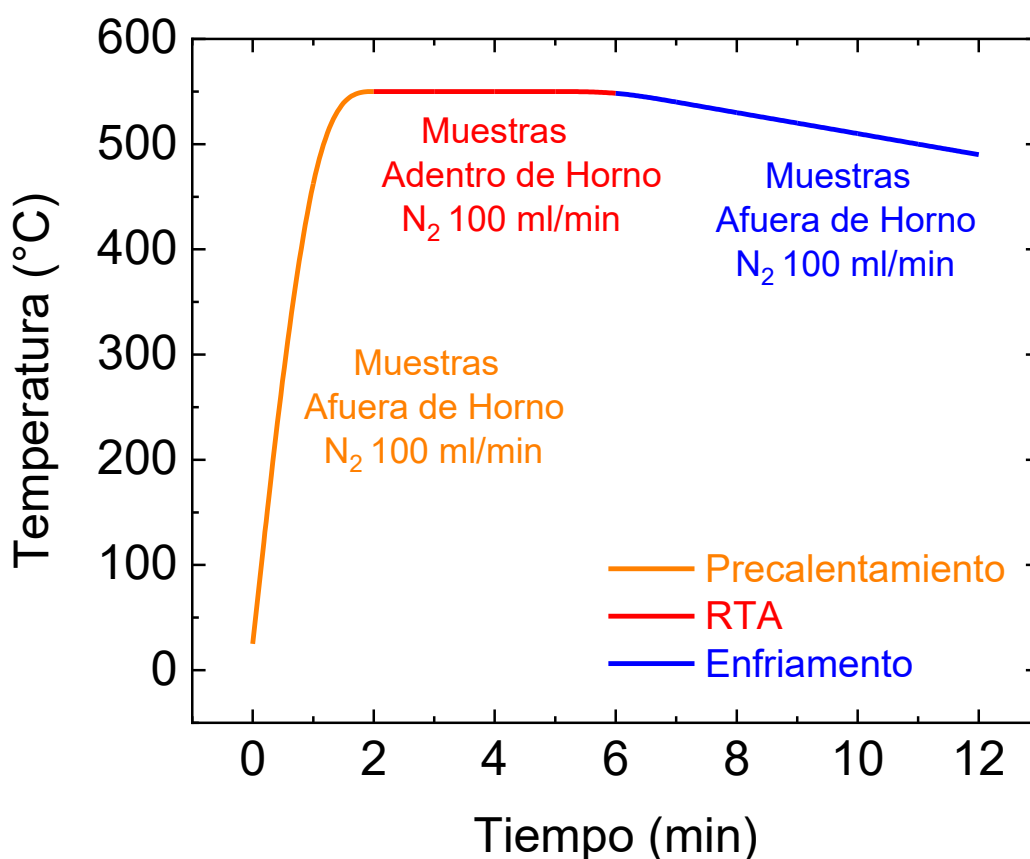


Figura 4.18. Perfil de RTA aplicado a heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/Si. Proceso de RTA utilizando un equipo de horno tubular montado sobre un riel deslizante.

## 4.6 PARÁMETROS PARA ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS

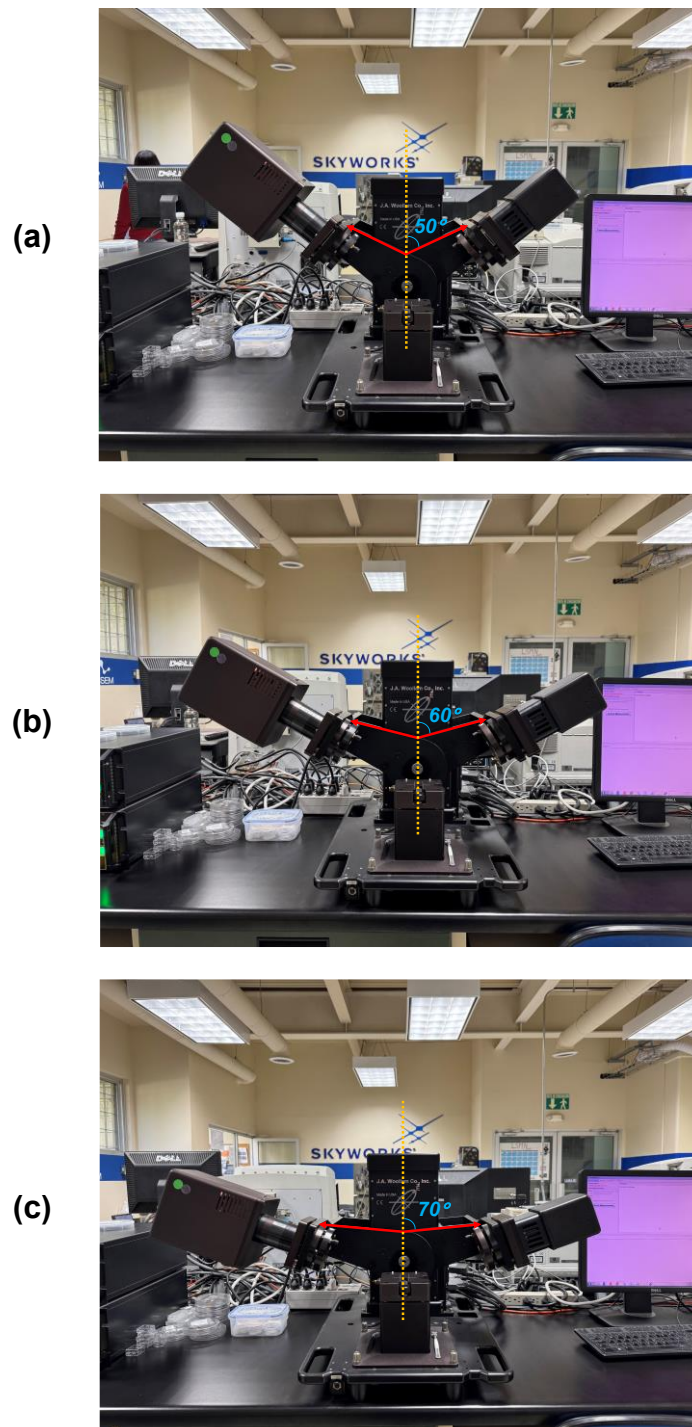
### 4.6.1 ELIPSOMETRÍA

Las mediciones por elipsometría realizadas para estudiar parámetros como espesor, constantes ópticas como el índice de refracción y coeficiente de extinción de los materiales depositados se realizó utilizando un elipsómetro de ángulo variable J.A. Woollam M-2000U (J.A. Woollam Co., Nebraska, Estados Unidos de América), el cual se muestra en la Figura 4.19. Las mediciones fueron llevadas a cabo en tres ángulos de incidencia ( $50\text{--}70^\circ$ ) como se muestra en la Figura 4.20. Los resultados experimentales de los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  se ajustaron en el intervalo de 400-1000 nm mediante el modelo de dispersión de Cauchy. Además, se extrajeron las constantes ópticas índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) de las películas delgadas de  $\text{NiO}_x$  depositadas mediante RF *sputtering* y de las películas de ZnO depositadas por la técnica de PE-ALD.



**Figura 4.19. Instrumento J.A. Woollam M-2000U.** Elipsómetro espectroscópico de ángulo variable adecuado para caracterizar películas dieléctricas, orgánicas, semiconductoras y películas metálicas delgadas.

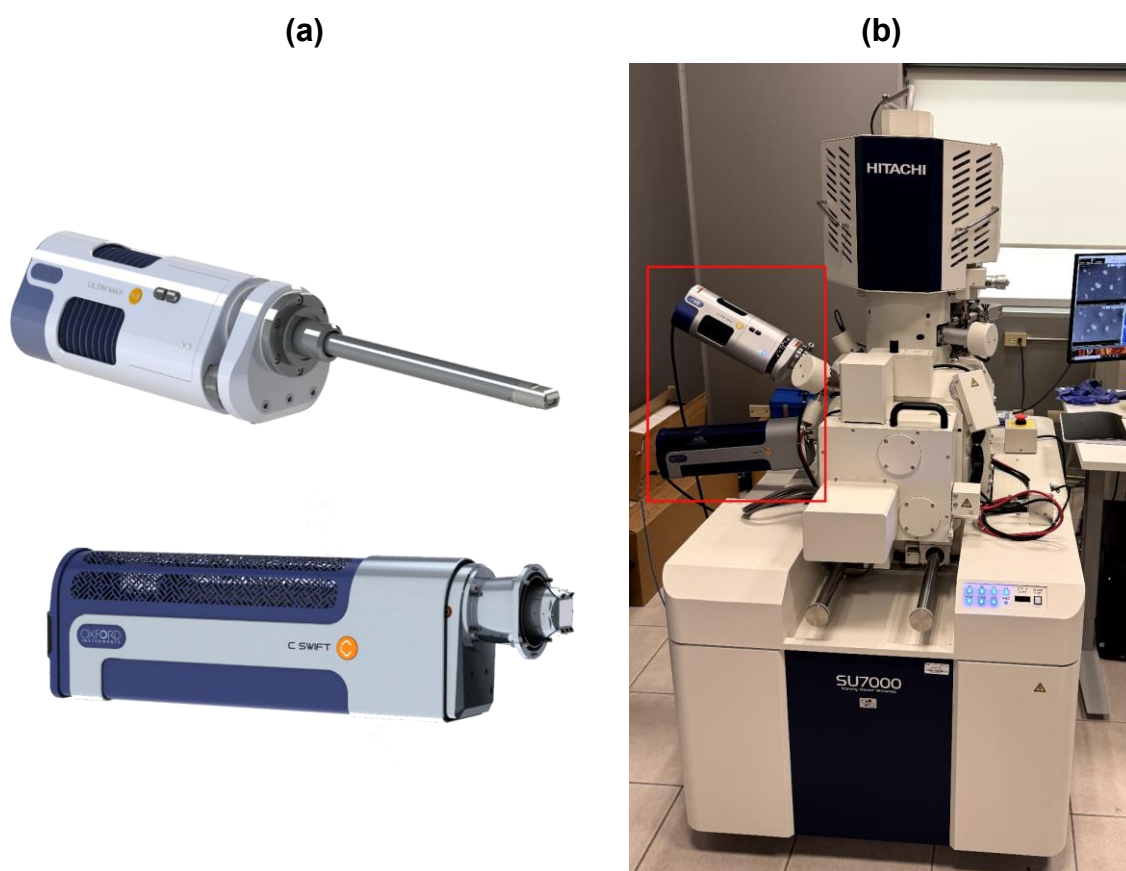




**Figura 4.20. Ángulos de incidencia para mediciones por elipsometría.** Configuración estándar para mediciones por elipsometría, en cada medición se utilizan los ángulos de incidencia **(a)** 50°, **(b)** 60° y **(c)** 70° para extraer los parámetros ópticos tales como índice de refracción ( $n$ ), coeficiente de extinción ( $k$ ), psi ( $\psi$ ) y delta ( $\Delta$ ) de las películas depositadas.

#### 4.6.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

Se realizó un análisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) para obtener un análisis elemental de las muestras de NiO<sub>x</sub> y ZnO. Se utilizó los detectores Ultim Max y C-Swift (Oxford Instruments, Oxfordshire, Inglaterra) acoplados al equipo FE-SEM HITACHI SU-7000 (Figura 4.21 (b)).

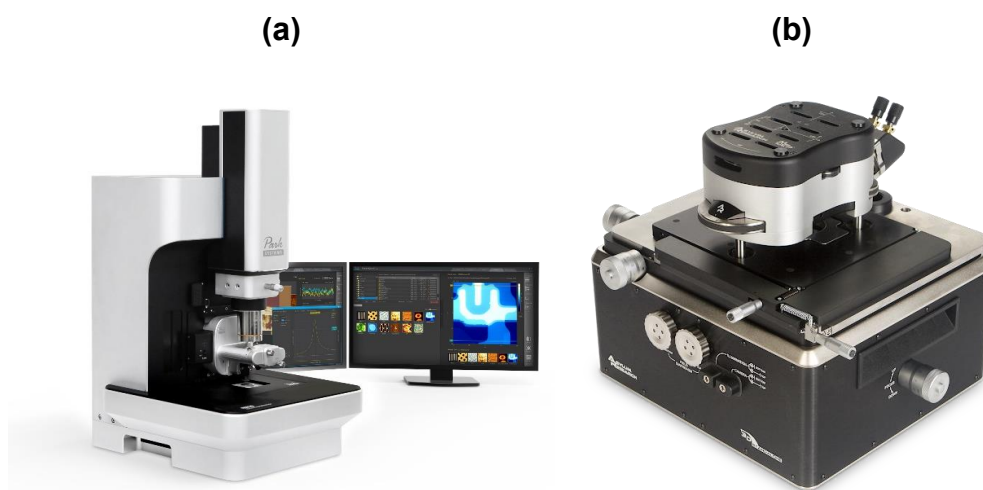


**Figura 4.21. Detectores EDS y acoplamiento en equipo FE-SEM. (a)** Detectores EDS Ultim Max y C-Swift utilizados para análisis elemental de películas de NiO<sub>x</sub> y ZnO; **(b)** Detectores acoplados al FE-SEM Hitachi SU-7000.

## 4.7 PARÁMETROS PARA ANÁLISIS ESTRUCTURAL

### 4.7.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Las morfologías superficiales de las películas de NiO<sub>x</sub> depositadas sobre Si se caracterizaron utilizando el instrumento NX10 (Park Systems Co., Suwon, Corea). El instrumento (Figura 4.22 (a)) se encuentra equipado con una caja anti-acústica y una mesa de aislamiento activo de vibraciones para evitar ruidos y vibraciones que pudieran afectar a las mediciones. Todas las mediciones se realizaron con una punta de sonda PPP- NCHR, con una constante de fuerza  $k = 42 \text{ N/m}$  y una frecuencia de resonancia de 330 kHz utilizando el modo sin contacto. El área escaneada fue de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ .

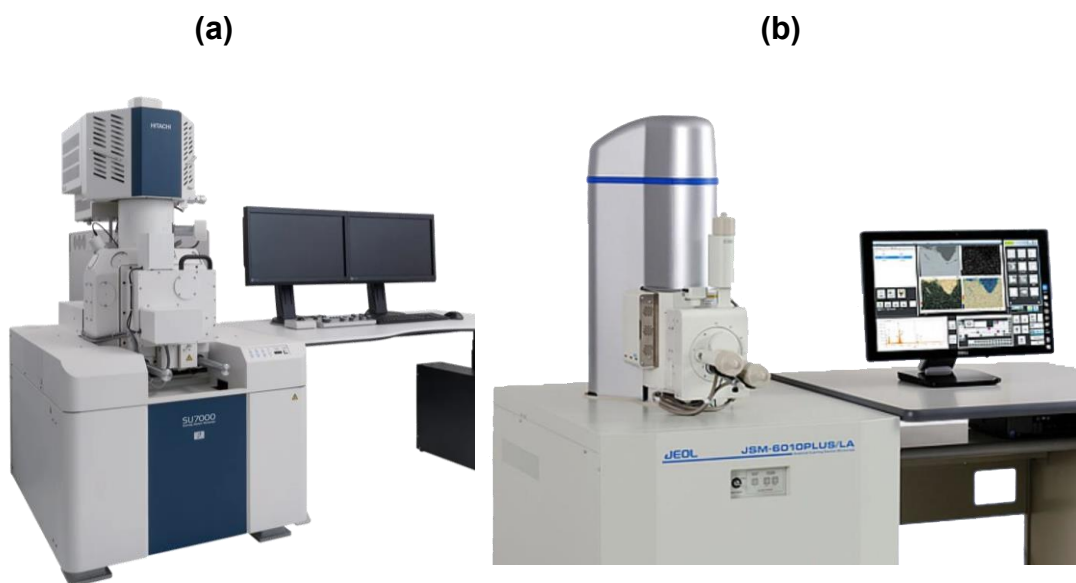


**Figura 4.22. Instrumentos Park NX10 y MFP3D-SA AFM.** Microscopio Park NX10 (a) y MFP3D-SA (b) utilizados para la caracterización de películas delgadas de NiO<sub>x</sub> y ZnO.

Para analizar la morfología superficial de las películas de ZnO y NiO<sub>x</sub> se analizaron en un microscopio MFP3D-SA (Asylum Research, California, Estados Unidos de América) trabajando en modo contacto. Se utilizó un cantiléver rectangular HQ:NSC14AIBS con una punta de Si de 8 nm, una constante elástica  $k = 5 \text{ N/m}$  y una frecuencia nominal de 160 Hz.

#### 4.7.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para la determinación de la morfología superficial de las muestras de  $\text{NiO}_x$  se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de barrido utilizando el equipo SU-7000 (HITACHI, Tokio, Japón), operando bajo un rango de voltaje de aceleración de 1 a 15 kV (Figura 4.23 (a)). Se tomaron micrografías SEM con ampliaciones desde  $1\times$  hasta  $\times 100\times$  en varios puntos aleatorios de la superficie de las muestras. En cambio, para las muestras con películas de ZnO se utilizó un equipo JSM-6010Plus/LV (JEOL, Tokio, Japón), operando en modo de alto vacío (Figura 4.23 (b)). Se utilizó un voltaje de aceleración de 20 kV y una corriente ajustada a aproximadamente 10 nA. La distancia de trabajo fue de 10 mm y se empleó un aumento de hasta  $20\times$  para la obtención de las micrografías. El sistema se operó con control automático de enfoque, astigmatismo y alineación del haz para la captura de imágenes.



**Figura 4.23. Equipos SU-7000 y JSM-6010Plus/LV. (a)** Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) HITACHI utilizado para el análisis superficial de películas delgadas de  $\text{NiO}_x$ . **(b)** Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010Plus/LV utilizado para la obtención de micrografías de películas de ZnO.

### 4.7.3 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

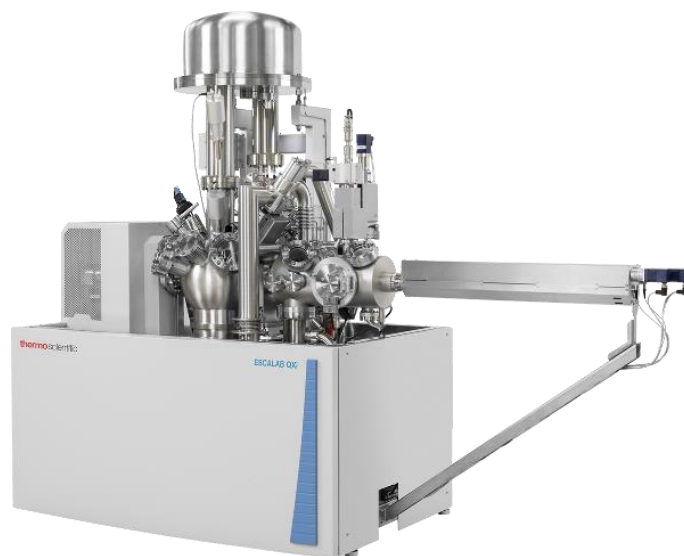
Las películas de NiO<sub>x</sub> y ZnO fueron analizadas mediante difracción de rayos X (XRD) tanto en sustratos rígidos como en sustratos flexibles. Los patrones de difracción de las películas depositadas fueron analizados utilizando el difractómetro Panalytical Empyrean (Malvern Panalytical, Malvern, Reino Unido) en configuración de incidencia rasante, utilizando radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.15405$  nm) y un detector multipaso en tiempo real XCelerator. El ángulo de incidencia fue variado en el rango de 5° a 80° con pasos de 0.06° y  $\omega = 0.5^\circ$ . El difractómetro utilizado para las mediciones de XRD se muestra en la Figura 4.24



**Figura 4.24. Difractómetro Panalytical Empyrean.** Equipo utilizado para estudiar la cristalinidad de las películas depositadas mediante *sputtering* y PE-ALD mediante su configuración de haz rasante.

#### 4.7.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X

Las muestras fueron analizadas mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para conocer la química de la superficie y la estequiometría de las películas depositadas. Se utilizó un sistema ThermoScientific ESCALAB 250Xi (Figura 4.25) el cual cuenta con una fuente de rayos X (Al K $\alpha$  = 1486.6 eV) con un monocromador.

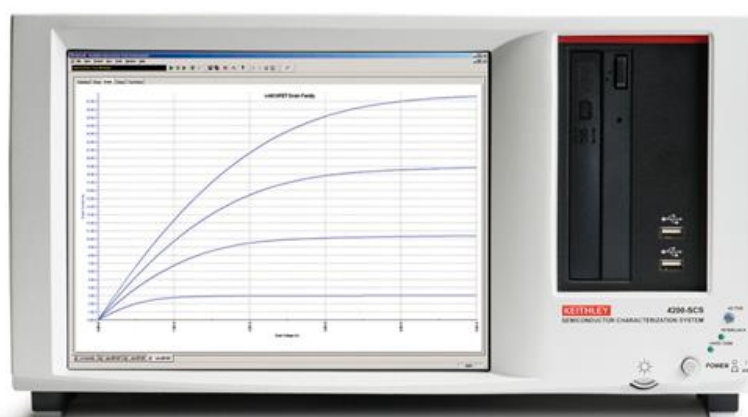


**Figura 4.25. ThermoScientific ESCALAB 250Xi.** Equipo utilizado para la obtención de espectros XPS.

Cada espectro de XPS fue adquirido en 20 escaneos con una energía de medición de 20 eV, y un paso de energía de 0.1 eV. Para la alineación espectral se utilizó el nivel de núcleo C 1s situado a 284.8 eV. Previo a las mediciones, las muestras fueron bombardeadas con iones de Ar $^{+}$  (500 eV) por 30 s. Espectros de fotoemisión de las películas de NiO $_x$  fueron analizados para el estudio de defectos, estados de oxidación y composición química relativa. Las bandas individuales de los espectros se resolvieron mediante deconvolución.

## 4.8 PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica se realizó utilizando un sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS (Figura 4.26). La configuración estándar utilizada para las mediciones fue de un tiempo de retardo de barrido de polarización de 0.5 segundos, y un tiempo de retención entre mediciones de 1 segundo. El intervalo en función de voltaje utilizado en las mediciones fue de 50 o 100 mV.



**Figura 4.26. Equipo Keithley 4200-SCS.** Analizador paramétrico que permite realizar mediciones DC sincronizadas de corriente-voltaje (I-V), capacitancia-voltaje (C-V), y caracterización por pulsos.

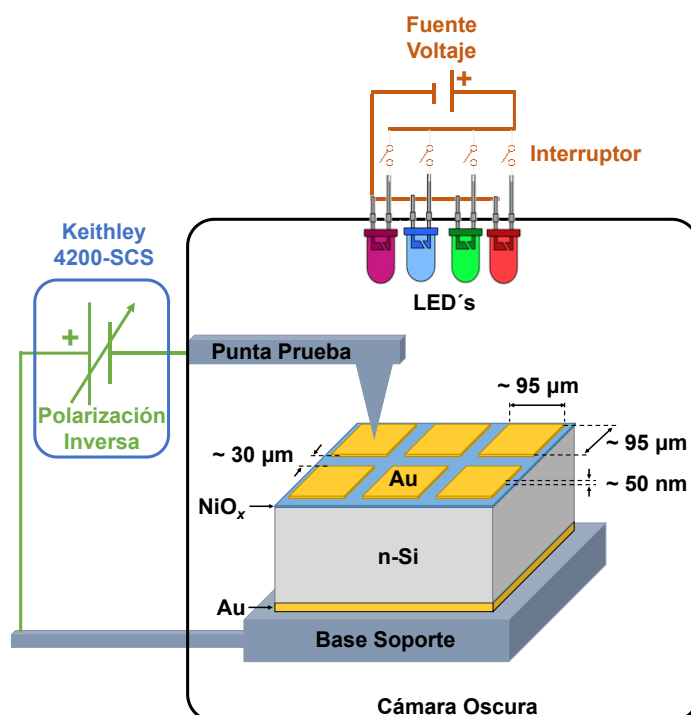
### 4.8.1 MEDICIONES CORRIENTE VOLTAJE (I-V)

Las características I-V se midieron dentro de una jaula de Faraday tanto en condiciones de oscuridad y bajo iluminación roja, verde, azul y ultravioleta mediante distintos diodos emisores de luz (LEDs). Cada una de las intensidades de potencia óptica de los LEDs se indican en la Tabla 4.1. Se realizaron mediciones en configuración transversal, donde una punta de prueba contactó el electrodo superior de la muestra, mientras que el electrodo inferior se contactó eléctricamente a una base conductora, o donde una punta de prueba contactó a la película de ITO (siendo un óxido conductor transparente) que actúa como contacto inferior.

Color	Longitud de onda del fotón/Energía (nm/eV)	Intensidad de potencia óptica
Rojo	635/1.95	3.71
Verde	530/2.34	1.03
Azul	400/3.10	1.31
UV	365/3.40	0.335

**Tabla 4.1. Potencia óptica de LEDs.** Potencia óptica de los diodos emisores de luz utilizados durante mediciones eléctricas. [108]

En la Figura 4.27 se observa la configuración del equipo para caracterización eléctrica, el diagrama muestra una medición transversal, y la posición de los LEDs sobre la muestra, los cuales son encendidos selectivamente durante las mediciones, la polarización de la muestra es dependiente de la configuración del equipo y puede ser alternada a polarización directa o inversa.

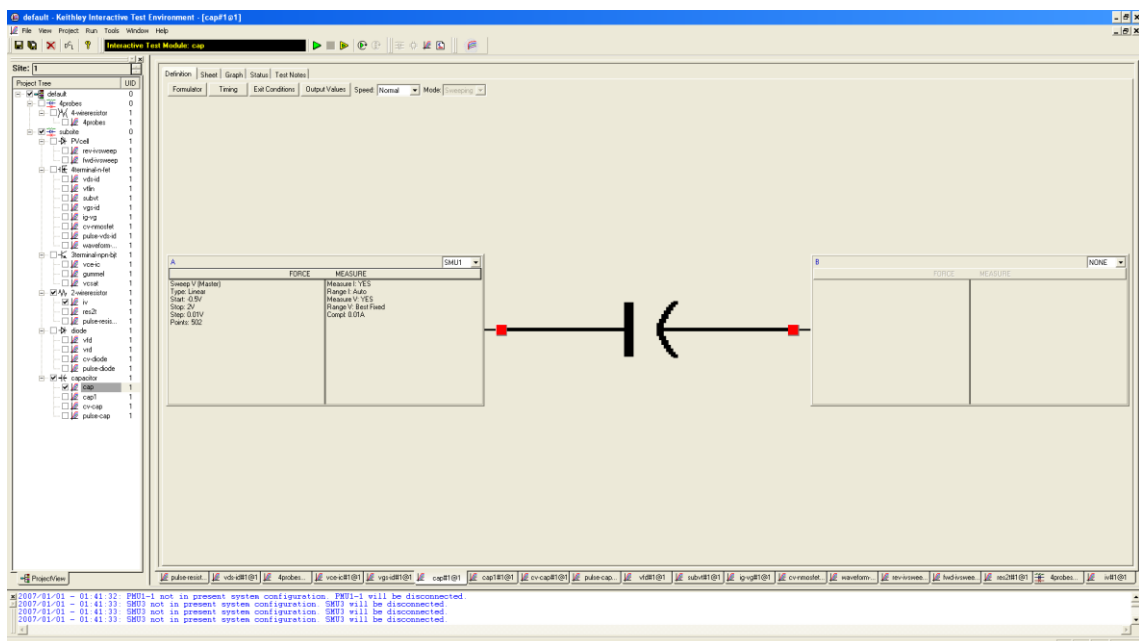


**Figura 4.27. Configuración transversal de caracterización eléctrica.** Diagrama de configuración transversal dentro de la jaula de Faraday empleada para mediciones eléctricas de heteroestructuras. La presente configuración es utilizada para toda la caracterización eléctrica realizada en esta investigación.



### 4.8.2 MEDICIONES CAPACITANCIA VOLTAJE (C-V)

Las características C-V se midieron dentro de una jaula de Faraday en oscuridad en configuración transversal como se observa en el diagrama de la Figura 4.27, las mediciones se realizaron a una frecuencia de 100 kHz utilizando una señal de prueba con una amplitud de 30 mV. Las heteroestructuras fueron caracterizadas bajo polarización inversa, aplicando un doble barrido de voltaje aplicado por medición. La Figura 4.28 muestra la interfaz para la configuración de las mediciones C-V en el equipo Keithley 4200-SCS.



**Figura 4.28. Interfaz de caracterización C-V.** Interfaz gráfica *Keithley Interactive Test Environment* (KITE) la cual permite la configuración de parámetros para caracterización Capacitancia-Voltaje (C-V).

# 5 RESULTADOS

Este capítulo nos muestra una perspectiva acerca de los fotodetectores y su importancia, se da una breve explicación sobre la problemática presentada, y la importancia del proyecto para aportar una posible solución y/o conocimiento nuevo.

*“The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.”*

*Sir William Bragg*

## 5.1 CARACTERIZACIÓN DE HETEROESTRUCTURAS NiO<sub>x</sub>/Si

En primera instancia se caracterizaron las películas delgadas de NiO<sub>x</sub> y posteriormente se estudiaron las propiedades de los dispositivos NiO<sub>x</sub>/Si.

### 5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE NiO<sub>x</sub>

#### 5.1.1.1 ELIPSOMETRÍA

A partir de las mediciones mediante elipsometría y el análisis utilizando el modelo de dispersión de Cauchy se estimaron los grosores de las películas de NiO<sub>x</sub> depositadas mediante RF *sputtering* (Tabla 5.1), obteniendo los siguientes resultados:

Temperatura deposición	Espesor	Tiempo de deposición	Tasa deposición
RT	41.5 nm	6 min	6.91 nm / min
50 °C	48.9 nm	6 min	8.15 nm / min
100 °C	36.0 nm	6 min	6 nm / min

**Tabla 5.1. Espesor de películas de NiO<sub>x</sub> a RT, 50 °C y 100 °C.** Análisis de espesor y tasa de deposición de películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50° y 100°C mediante RF *sputtering*.

Temperatura deposición	Índice de refracción (n) (λ = 632 nm)	Coefficiente de extinción (k) (λ = 632 nm)
RT	2.25	0.03
50 °C	2.29	0.044
100 °C	2.25	0.01

**Tabla 5.2. Constantes ópticas n y k de NiO<sub>x</sub> a RT, 50 °C y 100 °C.** Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50°C y 100°C mediante RF *sputtering*.

Se realizó el mismo análisis por elipsometría y el modelo de Cauchy para las muestras a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico (RTA), obteniendo los resultados presentados en la Tabla 5.3.

Temperatura deposición	Espesor	Tiempo de deposición	Tasa deposición
RT	42.5 nm	6 min	7.08 nm / min
50 °C	50.9 nm	6 min	8.48 nm / min
100 °C	37.2 nm	6 min	6.2 nm / min

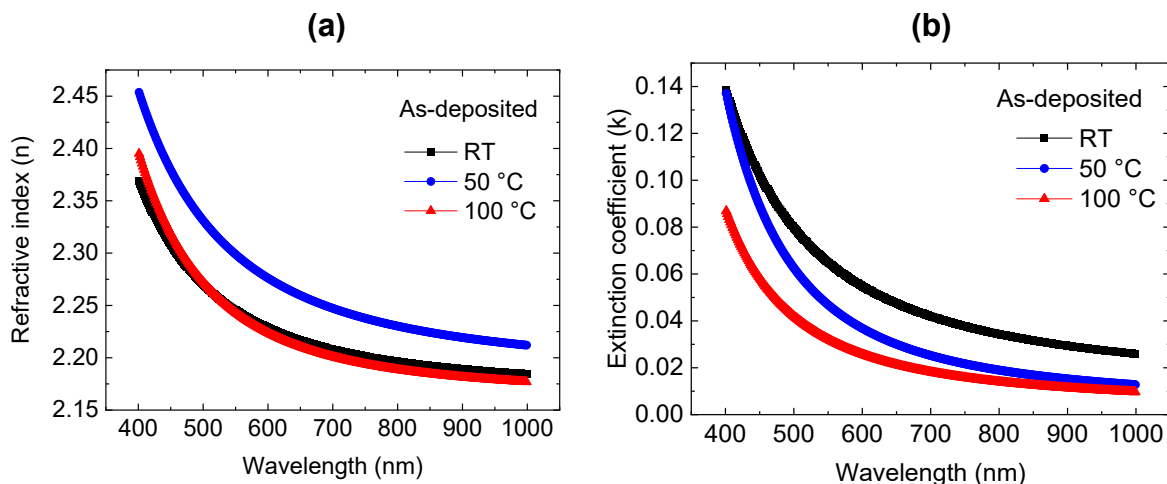
**Tabla 5.3. Espesor de películas NiO<sub>x</sub> a RT, 50 °C y 100 °C con RTA.** Análisis de espesor y tasa de deposición de películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50° y 100°C mediante RF *sputtering* a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico.

Temperatura deposición	Índice de refracción (n) (λ = 632 nm)	Coefficiente de extinción (k) (λ = 632 nm)
RT	2.16	0.007
50 °C	2.22	0.009
100 °C	2.18	0.019

**Tabla 5.4. Constantes ópticas n y k de NiO<sub>x</sub> a RT, 50 °C y 100 °C con RTA.** Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50°C y 100°C mediante RF *sputtering*.

La disminución de espesor y de tasa de deposición en las películas depositadas a 100 °C pueden atribuirse a que la temperatura del sustrato provee suficiente energía para que los átomos débilmente enlazados sean desprendidos de la superficie. Los valores de índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) son cercanos a los reportados en la literatura de películas de NiO<sub>x</sub>. [109]

A partir de la caracterización mencionada anteriormente se obtuvieron los índices de refracción (Figura 5.1 (a)) y coeficientes de extinción (Figura 5.1 (b)) de las películas de NiO<sub>x</sub> a las cuales no se les aplicó un tratamiento térmico.

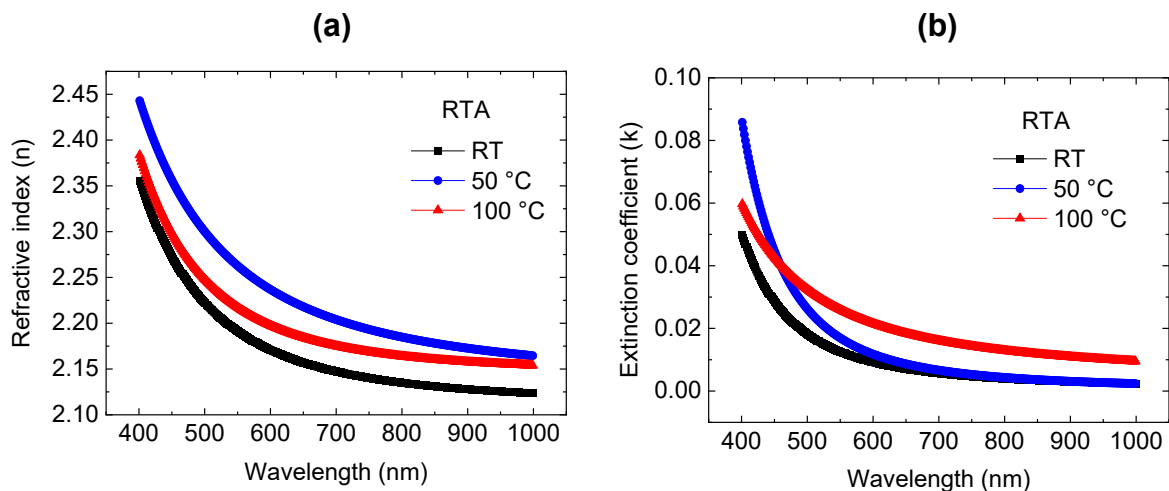


**Figura 5.1 Constantes ópticas de películas de NiO<sub>x</sub> sin RTA. (a)** Índice de refracción (n) y **(b)** coeficiente de extinción (k) de películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50 °C, y 100 °C sin tratamiento térmico.

En la Tabla 5.2 se comparan los valores del índice de refracción y de coeficiente de extinción a 632 nm para las películas de NiO<sub>x</sub> sin RTA depositadas a RT, 50 °C y 100 °C. Los resultados nos muestran una influencia de la temperatura de depósito, especialmente a 50 °C, esto se podría atribuir a que la temperatura permitió una mejor cristalización durante el depósito, otro de los factores a destacar es que, al ser la película con mayor espesor, la cristalinidad de la misma tiende a ser mayor como ha sido reportado anteriormente por otros trabajos. [110] Esto podría explicar el mayor índice de refracción en comparación con las películas depositadas a RT y 100 °C.

El comportamiento decreciente del coeficiente de extinción (k) en base a la temperatura de deposición se puede correlacionar con la rugosidad de la superficie de las películas depositadas, por lo tanto, un mayor coeficiente de extinción podría indicar una película con una superficie de mayor rugosidad.

Mediante las mediciones de elipsometría, se obtuvo el índice de refracción (Figura 5.2 (a)) y coeficiente de extinción (Figura 5.2 (b)) de las películas a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico, obteniendo los siguientes resultados.



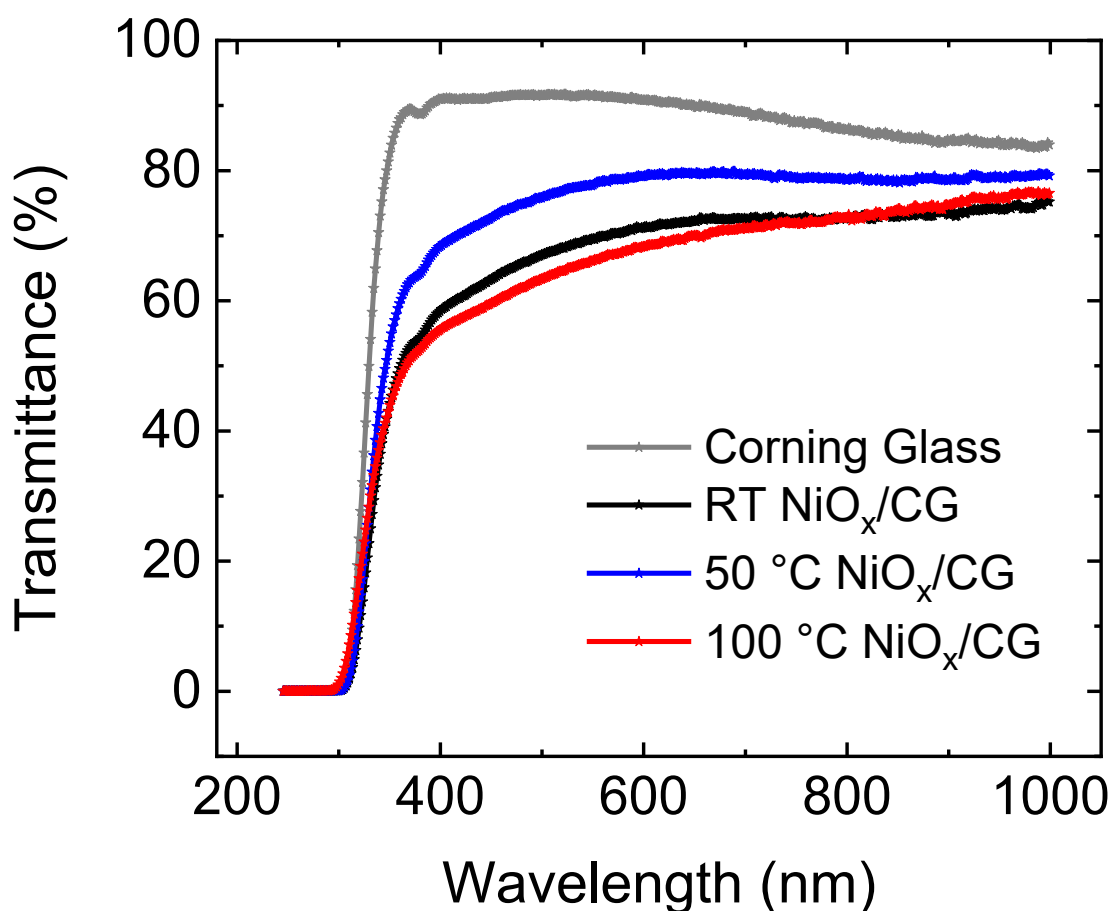
**Figura 5.2. Constantes ópticas de películas de NiO<sub>x</sub> con RTA. (a)** Índice de refracción (n) y **(b)** coeficiente de extinción (k) de películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50 °C, y 100 °C con tratamiento térmico.

En la Tabla 5.4 se comparan los valores del índice de refracción y de coeficiente de extinción a 632 nm para las películas de NiO<sub>x</sub> con RTA depositadas a RT, 50 °C y 100 °C. Los resultados nos muestran la influencia del tratamiento térmico aplicado en las constantes ópticas de NiO<sub>x</sub>, se observa que el RTA disminuyó el índice de refracción de la película depositada a 100 °C, esto pudo ser resultado de cambios estructurales en la película. La película de 100 °C se posicionó entre RT y 50 °C las cuales no presentan un cambio significativo en sus valores de índice de refracción a partir del proceso de RTA.

En cuanto al coeficiente de extinción, se observa una disminución considerable en comparación con las muestras sin tratamiento térmico, a partir de RTA se observa que la película depositada a RT es la película con menor coeficiente de extinción, seguida de la película depositada a 50 °C, esto se puede deber a una disminución de defectos en la película (bulto). A 100 °C se observa un ligero aumento de k, lo cual puede deberse a cambios estructurales resultantes del proceso de RTA.

5.1.1.2 TRANSMITANCIA DE PELÍCULAS DE NiO<sub>x</sub>

La Figura 5.3 muestra los espectros de transmisión de un sustrato Corning Glass (CG) y de películas de NiO<sub>x</sub> depositadas sobre CG a RT, 50 °C y 100 °C. Se puede observar que la transparencia del CG es de  $\geq 80\%$  en el rango de 350-1000 nm. La transmitancia de las muestras con películas de NiO<sub>x</sub> varía entre  $\sim 60$  y 80% en el rango visible-IR cercano (400-1000 nm).

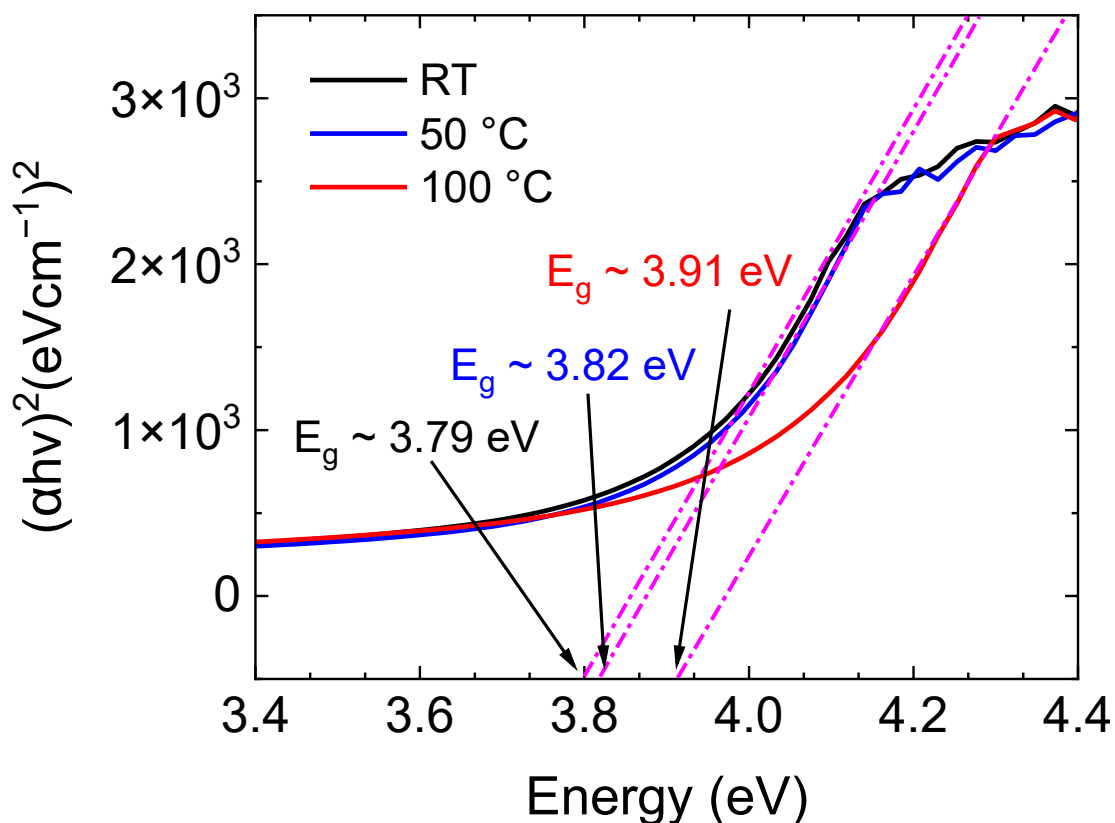


**Figura 5.3. Espectro de transmisión de CG y NiO<sub>x</sub>/CG sin RTA.** Transmisión de sustrato Corning Glass y películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50°C y 100°C sobre Corning Glass

A partir del espectro de transmisión, se puede observar que la película con mayor transparencia fue la depositada a 50 °C, mientras que las depositadas a 50 °C y 100 °C tienen valores muy similares, variando ligeramente en distintos rangos de medición.

## 5.1.1.3 MÉTODO DE TAUC-PLOT

A partir de los espectros de transmisión se utilizó el método de Tauc plot para estimar el *bandgap* de cada muestra, obteniendo los resultados presentados en la Figura 5.4.



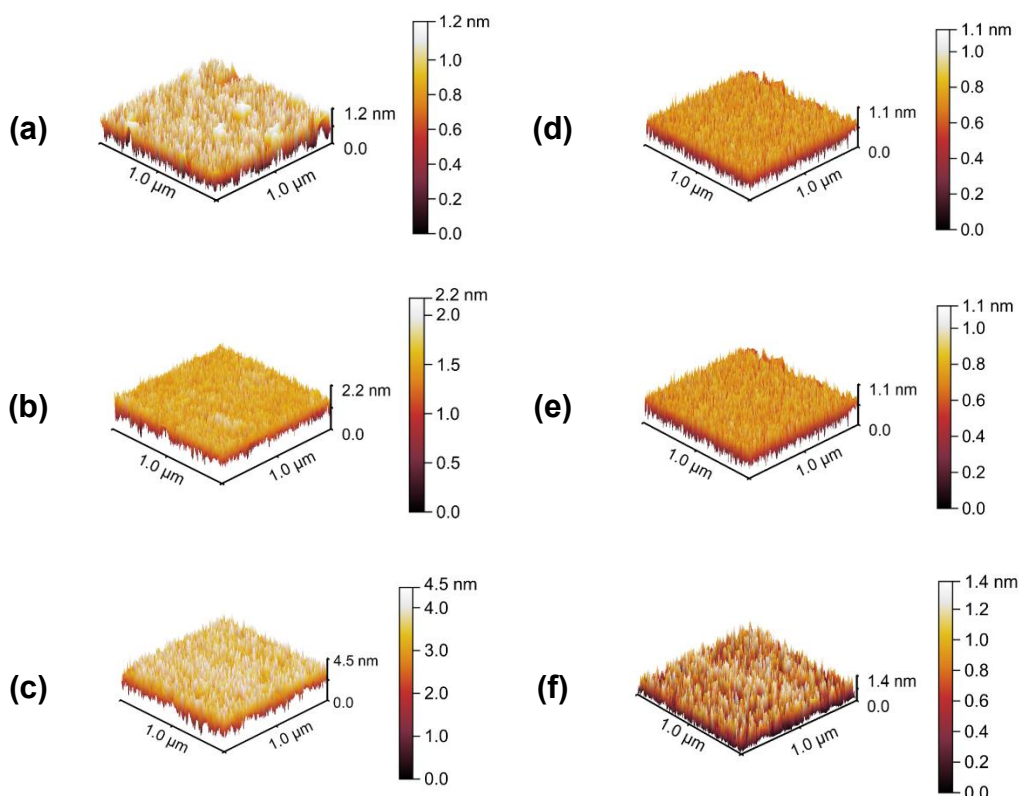
**Figura 5.4.** *Bandgap* de películas de NiO<sub>x</sub> determinadas por Tauc plot. A partir del espectro de transmisión se calculó la absorbancia y se estimaron los *bandgaps* de las películas de NiO<sub>x</sub> a RT, 50°C y 100°C sin RTA.

El *bandgap* obtenido a RT, 50°C y 100°C fue de 3.79, 3.82, y 3.91 eV respectivamente, los cuales coinciden con los valores reportados en la literatura. [27,111–113]. Se puede observar un aumento de *bandgap* en función de la temperatura de deposición de NiO<sub>x</sub>.



## 5.1.1.4 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Se realizó un análisis de AFM para estudiar la morfología superficial de las películas de  $\text{NiO}_x$ , obteniendo los resultados presentados en la Figura 5.5 para las muestras sin tratamiento térmico y las muestras a las que se les aplicó un proceso de RTA.



**Figura 5.5. Resultados AFM de las películas depositadas de  $\text{NiO}_x$ .** Sin tratamiento térmico: (a) RT, (b) 50°C y (c) 100°C, y con RTA: (d) RT, (e) 50°C y (f) 100°C.

Se obtuvieron superficies lisas para las películas depositadas a (a) RT, (b) 50 °C y (c) 100 °C con valores de raíz cuadrada media (RMS) de 0.6, 0.49 y 0.46 nm, respectivamente. Se puede observar una ligera disminución de RMS por la aplicación de temperatura, la cual puede ser atribuida a que la energía térmica pudiera promover una reorganización de los átomos superficiales de las películas de  $\text{NiO}_x$ , lo que da lugar a una superficie con menor rugosidad.

Al aplicar un tratamiento térmico a las muestras, los valores de rugosidad RMS (Tabla 5.5) para las películas depositadas a (d) RT, (e) 50 °C y (f) 100 °C son de 0.72, 0.42 y 0.62 nm respectivamente. Al comparar los resultados, se puede observar que el proceso de RTA conduce a un ligero aumento de la rugosidad de las películas a RT y 100 °C, pero a una pequeña disminución de RMS de la película depositada a 50 °C.

Muestra	RMS (Sin RTA)	RMS (RTA)
RT	0.6 nm	0.72 nm
50 °C	0.49 nm	0.42 nm
100 °C	0.46 nm	0.62 nm

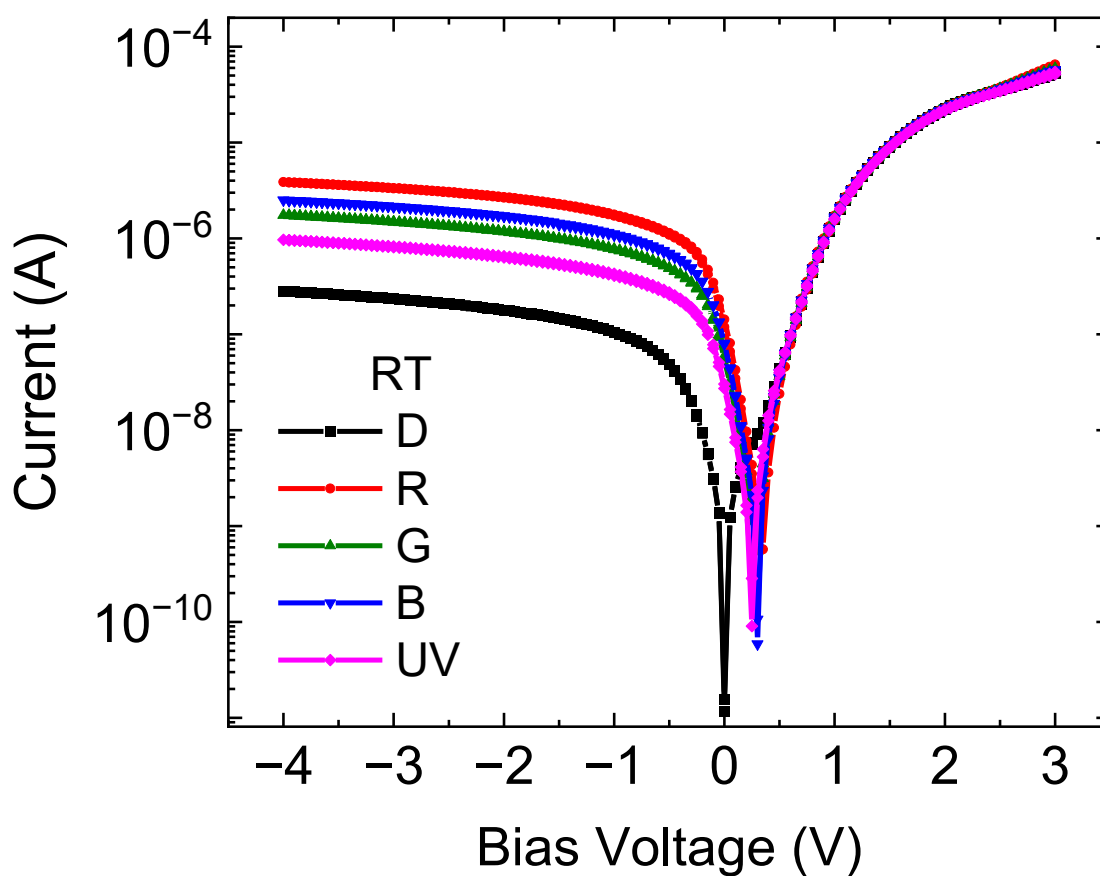
**Tabla 5.5. Rugosidad RMS de películas de NiO<sub>x</sub> sin RTA y con RTA.** Valores de Raíz Cuadrada Media (RMS) de películas depositadas a RT, 50°C y 100°C sin tratamiento térmico y con RTA.

### 5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE FOTODETECTORES BASADOS EN NiO<sub>x</sub>

A partir de la caracterización eléctrica de los fotodiodos NiO<sub>x</sub>/Si se obtuvieron las características I-V de los dispositivos con películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50 °C y 100 °C, sin tratamiento térmico. El rango de polarización para estos fotodiodos fue de (-4 V a 3 V). A partir de mediciones consecutivas se pudieron observar curvas I-V sin ningún tipo de histéresis, lo que indica una baja densidad de trampas profundas en la película de NiO<sub>x</sub> y en la región interfacial NiO<sub>x</sub>/Si.

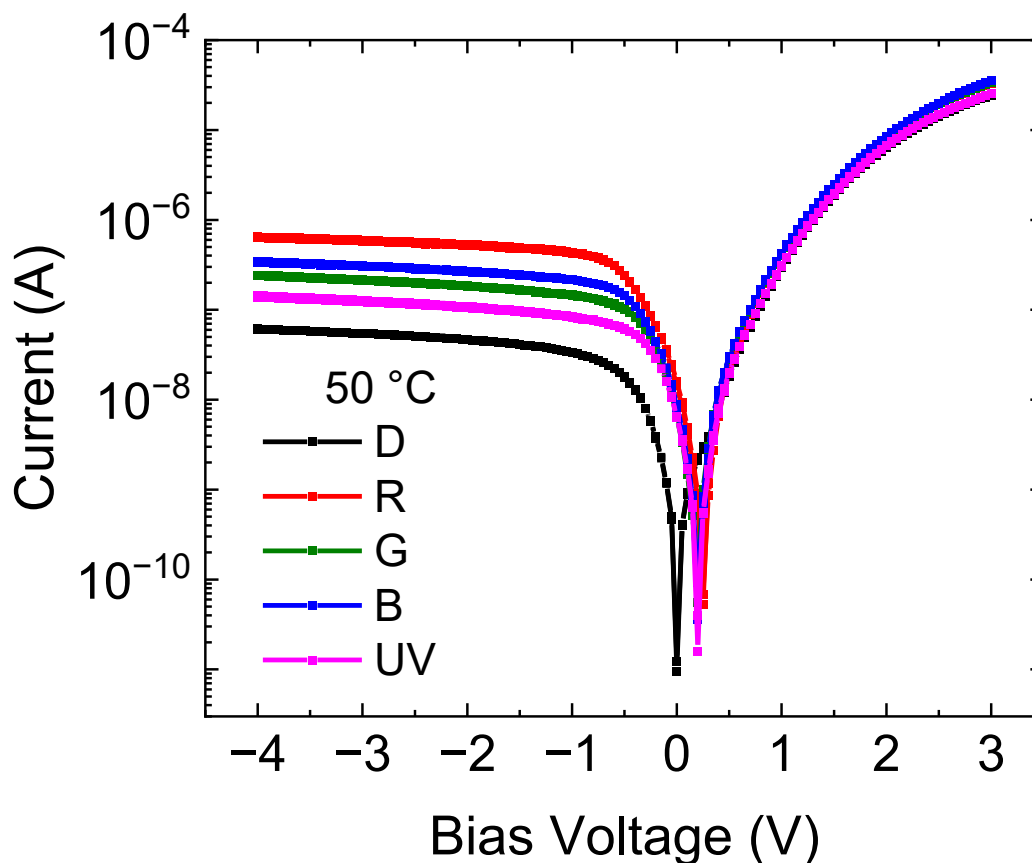
## 5.1.1.1 MEDICIONES CORRIENTE VOLTAJE (I-V)

Para el fotodiodo con película de NiO<sub>x</sub> depositada a RT (Figura 5.6), se obtuvo una dependencia rectificadora en polarización inversa bajo oscuridad de  $3 \times 10^{-7}$  A. Se observa la presencia de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de aproximadamente 0.25 V dependiente de la intensidad de la luz incidente, se obtuvo una corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ) de  $1.3 \times 10^{-7}$  A,  $5.70 \times 10^{-8}$  A,  $7.97 \times 10^{-8}$  A,  $2.87 \times 10^{-8}$  A, bajo incidencia de luz roja, verde, azul y UV, respectivamente.



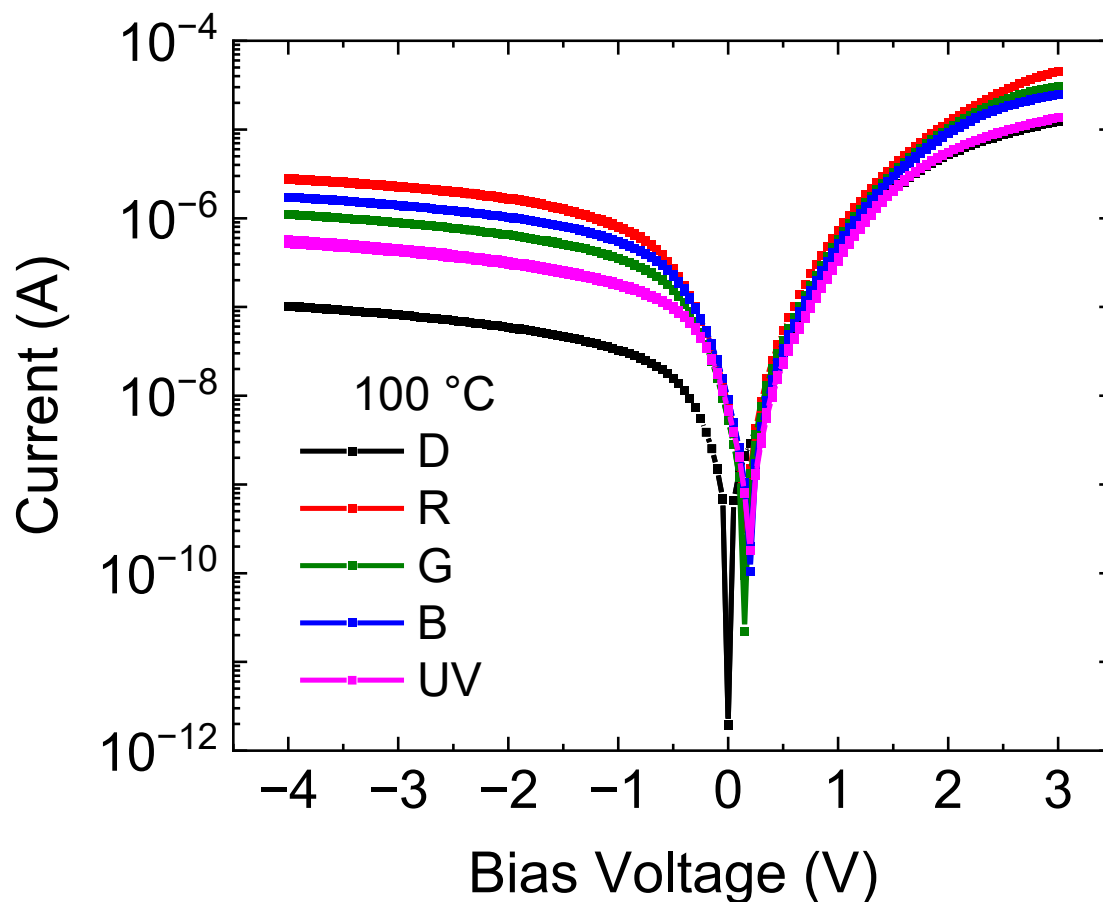
**Figura 5.6.** Característica I-V del fotodiodo con NiO<sub>x</sub> depositado a RT. Curva característica I-V del fotodiodo con película de NiO<sub>x</sub> depositada a RT en condiciones de oscuridad, y bajo iluminación de luz roja, verde, azul y UV.

El fotodiodo con película de NiO<sub>x</sub> depositada a 50°C (Figura 5.7) presentó una dependencia rectificadora en polarización inversa bajo oscuridad de  $7 \times 10^{-8}$  A. Se observa la presencia de voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) de aproximadamente 0.20 V dependiente de la intensidad de la luz incidente. Se observa una corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ) de  $1.5 \times 10^{-8}$  A,  $6.7 \times 10^{-9}$  A,  $8.5 \times 10^{-9}$  A,  $6.4 \times 10^{-9}$  A, bajo incidencia de luz roja, verde, azul y UV, respectivamente.



**Figura 5.7. Característica I-V del fotodiodo con NiO<sub>x</sub> depositado a 50 °C.** Curva característica I-V del fotodiodo con película de NiO<sub>x</sub> depositada a 50 °C en condiciones de oscuridad, y bajo iluminación de luz roja, verde, azul y UV.

El fotodiodo con película de NiO<sub>x</sub> depositada a 100°C (Figura 5.8) presentó una dependencia rectificadora en polarización inversa bajo oscuridad de  $1 \times 10^{-7}$  A. Se observa la presencia de voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) de aproximadamente 0.20 V, dependiente de la intensidad de la luz incidente. La corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ) fue de  $7.85 \times 10^{-9}$  A,  $9.15 \times 10^{-9}$  A,  $5.25 \times 10^{-9}$  A,  $6.85 \times 10^{-9}$  A, bajo incidencia de luz roja, verde, azul y UV, respectivamente.

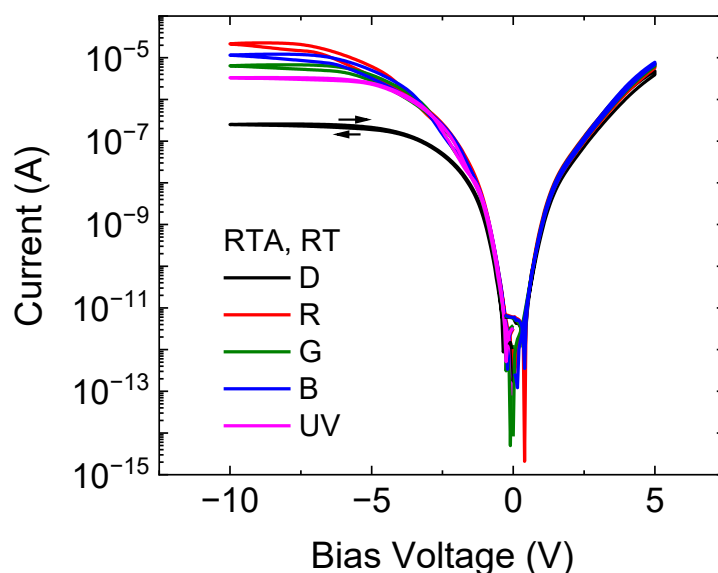


**Figura 5.8.** Característica I-V del fotodiodo con NiO<sub>x</sub> depositado a 100 °C. Curva característica I-V del fotodiodo con película de NiO<sub>x</sub> depositada a 100 °C en condiciones de oscuridad, y bajo iluminación de luz roja, verde, azul y UV.

Bajo polarización directa, la corriente aumenta exponencialmente hasta voltajes de alrededor de 1 V para el fotodiodo depositado a RT y hasta ~0.7 V para los fotodiodos depositados a 50 °C y 100 °C, al aumentar el voltaje de polarización las características cambian de forma debido a la resistencia en serie de los diodos.

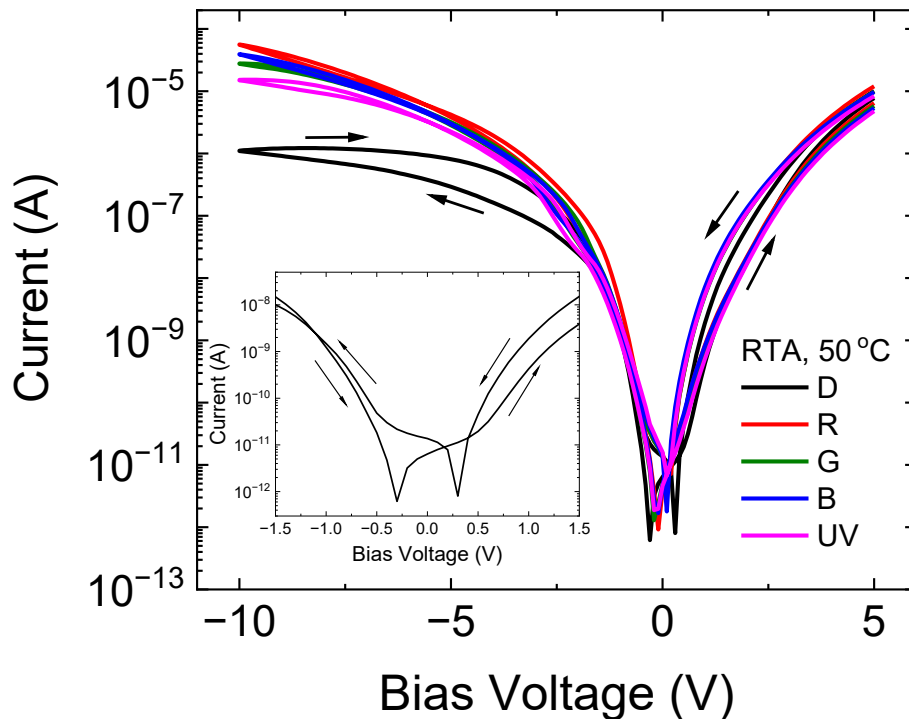
Todos los diodos muestran fotorespuesta bajo voltajes de polarización inversa ( $V_B < 0$  V) y en modo de auto-alimentación ( $V_B = 0$  V). La fotorespuesta de los diodos con la película de NiO<sub>x</sub> depositada a 100 °C son superiores a las de los diodos obtenidos a 50 °C y se aproximan a las de los fotodiodos obtenidos a RT. Sin embargo, una ventaja de los fotodiodos a 100 °C es su menor corriente en oscuridad bajo polarización inversa.

También se obtuvieron las características I-V de los dispositivos con películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50 °C y 100 °C, las cuales fueron sometidas a RTA. El rango de polarización para estos fotodiodos fue de (-10 V a 5 V). A partir de mediciones consecutivas se pudieron observar curvas I-V con histéresis, desplazamiento de curvas respecto a la dirección de polarización, y una ausencia tanto de voltaje de circuito abierto como de corriente de corto circuito. El tratamiento térmico rápido (RTA) favoreció la formación de trampas poco profundas, responsables de la histéresis observada, así como de trampas profundas, asociadas a la recombinación de fotoportadores a 0 V, tanto en la película de NiO<sub>x</sub> como en la región interfacial NiO<sub>x</sub>/Si.



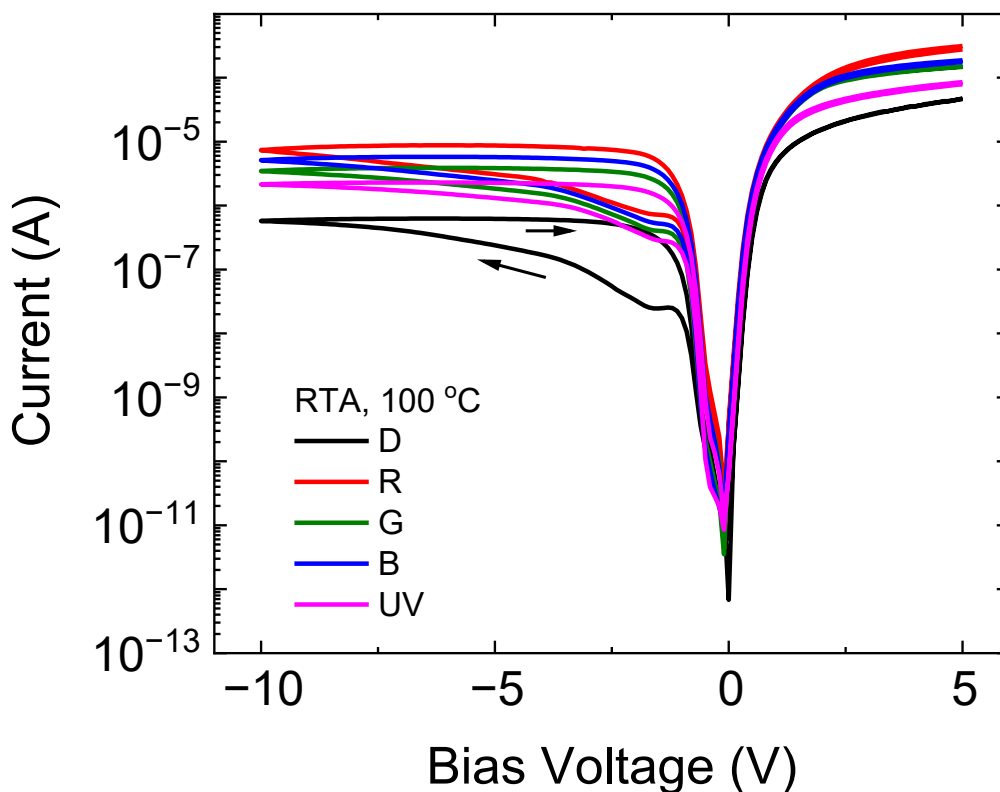
**Figura 5.9. Característica I-V del fotodiodo depositado a RT con RTA.** Curva característica I-V del fotodiodo con película de NiO<sub>x</sub> depositada a RT con RTA en condiciones de oscuridad, y bajo iluminación de luz roja, verde, azul y UV.

Para el fotodiodo con película de NiO<sub>x</sub> depositada a RT con RTA (Figura 5.9), se obtuvo una corriente en oscuridad dependiente del sentido de polarización, resultando en histéresis durante polarización inversa y directa. Un comportamiento notable es el efecto de variación de la corriente en función a la dirección del barrido de voltaje, en la Figura 5.9 se observa una corriente en oscuridad donde al realizar el barrido de voltaje de 0V a -10V se obtiene una menor corriente, en comparación cuando se realiza el barrido de -10 V a 0 V. Por lo tanto, la corriente es dependiente de la dirección del barrido de voltaje.



**Figura 5.10. Característica I-V del fotodiodo depositado a 50 °C con RTA.** Curva característica I-V del fotodiodo con película de NiO<sub>x</sub> depositada a 50 °C con RTA en condiciones de oscuridad, y bajo iluminación de luz roja, verde, azul y UV. El recuadro muestra una vista ampliada de la corriente en la región de -0.5 a 0.5 V de una curva característica que se midió entre 5 V y -10 V y luego en la dirección opuesta.

La histéresis presentada a partir de RTA es más pronunciada en polarizaciones inversas y aumenta con la temperatura de deposición del NiO<sub>x</sub>. En la Figura 5.10 se puede observar que, al aumentar el voltaje de polarización desde voltajes positivos hacia 0 V, la curva cruza el eje x a un voltaje positivo de 0.3 V, lo que indica un aumento de la carga negativa atrapada en la estructura. Por el contrario, cuando el voltaje de polarización va en dirección de -10 V hacia 0 V, la curva cruza el eje x a -0.3 V, lo que indica un aumento de la carga positiva atrapada. En base a este comportamiento, es probable que la histéresis observada se deba al cambio del estado de carga de las trampas poco profundas en la interfaz de la heteroestructura NiO<sub>x</sub>/Si y en la región interfacial con la tensión de polarización, lo que nos lleva a una ausencia de voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) y corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ). Sin embargo, los valores más altos de fotocorriente en polarización inversa se obtuvieron para el fotodiodo con una película de NiO<sub>x</sub> depositada a 50 °C con RTA.



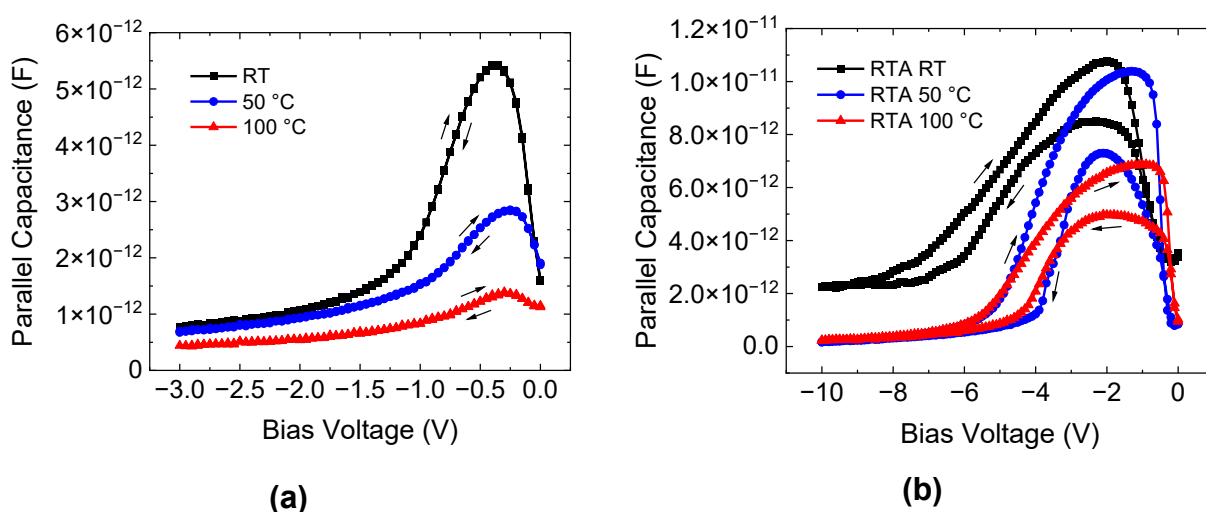
**Figura 5.11. Característica I-V del fotodiodo depositado a 100 °C con RTA.** Curva característica I-V del fotodiodo con película de NiO<sub>x</sub> depositada a 100 °C con RTA en condiciones de oscuridad, y bajo iluminación de luz roja, verde, azul y UV.

Los voltajes de polarización inversa a las que los fotodiodos entran en su estado de saturación de corriente son cercanas o superiores a  $-10$  V, como se puede observar en la Figura 5.11. Al comparar las fotocorrientes de los fotodiodos sin RTA y los que fueron sujetos a RTA se puede observar que las fotocorrientes bajo polarización negativa son mayores para los fotodiodos con RTA. Dado que no se observó ningún desplazamiento de las curvas I-V de los fotodiodos con películas de NiO<sub>x</sub> sin tratamiento térmico, se puede concluir que el proceso de RTA ha creado defectos que pueden intercambiar portadores con el sustrato de silicio y, como resultado, cambiar su estado de carga. Como se muestra en la Figura 5.11, la histéresis en polarización inversa aumenta para los fotodiodos con RTA depositadas a 100 °C.



## 5.1.1.2 MEDICIONES CAPACITANCIA VOLTAJE (C-V)

Se realizaron mediciones de capacitancia-voltaje (C-V) para estudiar detalladamente el efecto de los barridos consecutivos de voltaje de polarización inversa sobre el estado de carga de los fotodiodos. Los resultados de la Figura 5.12 (a) muestran que el barrido de voltaje en ambas direcciones (0 V a -3 V, y -3 V a 0 V) no produce histéresis en las curvas C-V de los fotodiodos con películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50 °C y 100 °C, lo que indica que no quedó alguna carga atrapada durante los barridos de voltaje en direcciones opuestas.

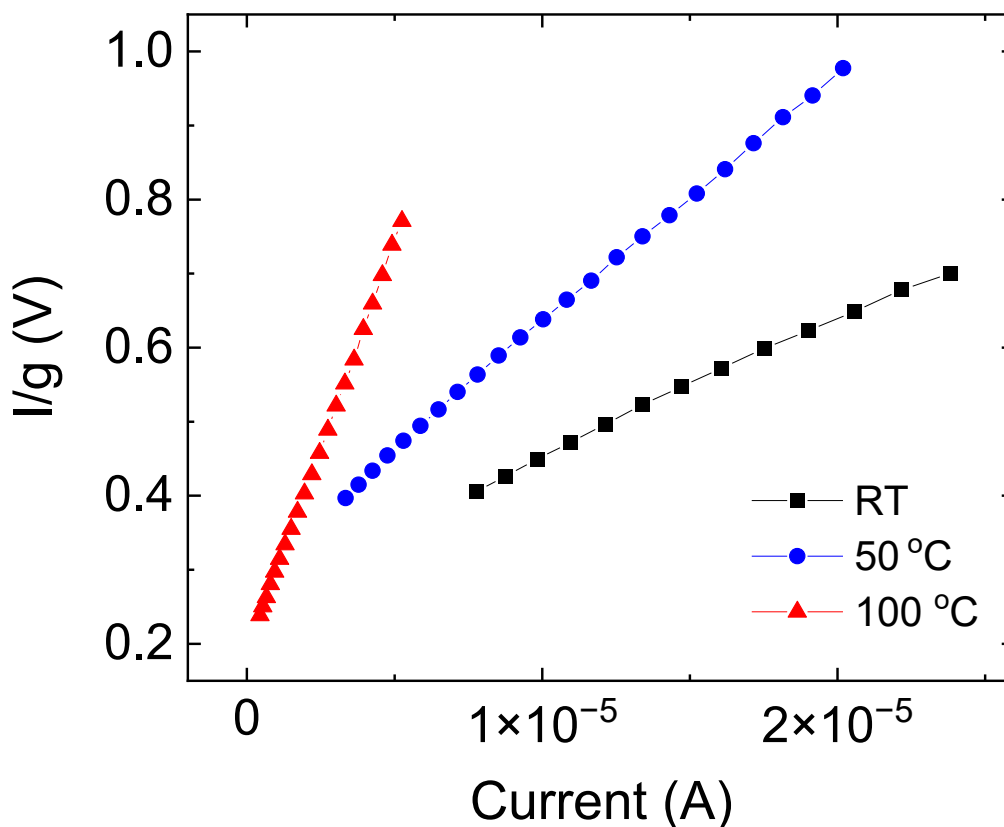


**Figura 5.12. Curva C-V de fotodiodos depositados a RT, 50°C y 100°C.** Curva característica C-V de (a) fotodiodos con películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50°C y 100°C sin tratamiento térmico, (b) fotodiodos con películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a RT, 50°C y 100°C con tratamiento térmico, bajo condiciones de oscuridad.

En comparación, al medir las características C-V de los fotodiodos sujetos a RTA bajo un barrido de polarización inversa de 0 V a -10 V y de vuelta a 0 V muestran un desplazamiento de las curvas C-V, correspondiente al aumento de la carga positiva atrapada en los fotodiodos, como se observa en la Figura 5.12 (b). De acuerdo con las características I-V, los diodos con capas de NiO<sub>x</sub> depositadas a 50 °C y 100 °C muestran una mayor histéresis en oscuridad.

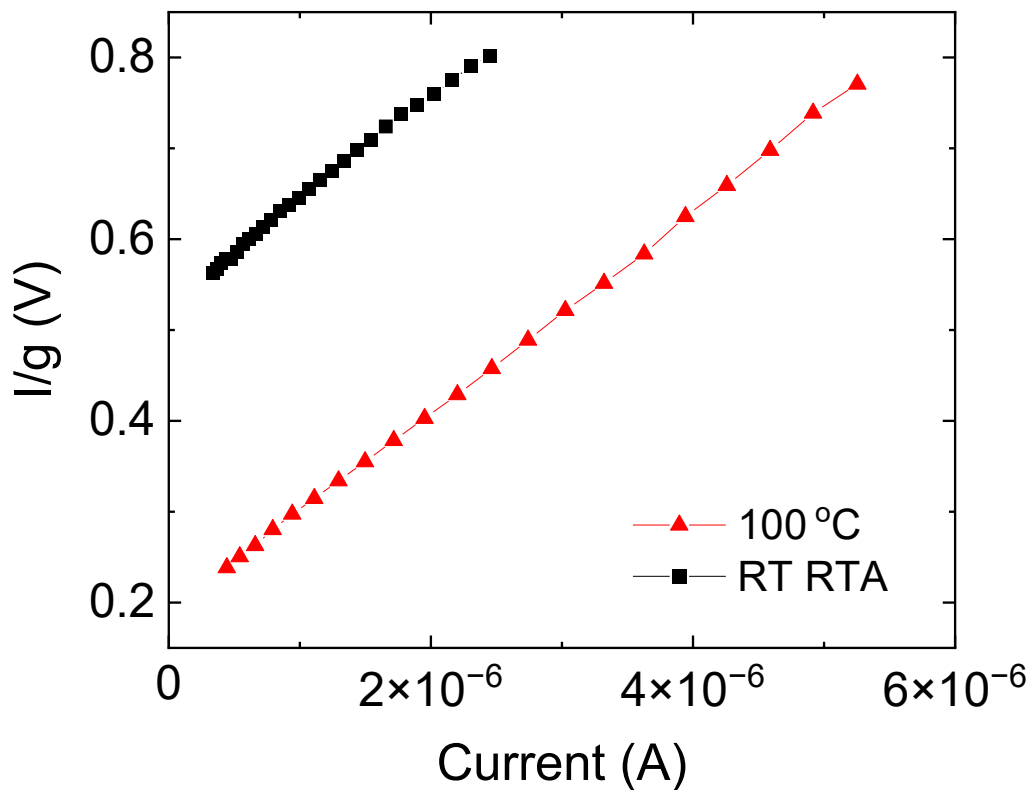
5.1.1.3 DEPENDENCIAS DE RESISTENCIA EN SERIE ( $R_s$ )

La Figura 5.13 muestra las dependencias  $I/g$  vs.  $I$  para los fotodiodos con películas de  $NiO_x$  depositadas a RT, 50 °C y 100 °C sin tratamiento térmico. Se puede observar que la pendiente de las rectas aumenta con la temperatura de deposición, lo que indica que  $R_s$  también aumenta. Dado que la resistividad de la región  $n$  (n-Si) de la heteroestructura es constante, se puede concluir que el aumento de la temperatura de deposición conduce a un aumento de la resistividad de las películas de  $NiO_x$ . Un efecto similar de aumento de resistividad se observó a una temperatura de deposición constante, pero con un aumento de la potencia de RF [108,114].



**Figura 5.13.**  $I/g$  vs  $I$  de fotodiodos depositados a RT, 50 °C y 100 °C. Comparación de dependencias  $I/g$  vs  $I$  de fotodiodos con películas de  $NiO_x$  depositadas a RT, 50 °C y 100 °C. Una mayor pendiente de línea corresponde a una mayor resistencia en serie ( $R_s$ ).

La dependencia de la corriente en polarización directa en función de la dirección de barrido de voltaje hace imposible evaluar las resistencias en serie de los diodos después del tratamiento térmico. Se obtuvo una estimación aproximada para el fotodiodo con película de  $\text{NiO}_x$  depositada a RT y sujeto a RTA utilizando la característica I-V (Figura 5.9) medida desde 0 V hacia voltajes positivos. El resultado obtenido se compara con la dependencia  $I/g$  vs.  $I$  para un fotodiodo con una capa de  $\text{NiO}_x$  depositada a  $100^\circ\text{C}$  y sin RTA (el de mayor  $R_s$ ). La pendiente observada en la Figura 5.14 para el fotodiodo depositado a RT y sujeto a RTA nos indican que el proceso de RTA conduce a valores de  $R_s$  comparables o incluso mayores a los de los fotodiodos con  $\text{NiO}_x$  depositado a  $100^\circ\text{C}$  sin RTA.



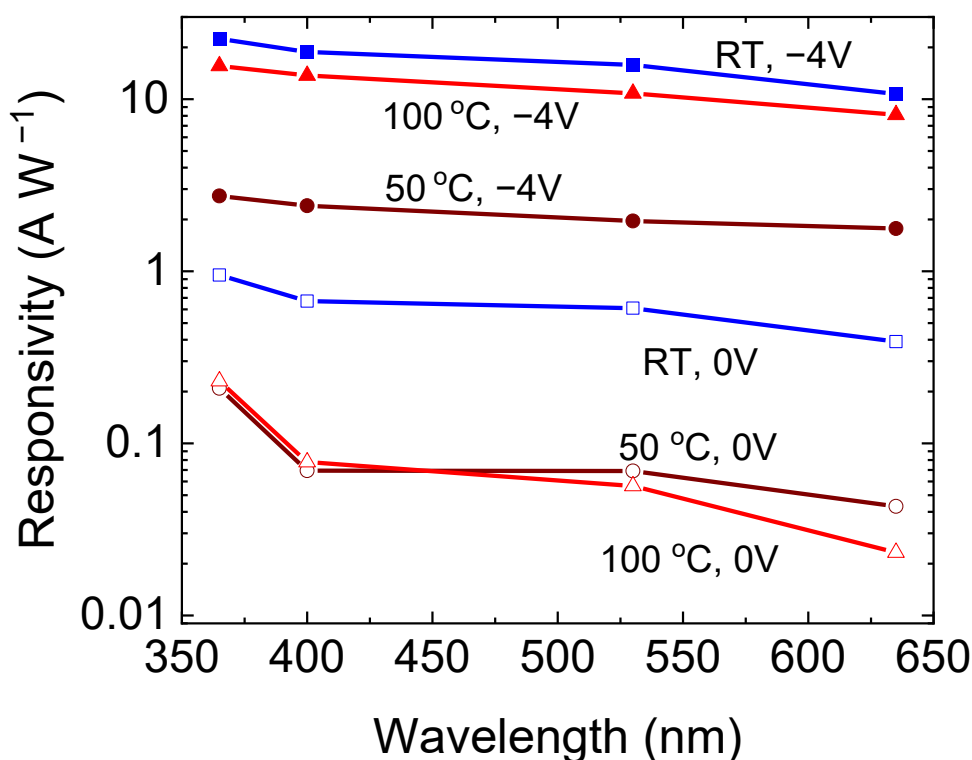
**Figura 5.14.**  $I/g$  vs.  $I$  para fotodiodos RT sin RTA, y  $100^\circ\text{C}$  con RTA. Comparación de las dependencias  $I/g$  vs  $I$  para un fotodiodo con  $\text{NiO}_x$  depositado a  $100^\circ\text{C}$ , sin RTA (línea roja) y un fotodiodo con  $\text{NiO}_x$  depositado a RT y sujeto a un proceso de RTA (línea negra). Nótese la diferencia en la escala del eje x.

## 5.1.1.4 RESPONSABILIDAD

La responsividad ( $R$ ) de los fotodiodos fabricados fue calculada a partir de

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{\lambda} \cdot A}$$

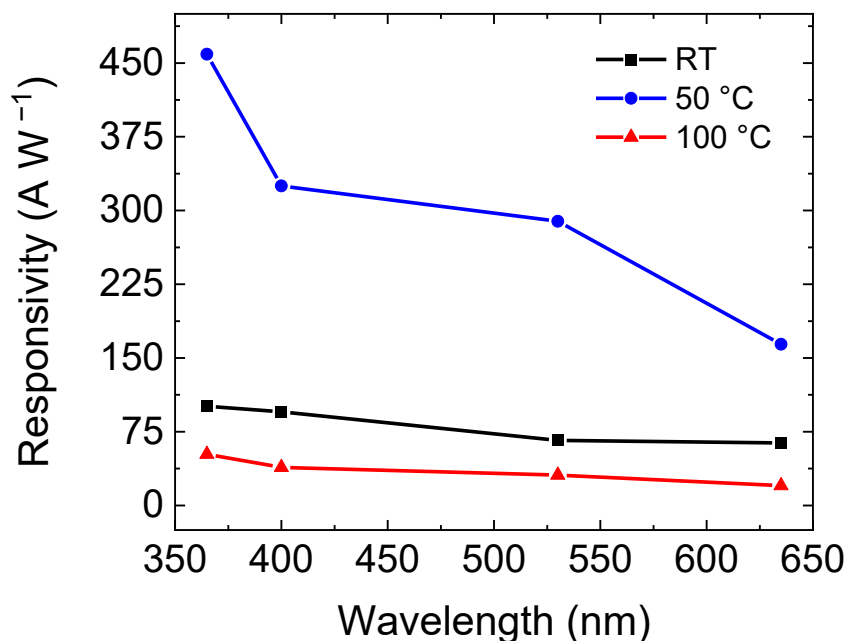
donde la fotocorriente ( $I_{ph}$ ) es la resta de la corriente bajo iluminación ( $I_{light}$ ) y la corriente en oscuridad ( $I_{dark}$ ),  $P_{\lambda}$  es la intensidad de la potencia óptica a una longitud de onda en específico ( $\lambda$ ) y ( $A$ ) es el área del electrodo superior. Para el cálculo tomamos la corriente medida de los fotodiodos bajo iluminación ( $I_{light}$ ) y la corriente medida en oscuridad ( $I_{dark}$ ).



**Figura 5.15. Responsividad de fotodiodos sin RTA.** Responsividad de fotodiodos con películas de  $\text{NiO}_x$  depositados a RT, 50 °C y 100 °C en modo de auto-alimentación ( $V_B = 0$  V) y bajo polarización inversa ( $V_B = -4$  V).

Para los fotodiodos sin RTA se determinó una alta capacidad de respuesta (Figura 5.15), la responsividad de los fotodiodos con una película de  $\text{NiO}_x$  depositada a RT es superior a la responsividad de los demás diodos en modo de auto-alimentación ( $V_B = 0$  V), así como en polarización inversa ( $V_B = -4$  V).

Para aplicaciones en las que se requiere un modo de funcionamiento de auto-alimentación, los fotodiodos depositados a RT son los más apropiados. Sin embargo, para aplicaciones en las que se requiere una mayor responsividad, los fotodiodos depositados a 100 °C pueden ser una mejor opción debido a su menor corriente en oscuridad a ( $V_B = -4$  V) y presentan una responsividad que se aproxima a la del fotodiodo con  $NiO_x$  depositado a RT.



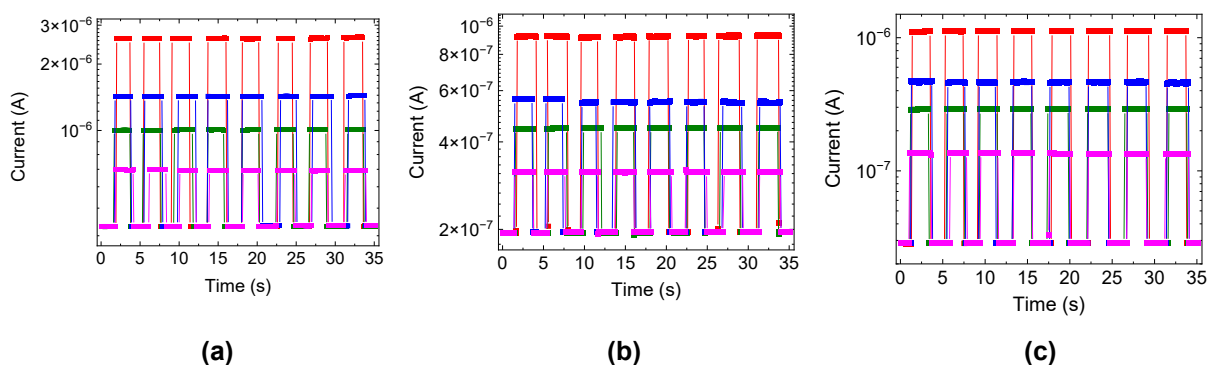
**Figura 5.16. Responsividad de fotodiodos sujetos a RTA.** Responsividad de fotodiodos con películas de  $NiO_x$  depositados a RT, 50 °C y 100 °C sujetos a RTA bajo polarización inversa ( $V_B = -10$  V).

En la Figura 5.16 se muestra la respuesta de los diodos sometidos a RTA bajo polarización inversa ( $V_B = -10$  V), con la cual se determinaron valores muy altos de responsividad, mucho más altos que los reportados en la literatura para fotodetectores de banda ancha basados en  $NiO_x$ . [27,108,115]. Aunque la responsividad del fotodiodo depositado a 50 °C y sujeto a RTA es la más alta, este fotodiodo puede ser menos apropiado debido a su mayor corriente oscura y a la falta de saturación de la fotocorriente, incluso a una tensión de polarización inversa de  $-10$  V. Aunque los fotodiodos sujetos a RTA pueden no ser apropiados para aplicaciones en las que se requiera una medición precisa de la potencia óptica, pueden ser utilizados como sensores de luz debido a su alta capacidad de respuesta.

La responsividad determinada de los fotodiodos depositados a RT y 100 °C se encuentran entre las más altas reportadas y son comparables con los resultados publicados por otros autores. En [116] informaron de una respuesta de 15.8 A/W a  $-5$  V, que es ligeramente superior al resultado obtenido para diodos a 100 °C, aunque el voltaje de polarización máximo utilizado fue de  $-4$  V.

### 5.1.1.5 FOTOESPUESTA DEPENDIENTE DEL TIEMPO

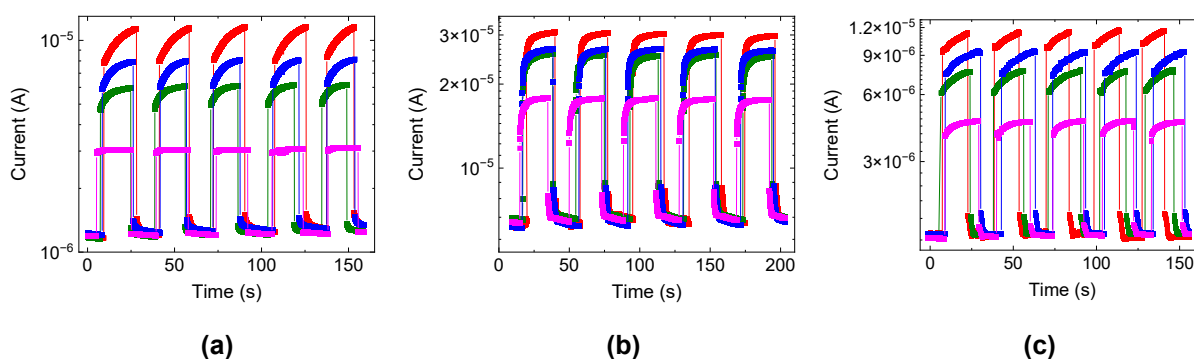
Se midió la fotorespuesta en función del tiempo de todos los fotodiodos bajo la incidencia de luz roja, verde, azul y UV. Las curvas de encendido/apagado se caracterizan por los tiempos de subida ( $\tau_r$ ) y bajada ( $\tau_f$ ), definidos como el tiempo necesario para que la fotocorriente aumente del 10% al 90% de su valor máximo o disminuya del 90 al 10%, respectivamente. Los valores de  $\tau_r$  y  $\tau_f$  para los fotodiodos con NiO<sub>x</sub> sin RTA son inferiores a 0.1 s (Figura 5.17)



**Figura 5.17. Fotorespuesta en función del tiempo de los fotodiodos sin RTA.**

Fotorespuesta en función del tiempo de fotodiodos con películas de NiO<sub>x</sub> sin RTA depositadas a: **(a)** RT, **(b)** 50 °C, y **(c)** 100 °C. Las curvas de conmutación de los fotodiodos se midieron con voltaje de polarización de  $-3$  V. Las líneas de color rojo, verde, azul y violeta corresponden a la iluminación por LEDs rojo, verde, azul y UV, respectivamente.

En cuanto a los fotodiodos sujetos a RTA, a partir de los resultados I-V obtenidos en las rampas de polarización inversa, como era de esperarse, el proceso de RTA puede conducir a un aumento de los tiempos de conmutaciones “on/off” con respecto a la luz incidente (encendida/apagada). Así, los valores de  $\tau_r$  para los fotodiodos con RTA depositados a RT, 50 °C y 100 °C son de 9.5, 1.7 y 8.6 s, respectivamente. Sin embargo, los tiempos  $\tau_f$  para los fotodiodos sujetos a RTA son mayores a 0.1 s. Otra observación importante es que los pulsos de voltaje utilizados fueron de ( $V_B = -8$  V), los fotodiodos con NiO<sub>x</sub> depositados a 50°C sujetos a RTA alcanzan una saturación más rápida de la fotocorriente (Figura 5.18 (b)) en comparación con los otros dos diodos (Figura 5.18 (a) y (c)).



**Figura 5.18. Fotorrespuesta en función del tiempo de los fotodiodos con RTA.**

Fotorrespuesta en función del tiempo de fotodiodos con películas de NiO<sub>x</sub> sujetas a RTA depositadas a: **(a)** RT, **(b)** 50 °C, y **(c)** 100 °C. Las curvas de conmutación de los fotodiodos se midieron con voltaje de  $-8$  V. Las líneas de color rojo, verde, azul y violeta corresponden a la iluminación por LEDs rojo, verde, azul y UV, respectivamente.

La variación de la corriente a la polarización aplicada bajo iluminación podría estar relacionada con el cambio del estado de carga de trampas poco profundas en la interfaz NiO<sub>x</sub>/Si y en la región interfacial.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN DE HETEROESTRUCTURAS NiO<sub>x</sub>/ZnO

Previa a la fabricación de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO se realizó una caracterización óptica, estructural, y eléctrica de las propiedades de las películas delgadas de NiO<sub>x</sub> y ZnO, posteriormente se estudiaron las propiedades de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO tanto en sustratos transparentes rígidos y flexibles como fotodiodos UV ciegos a la luz visible.

### 5.2.1 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE NiO<sub>x</sub>

Para las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO se depositó NiO<sub>x</sub> mediante RF *sputtering*, la deposición fue realizada utilizando los métodos mencionados en la sección 4.2, siendo específicamente NiO<sub>x</sub> depositado a temperatura ambiente a una potencia de RF de 60 W.

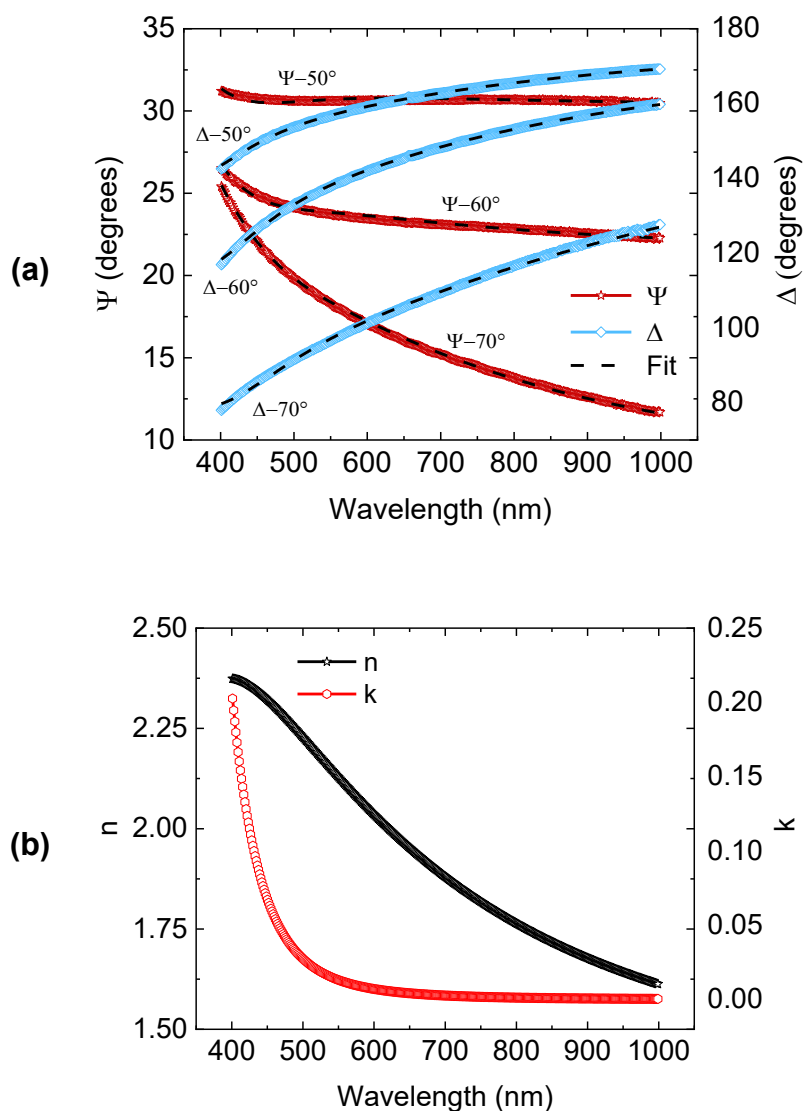
#### 5.2.1.1 ELIPSOMETRÍA

Mediante elipsometría de ángulo variable se obtuvieron las dependencias experimentales de los parámetros  $\Psi$  y  $\Delta$ , posteriormente se modeló un ajuste matemático utilizando el modelo de dispersión de Cauchy en el rango visible-infrarrojo cercano (400-1000 nm), esto se observa en la Figura 5.19 (a). A partir de este ajuste se obtuvo el espesor de la película y también se obtuvieron el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ) a lo largo del espectro visible, los valores obtenidos se presentan en la Tabla 5.6.

Temperatura de deposición	Espesor	Tiempo de deposición	Índice de refracción ( $n$ ) ( $\lambda = 632$ nm)	Coficiente de extinción ( $k$ ) ( $\lambda = 632$ nm)
RT	28 nm	6 min	1.979	0.005

**Tabla 5.6. Características de NiO<sub>x</sub> a RT.** Temperatura y tiempo de deposición, espesor, índice de refracción y coeficiente de extinción de NiO<sub>x</sub> depositado para heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO.



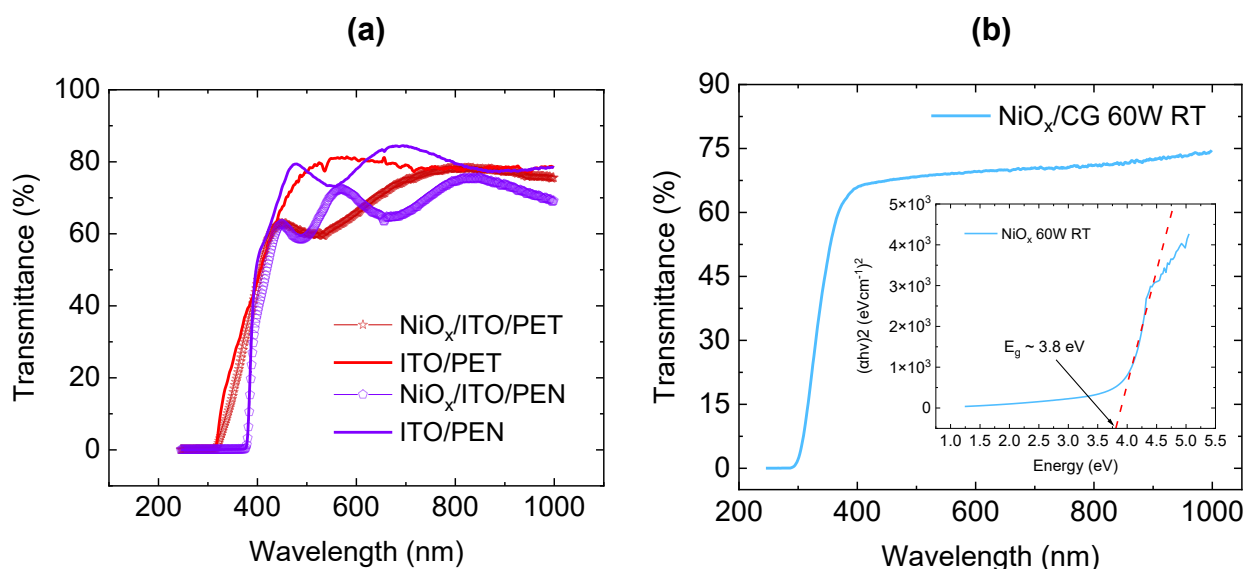


**Figura 5.19. Elipsometría de  $\text{NiO}_x$  para heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}$ . (a) Parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  y (b) constantes ópticas ( $n$ ) y ( $k$ ) de película de  $\text{NiO}_x$  utilizada para heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}$**

A partir de los resultados obtenidos de coeficiente de extinción ( $k$ ), en la Figura 5.19 (b) se observa una gran transparencia óptica en el rango visible, siendo esta una propiedad deseable para heteroestructuras con un comportamiento ciego a la luz visible. También se destaca el alto índice de refracción, el cual promueve un buen confinamiento óptico, es decir, facilita la capacidad de guiar la luz a través de la película, siendo esta una propiedad destacable ya que podría ayudar a generar patrones de interferencia óptica, lo que podría mejorar la interacción luz-materia.

## 5.2.1.2 TRANSMITANCIA Y MÉTODO DE TAUC-PLOT

La Figura 5.20 (a) muestra los espectros de transmisión de los sustratos ITO-PET e ITO-PEN los cuales presentan una transparencia de ITO-PET menor a 80% en el rango visible-IR cercano (400-1000 nm). En cambio, el sustrato ITO-PEN oscila entre valores de 75 y 85% en el rango de 400-800 nm. Además, se observa la transmitancia de la película de  $\text{NiO}_x$  sobre ambos sustratos, la transmitancia de la muestra  $\text{NiO}_x/\text{ITO}/\text{PET}$  varía entre 60 y 80% en el rango visible-IR cercano, mientras que la muestra  $\text{NiO}_x/\text{ITO}/\text{PEN}$  varía entre 60 y 75% en el mismo rango.

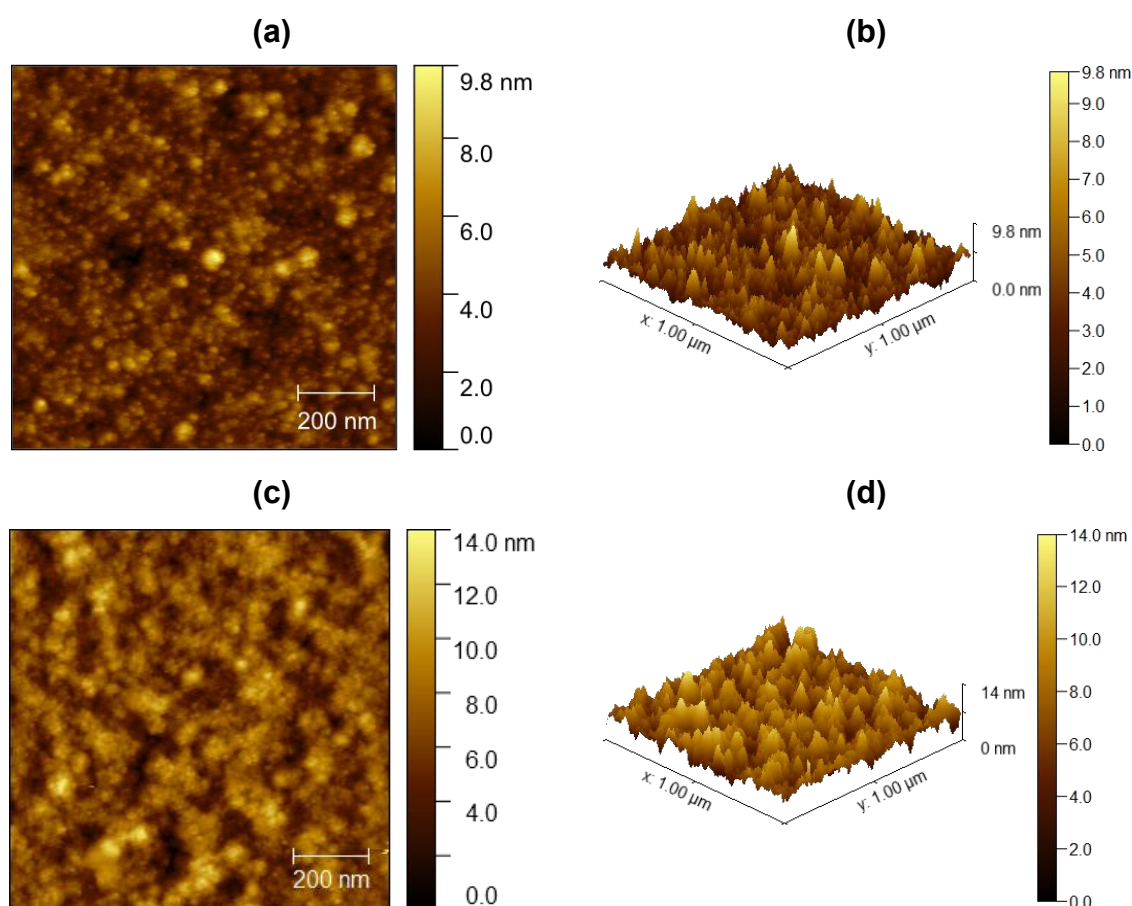


**Figura 5.20. Transmitancia y Tauc plot de  $\text{NiO}_x$ .** Espectros de transmitancia de (a) sustratos ITO-PET e ITO-PEN y muestras  $\text{NiO}_x/\text{ITO}/\text{PET}$  y  $\text{NiO}_x/\text{ITO}/\text{PEN}$ . (b) Transmitancia de película de  $\text{NiO}_x$  sobre Corning Glass, y Tauc plot para estimar el *bandgap*.

En la Figura 5.20 (b) se observa que a partir del espectro de transmisión de  $\text{NiO}_x$  se utilizó el método de Tauc plot para estimar el *bandgap*, obteniendo un valor de 3.8 eV, el cual coincide con valores reportados en la literatura. [27,111–113]

## 5.2.1.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

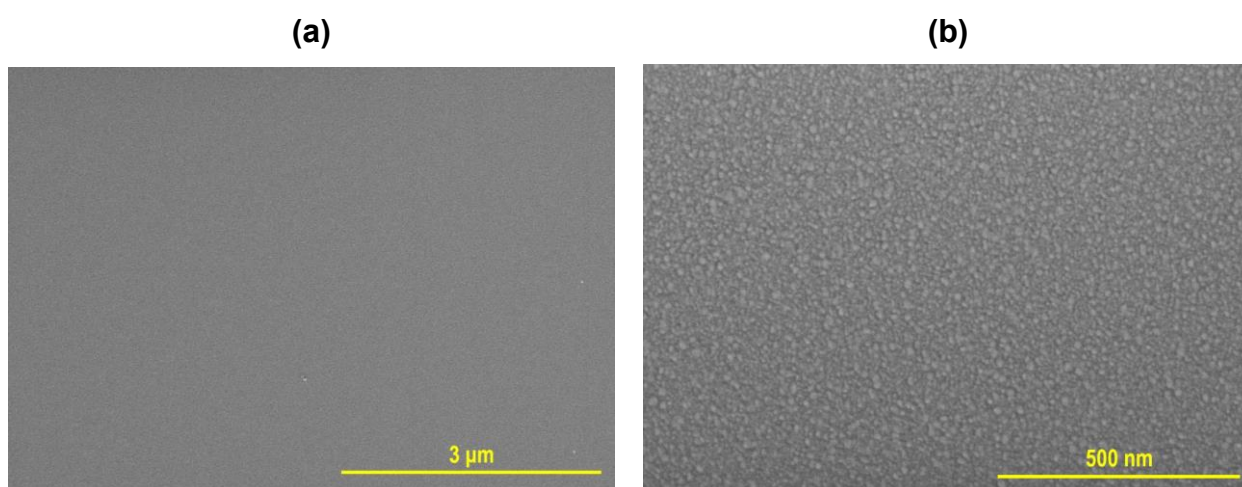
Se realizaron mediciones AFM de las películas de  $\text{NiO}_x$  depositadas sobre sustratos transparentes flexibles ITO-PET e ITO-PEN, esto con el objetivo de conocer la superficie de las películas depositadas sobre dichos sustratos. Las imágenes de la Figura 5.21 muestran la influencia del sustrato en la rugosidad superficial de  $\text{NiO}_x$ , se observa que la película de  $\text{NiO}_x$  depositada sobre ITO-PET presenta una rugosidad RMS menor (1.07 nm) a la película depositada sobre ITO-PEN (1.82 nm). Es importante destacar que dicha variación además de atribuirse al sustrato PET o PEN se atribuye a la película depositada de ITO, ya que ambos sustratos son de diferentes fabricantes con diferentes procesos de deposición.



**Figura 5.21. Análisis AFM de  $\text{NiO}_x$  sobre ITO-PET/PEN. (a)** Imagen 2D AFM de muestra  $\text{NiO}_x$ /ITO/PET, **(b)** Vista isométrica 3D de muestra  $\text{NiO}_x$ /ITO/PET, **(c)** Imagen 2D AFM de muestra  $\text{NiO}_x$ /ITO/PEN, **(d)** Vista isométrica 3D de muestra  $\text{NiO}_x$ /ITO/PEN.

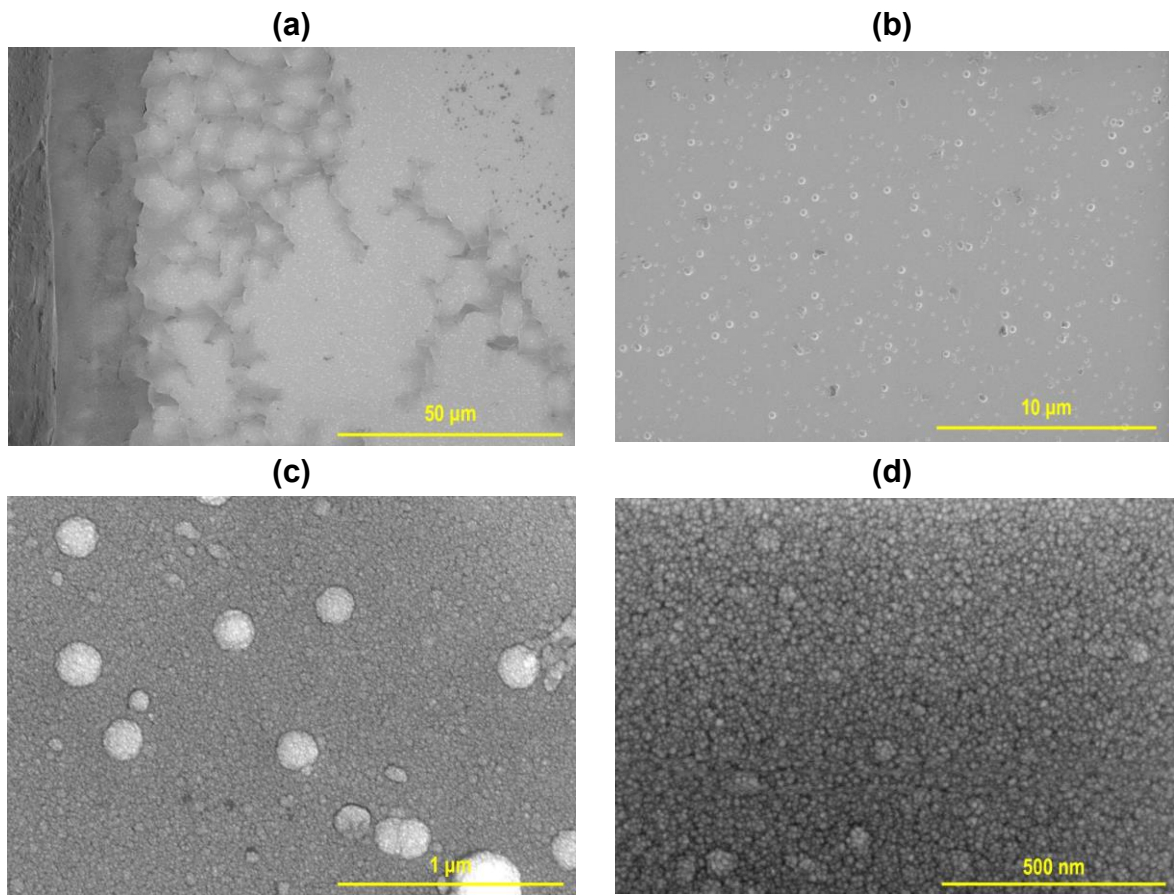
## 5.2.1.4 ANÁLISIS SEM-EDS

La Figura 5.22 muestra micrografías SEM de la película de NiO<sub>x</sub> depositada mediante RF *sputtering* sobre un sustrato rígido. En la Figura 5.22 (a) a una magnificación de 18k× se puede observar una película homogénea, lisa y sin presencia de grietas superficiales. La Figura 5.22 (b) muestra un aumento de alta resolución obtenido a una magnificación de 100k×. En ella se aprecia una rugosidad superficial homogénea con características nanométricas.

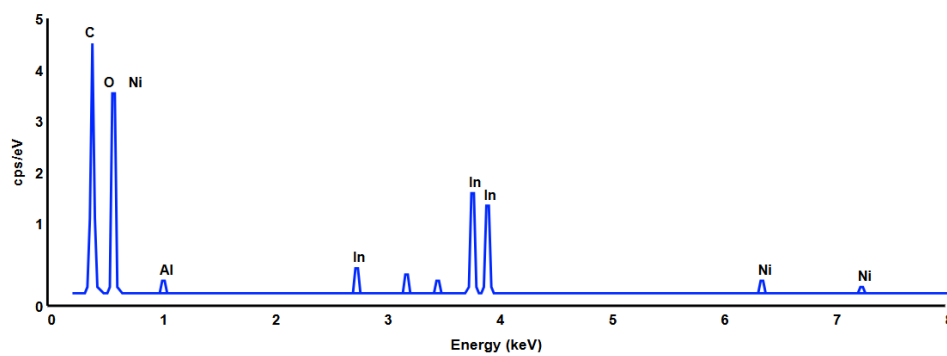


**Figura 5.22. Micrografía SEM NiO<sub>x</sub>/Si.** (a) Imagen SEM de muestra NiO<sub>x</sub>/Si a una magnificación de 18k× a 15kV. (b) Imagen SEM de muestra NiO<sub>x</sub>/Si a una magnificación de 100k× a 15kV.

Para observar la diferencia entre las películas de NiO<sub>x</sub> depositadas sobre sustratos rígidos y flexibles, se realizó un análisis de la muestra NiO<sub>x</sub>/ITO/PET mediante SEM, y se observaron diferentes regiones a lo largo de la muestra (Figura 5.23), en la sección (a) se muestra un agrietamiento posiblemente resultante de la presión que se ejerce al sujetar la muestra al porta muestras del equipo de *sputtering*. En la sección (b), (c) y (d) se muestra una película con acumulación de partículas en distintas zonas. Con el fin de identificar dichas partículas se realizó un análisis EDS de la muestra para corroborar su composición elemental, confirmando la presencia de níquel, oxígeno, indio, carbono y aluminio como se observa en la Figura 5.24.



**Figura 5.23. Micrografías SEM de NiO<sub>x</sub>/ITO/PET.** (a) Región en donde se coloca el sujetador de muestras durante el depósito de NiO<sub>x</sub> por RF *sputtering*; (b) centro de la muestra a una magnificación de 5k×; (c) centro de la muestra con magnificación 50k×; (d) centro de la muestra a una magnificación de 100k×.



Composición aproximada según el espectro:

Ni: 37.7% | In: 31.9% | O: 23.0% | C: 6.4% | Al: 1.1%

**Figura 5.24. Espectro EDS NiO<sub>x</sub>/ITO/PET.** Análisis composicional donde se observa la presencia de Ni, In, O, C, y Al.

## 5.2.1.5 MEDICIONES 4 PUNTAS Y EFECTO HALL

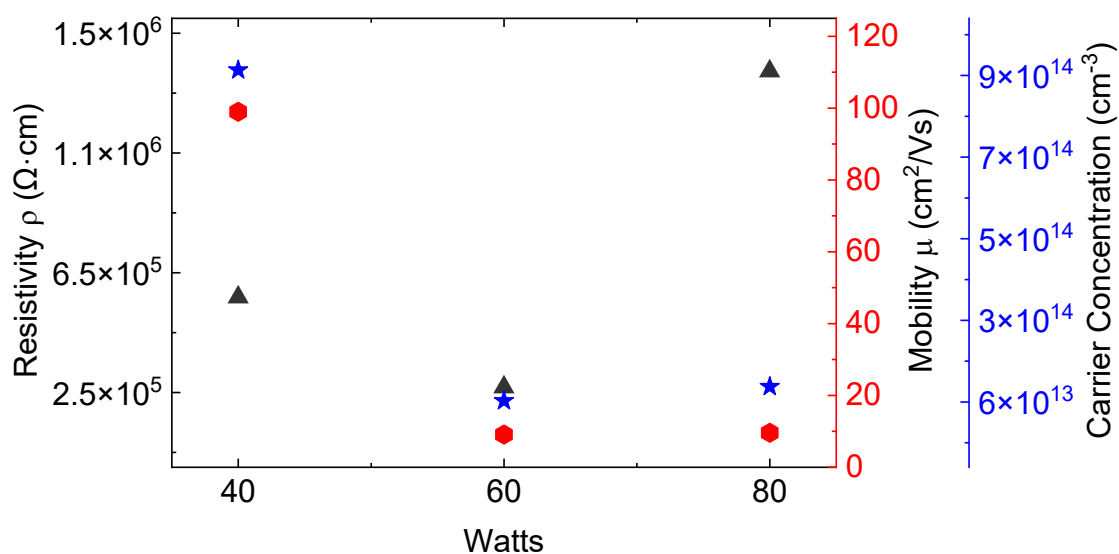
Se realizaron mediciones de resistencia mediante la técnica de cuatro puntas para determinar la resistencia laminar (*sheet resistance*) de películas delgadas de NiO<sub>x</sub>. Estas películas fueron depositadas mediante *sputtering* a temperatura ambiente (RT), a diferentes potencias de fuente RF: 40, 60 y 80 W.

A partir de mediciones de 4 puntas se obtuvieron los valores de resistencia, y después de calcularon los valores correspondientes de resistividad y resistencia laminar utilizando las ecuaciones 3.10 y 3.11 respectivamente, las cuales se encuentran en la sección 3.4.4.

Potencia de RF (W)	Resistencia ( $\Omega$ )	Sheet Resistance ( $\Omega \cdot \text{sq}$ )	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
40	$2.23 \times 10^{10}$	$1.01 \times 10^{11}$	$5.72 \times 10^5$
60	$3.88 \times 10^{10}$	$1.76 \times 10^{11}$	$1.31 \times 10^6$
80	$4.28 \times 10^{10}$	$1.94 \times 10^{11}$	$1.16 \times 10^6$

**Tabla 5.7. Resistencia,  $R_{sh}$  y  $\rho$  de películas de NiO<sub>x</sub>.** Resistencia, resistencia laminar ( $R_{sh}$ ) y resistividad ( $\rho$ ) de películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a 40, 60 y 80 W.

Los valores de resistencia obtenidos (Tabla 5.7) presentaron poca variación entre las muestras, lo cual se atribuye a la elevada resistividad intrínseca de las películas de NiO<sub>x</sub> y a las limitaciones instrumentales, ya que las mediciones se realizaron cerca del límite del rango de medición de los equipos utilizados. Para obtener mejores datos y una mayor precisión en la caracterización eléctrica, se implementaron mediciones mediante el método Van der Pauw y efecto Hall, ya que el equipo utilizado para dichas mediciones permite un control más preciso de la corriente inyectada en las películas, ofrece diferentes configuraciones de medición y permite extraer más información sobre las muestras analizadas. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.25, en la cual se reporta la resistividad, movilidad y concentración de portadores de las películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a 40, 60 y 80 W de potencia de fuente RF.

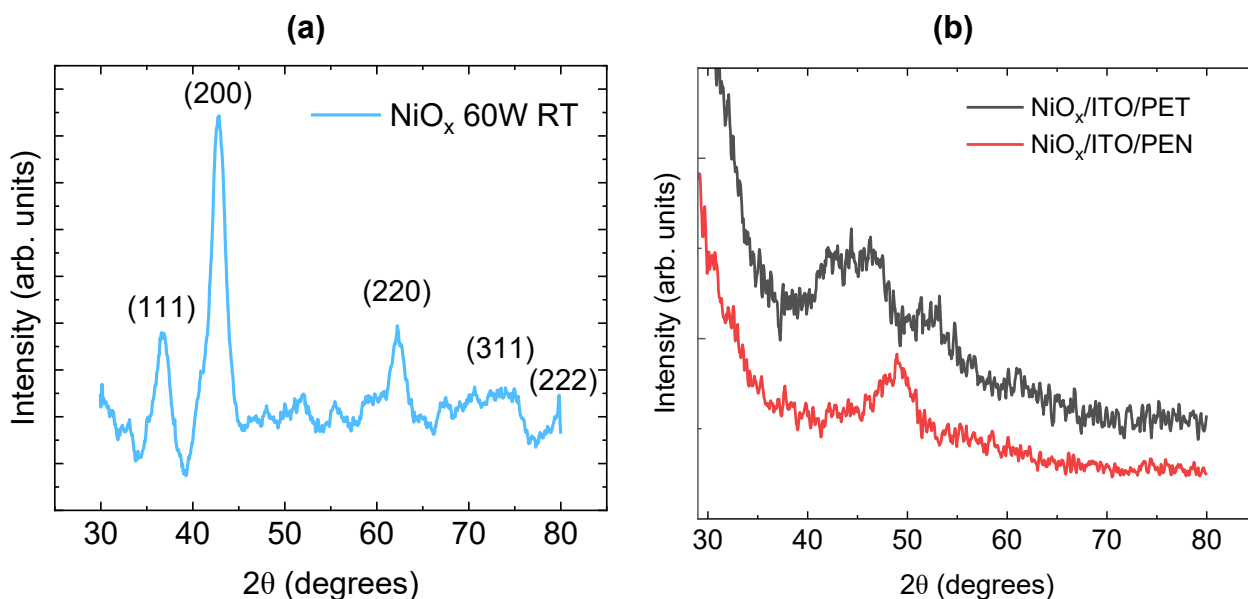


**Figura 5.25. Propiedades eléctricas de películas de NiO<sub>x</sub>.** Resistividad, movilidad y concentración de portadores de películas de NiO<sub>x</sub> depositadas aplicando diferentes potencias de fuente de RF: 40, 60 y 80 W.

Las mediciones de efecto Hall de las películas delgadas de NiO<sub>x</sub> depositadas a distintas potencias de RF revelan una dependencia de las propiedades eléctricas de las condiciones de deposición. Al aumentar la potencia de RF de 40 a 60 W, la concentración de portadores disminuye significativamente (de  $8.73 \times 10^{14}$  a  $6.28 \times 10^{13}$  cm<sup>3</sup>), probablemente debido a una menor incorporación de defectos a energías más altas. La movilidad a 40 W de 99 cm<sup>2</sup>/Vs disminuye a 9 cm<sup>2</sup>/Vs para la película depositada a 60 W, lo que podría indicar un aumento de defectos estructurales, y aumenta ligeramente a 9.6 cm<sup>2</sup>/Vs a 80 W, posiblemente debido a una mejora en la cristalinidad de la película. La película a 60 W corresponde a una resistividad menor (267k Ω·cm), lo que sugiere un equilibrio óptimo entre una concentración reducida de portadores y una movilidad suficiente. En cambio, a 80 W, la resistividad aumenta significativamente a pesar de un ligero aumento de la concentración de portadores, lo cual enfatiza la influencia de la degradación de la movilidad.

Estas tendencias destacan a las películas de NiO<sub>x</sub> depositadas a 60 W con un equilibrio entre concentración de portadores y movilidad, lo que las hace más favorables para aplicaciones que aprovechen la baja resistividad. [117,118]

## 5.2.1.6 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



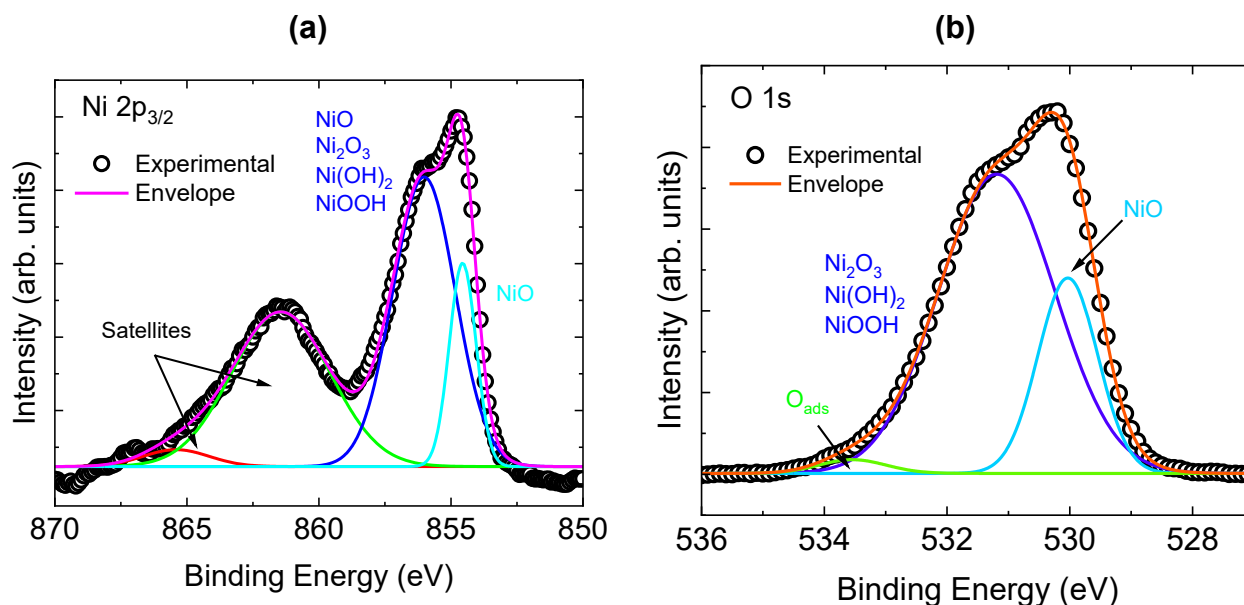
**Figura 5.26. XRD de NiO<sub>x</sub> para heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO. (a)** Difracción de NiO<sub>x</sub> depositado sobre Corning Glass. **(b)** Difracción de NiO<sub>x</sub>/ITO/PET y NiO<sub>x</sub>/ITO/PEN.

Las propiedades estructurales de las películas delgadas de NiO<sub>x</sub> depositadas a temperatura ambiente se observan en la Figura 5.26 (a). El patrón de XRD reveló picos de difracción prominentes con valores 2θ de 36.72°, 42.78°, 62.17°, 71.83°, y 79.54° correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311), y (222) respectivamente, de la fase cúbica centrada en la cara (FCC) del NiO. Esto confirma la formación de NiO<sub>x</sub> policristalino con una estructura cúbica de sal de roca. El tamaño de los cristalitas se estimó mediante la ecuación de Scherrer y varía entre 6.43 nm para el plano (111) y 1.69 nm para el plano (311). El parámetro de red medio, calculado a partir de los planos (111), (200) y (220), es de aproximadamente 4.20 Å, ligeramente superior al valor estándar para el NiO estequiométrico (4.17 Å), lo que sugiere la posible presencia de vacantes de níquel o exceso de oxígeno. En la Figura 5.26 (b) se observan patrones de XRD de películas de NiO<sub>x</sub> depositadas sobre sustratos de ITO-PET e ITO-PEN, los cuales no mostraron picos de difracción definidos. Esta ausencia se atribuye a la influencia de los sustratos flexibles en el comportamiento de nucleación y crecimiento del NiO<sub>x</sub>.



## 5.2.1.7 ANÁLISIS XPS

Para conocer la composición química de las películas de  $\text{NiO}_x$  se realizaron mediciones XPS de alta resolución para Ni  $2p_{3/2}$  y O  $1s$  de películas de  $\text{NiO}_x$  depositadas a temperatura ambiente (RT) y a una potencia de 60 W.

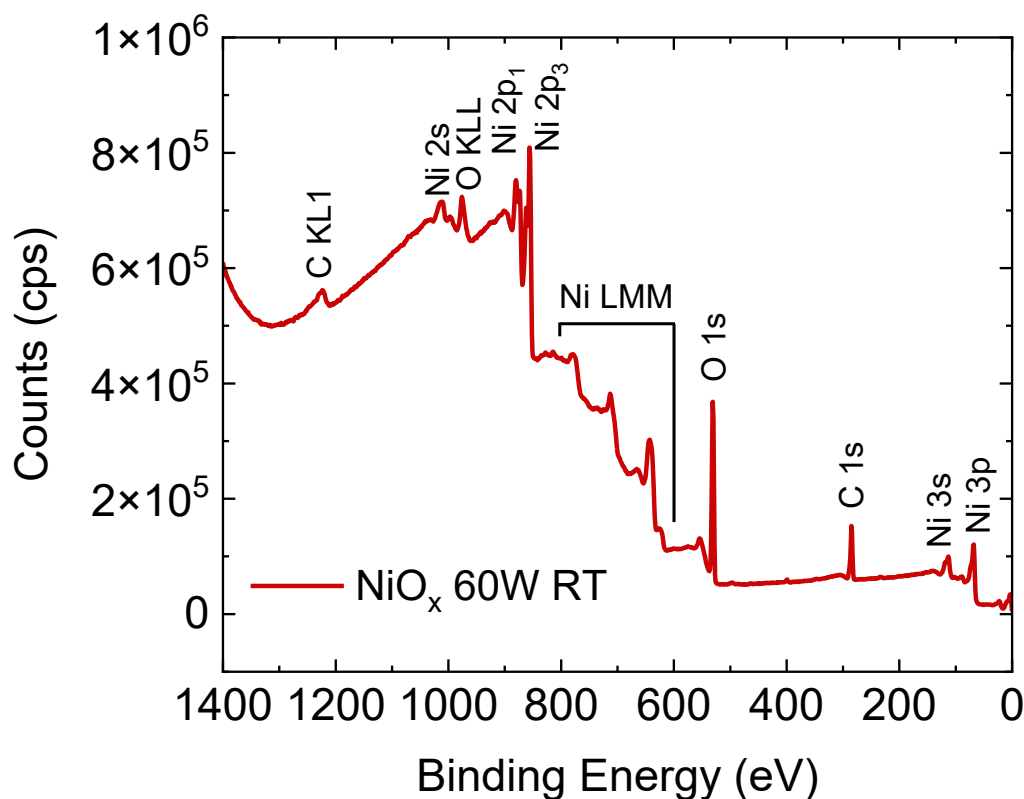


**Figura 5.27. Análisis XPS de película de  $\text{NiO}_x$ .** Espectros de alta resolución para Ni  $2p_{3/2}$  y O  $1s$  de películas de  $\text{NiO}_x$  depositadas a temperatura ambiente y a una potencia de 60 W.

En la Figura 5.27 (a) se observa el espectro de Ni  $2p$ , el cual es complejo y consta de varios multipletes y satélites con energías de enlace que dependen de la técnica de deposición. La región Ni  $2p_{3/2}$  fue ajustada con cuatro picos correspondientes a los dos estados de oxidación, NiO y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y dos satélites. Los picos se asignaron teniendo en cuenta resultados publicados en la literatura. [27,108,111,119–123] El primer pico a 854.6 eV corresponde al  $\text{Ni}^{2+}$  en NiO, el segundo pico a 856 eV contiene contribuciones de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{3+}$  en NiO y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y compuestos de hidróxido de níquel, como  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y NiOOH.

En la Figura 5.27 (b) se observa el espectro O  $1s$ , el cual se ajustó con dos picos relacionados con NiO y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . El primer pico a 530 eV se asignó a NiO, mientras que el segundo a 531.2 eV se asocia típicamente con la presencia de vacancias de Ni,  $\text{Ni}^{3+}$  y especies -OH. [120,124,125]

Los resultados obtenidos a partir de los espectros XPS indican una composición no estequiométrica de las películas de  $\text{NiO}_x$  depositadas a RT y 60 W.



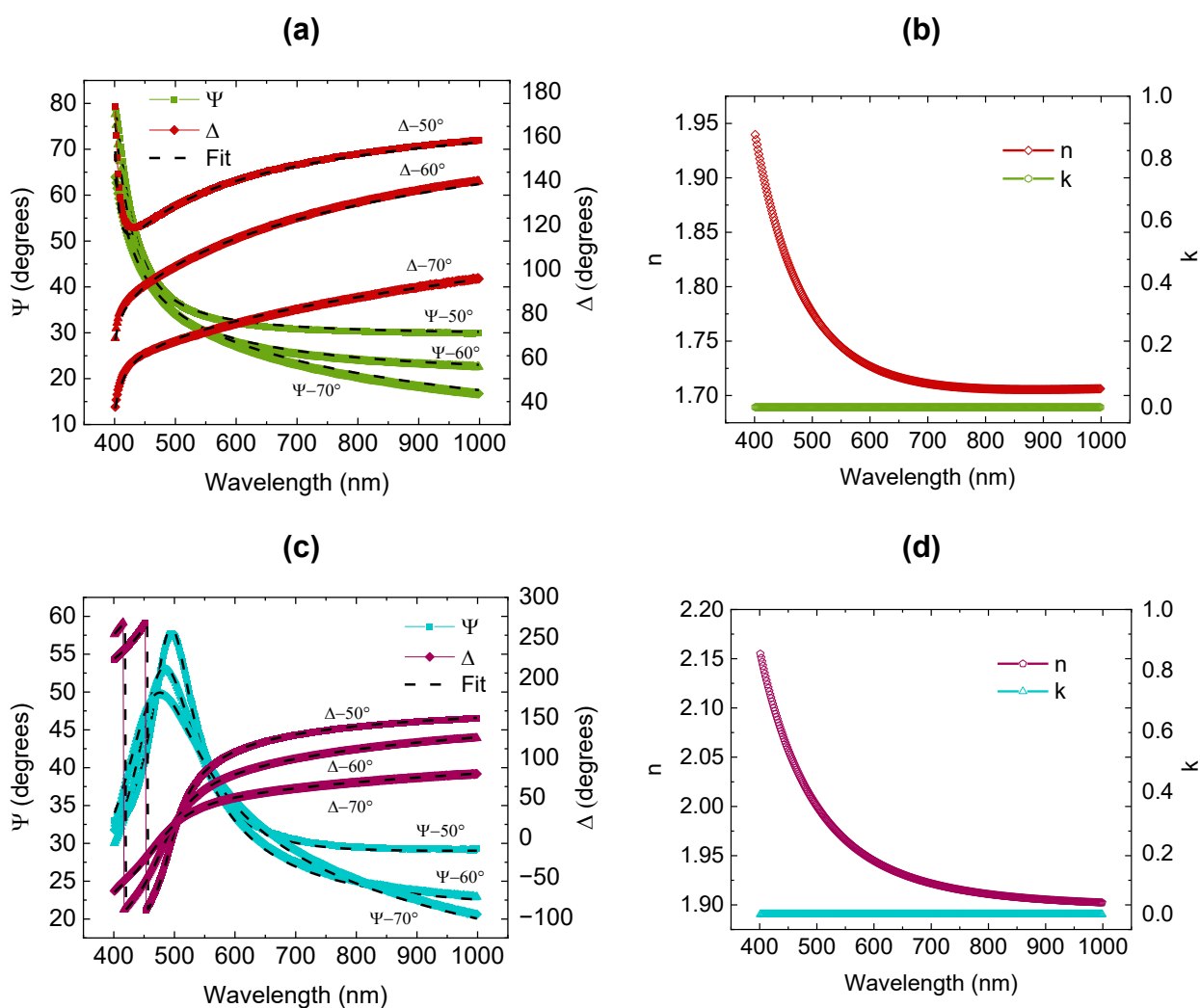
**Figura 5.28. Espectro XPS de sondeo de película de  $\text{NiO}_x$ .** Análisis espectral preliminar que proporciona una visión general de la composición elemental de las superficies de películas de  $\text{NiO}_x$  depositadas a temperatura ambiente y a 60 W.

El espectro de XPS presentado en la Figura 5.28, muestra una distribución compleja de señales espectrales que proporciona información sobre la composición elemental y el estado químico superficial de la muestra. En 284.8 eV se observa una señal correspondiente a carbono (C 1s), la cual se puede atribuir a especies basadas en hidrocarburos que se acumulan a partir de la exposición al aire, esta señal fue utilizada para la alineación del espectro. Se observa una intensa señal en 531 eV correspondiente a oxígeno (O 1s), lo que sugiere su presencia en forma de óxidos o hidroxilos. También se observan picos correspondientes a níquel Ni 2s, Ni 3s, Ni 2p<sub>1</sub> y Ni 2p<sub>3</sub>, estos picos confirman la presencia de níquel en la película y, en particular, los picos Ni 2p proporcionan información sobre su estado de oxidación. [126–128]

## 5.2.2 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ZNO

## 5.2.2.1 ELIPSOMETRÍA

En la Figura 5.29 se muestra un ajuste de los parámetros  $\Psi$  y  $\Delta$  en el rango de 400 a 1000 nm, obteniendo un buen ajuste del modelo de dispersión de Cauchy, a su vez se muestra el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ) a lo largo del espectro visible.



**Figura 5.29. Parámetros elipsométricos de ZnO.** Parámetros  $\Psi$  y  $\Delta$ , e índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) de películas de ZnO con un pretratamiento de plasma de  $\text{H}_2\text{O}$  por 5 minutos (a) y (b), y con un pretratamiento de plasma de  $\text{H}_2\text{O}$  por 10 minutos (c) y (d).

A partir de las mediciones presentadas en la Figura 5.29 se determinaron los espesores de las películas de ZnO y la tasa de crecimiento por ciclo, para esto se utilizó el modelo de dispersión de Cauchy obteniendo los siguientes resultados.

Tiempo de pretratamiento	Espesor (nm)	Ciclos	Tasa de deposición (Å/Ciclo)
5 minutos	54.8	425	1.29
10 minutos	67	425	1.57

**Tabla 5.8. Espesor de películas de ZnO.** Análisis de espesor y tasa de deposición de películas de ZnO depositadas mediante PE-ALD con pretratamientos de plasma de H<sub>2</sub>O.

A partir de los resultados presentados en la Tabla 5.8 se puede observar la influencia del tiempo de pretratamiento mediante plasma de H<sub>2</sub>O, al aumentar el tiempo también aumenta la tasa de deposición del material, esto se puede atribuir a una modificación de la superficie del sustrato durante la incidencia de plasma.

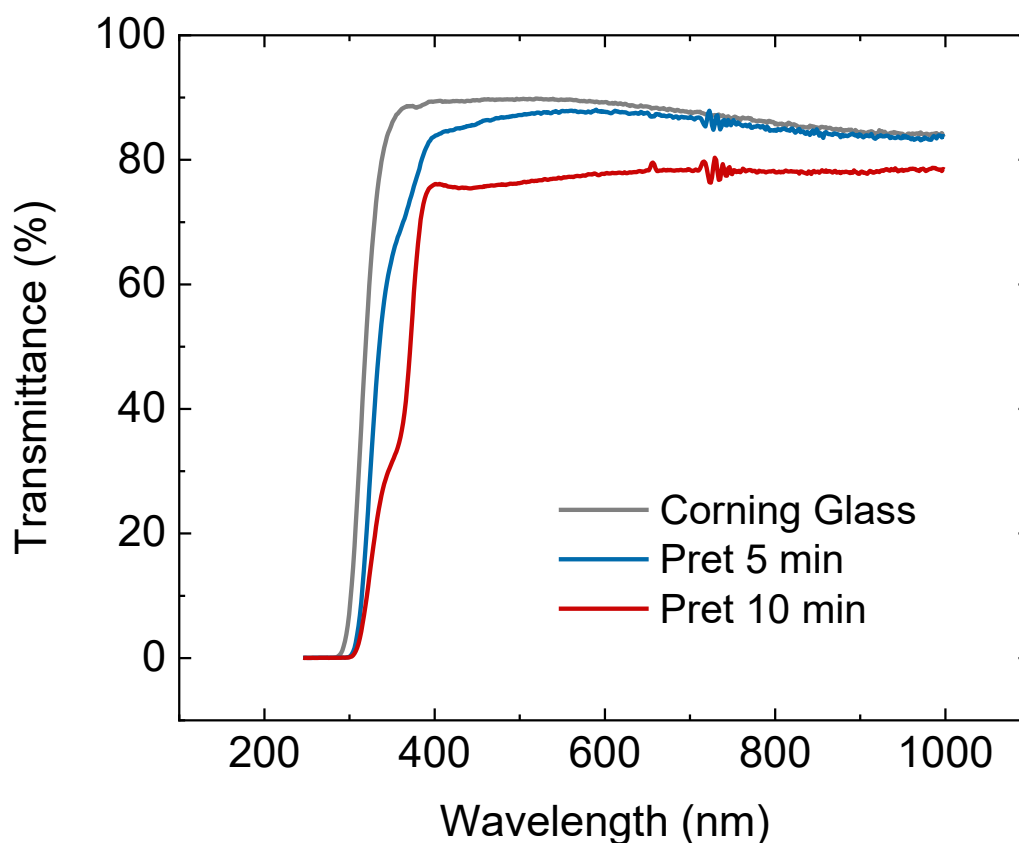
En la Tabla 5.9 se muestran los valores de índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) de las películas depositadas bajo diferentes tiempos de pretratamiento de plasma de H<sub>2</sub>O. Los valores de índice de refracción son coincidentes con los reportados en la literatura, los cuales abarcan un rango entre 1.6-2.22 [129,130], además, los valores obtenidos para el coeficiente de extinción ( $k$ ) nos indica una ausencia de absorción a lo largo del espectro visible, lo que sugiere una considerable transparencia óptica.

Tiempo de pretratamiento	Índice de refracción ( $n$ ) ( $\lambda = 632$ nm)	Coefficiente de extinción ( $k$ ) ( $\lambda = 632$ nm)
5 minutos	1.7197	0
10 minutos	1.9351	0

**Tabla 5.9. Constantes ópticas  $n$  y  $k$  de películas de ZnO.** Índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) de películas de ZnO depositadas mediante PE-ALD con pretratamientos de plasma de H<sub>2</sub>O.

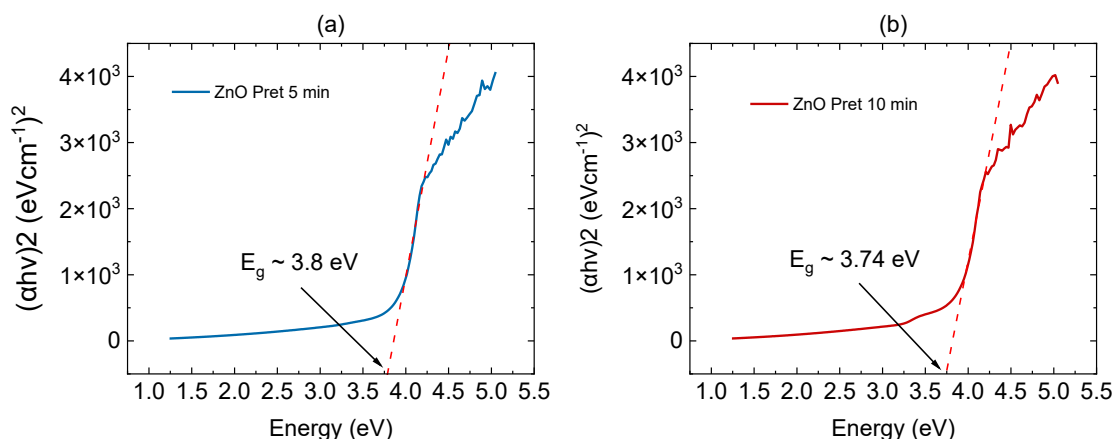
## 5.2.2.2 TRANSMITANCIA Y MÉTODO DE TAUC-PLOT

En la Figura 5.30 se muestra el espectro de transmitancia de las películas de ZnO depositadas sobre Corning Glass, la diferencia reside en la variación de tiempo de pretratamiento mediante plasma de H<sub>2</sub>O, se observa que la película con un pretratamiento de 5 min presenta una transparencia mayor en comparación a la película con 10 minutos de pretratamiento. Se puede observar que la transmitancia de las muestras con películas de ZnO varía entre ~70 y 85% en el rango visible-IR cercano (400-1000 nm).



**Figura 5.30. Transmitancia de películas de ZnO/CG.** Transmisión de sustrato Corning Glass y películas de ZnO con pretratamientos de 5 y 10 minutos sobre Corning Glass.

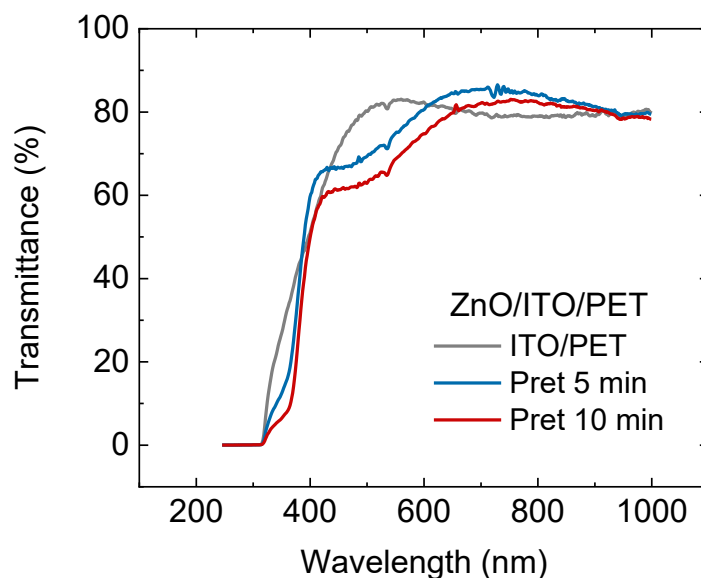
A partir de las anteriores mediciones se llevó a cabo el análisis Tauc plot para obtener una estimación del *bandgap* de las películas depositadas. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.31.



**Figura 5.31. Tauc plot de películas de ZnO. (a)** Película con pretratamiento de 5 minutos y **(b)** película con pretratamiento de 10 minutos.

Se puede observar que para la película con pretratamiento de 5 minutos el *bandgap* es de  $\sim 3.8$  eV, mientras que la muestra con pretratamiento de 10 minutos presenta un *bandgap* de  $\sim 3.74$  eV. Valores similares a obtenidos en depósitos con concentraciones altas de oxígeno. [131]

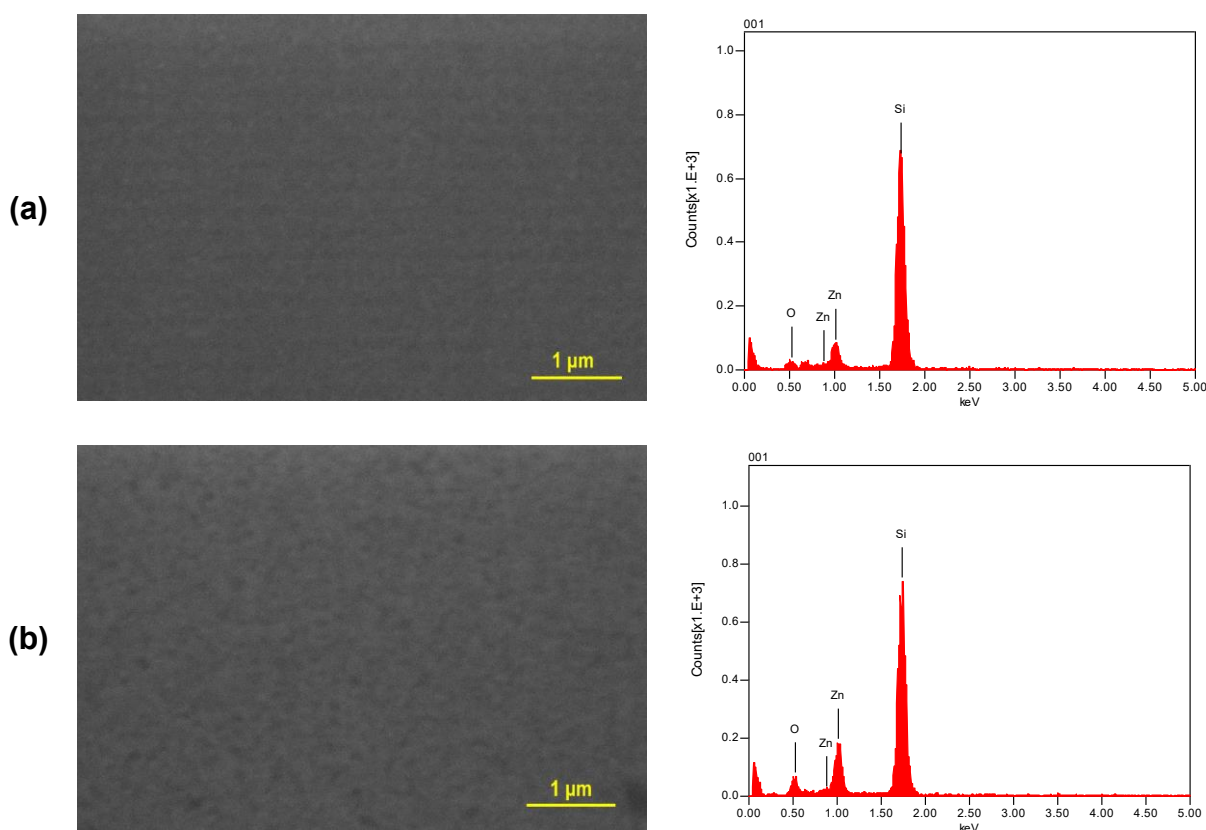
La Figura 5.32 muestra que, en el rango de 400–750 nm, la transmitancia de las películas de ZnO sobre sustrato ITO-PET varía entre 60–85% con un pretratamiento de 5 minutos, y entre 50–83% con un pretratamiento de 10 minutos.



**Figura 5.32. Transmitancia ZnO/ITO/PET.** Transmitancia de películas de ZnO sobre sustrato ITO/PET con pretratamientos con plasma de H<sub>2</sub>O por 5 y 10 minutos.

## 5.2.2.3 ANÁLISIS SEM-EDS

Se obtuvieron imágenes SEM de las películas de ZnO depositadas mediante PE-ALD, sobre silicio, la Figura 5.33 (a) presenta una micrografía de la muestra ZnO/Si con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 5 minutos, en la cual se observa una película con morfología uniforme, se observa una ligera rugosidad a una magnificación elevada (20,000×) la cual no estaría presente en una oblea de silicio. En el espectro EDS se observa la presencia de zinc y oxígeno provenientes de la película depositada, el pico con mayor intensidad de silicio corresponde al sustrato. En comparación, en la Figura 5.33 (b) se presenta una micrografía SEM de la muestra ZnO/Si con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 10 min, en la cual se observa una película con morfología uniforme, se observa una mayor rugosidad en comparación de la muestra con pretratamiento de plasma por H<sub>2</sub>O por 10 minutos.

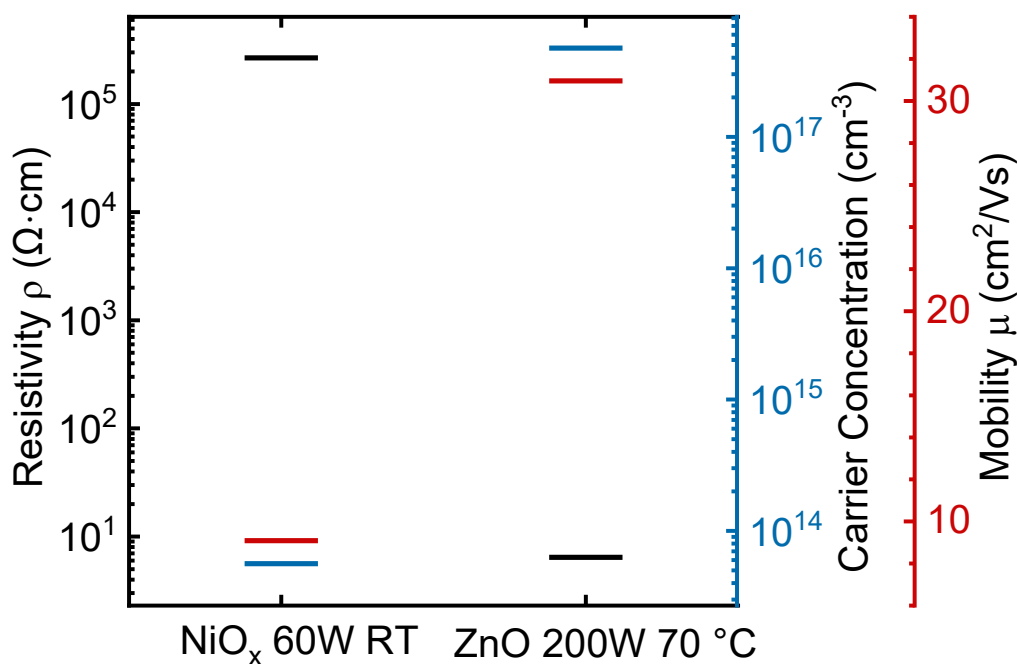


**Figura 5.33. Micrografías SEM y espectros EDS de ZnO.** Imagen SEM y espectro EDS de película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por (a) 5 y (b) 10 minutos.

## 5.2.2.4 MEDICIONES EFECTO HALL

A partir de las mediciones de efecto Hall, se obtuvieron la concentración de portadores, la movilidad y la resistividad de las películas de ZnO. Se obtuvo una concentración de portadores de  $-4.74 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , una movilidad de  $31 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y una resistividad de  $6.4 \text{ } \Omega\text{-cm}$ , estos valores se encuentran dentro del rango reportado para películas de ZnO dentro de la literatura. [132,133]

En la Figura 5.34 se observa una comparación de las propiedades de las películas delgadas utilizadas para la fabricación de las heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}$ .



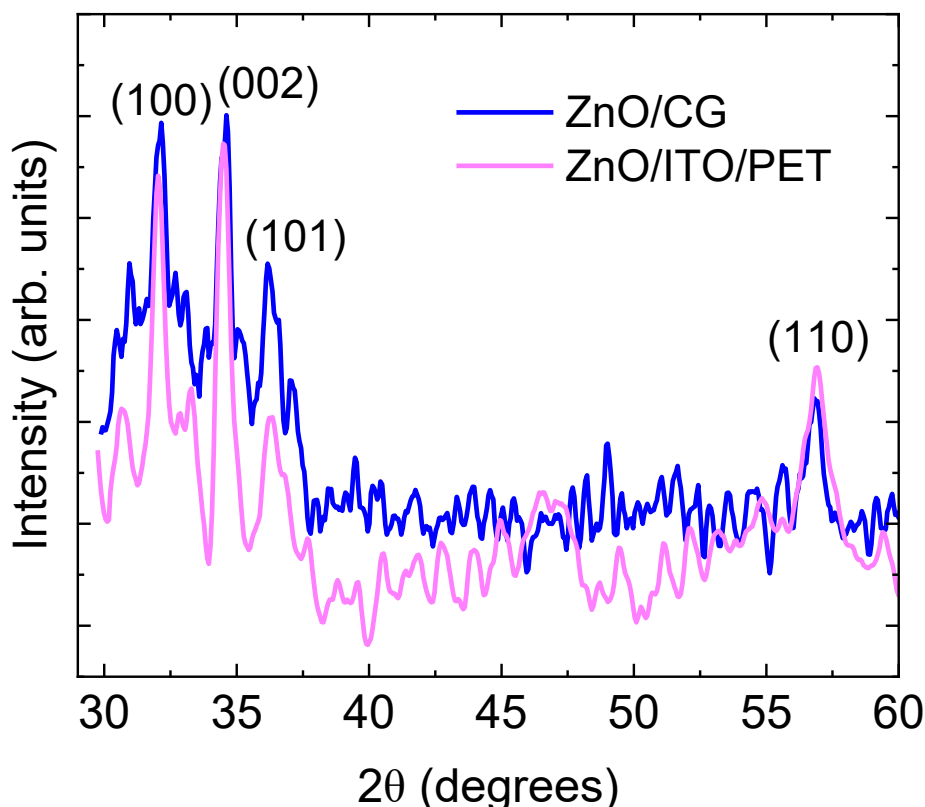
**Figura 5.34. Propiedades eléctricas de  $\text{NiO}_x$  y ZnO.** Resistividad, movilidad y concentración de portadores de películas de  $\text{NiO}_x$  y ZnO utilizadas en heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}$

Al utilizar estas dos películas se busca formar una unión  $p$ - $n$  con un fuerte campo eléctrico integrado debido a las diferencias significativas en la concentración de portadores y la movilidad entre ambos materiales. Se espera que las características de la unión sean ideales para aplicaciones específicas como diodos y/o fotodetectores UV.



## 5.2.2.5 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

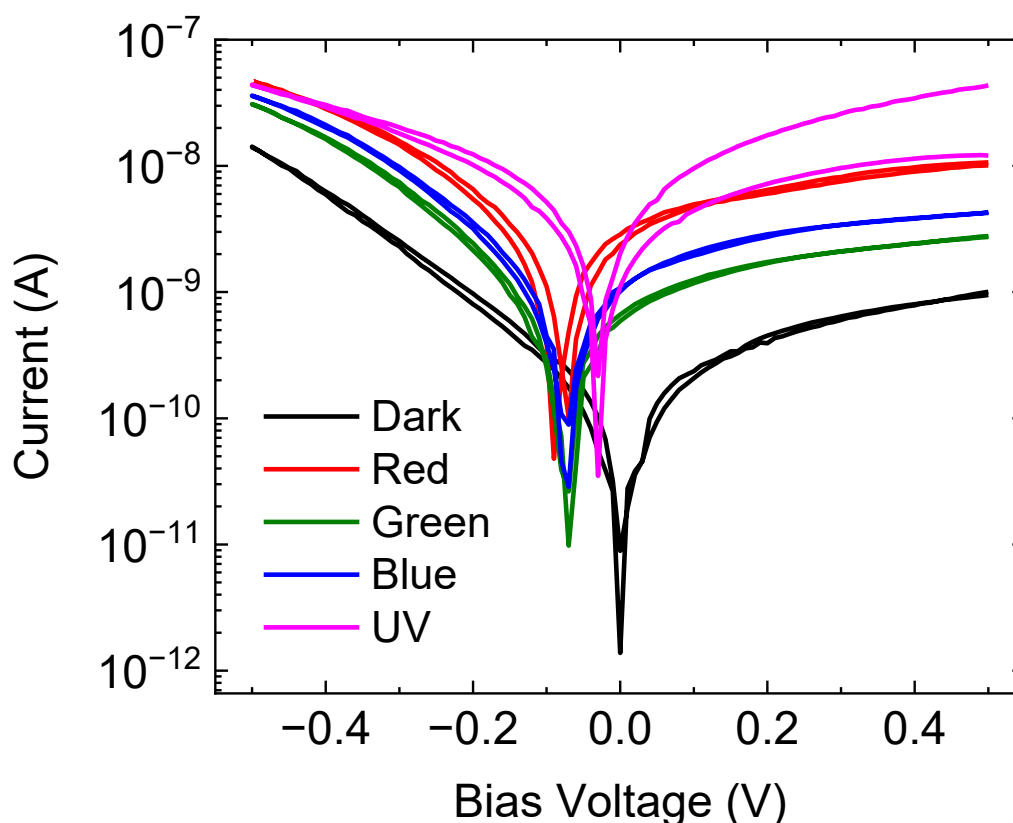
A partir de las mediciones de difracción de rayos X se obtuvieron los resultados presentados en la Figura 5.35, a partir de esto se puede observar que tanto en sustratos Corning Glass como en sustratos flexibles ITO-PET, se observaron picos de difracción a aproximadamente  $2\theta = 32^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.3^\circ$  y  $56.8^\circ$ , correspondientes a los planos (100), (002), (101) y (110) de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO, lo que indica la formación de películas policristalinas de ZnO. El tamaño de los cristalitas se calculó mediante la ecuación de Scherrer. El tamaño medio de los cristalitas de ZnO sobre vidrio se estimó en 8.04 nm, mientras que para el ZnO sobre ITO-PET fue de 8.11 nm, lo que indica características nanocristalinas similares en ambas películas. Estos resultados demuestran que el ALD permite el crecimiento conforme y nanocristalino de ZnO incluso en sustratos flexibles y térmicamente sensibles como el ITO-PET.



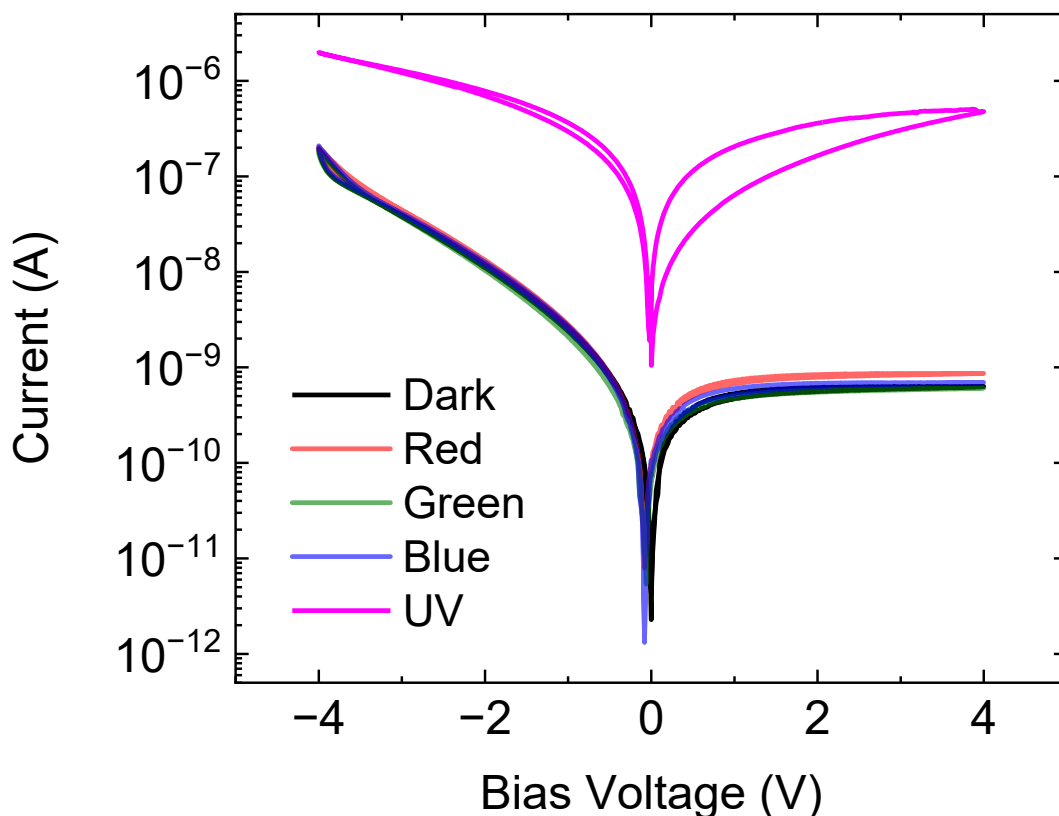
**Figura 5.35. Patrones de difracción de ZnO por PE-ALD.** Comparación de patrones de difracción entre películas de ZnO depositadas mediante PE-ALD sobre Corning Glass y sustrato ITO/PET.

## 5.2.2.6 MEDICIONES CORRIENTE VOLTAJE (I-V)

Para evaluar las propiedades eléctricas de las películas de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 5 y 10 minutos se fabricaron heteroestructuras ZnO/Si para la obtención de sus características I-V. El rango de polarización para estos fotodiodos fue de (-4 V a 4 V). En la Figura 5.36 se observa un barrido de polarización de (-0.5 V a 0.5 V), en la cual se observa con más detalle la presencia de voltaje de circuito abierto y corriente de corto circuito, obteniendo una dependencia rectificadora en polarización inversa bajo oscuridad de  $9.5 \times 10^{-10}$  A. Se observa la presencia de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de aproximadamente 0.07 V dependiente de la luz incidente, y se obtuvo una corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ) de  $2.37 \times 10^{-9}$  A,  $6.63 \times 10^{-10}$  A,  $1 \times 10^{-9}$  A,  $1.1 \times 10^{-9}$  A, bajo incidencia de luz roja, verde, azul y UV, respectivamente.



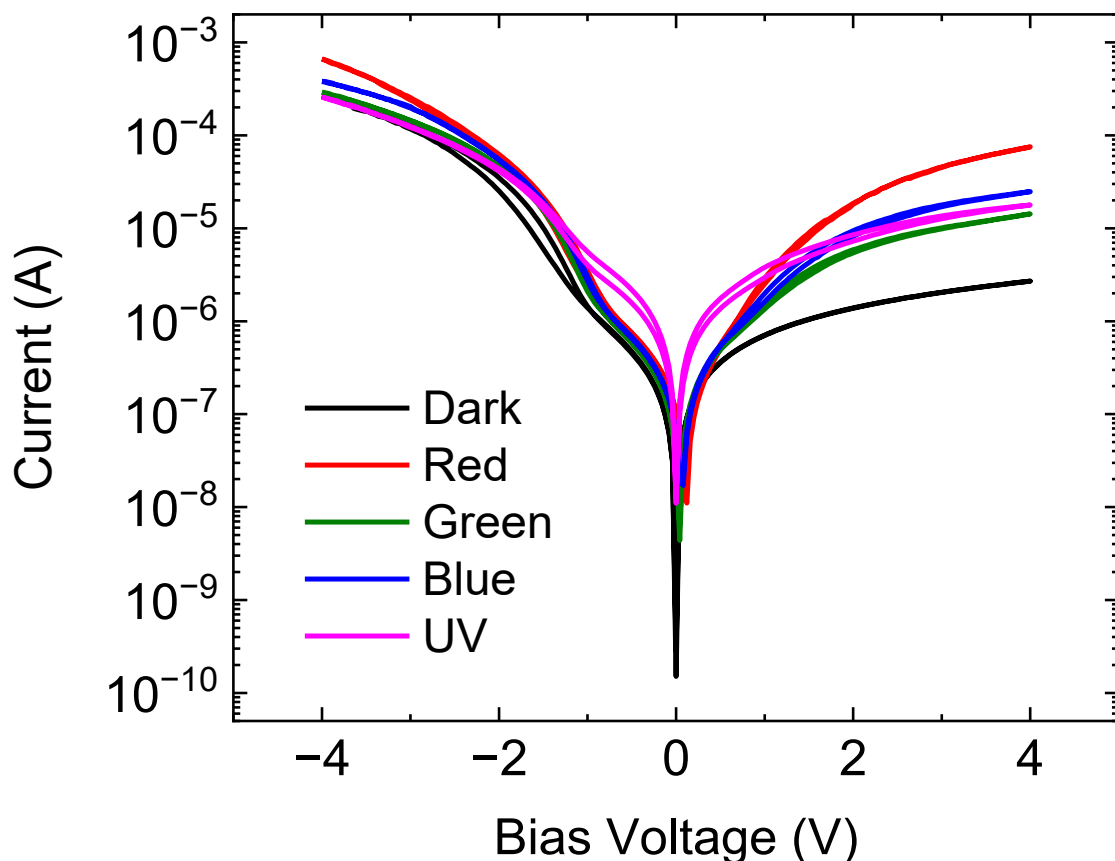
**Figura 5.36.**  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  de ZnO/Si - Pretratamiento 5 min. Curvas I-V de fotodiodo ZnO/Si con una película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 5 minutos, se observa la presencia de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ).



**Figura 5.37 Características IV para ZnO/Si - 5 min.** Curvas I-V de fotodiodo ZnO/Si con una película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 5 minutos.

Al aumentar el voltaje de polarización aplicado, se confirma la selectividad de la película de ZnO hacia la radiación ultravioleta. Si bien en la Figura 5.37 se observa que el fotodiodo ZnO/Si presenta cierta fotorespuesta a la luz visible (luz roja, verde y azul) bajo polarización inversa, la sensibilidad a la luz UV es significativamente mayor, superándola por aproximadamente dos órdenes de magnitud. La histéresis observada en el barrido I-V de los fotodiodos ZnO/Si puede atribuirse principalmente a trampas presentes en la interfaz y defectos en la unión y dentro de la película de ZnO. Estas trampas pueden capturar y liberar portadores de forma asimétrica durante los barridos de voltaje. Una característica de los fotodiodos ZnO/Si presentados es que la incidencia de luz UV puede excitar portadores fotogenerados que pueden caer en trampas profundas dentro de la película de ZnO o trampas en la región interfacial de ZnO/Si, estas cargas atrapadas permanecen incluso después de dejar de incidir luz UV, lo que genera un efecto de fotoconductividad persistente.

En la Figura 5.38 se observan las características I-V del fotodiodo ZnO/Si con una película de ZnO con pretratamiento de plasma de H<sub>2</sub>O por 10 minutos, el fotodiodo presenta fotorespuesta hacia la luz visible y UV bajo polarización inversa, sin embargo, existe una ausencia de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ). Bajo polarización inversa de 4V el fotodiodo presenta una corriente máxima en oscuridad de  $2.7 \times 10^{-6}$  A, en comparación la corriente máxima bajo incidencia de luz roja en polarización inversa fue de  $7.52 \times 10^{-5}$  A. La reducción de fotorespuesta UV y ausencia de características como  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  se podría atribuir al pretratamiento de plasma aplicado debido a la introducción de defectos en la interfaz entre el sustrato de silicio y la película de ZnO. La película de ZnO con pretratamiento de plasma de H<sub>2</sub>O por 10 minutos también exhibe la misma característica de atrapamiento de carga a partir de la incidencia de luz UV.

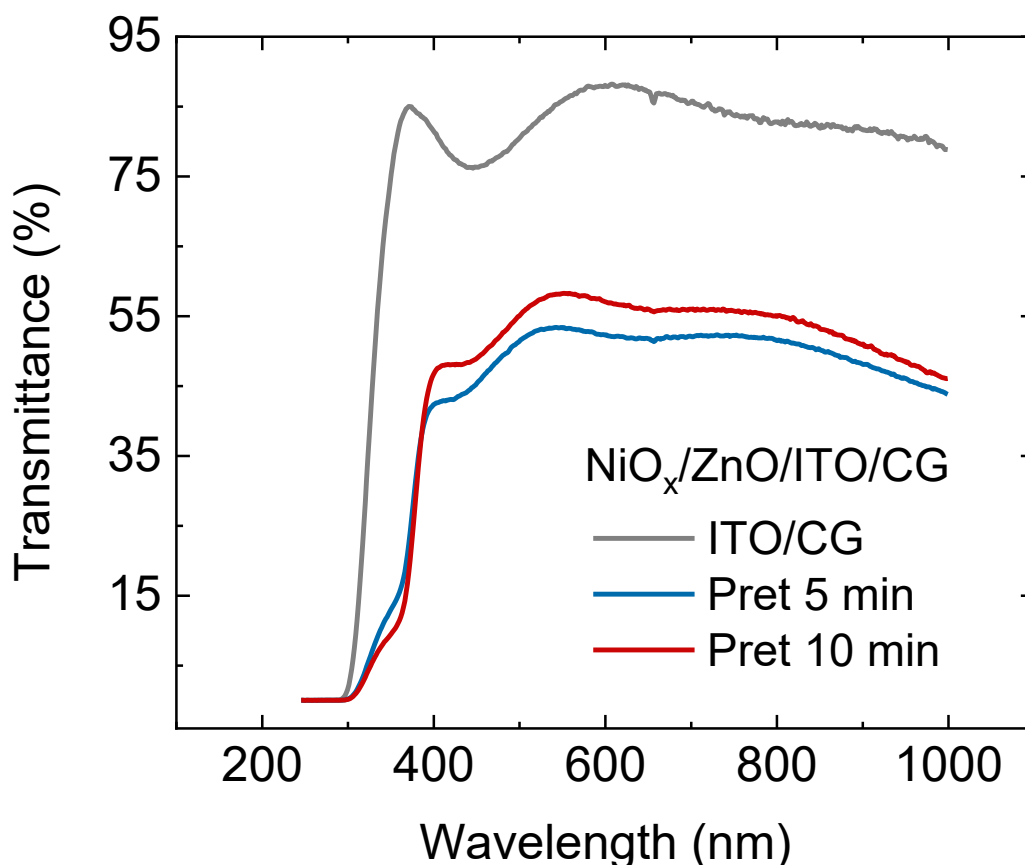


**Figura 5.38. Características IV para ZnO/Si - 10 min.** Curvas I-V de fotodiodo ZnO/Si con una película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 10 minutos.

### 5.2.3 CARACTERIZACIÓN DE FOTODETECTORES NiO<sub>x</sub>/ZnO

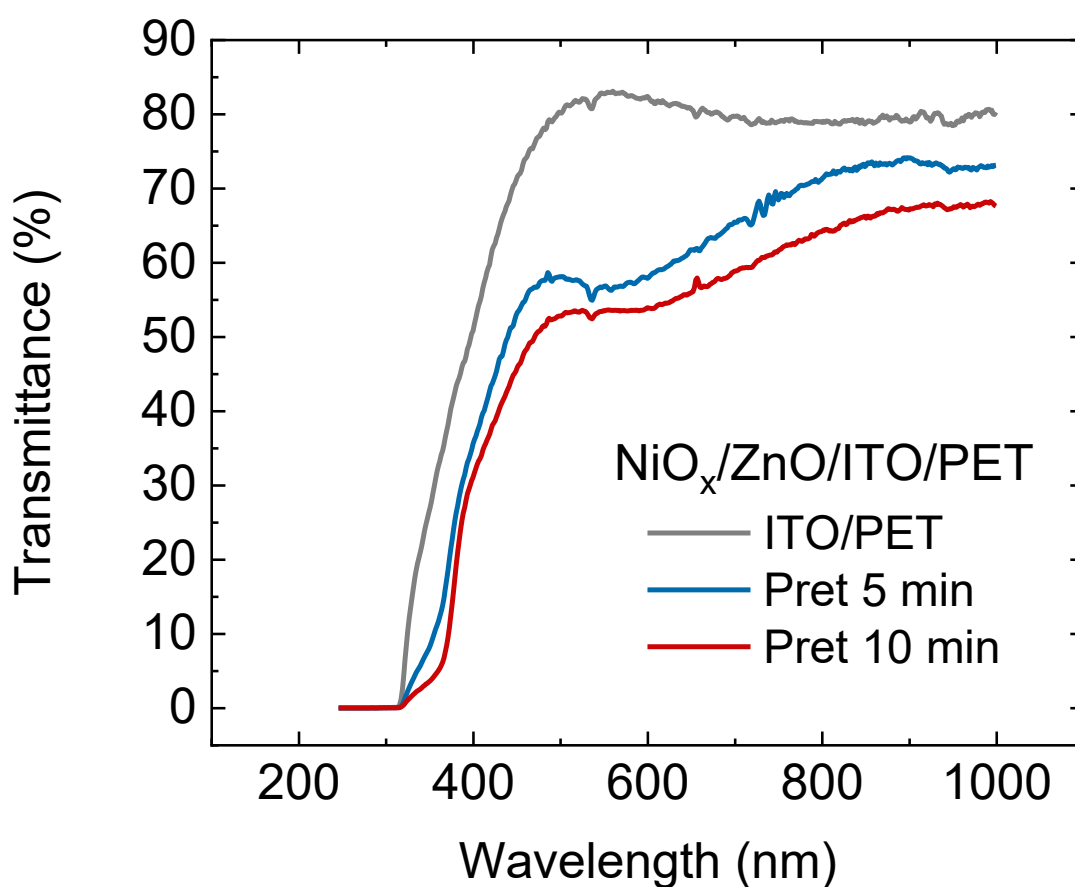
#### 5.2.3.1 TRANSMITANCIA

Se obtuvo el espectro de transmitancia de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO depositadas sobre vidrio, la diferencia reside en la variación de tiempo de pretratamiento mediante plasma de H<sub>2</sub>O antes de la deposición de ZnO, se observa en la Figura 5.39 que la muestra con película de ZnO con pretratamiento de 10 minutos presenta una transparencia de ~ 5% mayor en comparación a la muestra con pretratamiento de 5 minutos. Se puede observar que la transmitancia de las muestras varía entre ~ 40 y 55% en el rango de 400 a 1000 nm.



**Figura 5.39. Transmitancia de NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG.** Transmitancia de heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG con películas de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 5 y 10 minutos.

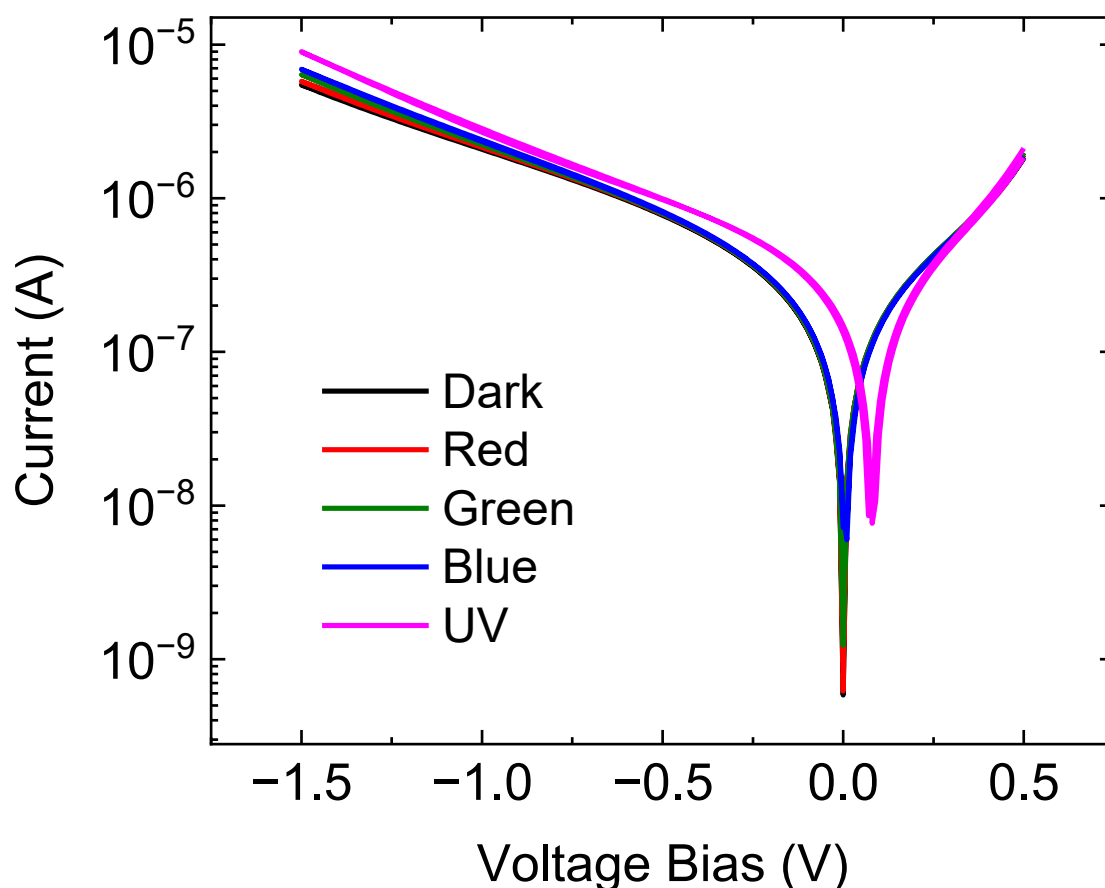
Además, también se obtuvo el espectro de transmitancia de las heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}/\text{ITO}$  depositadas sobre PET como sustrato transparente flexible. La diferencia entre las estructuras es la variación de tiempo de pretratamiento mediante plasma de  $\text{H}_2\text{O}$  antes de la deposición de  $\text{ZnO}$ . En la Figura 5.40 se observa que la muestra con película de  $\text{ZnO}$  con pretratamiento de 5 minutos presenta una transparencia mayor ( $\sim 5\%$ ) en comparación a la muestra con pretratamiento de 10 minutos. Se puede observar que la transmitancia de las muestras varía entre  $\sim 50$  y  $70\%$  en el rango visible-infrarrojo cercano (400 a 1000 nm).



**Figura 5.40. Transmitancia de  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}/\text{ITO}/\text{PET}$ .** Transmitancia de heteroestructuras  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}/\text{ITO}/\text{PET}$  con películas de  $\text{ZnO}$  con pretratamiento por plasma de  $\text{H}_2\text{O}$  por 5 y 10 minutos.

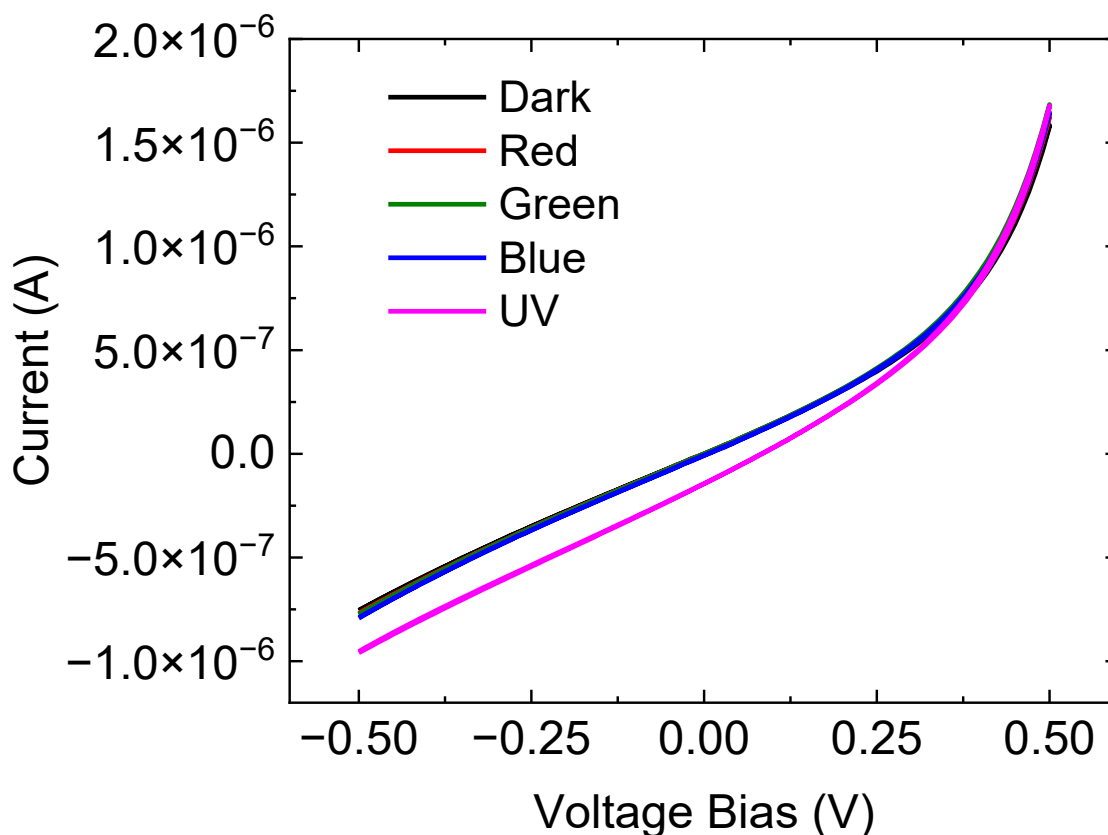
## 5.2.3.2 MEDICIONES CORRIENTE VOLTAJE (I-V)

Para evaluar las propiedades eléctricas de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO se realizaron mediciones para la obtención de sus características I-V. El rango de polarización para los fotodiodos con película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O de 5 minutos fue de (-1.5 V a 0.5 V). En la Figura 5.41 se observa la presencia de voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) y corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ) solamente durante la incidencia de luz UV, siendo este comportamiento deseado para heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO. Bajo condiciones de oscuridad se obtuvo una dependencia rectificadora en polarización inversa de  $5.47 \times 10^{-6}$  A. Bajo incidencia de luz UV se observa un voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) de aproximadamente 0.08 V, y una corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ) de  $1.48 \times 10^{-7}$  A.



**Figura 5.41. Característica I-V NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG - 5 min.** Curvas I-V de fotodiodo NiO<sub>x</sub>/ZnO con una película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 5 minutos, se observa la presencia de voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) y corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ) bajo incidencia de luz UV.

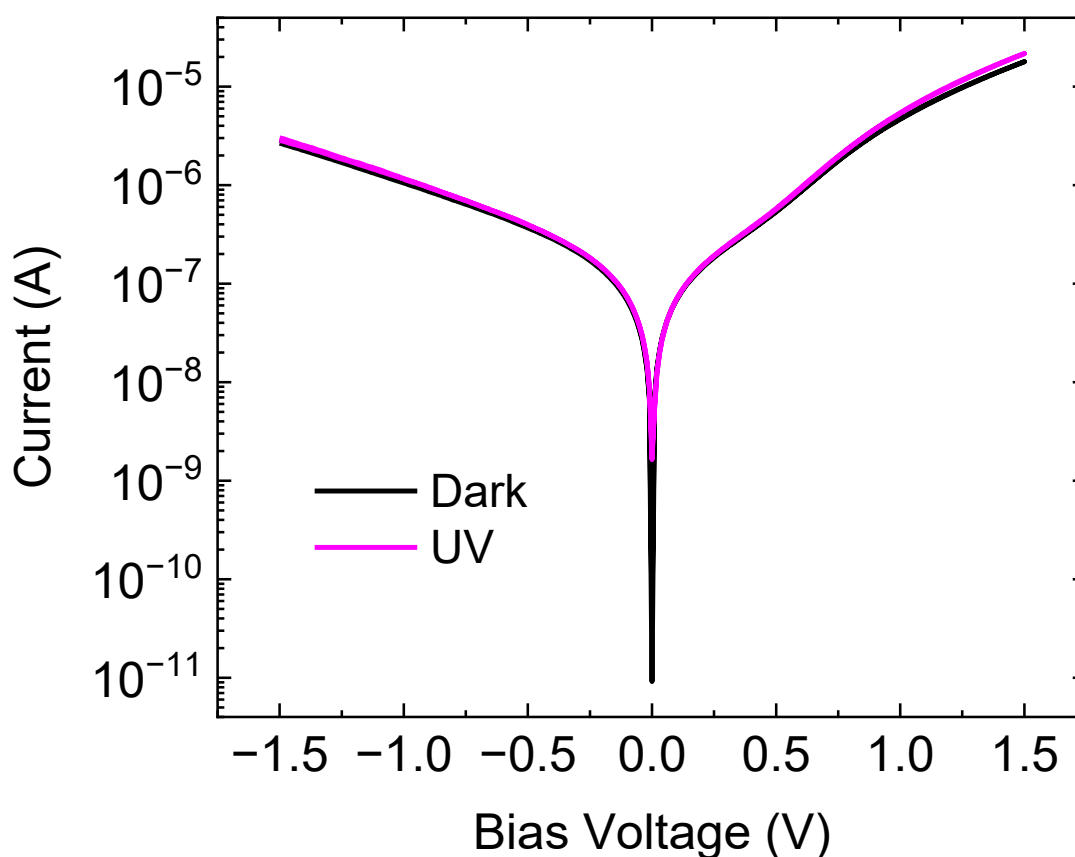
En la Figura 5.42 se observa un rango de polarización de (-0.5 V a 0.5 V) en el cual se puede apreciar de manera más clara la selectividad UV de la heteroestructura NiO<sub>x</sub>/ZnO fabricada, se observa que la corriente bajo incidencia de luz visible (roja, verde y azul) y polarización inversa de -0.5 V se sobrepone bajo la corriente en oscuridad, la cual se encuentra alrededor de  $-7.55 \times 10^{-7}$  A y durante la incidencia de luz UV se genera una fotocorriente mayor de alrededor de  $-9.59 \times 10^{-7}$  A.



**Figura 5.42. Respuesta UV NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG - 5 min.** Curvas I-V de fotodiodo NiO<sub>x</sub>/ZnO con una película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 5 minutos, se observa la fotorespuesta selectiva de UV.



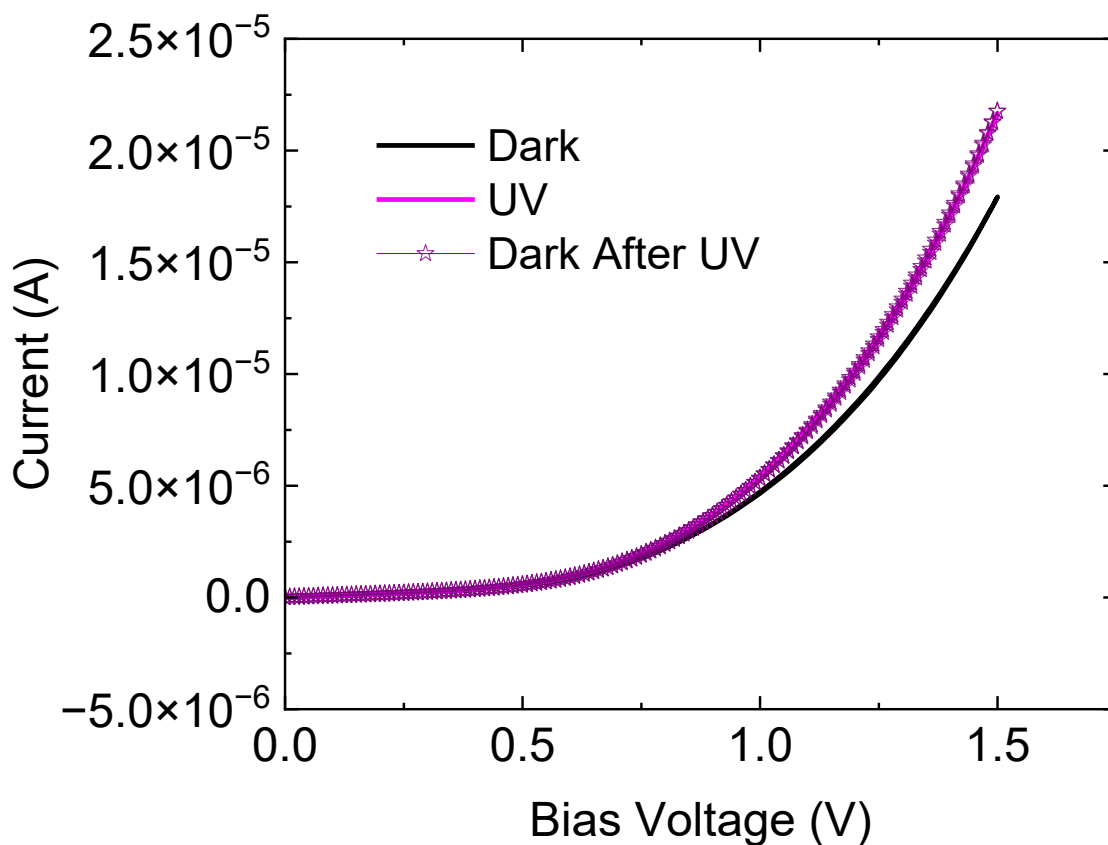
En comparación también se evaluaron las propiedades eléctricas de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO con películas de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O de 10 minutos, se realizaron mediciones para la obtención de sus características I-V. El rango de polarización para estos fotodiodos fue de (-1.5 V a 1.5 V). En la Figura 5.43 se observa la curva I-V en condiciones de oscuridad y bajo incidencia de luz UV, se observa que no presenta voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) y tampoco una corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ).



**Figura 5.43. Característica I-V NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG - 10 min.** Curvas I-V de fotodiodo NiO<sub>x</sub>/ZnO con una película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 10 minutos, no se observa la presencia de voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) ni corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ) bajo incidencia de luz UV.

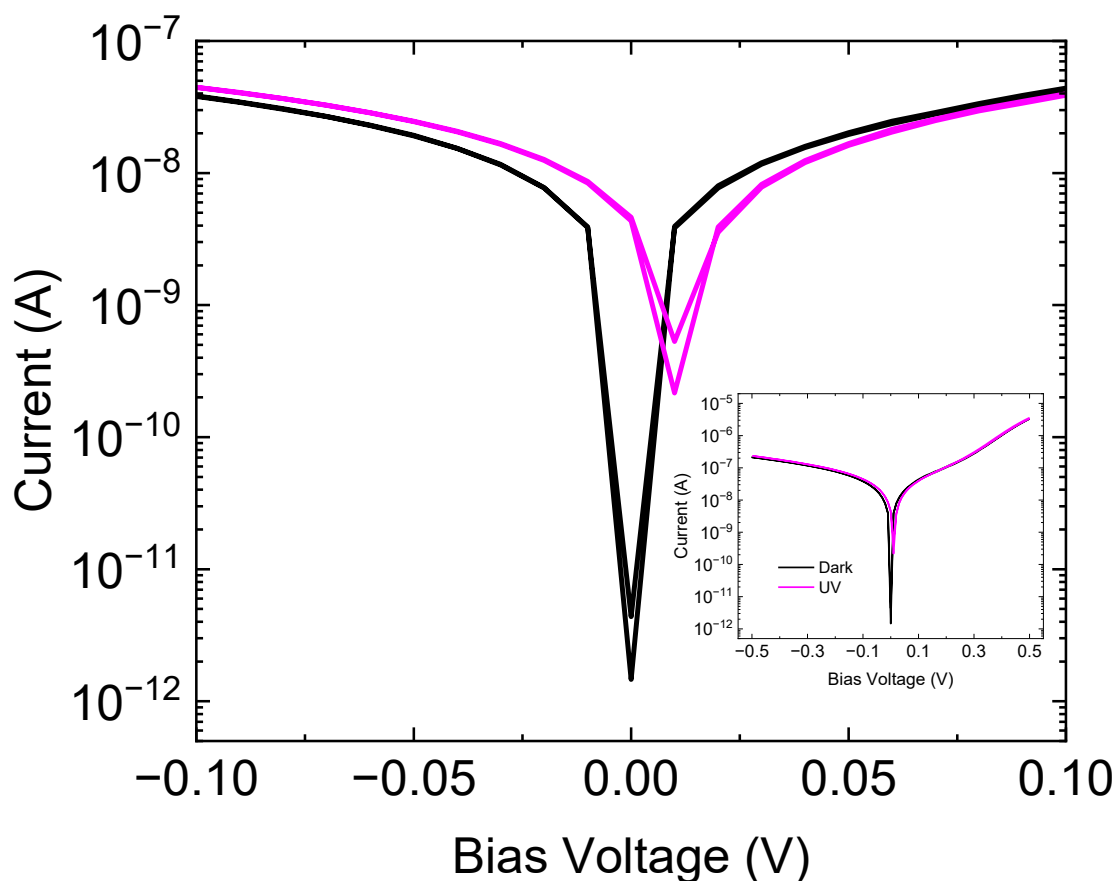
Una característica interesante de estos fotodiodos es su capacidad de cargarse a partir de la incidencia de luz UV, es decir, una vez que son expuestos a la luz UV mantienen los valores de corriente fotogenerados, aun cuando se haya retirado la luz UV.

Esto se observa de manera más clara en la Figura 5.44, bajo una polarización inversa de 1.5 V se tiene una corriente en oscuridad base de alrededor de  $1.79 \times 10^{-5}$  A, después de la medición en oscuridad se procede a incidir la muestra con luz UV, resultando en una fotocorriente de alrededor de  $2.16 \times 10^{-5}$  A. Consecutivamente, se realiza una medición en oscuridad y se obtiene un valor de  $2.16 \times 10^{-5}$  A, este efecto de memoria podría ser útil para aplicaciones en las cuales se quisiera medir la exposición a la luz UV, fungiendo como un tipo de dosímetro, sin embargo es necesaria una optimización adecuada de los materiales para este tipo de aplicaciones.



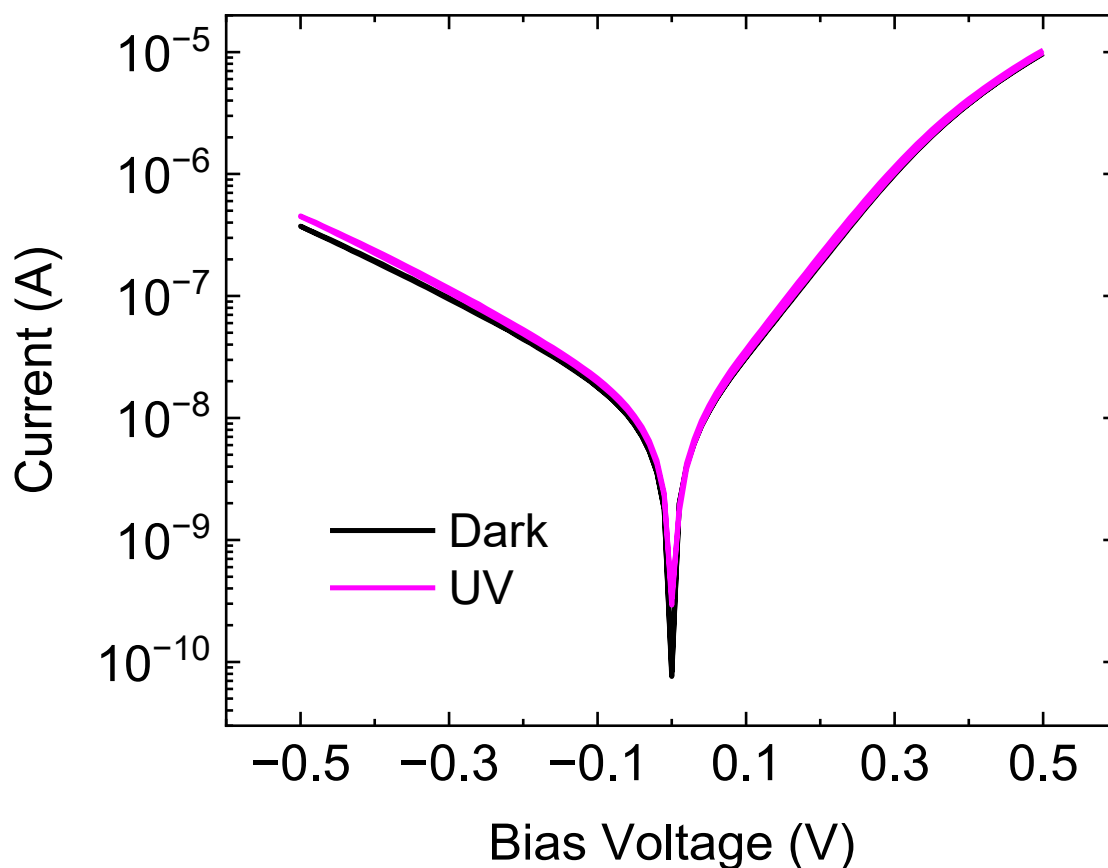
**Figura 5.44. Efecto de carga NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG - 10 min.** Mediciones consecutivas en oscuridad, bajo incidencia de luz UV y posteriormente oscuridad, con el objetivo de observar el efecto de carga que produce la luz UV, nótese que la medición en oscuridad correspondiente a la subsecuente bajo incidencia de luz UV es la línea con símbolo de estrella (☆).

Para evaluar las propiedades eléctricas de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO en sustratos transparentes y flexibles se realizaron mediciones para la obtención de sus características I-V. Se evaluaron las características I-V de los fotodiodos con película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 5 minutos. En la Figura 5.45 se observa una magnificación en el rango de (-0.1 V a 0.1 V) en donde se observa la presencia de voltaje de circuito abierto (V<sub>OC</sub>) de alrededor de 0.01 V y una corriente de corto circuito (I<sub>SC</sub>) de  $4.33 \times 10^{-9}$  A durante la incidencia de luz UV. Bajo condiciones de oscuridad se obtuvo una dependencia rectificadora en polarización inversa de  $2.11 \times 10^{-7}$  A. El rango de polarización utilizado para estos fotodiodos fue de (-0.5 V a 0.5 V), la medición en este rango de polarización se encuentra en el inserto de la Figura 5.45.



**Figura 5.45. Característica I-V NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/PET - 5 min.** Curvas I-V de fotodiodo NiO<sub>x</sub>/ZnO flexible con una película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 5 minutos, se observa la presencia de voltaje de circuito abierto (V<sub>OC</sub>) y corriente de corto circuito (I<sub>SC</sub>) bajo incidencia de luz UV.

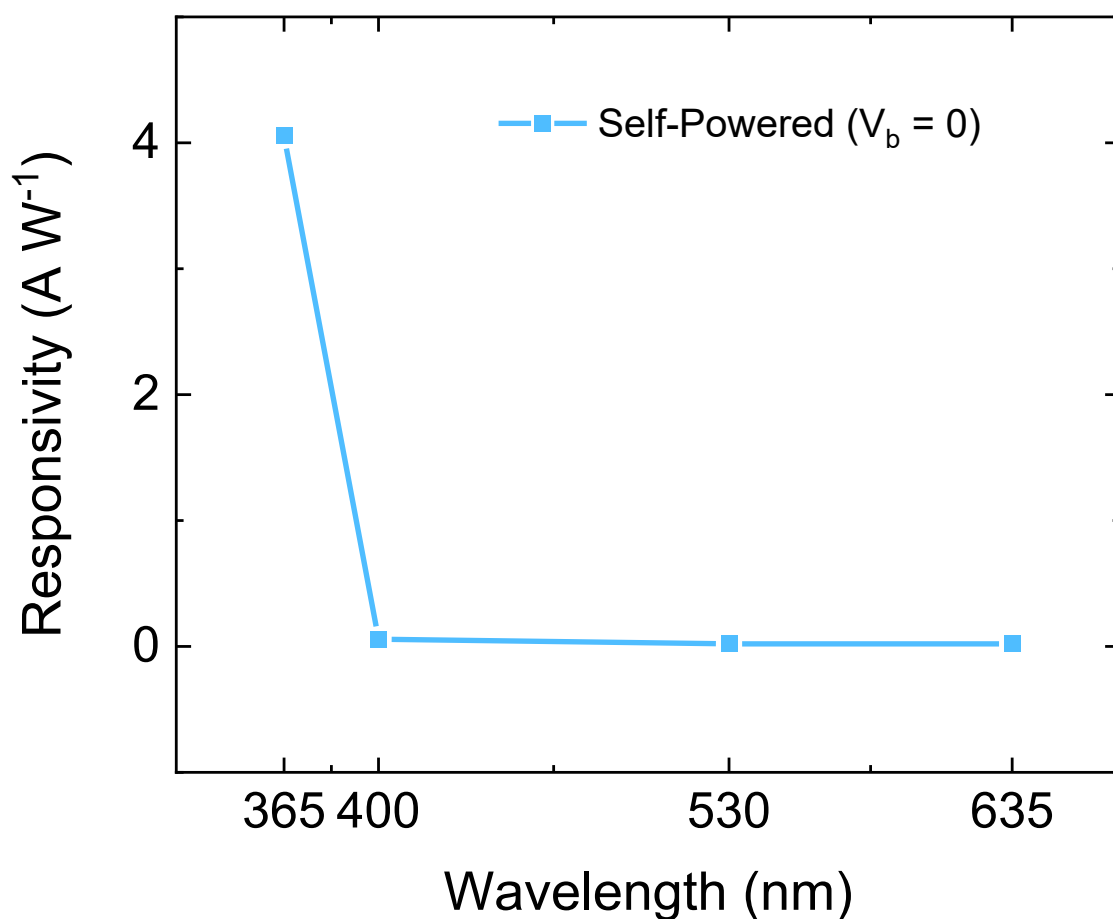
En comparación se evaluaron las propiedades eléctricas de las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO en sustratos flexibles con películas de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O de 10 minutos, se realizaron mediciones para la obtención de sus características I-V. El rango de polarización para estos fotodiodos fue de (-0.5 V a 0.5 V). En la Figura 5.46 se observa la curva I-V en condiciones de oscuridad y bajo incidencia de luz UV, se observa que no presenta voltaje de circuito abierto (V<sub>OC</sub>) y tampoco una corriente de corto circuito (I<sub>SC</sub>), la corriente a una polarización de -0.5 V en oscuridad es de  $3.73 \times 10^{-7}$  A y la corriente bajo incidencia de luz UV es de  $4.52 \times 10^{-7}$  A.



**Figura 5.46. Característica I-V NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/PET - 10 min.** Curvas I-V de fotodiodo NiO<sub>x</sub>/ZnO flexible con una película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 10 minutos, no se observa la presencia de voltaje de circuito abierto (V<sub>OC</sub>) ni corriente de corto circuito (I<sub>SC</sub>) bajo incidencia de luz UV.

## 5.2.3.3 RESPONSABILIDAD

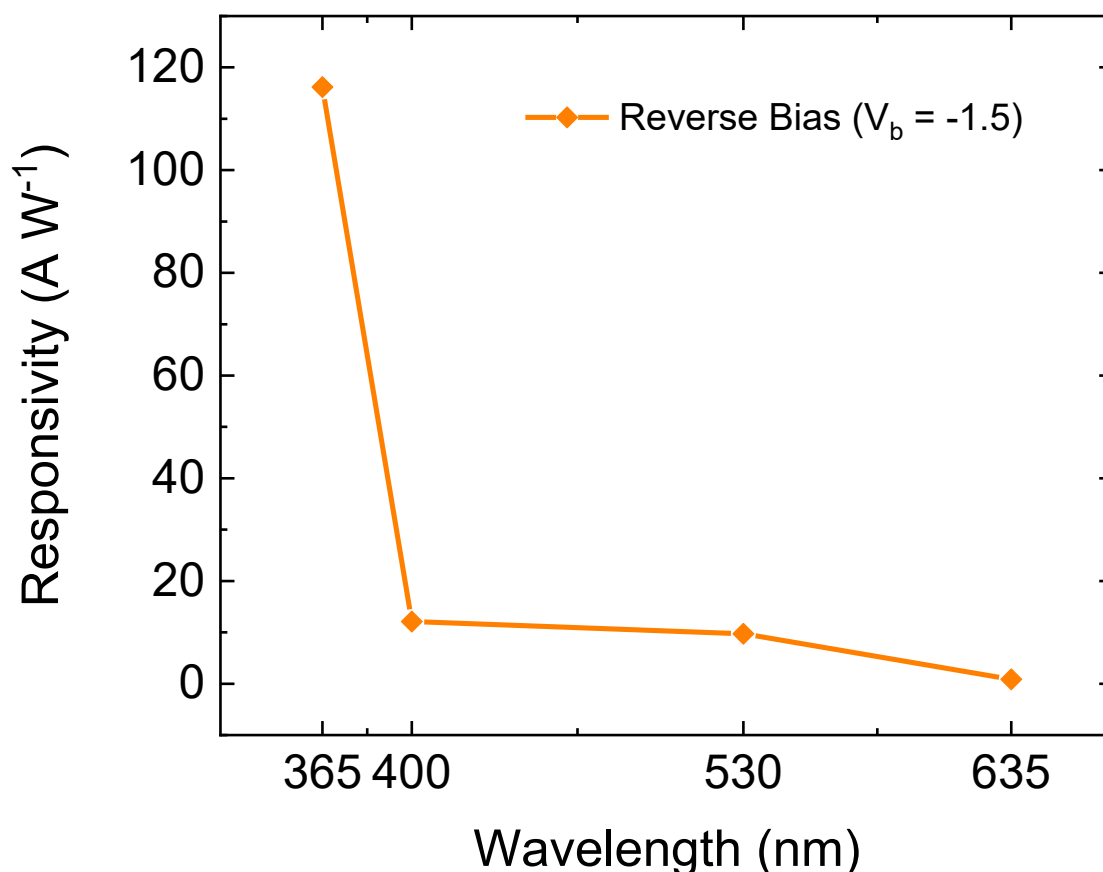
La mejor responsividad se obtuvo de los fotodiodos NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG con película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O de 5 minutos, en modo de auto-alimentación, es decir cuando el voltaje de polarización es igual a cero, los fotodiodos presentan una responsividad de 0.02, 0.02, 0.05, y 4.05 A/W bajo incidencia de luz roja, verde, azul y UV respectivamente (Figura 5.47). Estos valores indican una alta selectividad hacia el espectro UV, discriminando significativamente la luz visible (luz roja, verde y azul).



**Figura 5.47. Responsividad ( $V_B = 0$  V) NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG - 5 min.** Responsividad de fotodiodos NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG con película de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O de 5 minutos, en modo de auto-alimentación ( $V_B = 0$  V).

Al operar los fotodiodos en modo de polarización inversa, utilizando un voltaje de  $-1.5$  V, los fotodiodos presentan una responsividad de 0.86, 9.74, 12.11, y 116 A/W bajo incidencia de luz roja, verde, azul y UV respectivamente (Figura 5.48). El aumento de respuesta de los fotodiodos bajo polarización inversa se debe a una zona de agotamiento más ancha, por consecuencia aumenta el campo eléctrico incorporado y se facilita una separación y recolección más rápida de los portadores fotogenerados.

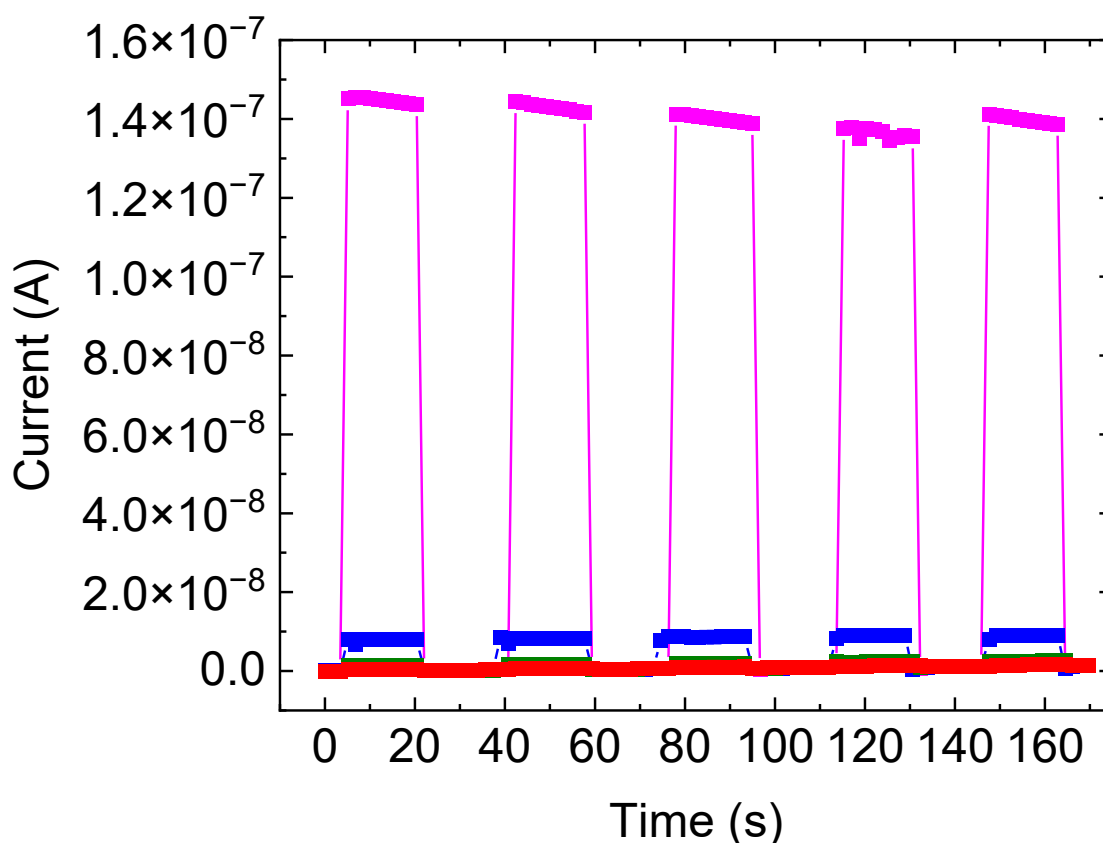
La alta capacidad de respuesta bajo incidencia de luz ultravioleta (116 A/W) se debe probablemente tanto a la eficiente separación de cargas que mejoran la generación de fotocorriente bajo iluminación UV.



**Figura 5.48. Responsividad ( $V_B = -1.5$  V)  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}/\text{ITO}/\text{CG}$  - 5 min.** Responsividad de fotodiodos  $\text{NiO}_x/\text{ZnO}/\text{ITO}/\text{CG}$  con película de ZnO con pretratamiento por plasma de  $\text{H}_2\text{O}$  de 5 minutos, en modo de polarización inversa ( $V_B = -1.5$  V).

## 5.2.3.4 FOTORESPUESTA DEPENDIENTE DEL TIEMPO

La fotorespuesta en función del tiempo de la muestra de los fotodiodos NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG con pretratamiento de 5 minutos se muestra en la Figura 5.49. Se presenta una fotorespuesta significativa bajo incidencia de luz UV de alrededor de  $1.44 \times 10^{-7}$  A. y solo una pequeña respuesta bajo incidencia de luz azul de  $7.9 \times 10^{-9}$  A, al incidir con luz roja y verde no se presenta una respuesta significativa. Las curvas de encendido/apagado se caracterizan por los tiempos de subida ( $\tau_r$ ) y bajada ( $\tau_f$ ), definidos como el tiempo necesario para que la fotocorriente aumente del 10% al 90% de su valor máximo o disminuya del 90 al 10%, respectivamente. Los valores de  $\tau_r$  y  $\tau_f$  para los fotodiodos con NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG son inferiores a 1.7 segundos.



**Figura 5.49.** Fotorespuesta en función del tiempo de NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG. Fotorespuesta dependiente del tiempo de fotodiodos NiO<sub>x</sub>/ZnO/ITO/CG con películas de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O de 5 minutos, en modo de auto-alimentación ( $V_B = 0$  V).

# 6 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Este capítulo presenta las principales conclusiones obtenidas a partir del trabajo de investigación, destacando los principales resultados en relación de los objetivos planteados. Se mencionan las limitaciones encontradas y se proponen posibles direcciones para futuras investigaciones.

*“How lucky I am to have something that makes saying goodbye so hard.”*

*A.A. Milne*



## 6.1 CONCLUSIONES GENERALES

A partir de los resultados obtenidos de los fotodetectores UV-Vis y UV ciegos a la luz visible se pueden clasificar las conclusiones en dos segmentos, los fotodetectores UV-Vis los cuales engloban las heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/Si y ZnO/Si, y los fotodetectores UV-Ciegos a la luz visible que corresponden a heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO.

### 6.1.1 FOTODETECTORES UV-VIS

- Se fabricaron y caracterizaron fotodiodos UV-Vis mediante heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/Si con una alta respuesta tanto en modo de auto-alimentación y bajo polarización inversa, al variar la temperatura durante la deposición de las películas de NiO<sub>x</sub> por RF *sputtering* sobre sustratos de silicio. Se observa que el aumento de temperatura conduce a una disminución de responsividad en modo de auto-alimentación y bajo polarización inversa (-4 V), sin embargo, se obtiene una menor corriente en oscuridad bajo polarizaciones inversas, otro efecto del aumento de temperatura es el aumento de resistencia en serie de los fotodiodos, y el aumento de resistividad en las películas de NiO<sub>x</sub>.
- Los fotodiodos con películas de NiO<sub>x</sub> sometidas a un proceso de RTA muestran una responsividad mayor en comparación con las películas sin tratamiento térmico. Sin embargo, una desventaja es su dependencia de tanto la corriente en oscuridad como la fotocorriente de la dirección del barrido de voltaje de polarización. Por lo tanto, estos fotodiodos pueden ser inadecuados para aplicaciones que requieran de una determinación precisa de la potencia óptica, sin embargo, debido a su alta capacidad de respuesta podrían ser útiles como sensores de luz.

- Los resultados indican que se debe realizar una optimización de los parámetros del tratamiento térmico rápido (RTA) para reducir efectos negativos en las propiedades eléctricas como histéresis, desplazamiento de curvas respecto a la dirección de polarización, y una ausencia tanto de voltaje de circuito abierto como de corriente de corto circuito en las curvas I-V.
- Se fabricaron y caracterizaron fotodiodos UV-Vis basadas en heteroestructuras ZnO/Si, mediante películas de ZnO depositado mediante PE-ALD a 70 °C, utilizando un pretratamiento de plasma de H<sub>2</sub>O para promover la adhesión de la película en diferentes sustratos. Al someter los fotodiodos en modo de polarización inversa (-4 V), se confirma la selectividad de la película de ZnO hacia la radiación ultravioleta y se observa que el fotodiodo presenta cierta fotorespuesta a la luz visible (luz roja, verde y azul), sin embargo, la respuesta hacia la luz UV es significativamente mayor, superándola por aproximadamente dos órdenes de magnitud. Una desventaja de los fotodiodos ZnO/Si es su tendencia a atrapar carga posterior a la incidencia de luz UV.
- Los resultados indican que es importante optimizar las heteroestructuras, específicamente la región interfacial ZnO/Si con el objetivo de reducir el efecto de atrapamiento de carga. También, es importante optimizar el pretratamiento de plasma para evitar daños en la región interfacial entre ZnO/Si debido a la introducción de rugosidad no deseada.
- Es posible depositar películas delgadas de NiO<sub>x</sub> mediante RF sputtering a temperatura ambiente, obteniendo buenas propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y composicionales. Los resultados ópticos muestran una alta transparencia en el rango visible. Las imágenes de AFM muestran baja rugosidad superficial en distintos sustratos, mientras que el análisis por SEM confirma una

superficie homogénea con características nanométricas. Las mediciones de efecto Hall indican que, a una potencia de 60 W, se obtienen películas con menor resistividad, así como un equilibrio óptimo entre la concentración de portadores y su movilidad. El análisis estructural revela la formación de NiO<sub>x</sub> policristalino en sustratos rígidos, y el análisis por XPS confirma su composición no estequiométrica.

### 6.1.2 FOTODETECTORES UV-CIEGOS A LA LUZ VISIBLE

- Se fabricaron y caracterizaron fotodiodos UV-Ciegos a la luz visible basadas en heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO sobre sustratos transparentes rígidos y flexibles, se obtuvieron películas de NiO<sub>x</sub> mediante RF *sputtering* y películas de ZnO depositadas por PE-ALD a 70 °C, utilizando un pretratamiento de plasma de H<sub>2</sub>O para promover la adhesión de la película en los diferentes sustratos.
- Los mejores resultados se obtuvieron para los fotodiodos transparentes rígidos con películas de ZnO con pretratamiento de plasma de H<sub>2</sub>O por 5 minutos, los fotodiodos en modo de auto-alimentación presentan una responsividad de 4.05 A/W bajo incidencia de luz UV, en modo de polarización inversa (-1.5 V), presentan una alta responsividad hacia la luz UV de 116 A/W, siendo el valor más alto en la literatura de heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO. Sin embargo, a valores altos de polarización inversa se empieza a presentar cierta fotorespuesta a la luz visible. Otra característica a destacar es que el efecto de atrapamiento de carga observado en las heteroestructuras ZnO/Si no se encuentra presente en heteroestructuras NiO<sub>x</sub>/ZnO con películas de ZnO con pretratamiento por plasma de H<sub>2</sub>O por 5 minutos.

- Los fotodiodos NiO<sub>x</sub>/ZnO tanto rígidos y flexibles con películas de ZnO con pretratamiento de plasma de H<sub>2</sub>O por 10 minutos, no presentan características importantes de fotodetectores como el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ), y además presentan efectos de atrapamiento de carga después de incidencia de luz UV, esto posiblemente debido a generación de defectos y trampas profundas en las películas de ZnO.

## 6.2 TRABAJO FUTURO

- Optimizar el proceso de tratamiento rápido mediante la exploración de rangos más bajos de temperatura (200–400 °C), tiempos más cortos (menores a 6 minutos) y modificación de rampas de calentamiento/enfriamiento con el objetivo de mejorar la responsividad y a la par disminuir la histéresis en caracterización I-V atribuidas a portadores de carga atrapados en trampas interfaciales entre NiO<sub>x</sub>/Si y trampas profundas en NiO<sub>x</sub>.
- Optimizar el proceso de pretratamiento mediante plasma utilizando potencias bajas (< 60 W), variando el tiempo de exposición, emplear plasma pulsado y/o remoto, y considerar diferentes tipos de plasma (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) para evitar cambios no deseados en las películas subyacentes o la modificación no deseada de la superficie de los sustratos.
- Buscar mejorar la calidad de las regiones interfaciales de las heteroestructuras mediante la incorporación de películas de pasivación delgadas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>) con el objetivo de mejorar la densidad de estados interfaciales y en consecuencia mejorar las propiedades optoelectrónicas de los fotodiodos.
- Mejorar y optimizar las propiedades de fotodetectores NiO<sub>x</sub>/ZnO sobre sustratos transparentes flexibles mediante la variación de espesores de las películas, y realizar evaluación de estabilidad mecánica mediante técnicas de estrés cíclico.

# 7 REFERENCIAS

- [1] Zhang Z, Geng Y, Cao S, et al. Ultraviolet Photodetectors Based on Polymer Microwire Arrays toward Wearable Medical Devices. *ACS Appl Mater Interfaces* 2022;14:41257–63. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c04169>.
- [2] Ouyang W, Teng F, He J, et al. Enhancing the Photoelectric Performance of Photodetectors Based on Metal Oxide Semiconductors by Charge-Carrier Engineering. *Adv Funct Mater* 2019;29:1807672. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807672>.
- [3] Knoepfel A, Liu N, Hou Y, et al. Development of Tetrapod Zinc Oxide-Based UV Sensor for Precision Livestock Farming and Productivity. *Biosensors* 2022;12:837. <https://doi.org/10.3390/bios12100837>.
- [4] Tang X, Yang T, Yu D, et al. Current insights and future perspectives of ultraviolet radiation (UV) exposure: Friends and foes to the skin and beyond the skin. *Environ Int* 2024;185:108535. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.108535>.
- [5] Barnes PW, Robson TM, Neale PJ, et al. Environmental effects of stratospheric ozone depletion, UV radiation, and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, Update 2021. *Photochem Photobiol Sci* 2022;21:275–301. <https://doi.org/10.1007/s43630-022-00176-5>.

- [6] Moan J, Grigalavicius M, Baturaite Z, et al. The relationship between UV exposure and incidence of skin cancer. *Photodermatol Photoimmunol Photomed* 2015;31:26–35. <https://doi.org/10.1111/phpp.12139>.
- [7] Andradý AL, Pandey KK, Heikkilä AM. Interactive effects of solar UV radiation and climate change on material damage. *Photochem Photobiol Sci* 2019;18:804–25. <https://doi.org/10.1039/c8pp90065e>.
- [8] Kwon S-K, Baek J-H, Choi H-C, et al. Degradation of OLED performance by exposure to UV irradiation. *RSC Adv* 2019;9:42561–8. <https://doi.org/10.1039/C9RA09730A>.
- [9] Shamachurn H, Betts T. Experimental Study of the Degradation of Silicon Photovoltaic Devices under Ultraviolet Radiation Exposure. *J Sol Energy* 2016;2016:1–9. <https://doi.org/10.1155/2016/2473245>.
- [10] Zhang T, Li M, Chen J, et al. Multi-component ZnO alloys: Bandgap engineering, hetero-structures, and optoelectronic devices. *Mater Sci Eng R Rep* 2022;147:100661. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100661>.
- [11] Napari M, Huq TN, Hoye RLZ, et al. Nickel oxide thin films grown by chemical deposition techniques: Potential and challenges in next-generation rigid and flexible device applications. *InfoMat* 2021;3:536–76. <https://doi.org/10.1002/inf2.12146>.
- [12] Zia-ul-Mustafa, Javaid K, Anjum R, et al. Band offset engineering to improve electrical transport properties of p-NiO/n-ZnO heterojunction diode. *J Alloys Compd* 2025;1018:179281. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179281>.
- [13] Modenese A, Chou BR, Ádám B, et al. Occupational Exposure to Solar Radiation and the Eye: A Call to Implement Health Surveillance of Outdoor Workers. *Med Lav* 2023;114:e2023032. <https://doi.org/10.23749/mdl.v114i4.14657>.
- [14] Aydin E, Troughton J, De Bastiani M, et al. Room-Temperature-Sputtered Nanocrystalline Nickel Oxide as Hole Transport Layer for p–i–n Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Energy Mater* 2018;1:6227–33. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01263>.

- [15] Meng X, Gao X, Du Y. Influence of O<sub>2</sub>/Ar flow ratio on the structure, optical and electrical properties of DC reactively magnetron-sputtered face-centered cubic NiO films at room temperature. *Phys B Condens Matter* 2020;579:411877. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411877>.
- [16] Timoshnev S, Kazakin A, Shubina K, et al. Annealing Temperature Effect on the Physical Properties of NiO Thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering. *Adv Mater Interfaces* 2024;11:2300815. <https://doi.org/10.1002/admi.202300815>.
- [17] Haider MI, Fakharuddin A, Ahmed S, et al. Modulating defect density of NiO hole transport layer via tuning interfacial oxygen stoichiometry in perovskite solar cells. *Sol Energy* 2022;233:326–36. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.01.023>.
- [18] Aivalioti C, Manidakis EG, Pelekanos NT, et al. Niobium-doped NiO as p-type nanostructured layer for transparent photovoltaics. *Thin Solid Films* 2023;778:139910. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139910>.
- [19] Li C, Choi PG, Kim K, et al. High performance acetone gas sensor based on ultrathin porous NiO nanosheet. *Sens Actuators B Chem* 2022;367:132143. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132143>.
- [20] Li Q, Zeng W, Li Y. NiO-Based Gas Sensors for Ethanol Detection: Recent Progress. *J Sens* 2022;2022:1–19. <https://doi.org/10.1155/2022/1855493>.
- [21] Wang F, Jia J, Zhao W, et al. Preparation and electrochromic properties of NiO and ZnO-doped NiO thin films. *Mater Sci Semicond Process* 2022;151:106986. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106986>.
- [22] Wang J, Zhu R, Gao Y, et al. Unveiling the Multistep Electrochemical Desorption Mechanism of Cubic NiO Films for Transmissive-to-Black Electrochromic Energy Storage Devices. *J Phys Chem Lett* 2023;14:2284–91. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c00050>.
- [23] Ahn Y, Son JY. Resistive random access memory characteristics of NiO thin films with an oxygen-deficient NiO<sub>0.95</sub> layer. *Ceram Int* 2021;47:9342–6. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.064>.



- [24] So H, Lee J-K, Kim S. Short-term memory characteristics in n-type-ZnO/p-type-NiO heterojunction synaptic devices for reservoir computing. *Appl Surf Sci* 2023;625:157153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157153>.
- [25] Peng Y, Jiang D, Zhao M, et al. High-performance UV–visible photodetectors based on ZnO/perovskite heterostructures. *J Alloys Compd* 2023;965:171372. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171372>.
- [26] Chen L, Wang Y, Zhang J, et al. Inorganic Semiconductor-Based Flexible UV Photodetector Arrays Achieved by Specific Flip-Chip Bonding. *ACS Appl Mater Interfaces* 2024;16:51089–96. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c09838>.
- [27] Castillo-Saenz JR, Nedev N, Valdez-Salas B, et al. Effect of oxidation temperature on the properties of NiOx layers for application in optical sensors. *Thin Solid Films* 2021;734:138849. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138849>.
- [28] Ahmed AA, Hashim MR, Qahtan TF, et al. Preparation and characteristics study of self-powered and fast response p-NiO/n-Si heterojunction photodetector. *Ceram Int* 2022;48:20078–89. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.285>.
- [29] Wang J, Li Q, Mi W, et al. Fast response self-powered solar-blind UV photodetector based on NiO/Ga2O3 p-n junction. *Mater Sci Semicond Process* 2025;186:109084. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.109084>.
- [30] Hidrogo-Rico MA, Nedev N, Horley P, et al. Tailoring Nickel Oxide Thin Films: Comparative Study of Oxidizing Agents in Thermal and Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *ACS Omega* 2025;10:422–38. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c06606>.
- [31] Caglar M, Sever K, Aktas S, et al. Improving the electrical performance of NiO based photodiode fabricated by sol-gel process with Al doping. *Sens Actuators Phys* 2023;350:114099. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.114099>.
- [32] Pandit B, Parida B, Jang H-S, et al. Self-Powered Broadband Photodetector Based on NiO/Si Heterojunction Incorporating Graphene Transparent Conducting Layer. *Nanomaterials* 2024;14:551. <https://doi.org/10.3390/nano14060551>.

- [33] Wilson RL, Macdonald TJ, Lin C-T, et al. Chemical vapour deposition (CVD) of nickel oxide using the novel nickel dialkylaminoalkoxide precursor [Ni(dmamp')<sub>2</sub>] (dmamp' = 2-dimethylamino-2-methyl-1-propanolate). *RSC Adv* 2021;11:22199–205. <https://doi.org/10.1039/D1RA03263A>.
- [34] Emanetoglu NW, Gorla C, Liu Y, et al. Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters. *Mater Sci Semicond Process* 1999;2:247–52. [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(99\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(99)00022-0).
- [35] Wang W, Li K, Lan J, et al. CMOS backend-of-line compatible memory array and logic circuitries enabled by high performance atomic layer deposited ZnO thin-film transistor. *Nat Commun* 2023;14:6079. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41868-5>.
- [36] El Filali B, Torchynska T, Ballardo Rodríguez ICh, et al. Transmittance, structure and resistivity of ZnO films doped with Ga and In elements for TCO applications. *J Mater Sci Mater Electron* 2023;34:983. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10313-0>.
- [37] Kumar P, Kaushal S, Kumar S, et al. Recent advancements in pure and doped zinc oxide nanostructures for UV photodetectors application. *Phys B Condens Matter* 2025;707:417177. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2025.417177>.
- [38] Barman B, Swami SK, Dutta V. Fabrication of highly conducting ZnO/Ag/ZnO and AZO/Ag/AZO transparent conducting oxide layers using RF magnetron sputtering at room temperature. *Mater Sci Semicond Process* 2021;129:105801. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105801>.
- [39] Gao Z, Banerjee P. Review Article: Atomic layer deposition of doped ZnO films. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films* 2019;37:050802. <https://doi.org/10.1116/1.5112777>.
- [40] Arya S, Mahajan P, Mahajan S, et al. Review—Influence of Processing Parameters to Control Morphology and Optical Properties of Sol-Gel Synthesized ZnO Nanoparticles. *ECS J Solid State Sci Technol* 2021;10:023002. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abe095>.

- [41] Potter DB, Powell MJ, Parkin IP, et al. Aluminium/gallium, indium/gallium, and aluminium/indium co-doped ZnO thin films deposited *via* aerosol assisted CVD. *J Mater Chem C* 2018;6:588–97. <https://doi.org/10.1039/C7TC04003B>.
- [42] Sofi AH, Shah MA, Asokan K. Structural, Optical and Electrical Properties of ITO Thin Films. *J Electron Mater* 2018;47:1344–52. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5915-9>.
- [43] 6.777J/2.751J Material Property Database 2004.
- [44] Azani M, Hassanpour A, Torres T. Benefits, Problems, and Solutions of Silver Nanowire Transparent Conductive Electrodes in Indium Tin Oxide (ITO)-Free Flexible Solar Cells. *Adv Energy Mater* 2020;10:2002536. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002536>.
- [45] Sze SM, Lee M-K, Lee M-K. *Semiconductor devices, physics and technology*. 3. ed. Hoboken, N.J: Wiley; 2012.
- [46] Taur Y, Ning TH. *Fundamentals of Modern VLSI Devices*. 3rd ed. Cambridge University Press; 2021. <https://doi.org/10.1017/9781108847087>.
- [47] Neamen DA. *Semiconductor physics and devices: basic principles*. 4th ed. New York, NY: McGraw-Hill; 2012.
- [48] Streetman BG, Banerjee SK. *Solid state electronic devices*. 7. ed., global ed. Boston Munich: Pearson; 2016.
- [49] Biswas T. Heterojunction Devices And Its Application In Field Of Electronics. *Int J Innov Sci Eng Technol* 2017;4.
- [50] Anderson RL. Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]. *IBM J Res Dev* 1960;4:283–7. <https://doi.org/10.1147/rd.43.0283>.
- [51] Rana F. *Semiconductor Heterostructures* 2018.
- [52] Callister WD, Rethwisch DG. *Materials science and engineering: an introduction*. 10th edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.; 2018.
- [53] *Optoelectronics & Photonics: Principles & Practices: International Edition*. 2. Auflage. Harlow: Pearson Education, Limited; 2013.
- [54] Yang D, Ma D. Development of Organic Semiconductor Photodetectors: From Mechanism to Applications. *Adv Opt Mater* 2019;7:1800522. <https://doi.org/10.1002/adom.201800522>.

- [55] Chen X, Ren F, Gu S, et al. Review of gallium-oxide-based solar-blind ultraviolet photodetectors. *Photonics Res* 2019;7:381. <https://doi.org/10.1364/PRJ.7.000381>.
- [56] Li SS. *Semiconductor Physical Electronics*. 2nd ed. New York, NY: Springer New York; 2006.
- [57] Quimby RS. *Photonics and lasers: an introduction*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience; 2006.
- [58] Henao-Rios JL, Marquez-Viloria D, Guerrero-Gonzalez N. Real Time Implementation of a Hybrid Differential Manchester-PWM Encoding for Constant Data Rate under Variable Brightness in VLC Systems. 2020 IEEE Colomb. Conf. Commun. Comput. COLCOM, Cali, Colombia: IEEE; 2020, p. 1–5. <https://doi.org/10.1109/COLCOM50121.2020.9219756>.
- [59] Jaeger RC. *Introduction to microelectronic fabrication*. 2nd ed. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall; 2002.
- [60] Rezaei F, Dickey MD, Bourham M, et al. Surface modification of PET film via a large area atmospheric pressure plasma: An optical analysis of the plasma and surface characterization of the polymer film. *Surf Coat Technol* 2017;309:371–81. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.072>.
- [61] Kouicem MM, Tomasella E, Bousquet A, et al. An investigation of adhesion mechanisms between plasma-treated PMMA support and aluminum thin films deposited by PVD. *Appl Surf Sci* 2021;564:150322. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150322>.
- [62] Ukoba KO, Eloka-Eboka AC, Inambao FL. Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82:2900–15. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.041>.
- [63] Greene JE. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films* 2017;35:05C204. <https://doi.org/10.1116/1.4998940>.
- [64] Baptista A, Silva F, Porteiro J, et al. Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands. *Coatings* 2018;8:402. <https://doi.org/10.3390/coatings8110402>.

- [65] Campbell SA. Fabrication engineering at the micro and nanoscale. 3rd ed. New York: Oxford University Press; 2008.
- [66] Handbook of Sputtering Technology. Elsevier; 2012. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-67037-4>.
- [67] Wasa K. Sputtering Phenomena. Handb. Sputtering Technol., Elsevier; 2012, p. 41–75. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3483-6.00002-4>.
- [68] Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications. Elsevier; 2019. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01307-1>.
- [69] Intellivation. Planar Magnetron Sputter Cathodes 2023. <https://www.intellivation.com/r2r-vacuum-web-coating-technology/planar-magnetrons/>.
- [70] Smentkowski VS. Trends in sputtering. Prog Surf Sci 2000;64:1–58. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(99\)00021-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(99)00021-0).
- [71] VacCoat. RF sputtering 2025. <https://vaccoat.com/blog/what-is-rf-sputtering/>.
- [72] Roy A, Wang S, Komvopoulos K. A review of plasma-assisted deposition methods for amorphous carbon thin and ultrathin films with a focus on the cathodic vacuum arc technique. J Mater Res 2023;38:586–616. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00868-9>.
- [73] Cremers V, Puurunen RL, Dendooven J. Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling. Appl Phys Rev 2019;6:021302. <https://doi.org/10.1063/1.5060967>.
- [74] Oviroh PO, Akbarzadeh R, Pan D, et al. New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. Sci Technol Adv Mater 2019;20:465–96. <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694>.
- [75] Kim HG, Lee H-B-R. Atomic Layer Deposition on 2D Materials. Chem Mater 2017;29:3809–26. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05103>.
- [76] SparkNano. Spatial Atomic Layer Deposition 2024. <https://www.sparknano.com/spatial-ald/>.
- [77] Richey NE, De Paula C, Bent SF. Understanding chemical and physical mechanisms in atomic layer deposition. J Chem Phys 2020;152:040902. <https://doi.org/10.1063/1.5133390>.

- [78] Zhao C, Xiang J. Atomic Layer Deposition (ALD) of Metal Gates for CMOS. *Appl Sci* 2019;9:2388. <https://doi.org/10.3390/app9112388>.
- [79] Sheng J, Han J-H, Choi W-H, et al. Performance and Stability Enhancement of In–Sn–Zn–O TFTs Using SiO<sub>2</sub> Gate Dielectrics Grown by Low Temperature Atomic Layer Deposition. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:42928–34. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15419>.
- [80] Deijkers J (Sanne) H, De Jong AA, Mattinen MJ, et al. MoS<sub>2</sub> Synthesized by Atomic Layer Deposition as Cu Diffusion Barrier. *Adv Mater Interfaces* 2023;10:2202426. <https://doi.org/10.1002/admi.202202426>.
- [81] Kwon H, Perez C, Kim HK, et al. Thermal Interface Enhancement via Inclusion of an Adhesive Layer Using Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13:21905–13. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19197>.
- [82] Beneq. Thin Film Deposition 2024. <https://beneq.com/atomic-layer-deposition/thin-film-deposition/>.
- [83] Plummer JD, Griffin PB. *Integrated Circuit Fabrication: Science and Technology*. 1st ed. Cambridge University Press; 2023. <https://doi.org/10.1017/9781009303606>.
- [84] Rahimi, Payam, Ward C. Kinetics of Evaporation: Statistical Rate Theory Approach. *Int J Thermodyn* 2005;8. <https://doi.org/10.5541/ijot.142>.
- [85] Antoro ID, Itoh S, Yamada S, et al. Influence of rapid thermal annealing at varied temperatures on conductivity activation energy and structural properties of Si-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film grown by pulsed laser deposition. *Ceram Int* 2019;45:747–51. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.240>.
- [86] Müller T, Gehmlich M, Sattler A, et al. Near-Surface Defect Control by Vacancy Injecting/Out-Diffusing Rapid Thermal Annealing. *Phys Status Solidi A* 2019;216:1900325. <https://doi.org/10.1002/pssa.201900325>.
- [87] Masudy-Panah S, Moakhar RS, Chua CS, et al. Rapid thermal annealing assisted stability and efficiency enhancement in a sputter deposited CuO photocathode. *RSC Adv* 2016;6:29383–90. <https://doi.org/10.1039/C6RA03383K>.

- [88] Huang Z, Ruan H, Zhang H, et al. Investigation on the p-type formation mechanism of nitrogen ion implanted ZnO thin films induced by rapid thermal annealing. *Opt Mater Express* 2019;9:3098.  
<https://doi.org/10.1364/OME.9.003098>.
- [89] Rebohle L, Prucnal S, Skorupa W. A review of thermal processing in the subsecond range: semiconductors and beyond. *Semicond Sci Technol* 2016;31:103001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/10/103001>.
- [90] DigiKey. *Electromagnetic Spectrum* 2011.  
<https://www.digikey.com.mx/es/articles/led-color-mixing-the-basics>.
- [91] Fujiwara H. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Printed with corrections. Chichester: Wiley; 2009.
- [92] Fujiwara H, Collins RW, editors. *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics: Volume 1: Fundamental Principles and Solar Cell Characterization*. vol. 212. Cham: Springer International Publishing; 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75377-5>.
- [93] Frontmatter. *Fail. Anal., De Gruyter*; 2022, p. I–VI.  
<https://doi.org/10.1515/9781501524790-fm>.
- [94] Colpan CO, Nalbant Y, Ercelik M. 4.28 Fundamentals of Fuel Cell Technologies. *Compr. Energy Syst., Elsevier*; 2018, p. 1107–30.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00446-6>.
- [95] Bowen WR, Hilal N. *Atomic force microscopy in process engineering: an introduction to AFM for improved processes and products*. Amsterdam Boston Paris [Etc.]: Elsevier; 2009.
- [96] Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Boston, MA: Springer US; 2003.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>.
- [97] Ohl B. *Scanning Electron Microscopy*. *Mater Sci Eng* 2020.  
<https://mstudent.com/what-is-scanning-electron-microscopy-how-it-works-applications-and-limitations/>.
- [98] *Encyclopedia of Materials Characterization*. Elsevier; 1992.  
<https://doi.org/10.1016/C2009-0-26077-6>.

- [99] Bragg diffraction. Encycl Br 2024. <https://www.britannica.com/science/X-ray-diffraction#/media/1/650434/17859>.
- [100] Leng Y. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. 1st ed. Newark: John Wiley & Sons, Incorporated; 2013.
- [101] EAG Laboratories. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy 2025*. <https://www.eag.com/techniques/spectroscopy/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps-esca/>.
- [102] Stevie FA, Donley CL. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films* 2020;38:063204. <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- [103] Deen MJ, Pascal F. Electrical characterization of semiconductor materials and devices—review. *J Mater Sci Mater Electron* 2006;17:549–75. <https://doi.org/10.1007/s10854-006-0001-8>.
- [104] Tektronix. Performing very low frequency capacitance-voltage measurements on high impedance devices using the 4200A-SCS parameter analyzer 2019. [https://download.tek.com/document/1KW-60644-0\\_VLF\\_CV\\_Application\\_Note\\_122819.pdf](https://download.tek.com/document/1KW-60644-0_VLF_CV_Application_Note_122819.pdf).
- [105] Schroder DK. *Semiconductor Material and Device Characterization*. 1st ed. Wiley; 2005. <https://doi.org/10.1002/0471749095>.
- [106] Monolithic Power. *Hall Effect Sensors 2025*. [https://media.monolithicpower.cn/mps\\_cms\\_document/h/a/hall\\_effect\\_sensors\\_v4.0\\_final.pdf](https://media.monolithicpower.cn/mps_cms_document/h/a/hall_effect_sensors_v4.0_final.pdf).
- [107] Castillo-Saenz JR, Nedev N, Valdez-Salas B, et al. Growth of ZnO thin films at low temperature by plasma-enhanced atomic layer deposition using H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> plasma oxidants. *J Mater Sci Mater Electron* 2021;32:20274–83. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06533-x>.
- [108] Mateos-Anzaldo D, Nedev R, Perez-Landeros O, et al. High-performance broadband photodetectors based on sputtered NiOx/n-Si heterojunction diodes. *Opt Mater* 2023;145:114422. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114422>.



- [109] Ahmed AA, Hashim MR, Rashid M. Effect of RF power on structural, morphological and optical properties of NiO thin films, Kelantan, Malaysia: 2019, p. 020076. <https://doi.org/10.1063/1.5089375>.
- [110] Usha KS, Sivakumar R, Sanjeeviraja C, et al. Effect of substrate temperatures on structural, optical and dispersion energy parameters of RF sputtered nickel oxide thin films. *Mater Chem Phys* 2023;294:127007. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127007>.
- [111] Koushik D, Jošt M, Dučinskas A, et al. Plasma-assisted atomic layer deposition of nickel oxide as hole transport layer for hybrid perovskite solar cells. *J Mater Chem C* 2019;7:12532–43. <https://doi.org/10.1039/C9TC04282B>.
- [112] Abzieher T, Moghadamzadeh S, Schackmar F, et al. Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Hole Transport Layers for Perovskite-Based Photovoltaics. *Adv Energy Mater* 2019;9:1802995. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802995>.
- [113] Hasan MR, Xie T, Barron SC, et al. Self-powered p-NiO/n-ZnO heterojunction ultraviolet photodetectors fabricated on plastic substrates. *APL Mater* 2015;3:106101. <https://doi.org/10.1063/1.4932194>.
- [114] Grilli ML, Aydogan S, Yilmaz M. A study on non-stoichiometric p-NiOx/n-Si heterojunction diode fabricated by RF sputtering: Determination of diode parameters. *Superlattices Microstruct* 2016;100:924–33. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.10.059>.
- [115] Afzal AM, Bae I-G, Aggarwal Y, et al. Highly efficient self-powered perovskite photodiode with an electron-blocking hole-transport NiOx layer. *Sci Rep* 2021;11:169. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80640-3>.
- [116] Ma X, Tang L, Jia M, et al. Ultrahigh Performance UV Photodetector by Inserting an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanolayer in NiO/n-Si. *Adv Electron Mater* 2024;10:2300909. <https://doi.org/10.1002/aelm.202300909>.
- [117] Touati M, Boucherka T, Barbadj A, et al. Low resistivity and transparent Co-doped NiO thin films synthesized by the sol-gel method: Structural, morphology and photoluminescence studied for optoelectronic applications. *Opt Mater* 2023;143:114235. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114235>.

- [118] Chen Y, Sun Y, Dai X, et al. Tunable electrical properties of NiO thin films and p-type thin-film transistors. *Thin Solid Films* 2015;592:195–9. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.025>.
- [119] Grosvenor AP, Biesinger MC, Smart RStC, et al. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surf Sci* 2006;600:1771–9. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041>.
- [120] Biesinger MC, Payne BP, Lau LWM, et al. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surf Interface Anal* 2009;41:324–32. <https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
- [121] Soo Kim D, Chul Lee H. Nickel vacancy behavior in the electrical conductance of nonstoichiometric nickel oxide film. *J Appl Phys* 2012;112:034504. <https://doi.org/10.1063/1.4742993>.
- [122] Mateos D, Valdez B, Castillo JR, et al. Synthesis of high purity nickel oxide by a modified sol-gel method. *Ceram Int* 2019;45:11403–7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.005>.
- [123] Briggs D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195. *Surf Interface Anal* 1981;3. <https://doi.org/10.1002/sia.740030412>.
- [124] Napari M, Huq TN, Maity T, et al. Antiferromagnetism and p-type conductivity of nonstoichiometric nickel oxide thin films. *InfoMat* 2020;2:769–74. <https://doi.org/10.1002/inf2.12076>.
- [125] Salunkhe P, A.V MA, Kekuda D. Structural, spectroscopic and electrical properties of dc magnetron sputtered NiO thin films and an insight into different defect states. *Appl Phys A* 2021;127:390. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04501-0>.
- [126] Salunkhe P, Kekuda D. Effect of annealing temperature on the physical properties of NiO thin films and ITO/NiO/Al Schottky diodes. *J Mater Sci Mater Electron* 2022;33:21060–74. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08910-6>.
- [127] Pant N, Yanagida M, Shirai Y, et al. Effect of different surface treatments of sputtered NiO<sub>x</sub> on the photovoltaic parameters of perovskite solar cells: a

- correlation study. *Appl Phys Express* 2020;13:025505.  
<https://doi.org/10.35848/1882-0786/ab6bde>.
- [128] Nandi P, Park H, Shin S, et al. NiO as Hole Transporting Layer for Inverted Perovskite Solar Cells: A Study of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Adv Mater Interfaces* 2024;11:2300751. <https://doi.org/10.1002/admi.202300751>.
- [129] Fang L, Li H, Ma X, et al. Optical properties of ultrathin ZnO films fabricated by atomic layer deposition. *Appl Surf Sci* 2020;527:146818.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146818>.
- [130] López J, Solorio E, Borbón-Nuñez HA, et al. Refractive index and bandgap variation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO ultrathin multilayers prepared by atomic layer deposition. *J Alloys Compd* 2017;691:308–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.271>.
- [131] Sekiguchi T, Haga K, Inaba K. ZnO films grown under the oxygen-rich condition. *J Cryst Growth* 2000;214–215:68–71. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00062-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00062-2).
- [132] Mahapatra B, Sarkar S. Understanding of mobility limiting factors in solution grown Al doped ZnO thin film and its low temperature remedy. *Heliyon* 2022;8:e10961. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10961>.
- [133] Novák P, Nedvěďová L, Kozák T, et al. Investigation of carrier transport in ZnO and ZnO:Al thin films sputtered at different oxygen conditions. *Thin Solid Films* 2023;780:139942. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139942>.

# 8 APÉNDICE

Article

# Effect of Deposition Temperature and Thermal Annealing on the Properties of Sputtered NiO<sub>x</sub>/Si Heterojunction Photodiodes

Roumen Nedev<sup>1</sup>, David Mateos-Anzaldo<sup>1,\*</sup>, Eddue Osuna-Escalante<sup>1</sup>, Oscar Perez-Landeros<sup>1</sup>, Mario Curiel-Alvarez<sup>1</sup>, Esteban Osorio-Urquizo<sup>1</sup>, Jhonathan Castillo-Saenz<sup>1</sup>, Javier Lopez-Medina<sup>2</sup>, Benjamin Valdez-Salas<sup>1</sup> and Nicola Nedev<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez s/n, Mexicali C.P. 21280, Mexico; roumen.nedev@uabc.edu.mx (R.N.); eddue.osuna@uabc.edu.mx (E.O.-E.); operez55@uabc.edu.mx (O.P.-L.); mcuriel@uabc.edu.mx (M.C.-A.); esteban.osorio@uabc.edu.mx (E.O.-U.); jhonathan.saenz@uabc.edu.mx (J.C.-S.); berval@uabc.edu.mx (B.V.-S.)

<sup>2</sup> Conahcyt Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada C.P. 22800, Mexico; javierlo21@ens.cnym.unam.mx

\* Correspondence: dmateos@uabc.edu.mx (D.M.-A.); nicolan@uabc.edu.mx (N.N.)

**Abstract:** NiO<sub>x</sub> is a p-type semiconductor with excellent stability, which makes it interesting for a wide range of applications. Broadband photodetectors with high responsivity (*R*) were fabricated by depositing r.f.-sputtered NiO<sub>x</sub> layers on n-Si at room temperature (RT), 50 °C and 100 °C. In self-powered mode the RT diodes have *R* between 0.95 and 0.39 A/W for wavelengths between 365 and 635 nm, while at a reverse bias of −4 V, the responsivity increases to values between 22 A/W and 10.7 A/W for wavelengths in the same range. The increase of the deposition temperature leads to a decrease of *R* but also to a smaller reverse dark current. Thus, the 100 °C photodiodes might be more appropriate for applications where high responsivity is required, because of their smaller power consumption compared to the RT diodes. In addition, it was found that the increase of the deposition temperature leads to an increase of the diodes' series resistance and the resistivity of NiO<sub>x</sub>. The effect of Rapid Thermal Annealing (RTA) on the properties of the photodiodes was studied. Annealing at 550 °C for 6 min leads to much higher responsivity compared to *R* of diodes with as-deposited NiO<sub>x</sub>. However, a disadvantage of the annealed diode is that the reverse current depends on the amplitude and polarity of previously applied bias voltage. The higher responsivity of the RTA photodiodes makes them useful as light sensors.

**Keywords:** NiO<sub>x</sub>-nSi broadband photodetectors; high responsivity; r.f. sputtering; effect of RTA treatment; light sensors



Academic Editors: Sake Wang, Minglei Sun and Nguyen Tuan Hung

Received: 30 November 2024

Revised: 29 December 2024

Accepted: 30 December 2024

Published: 3 January 2025

Citation: Nedev, R.; Mateos-Anzaldo, D.; Osuna-Escalante, E.; Perez-Landeros, O.; Curiel-Alvarez, M.; Osorio-Urquizo, E.; Castillo-Saenz, J.; Lopez-Medina, J.; Valdez-Salas, B.; Nedev, N. Effect of Deposition Temperature and Thermal Annealing on the Properties of Sputtered NiO<sub>x</sub>/Si Heterojunction Photodiodes.

*Inorganics* 2025, 13, 11. <https://doi.org/10.3390/inorganics13010011>

Copyright: © 2025 by the authors.

Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

NiO<sub>x</sub> is a p-type semiconductor with excellent chemical stability and high transmittance in the visible part of the electromagnetic spectrum [1]. Its bandgap varies between 3.4 and 4.3 eV depending on the deposition technique and conditions. Due to its electrical and optical properties, NiO<sub>x</sub> is considered an attractive material for various applications, such as photovoltaic devices [2], electrochromic devices [3], gas sensors [4] and ultraviolet and broadband photodetectors [5–8]. Various physical and chemical deposition techniques have been used to prepare NiO<sub>x</sub> films. Among the most commonly used methods are sputtering [9], sol-gel spin-coating [10–12], electron beam evaporation [7] and chemical vapor deposition [13]. The structural, optical and electrical properties of the NiO<sub>x</sub> layers depend strongly on the deposition technique [14–16]. The magnetron r.f. sputtering is