



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y
NANOTECNOLOGÍA**

**“Películas de Nanocompuestos de Óxidos Metálicos
Semiconductores (OMS) y Metales de Transición (MT)”**

T E S I S

Que presenta:

M. en C. Lucía Ivonne Juárez Amador

Para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIAS

EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

Directores de la tesis:

Dr. Ramón Peña Sierra

Dr. José Alberto Andraca Adame

Ciudad de México

Agosto, 2022

Dedicatoria

*El presente trabajo Doctoral es dedicado a mi familia.
A mis padres por guiarme al camino de la superación.
A mis hermanas juntas continuaremos caminando por
los senderos de la vida.*

*Gracias por acompañarme en
esta etapa de mi vida profesional.*

Agradecimientos

En los siguientes párrafos quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de una manera u otra manera han estado a mi lado y colaborado en esta etapa de crecimiento tanto profesional como personal. Todos y cada uno de ustedes, por formar parte fundamental de para mi formación Doctoral, por lo que, llegar a este punto, no habría sido posible sin ustedes.

En principio agradezco a mis padres por brindarme el apoyo e impulso para alcanzar este objetivo, en especial a mi madre Claudia Amador Huerta, que sin lugar a duda ha sido una pieza fundamental para alcanzar cada uno de los objetivos y desafíos que se han ido presentando a través de las diferentes etapas de mi vida gracias por su apoyo incondicional. De igual manera agradezco a mis hermanas y familiares.

A mis asesores, Dr. Ramón Peña Sierra y Dr. José Alberto Andraca Adame, por haberme dado la oportunidad de colaborar con este gran equipo de trabajo. Agradezco inmensamente por el conocimiento que compartieron conmigo durante esta etapa, además de estar siempre presentes y pendientes del desarrollo de esta tesis a ambos por brindarme no sólo su asesoría sino también su apoyo y motivación en todo momento en el desarrollo del presente trabajo.

Agradezco ampliamente a los sinodales, Dr. Gabriel Romero Paredes, Dra. Ma. De la Luz Olvera Amador, Dr. Martín Ignacio Pech Canul y Dr. Norberto Hernández Como, por sus aportaciones que enriquecieron el presente trabajo.

Al M en C. Miguel Galván Arellano y la técnico Norma Iris Gonzales García que además de brindarme su valioso tiempo para asesorarme en el uso de los diferentes equipos utilizados para el desarrollo del presente trabajo, compartir grandes emociones, tristeza, alegría, enojos, consejos, en general una vida de posgrado donde se aprenden muchas cosas. Pero lo más gratificante fue su amistad incondicional.

También quisiera agradecer a todos los investigadores del programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, que aparte de mis asesores, me brindaron su apoyo y conocimiento, en especial a Dr. José Gerardo Cabañas, Dr. Yasuhiro Matsumoto Kawahara, Dr. Alejandro Ávila García, Dr. Mauricio Ortega López, Dr. Yurik Kudriavtsev y Dr. Jaime Santoyo Salazar.

A los Dr. Hugo Martínez Gutiérrez del Centro de Nanociencias de Micro y Nano Tecnología del IPN, Dr. Jorge Roque de la Puente de LANSE-CINVESTAV-IPN, al Dr. Ángel Gillen Cervantes y Ana Soto del departamento de Física, por su apoyo para la realización del análisis de SEM. Al personal de la SEES por el apoyo brindado.

A mis amigos y personas que han estado a lo largo de este propósito en especial a Lic. Roxana Yasmin De Lorenz Santos, Lorena López, Emiliano Lima, Idania Morales, Mario Alberto Zambrano, Briseida Pérez, Karen Neri, Gabriel G. Zambrano, Ramón Serrano, Alma Zamudio, Rosalba Robles, Rosy Corona, Arturo Kennedy, Mágara Smith, Gabriela Carrasco, Wendy Gómez, Sofia Velásquez, Angelica Gómez, Marco Villagrán, Ashok Adhikari, Hugo de la Cruz, Netzahualcóyotl De Los Santos, Elmer Millar, Ever Estrada, Carmen Álvarez del Castillo, Mónica Magallón y Esteban Cholula, por apoyarme en todo momento, gracias por estar conmigo en este camino y compartir grandes emociones. Pero lo más gratificante fue su amistad incondicional, su ayuda ha sido fundamental en los momentos más turbulentos. La culminación de este proyecto no hubiera sido fácil sin sus palabras de aliento, en los últimos días.

De la misma manera agradezco al CONACyT por la beca otorgada para mis estudios de Doctorado, y a CINVESTAV-IPN por el apoyo económico otorgado del programa Elisa Acuña.

A todos ustedes

Gracias

Resumen

En la actualidad, diversos laboratorios de investigación en el mundo se encuentran dedicados al desarrollo de películas de nanocompuestos (*nanocomposite*, en inglés), con el propósito de apoyar el desarrollo de dispositivos semiconductores. Dentro de las principales películas de nanocompuestos en desarrollo se encuentran las de óxidos metálicos semiconductores (OMT) y metales de transición (MT), ya que tienen una amplia gama de aplicaciones, como, la optoelectrónica, la espintrónica, la electrónica de potencia, la optoespintrónica, entre otros. Ejemplo de estos óxidos son: Óxido de Galio (Ga_2O_3), Óxido de Indio (In_2O_3), Óxido de Cobre (CuO), Óxido de Zinc (ZnO) entre otros con MT. Sin embargo, los procesos de síntesis física se encuentran aún en investigación.

En el presente trabajo de tesis doctoral, se proponen dos procesos experimentales para la síntesis de películas de nanocompuestos de OMS y MT, los cuales se han denominado, como, forma I y II. Estos tienen como objetivo la integración de los cúmulos (Clusters, en inglés) de MT en la matriz de OMS en ZnO y Ga_2O_3 . Y se realiza el estudio en sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas resultantes. Para el caso del proceso la forma I, se producen dos tipos de estructuras multicapas denominadas tipo-A y -B, empleando las técnicas de magnetron-sputtering (erosión catódica) para el depósito de películas de ZnO u Ga_2O_3 y evaporación con cañón de electrones utilizando Oro (Au), Plata (Ag), Cobre (Cu), Vanadio (V) y Níquel (Ni). Finalmente se realiza un tratamiento térmico (TT) en atmósfera controlada para las muestras del tipo-A, a temperaturas de 250, 300, 350, 400 y 450 °C, y 250 y 350 °C para las muestras de tipo-B. Con la finalidad de distribuir la capa del MT en la matriz del OMS con los procesos propuestos. Para el proceso de la forma II, se producen películas de nanocompuestos funcionales de óxidos metálicos semiconductores con metales de transición empleando el método de co-sputtering, en esta se utilizaron blancos de ZnO u Ga_2O_3 en conjunto con un blanco de Titanio (Ti). Al finalizar el proceso se realiza el TT en atmósfera controlada a las temperaturas de 250 y 350 °C.

El tratamiento térmico nos permite, además, ajustar propiedades fisicoquímicas de las películas para su aplicación final a dispositivos determinados.

Se obtuvo que de acuerdo con óxido metálico empleado las películas el OMS con MT presentan estructura nanocrystalinas, policristalinas (ZnO) o amorfas (Ga₂O₃). Todas las muestras obtenidas presentan superficies homogéneas. Con un contenido del metal ≥ 1.5 % at. Se observó, además, una relación en los cambios de la transparencia óptica, ancho de banda prohibido y concentración de portadores (en un intervalo de 10^{22} a 10^{14} cm⁻³), de acuerdo con el metal y los TT empleados.

De las series de muestras realizadas se concluyó que, las películas con mejores características físicas son aquellas sintetizadas bajo el proceso de la forma II seleccionando de estas dos películas, para la fabricación de dos estructura: una para elaborar una unión metal-semiconductor, utilizando una película de TZO_05W sobre substrato de vidrio; y la segunda una heterounion utilizando una película de TGO(n), sobre substrato de vidrio GaAs:Zn (p). Para comprobar la funcionalidad de las estructuras utilizando las películas obtenidas, se analizaron por IV en presencia de campo magnético.

Abstract

Currently, various research laboratories in the world are dedicated to the development of nanocomposite films, with the purpose of supporting the development of semiconductor devices. Among the main nanocomposite films under development are those of semiconductor metal oxides (SMO) and transition metals (MT), since they have a wide range of applications, such as optoelectronics, spintronics, power electronics, opto-spintronics, among others. Examples of these oxides are Gallium Oxide (Ga_2O_3), Indium Oxide (In_2O_3), Copper Oxide (CuO), Zinc Oxide (ZnO) among others with MT. However, the physical synthesis processes are still under investigation.

In this doctoral thesis work, two experimental processes are proposed for the synthesis of OMS nanocomposite films with MT, which have been named, as, forms I and II. These have as objective the integration of the MT clusters in the OMS matrix in ZnO and Ga_2O_3 . And the study is carried out on its resulting optical, electrical, and magnetic properties. In the case of the form I process, two types of multilayer structures called type-A and -B are produced, using magnetron-sputtering techniques (cathodic erosion) for the deposition of ZnO or Ga_2O_3 films and evaporation with an electron gun. using Gold (Au), Silver (Ag), Copper (Cu), Vanadium (V) and Nickel (Ni). Finally, a heat treatment (TT) is carried out in a controlled atmosphere for type-A samples, at temperatures of 250, 300, 350, 400 and 450 °C, and 250 and 350 °C for type-B samples. With the purpose of layering the MT in the matrix of the OMS with the proposed processes. For the form II process, functional nanocomposite films of semiconductor metal oxides with transition metals are produced using the co-sputtering method, in which ZnO or Ga_2O_3 targets were used in conjunction with a Titanium (Ti) target. At the end of the process, the TT is carried out in a controlled atmosphere at temperatures of 250 and 350 °C.

The thermal treatment also allows us to adjust the physicochemical properties of the films for their final application to certain devices.

It was obtained that according to the metal oxide used, the films of the OMS with MT present nanocrystalline, polycrystalline (ZnO) or amorphous (Ga₂O₃) structure. All the samples obtained present homogeneous surfaces. With a metal content greater than 1.5% at. In addition, a relationship is observed in the changes of optical transparency, forbidden bandwidth and carrier concentration (in a range from 10^{22} to 10^{14} cm⁻³), according to the metal and the TT employees.

From the series of samples carried out, it was concluded that the films with the best physical characteristics are those synthesized under the form II process, selecting from these two films, one to make the metal-semiconductor bond, using a TZO_05W film; and the second a heterojunction using a film of TGO(n), on GaAs:Zn(p).

Organización de la tesis

A continuación, se presenta la organización y una breve reseña general de lo que se aborda en cada capítulo:

- ❖ El primer capítulo, se presenta una breve introducción que hace referencia a la importancia de la síntesis de películas de nanocompuestos a base de óxidos metálicos semiconductores y metales de transición. En este sentido, se describen algunas características de los óxidos metálicos semiconductores en especial de ZnO y Ga₂O₃, y las características generales de los metales de transición utilizados para la formación de películas de nanocompuestos. Además, se describen aplicaciones utilizando las películas de nanocompuestos de OMS y MT en dispositivos semiconductores.
- ❖ En el capítulo dos, se describen los fundamentos de las técnicas de caracterización que se utilizaron para la determinación de características estructurales, ópticas y eléctricas en las películas de nanocompuestos obtenidas por los procesos diseñados. Debido al interés del presente trabajo en aplicación a dispositivos semiconductores, se describen ampliamente las técnicas de difracción de rayos X, SEM, UV-Vis, efecto Hall e I-V.
- ❖ En el capítulo tres, se describe de manera sistemática los métodos de síntesis de películas de nanocompuestos de la forma I por multicapas y forma II por co-sputtering. El objetivo fundamental es establecer procesos para la síntesis de películas de nanocompuestos conteniendo metales de transición, para controlar las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas de las películas, entre otras.
- ❖ En el capítulo cuatro, se presentan los resultados de la caracterización para determinar sus propiedades estructurales, superficiales, ópticas, eléctricas y magnéticas. Se

analiza y se correlacionan sus comportamientos para definir su aplicación a diferentes dispositivos.

- ❖ En el capítulo cinco, se reporta la aplicación de las películas obtenidas en la elaboración de estructuras metal-TZO y una heterounión TGO/GaAs para la posible construcción de dispositivos.
- ❖ Al final del trabajo se presentan las conclusiones generales de la tesis doctoral y se agrega una serie de recomendaciones con el propósito de dar continuidad a esta investigación. También se incluyen los reportes publicados generados durante el desarrollo del programa doctoral.

Acrónimos

μ	Movilidad
AFM	Microscopia de Fuerza Atómica
ALD	Deposito Atómico por Capa
N_c	Concentración de Portadores
CIs	Circuitos Integrados
CVD	Depósito Químico en Fase Vapor
DC	Corriente Directa
DMS	Semiconductor Magnético Diluido
E_c	Nivel de Energía del Mínimo de la Banda de Conducción
EDS	Espectroscopia de Dispersión de Electrones
E_F	Nivel de Fermi del Semiconductor
E_{Fi}	Nivel de Fermi Intrínseco
E_{FM}	Nivel de Fermi del Metal
E_g	Ancho de Banda (Band Gap)
E_v	Nivel de Energía del Máximo de la Banda de Valencia
GRM	Magnetorresistencia Gigante
I-V	Mediciones Corriente-Voltaje
k	Coefficiente de Extinción
M	Metal

MT	Metal de Transición
MBE	Deposito Epitaxial por Haz Molecular
MR	Magnetorresistencia
MT	Metales de Transición
n	Índice de Refracción
NC	Nanocristales
N _d	Concentración de Donadores
N _a	Concentración de Aceptores
NM	Nanomateriales
NMCOM	Nanomateriales Compuestos
NOM	Nanocompuestos de Óxidos Metálicos
OMS	Óxidos Metálicos Semiconductores
PLD	Depósito por Láser pulsado
PNC	Películas de Nanocompuestos
RF	Radio Frecuencia
R _H	Coefficiente de Hall
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SIMS	Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios
S-K	Mecanismo Stranski-Kastranov
SZD	Diagrama de Zonas de Estructuras
T	Temperatura
TCOs	Óxidos Conductores Transparentes

T_h	Temperatura Homologa
T_m	Temperatura de Fusión
TMR	Magnetorresistencia Túnel
T_s	Temperatura de Substrato
TT	Tratamiento Térmico
V_{bi}	Potencial Interconstruido
V_H	Voltaje de Hall
XRD	Difracción de Rayos X
X_n	Ancho de la Región de Carga Espacial
χ	Afinidad Electrónica del Semiconductor
α	Coefficiente de Absorción
ρ	Resistividad
ϕ_{B0}	Altura de la Barrera
ϕ_M	Función de Trabajo del Metal
ϕ_S	Función de Trabajo del Semiconductor

Índice general

Dedicatoria.....	I
Agradecimientos.....	II
Resumen.....	IV
Abstract.....	VI
Organización de la tesis.....	VIII
Acrónimos.....	X
Índice general.....	1
Índice de figuras.....	8
Índice de Tablas.....	19
Objetivo General.....	22
Objetivos Particulares.....	22
Capítulo I Importancia Tecnológica de las Películas de Nanocompuestos de Óxidos Metálicos Semiconductores.....	24
1.1 Películas de nanocompuestos de óxidos semiconductores.....	24
1.2 Propiedades generales de los óxidos metálicos semiconductores.....	28
1.2.1 Propiedades del óxido de zinc.....	28
1.2.1.1 Influencia de las impurezas sobre las características eléctricas de las películas de óxido de zinc.....	30
1.2.1.2 Influencia de los metales de transición sobre las propiedades de las películas de óxido de zinc.....	31
1.2.2 Propiedades del óxido de galio.....	35

1.2.2.1 Estructura cristalina y fases del óxido de galio	35
1.2.2.2 Influencia de impurezas sobre las características eléctricas de las películas de óxido de galio	36
1.2.2.3 Influencia de los metales de transición sobre las propiedades de las películas de óxido de galio	37
1.2.2.4 Influencia de los metales de transición en las características magnéticas en películas de óxido de galio	39
1.3 Características generales de los metales de transición.....	40
1.4 Películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores y metales de transición.....	43
1.5 Aplicaciones de las películas de nanocompuestos de óxidos metálicos y metales de transición.....	46
1.5.1 Dispositivos opto-espitrónicos a base de estructuras con películas de nanocompuestos	46
1.5.2 Estructuras realizadas para mostrar la funcionalidad de las películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores y metales de transición.	50
1.5.2.1 Unión Metal-semiconductor.....	50
1.5.2.2 Heterounión semiconductor-semiconductor de nanocompuestos de óxidos metálicos.....	53
Resumen del capítulo	54
Capítulo II Técnicas de caracterización.....	56
2.1 Técnicas de caracterización empleadas para el análisis de las películas de nanocompuestos	56
2.2 Descripción de la técnica de difracción de rayos X.....	58
2.2.1 Esfuerzos residuales	59
2.3 Microscopía electrónica de barrido.....	61
2.4 Espectroscopia UV-Vis.....	63
2.4.1 Determinación del ancho de la banda prohibida por el método de Tauc	64
2.4.2 Determinación de constantes ópticas	65
2.5 Determinación de las características eléctricas de las películas	67

2.5.1 Caracterización por el método de Hall-van der Pauw	69
2.6 Caracterización corriente-voltaje (I-V).....	70
Resumen del capítulo.....	72
Capítulo III Procesos para la síntesis de películas de nanocompuestos	74
3.1 Métodos de síntesis.....	76
3.2 Diseño Experimental.....	77
3.3 Reactivos y Gases.	79
3.4 Descripción de técnicas de síntesis de películas	80
3.4.1 Sputtering y Magnetron sputtering.....	80
3.4.2 Modelo de crecimiento de películas por sputtering	82
3.4.2.1 Condensación y nucleación	82
3.4.2.2 Crecimiento de núcleos	83
3.4.2.3 Formación de Interfaz.....	85
3.4.2.4 Crecimiento de películas de nanocompuestos y su control.....	86
3.5 Evaporador por haz de electrones	87
3.6 Equipo para tratamientos térmicos con atmósfera controlada	88
3.7 Metodología utilizada para el crecimiento de películas de nanocompuestos de óxidos semiconductores.....	89
3.7.1 Películas de forma I de tipo-A, OMS/MT/GS.....	89
3.7.2 Síntesis de películas tipo-B o multicapas, OMS/MT/OMS/GS	92
3.7.3 Síntesis de películas de nanocompuestos por el método de co-sputtering, MOS- Ti/MOS/GS	95
3.7.3.1 Depósito de películas de nanocompuestos por el método de co-sputtering de ZnO con Ti	96
3.7.3.2 Síntesis de películas de nanocompuestos por el método de co-sputtering de Ga ₂ O ₃ con Ti	99
Conclusiones del Capitulo	101
Capítulo IV Caracterización de películas semiconductoras de nanocompuestos de ZnO y Ga ₂ O ₃ con metales de transición (MT)	103

4.1 Caracterización de películas semiconductoras de nanocompuestos óxidos metálicos de ZnO y Ga ₂ O ₃ con MT	104
4.1.1 Descripción de las características superficiales de las películas forma I.....	104
4.1.2 Películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/V/GS	105
4.1.2.1 Características estructurales obtenidas por difracción de rayos X	105
4.1.1.2 Análisis micro-Raman	107
4.1.1.3 Propiedades ópticas por transmitancia	108
4.1.1.4 Propiedades eléctricas por efecto Hall van der Pauw.....	110
4.1.3 Películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/Ni/GS	111
4.1.3.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X.....	111
4.1.3.2 Análisis micro-Raman	114
4.1.3.3 Propiedades ópticas por transmitancia	115
4.1.2.4 Propiedades eléctricas por efecto Hall van der Pauw.....	116
4.1.3 Películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/Ag/GS	118
4.1.3.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X.....	118
4.1.3.2 Análisis micro-Raman.	120
4.1.3.3 Propiedades ópticas por transmitancia	121
4.1.4 Películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/Cu/GS	122
4.1.4.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X.....	122
4.1.4.2 Análisis micro-Raman	124
4.1.4.3 Propiedades ópticas por transmitancia	125
Discusión de resultados	127
Caracterización de películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS	127
Efectos de tensión en la red y tamaño de cristalito promedio en función de la temperatura utilizada para los tratamientos térmicos en las películas de estructuras multicapas tipo-A de ZnO/MT/GS.....	127
Modos de vibración mediante espectroscopia micro-Raman de las películas de estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS.....	129
Caracterización óptica mediante transmitancia de las películas de estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS.	129

Caracterización eléctrica mediante el método de Hall-van der Pauw de películas de estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS.....	130
4.2 Caracterización de películas multicapa tipo-B de ZnO y Ga ₂ O ₃ impurificadas con TM	131
4.2.1 Películas de estructuras tipo- B de ZnO/Cu/ZnO/GS.....	131
4.2.1.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X.....	131
4.2.1.2 Caracterización de las superficies por AFM.....	133
4.2.1.3 Caracterización óptica por transmitancia	135
4.2.1.4 Caracterización eléctrica mediante el método Hall-van der Pauw.	136
4.2.1.5 Caracterización de Magnetorresistencia	138
Películas de nanocompuestos de películas de estructuras tipo-B de Ga ₂ O ₃ /MT/Ga ₂ O ₃ /GS	139
4.2.2 Películas de nanocompuestos de películas de estructuras tipo-B de Ga ₂ O ₃ /Cu/Ga ₂ O ₃ /GS	139
4.2.2.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X.....	139
4.2.2.2 Caracterización de las superficies por SEM	140
4.2.2.3 Caracterización óptica por transmitancia	141
4.2.3 Películas de nanocompuestos de estructuras tipo-B de Ga ₂ O ₃ /Ag/ Ga ₂ O ₃ /GS ..	142
4.2.3.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X.....	142
4.2.3.2 Caracterización de las superficies por SEM	143
4.2.3.3 Caracterización óptica por transmitancia	144
4.2.4 Películas de nanocompuestos con estructuras tipo-B de Ga ₂ O ₃ /Au/ Ga ₂ O ₃ /GS	145
4.2.4.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X.....	145
4.2.4.2 Caracterización de la superficie por SEM	146
4.2.4.3 Caracterización de óptica por transmitancia.....	147
Discusión de resultados.	148
Caracterización de películas de nanocompuestos tipo-B de ZnO/MT/ZnO y Ga ₂ O ₃ /MT/Ga ₂ O ₃	148
4.3 Caracterización de películas de ZnO y Ga ₂ O ₃ producidas en la forma II mediante la técnica de co-sputtering.	152
4.3.1 Películas depositadas por el método de co-sputtering de TZO y TGO	152

4.3.2 Películas de nanocompuestos forma-II de TZO por co-sputtering	153
4.3.2.1 Caracterización estructural por XRD	153
4.3.2.2 Análisis SIMS.....	155
4.3.2.3 Caracterización superficial por AFM y SEM.....	157
4.3.2.4 Caracterización óptica mediante transmitancia	159
4.3.2.5 Caracterización eléctrica mediante el método de Hall- van der Pauw.	161
4.3.2.6 Caracterización de magnetorresistencia.	163
4.3.3 Películas obtenidas por el método de co-sputtering de TGO.....	164
4.3.3.1 Propiedades estructurales por XRD.....	164
4.3.3.2 Análisis SIMS.....	165
4.3.3.3 Caracterización superficial por SEM de películas obtenidas por el método de co-sputtering de TGO	166
4.3.3.4 Caracterización eléctrica mediante el método de Hall-van der Pauw.	169
Discusión de resultados	171
Conclusiones del capítulo IV	173
 Capitulo V Películas de Nanocompuestos de Óxidos Metálicos y metales de transición en Estructuras Semiconductoras.....	 177
5.1 Estructura Metal- semiconductor	177
5.1.2 Caracterización I-V de la estructura Metal-óxido metal semiconductor.....	178
5.1.3 Rectificación y Magnetorresistencia de las estructuras Metal-óxido metal semiconductor.	180
5.2 Heterounión TGO/GaAs:Zn.....	184
5.4 Heterounión TGO/GaAs:Zn en el equilibrio.....	184
Discusión de resultados	190
Conclusiones del capítulo V	191
 Conclusiones Generales.....	 193
Sugerencias para futuras investigaciones	196
 Apéndice I: Publicaciones derivadas del trabajo.....	 198

Apéndice II: Publicaciones en colaboración	215
Apéndice III: Congresos y Premios.....	217
Apéndice IV. Característica del enlace químico del ZnO por micro-Raman.....	219
Referencias	223

Índice de figuras

Figura 1.1 Estructuras cristalinas del ZnO sal de roca a), Zinc blenda b) y wurtzita c)[31].	28
Figura 1.2 Esquema de la red hexagonal del ZnO. Los sitios etiquetados con A corresponden a la posición de átomos de Zn, los etiquetados con B se refieren a la posición de los O y los sitios etiquetados con C se refiere a los huecos o ad-átomos[33].	29
Figura 1.3 Niveles de energía en ZnO generados por los metales de transición.	31
Figura 1.4. Representación esquemática de la densidad de estados electrónicos disponibles para los electrones en un metal normal y en un metal ferromagnético cuya mayoría de estados de espín están completamente llenos. E es la energía del electrón; E_f es el nivel de Fermi; $N(E)$ es la densidad de estados[43].	33
Figura 1.5 Magnetorresistencia en películas de ZnO:Al y ZnO:Nd[44].	34
Figura 1.6 Esquemas de las estructuras polimórficas del Ga_2O_3 .	35
Figura 1.7 Celda unitaria del óxido de galio en su fase β a). Esquema de las posiciones tetraédricas b), y octaédricas de β - Ga_2O_3 c).	36
Figura 1.8 Diagrama de bandas de energía del óxido de galio, Ga_2O_3 .	38
Figura 1.9 Comportamiento del E_g y el índice de refracción (n) de Ga_2O_3 en función de la concentración de Ti[59].	39
Figura 1.10 Magnetorresistencia a diferentes temperaturas en configuración de campo magnético perpendicular para las muestras: B[Sn] <NMott a) y D[Sn] >NMott b)[62].	40
Figura 1.11 Esquema representativo de la tabla periódica señalando los metales de transición utilizados en el presente trabajo.	41

Figura 1.12 Configuración electrónica de los estados $3d$ y $4s$ de los metales de transición del V al Cu.....	42
Figura 1.13 Representación gráfica del radio atómico de los elementos.	42
Figura 1.14. Variación del E_g en función de la concentración con la variación de potencia en el depósito del Ti y determinación de la formación de nanocompuestos en relación con el contenido de Ti en at %.	45
Figura 1.15 Representación esquemática del efecto de válvula del espín en un arreglo de dos capas ferromagnéticas idénticas F1 y F2 intercalando una capa no magnética M, con magnetización en paralelo a) y antiparalelo b). Esquema del sensor de válvula del espín “corriente en plano” en un cabezal de lectura c).	48
Figura 1.16. Representación de diferentes estudios relacionados con la conducción del P_0 en materiales semiconductores en función de la temperatura[79].....	49
Figura 1.17 Diagrama de bandas de energía de la unión metal-semiconductor antes de realizar contacto (a), y barrera de potencial de la unión metal-semiconductor (b).	51
Figura 1.18 Estructura completa de una unión metal-semiconductor.	52
Figura 1.19 Diagrama de bandas de energía para una heterounión n-p GaAs-Ge. (a) sin polarización; (b) con polarización directa.	53
Figura 2.1 Representación esquemática de DRX por planos atómicos, ley de Bragg.	58
Figura 2.2 Componentes de un sistema de reflexión[93].	61
Figura 2.3 Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido[93]. ...	62
Figura 2.4 Representación esquemática del espectro electromagnético.....	63
Figura 2.5 Sistema compuesto por una película sobre un substrato transparente.	64

Figura 2.6 Tipos de transiciones electrónicas que ocurren en semiconductores, a) transición directa, b) transición indirecta.	65
Figura 2.7 Espectro de transmitancia delimitado por sus curvas envolventes en las franjas de interferencia.	66
Figura 2.8 Esquema representativo del efecto Hall.	68
Figura 2.9 Esquema de las dimensiones de las muestras utilizadas para medir propiedades eléctricas mediante el método de Hall-van der Pauw.	70
Figura 2.10 Ventana de configuración para definir los parámetros de medición en el sistema Keithley 4200-SCS[100].	71
Figura 2. 11 Esquema de equipo Keithley 4200-SCS a) y configuración usada para la medición de dispositivo de dos terminales b)[100].	72
Figura 3.1. Esquema del proceso para la formación de cavidades fotónicas con diferentes etapas: a) inicio del crecimiento por difusión en fase vapor que desciende rápidamente por las paredes laterales de un hueco; b) crecimiento de "planos barrera" a una tasa de crecimiento baja, para definir la forma del hueco. La progresión del crecimiento por las paredes laterales dependerá de la difusión de los átomos adsorbidos en las paredes laterales; c) cierre de la cavidad por la coalescencia del crecimiento lateral; d) resultado final, que se obtiene con un aumento en la longitud de difusión de los átomos adsorbidos es para producir una cavidad ligeramente pequeña.	75
Figura 3.2. Esquema de películas de la forma I de tipo-A a), -B b) y forma II c), propuestas para el desarrollo experimental.	78
Figura 3.3. Esquema básico de pulverización catódica (sputtering).	81
Figura 3.4. Diagrama de zonas de películas depositadas por la técnica de magnetron-sputtering, propuesto por Anders [113].	87

Figura 3.5 Esquema de crecimiento por depósito en fase vapor mediante cañón de electrones.	88
Figura 3.6 Esquema del equipo para tratamientos térmicos en atmósfera controlada	89
Figura 3.7 Esquema propuesto de síntesis de estructuras tipo-A a), esquema de estructuras obtenidas b) y esquema de distribución del metal posterior al TT.	90
Figura 3.8 Diagrama de fases propuesto por Mandal et al.[111]	92
Figura 3.9. Esquema de síntesis propuesto de estructuras tipo-B a), esquema de estructuras obtenidas b) y esquema de distribución del metal posterior al TT.	93
Figura 3.10 Esquema representativo del método de co-sputtering.....	96
Figura 3.11 Comportamiento del espesor de las películas de TZO, monitoreadas con el medidor de espesores del cristal de cuarzo durante el proceso de co-sputtering.	98
Figura 3.12 Comportamiento del espesor de las películas de TGO, monitoreadas con el medidor de espesores del cristal de cuarzo durante el proceso de co-sputtering.	100
Figura 4.1. Superficies de las estructuras tipo-A y -B.....	105
Figura 4.2 Patrones de XRD correspondientes a las películas de ZnO/V/GS sin y con TT a), desplazamiento del plano (002) b). Se agrega el patrón de XRD de un monocristal de ZnO utilizado como referencia.	106
Figura 4.3 Espectros micro-Raman correspondientes a las películas de ZnO/V/GS sin y con TT. Se incluye el espectro de micro-Raman de un monocristal de ZnO utilizado como referencia.	108
Figura 4.4 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas ZnO/V/GS sin y con TT a) y gráfica de Tauc b). Se incluye una película de referencia de ZnO.....	109
Figura 4.5 Movilidad Hall y concentración de portadores correspondientes a las películas de ZnO/V/GS, sin TT y en función de la temperatura de TT durante 30 min.....	111

Figura 4.6. Patrones de XRD correspondientes a las películas de ZnO/Ni/GS sin y con TT a). Desplazamiento del plano (002) b). Se agrega el patrón de XRD de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.	112
Figura 4.7. Espectros micro-Raman correspondientes a las películas de ZnO/Ni/GS sin y con TT. Se incluye el espectro de micro-Raman de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.	114
Figura 4.8. Espectros de transmitancia correspondientes a las películas ZnO/Ni/GS con y sin TT a) y gráfica de Tauc b). Se agrega una película de referencia de ZnO.	115
Figura 4.9 Movilidad Hall, resistividad y concentración de portadores correspondientes a las películas de ZnO/Ni/GS, sin TT y en función de la temperatura de TT durante 30 min.	117
Figura 4.10 Patrones de XRD correspondientes a las películas de ZnO/Ag/GS sin y con TT a), desplazamiento del plano (002) b). Se agrega el patrón de XRD de un monocristal de ZnO (002), utilizado como referencia.	118
Figura 4.11 Espectros micro-Raman correspondientes a las ZnO/Ag/GS sin y con TT. Se agrega el espectro de micro-Raman de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.	120
Figura 4.12 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas ZnO/Ag/GS con y sin TT a) y gráfica de Tauc b). Se agrega una película de referencia de ZnO.	121
Figura 4.13 Patrones de XRD correspondientes a las películas de ZnO/Cu/GS sin y con TT a), desplazamiento del plano (002) b), se agrega el patrón de XRD de un monocristal de ZnO (002).	123
Figura 4.14 Espectros micro-Raman correspondientes a las ZnO/Cu/GS sin y con TT. Se agrega el espectro de micro-Raman de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.	125

Figura 4.15 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas ZnO/Cu/GS con y sin TT a) y gráfica de Tauc b). Se agrega una película de referencia de ZnO.	126
Figura 4.16 Esquema correspondiente a películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS.....	127
Figura 4.17 Gráfico de parámetro de red c a), y tamaño de los cristalitas b), correspondientes a las películas. de ZnO/MT/GS en función de la temperatura de tratamiento térmico.....	128
Figura 4.18 Patrón de XRD correspondientes a las películas de ZnO/Cu/ZnO/GS con variación de potencia en el depósito de la última capa de ZnO, sin TT a), análisis del desplazamiento del plano (002). Se incluye el patrón de XRD de un monocristal de ZnO (002), utilizado como referencia.....	132
Figura 4.19 Micrografías correspondientes a las películas de ZnO/Cu/ZnO/GS, sin y con TT a 250 °C durante 30 min.	134
Figure 4.20 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas de ZnO/Cu/ZnO/GS sin TT a) y gráfica de Tauc b). Se incluyen los datos de una película de ZnO, utilizada como referencia.	135
Figure 4.21 Espectros de transmitancia correspondiente a las estructuras de ZnO/Cu/ZnO/GS, con TT CZO-01 a) y gráfica de Tauc b). Se incluyen los datos de una película de ZnO, utilizada como referencia.....	136
Figura 4.22 Movilidad Hall y concentración de portadores en función de variación de potencia para las estructuras de ZnO/Cu/ZnO/GS sin TT (CZO-00) y con TT a 250 °C (CZO-01) y a 350 °C (CZO-02) durante 30 min.....	137
Figura 4.23 Caracterización de magnetorresistencia para las estructuras de ZnO/Cu/ZnO/GS con variación de potencia CZO-00 y tratadas térmicamente a 250 °C CZO-01 durante 30 min.....	138

Figura 4.24 Patrones de XRD correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Cu/ Ga₂O₃/GS sin y con TT a una temperatura de 350 °C por tiempos de 50, 100 y 150 min. Se incluye el patrón de XRD de una película de Ga₂O₃ y de cobre metálico, utilizados como referencias. 140

Figura 4.25 Micrografías obtenidas por SEM correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Cu/Ga₂O₃/GS sin y con TT a una temperatura de 350 °C con un tiempo de 150 min. 141

Figura 4.26 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Cu/Ga₂O₃/GS sin TT CGO-00 y con TT a 350 °C por tiempos de 50, 100, 150 y 200 min. Se incluye el espectro de una película de Ga₂O₃, utilizada como referencia. 142

Figura 4.27 Patrones de XRD correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Ag/ Ga₂O₃/GS sin y con TT a una temperatura de 350 °C por tiempos de 50, 100 y 150 min. Se incluye el patrón de XRD de una película de Ga₂O₃ y de plata metálica, utilizados como referencias. 143

Figura 4.28 Micrografías obtenidas por SEM correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Ag/Ga₂O₃/GS sin y con TT a una temperatura de 350 °C con un tiempo de 150 min. 144

Figura 4.29 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Ag/Ga₂O₃/GS sin TT SGO-00 y con TT a 350 °C por tiempos de 50, 100, 150 y 200 min. Se incluyen el espectro de una película de Ga₂O₃, utilizada como referencia. 145

Figura 4.30 Patrones de XRD correspondientes a las películas Ga₂O₃/Au/ Ga₂O₃ sin y con TT a una temperatura de 350 °C por tiempos de 50, 100 y 150 min. Se incluye el patrón de XRD de una película de Ga₂O₃ y de oro metálico, utilizados como referencias. 146

Figura 4.31 Micrografías obtenidas por SEM correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Au/Ga₂O₃/GS sin y con TT a una temperatura de 350 °C con un tiempo de 150 min. 147

Figura 4.32 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas de Ga ₂ O ₃ /Au/Ga ₂ O ₃ /GS sin TT GGO-00 y con TT a 350 °C por tiempos de 50, 100, 150 y 200 min. Se incluye el espectro de una película de Ga ₂ O ₃ , utilizada como referencia.	147
Figura 4.33. Tamaño de cristalito para las estructuras Ga ₂ O ₃ /MT/ Ga ₂ O ₃ /GS con TT a 350 °C a tiempos de 50, 100 y 150 min.	150
Figura 4.34 Superficie de las estructuras de ZnO/Ag/GS a) y Ga ₂ O ₃ /MT/Ga ₂ O ₃ /GS b)..	151
Figura 4.35 Característica superficiales de las películas de Ga ₂ O ₃ +Ti/GS nanocompuestos en función de la concentración de Ti, obtenidas por el método de co-sputtering.	153
Figura 4.36. Patrón de XRD correspondientes a las películas de ZnO+Ti/GS obtenidas mediante el método de co-sputtering sin TT y variando la potencia en el blanco de Ti. Se incluye el patrón de difracción de rayos X de un monocristal de ZnO.	154
Figura 4.37 Perfiles de SIMS correspondientes a las de películas ZnO+Ti/GS, obtenidas por el método de co-sputtering, con potencia constante para el ZnO de 150 W durante el depósito y variación de la potencia en el Ti de 5 b), 10 c) y 15 W d)	156
Figura 4.38. Micrografías correspondientes a las películas depositadas por el método de co-sputtering con variación de potencia de 5 y 25 W, sin TT (TZO) y con TT a 250 °C (TZO-01).	158
Figura 4.39 Micrografías de películas de ZnO a) y ZnO+Ti/GS por el método de co-sputtering, depositadas a una potencia de 5 W en la fuente de Ti durante el depósito b)..	159
Figura 4.40. Espectros de transmitancia correspondientes a las películas de ZnO+Ti/GS obtenidas por el método de co-sputtering con variación de potencia en la fuente RF de 5, 10, 15 y 25 W de Ti, sin TT TZO-00 a) y gráfica de Tauc b). Se agrega el espectro de una película de ZnO, utilizado como referencia.....	160
Figura 4.41. Movilidad Hall, concentración de portadores y resistividad en función de variación de potencia para las estructuras de TZO sin TT	161

Figura 4.42. Movilidad Hall, concentración de portadores y resistividad en función de variación de potencia para las estructuras de TZO con TT a 250 °C TZO-01 a), 350 °C TZO-02 durante 30 min, b).....	162
Figura 4.43. Caracterización de la magnetorresistencia para la película TZO-00_5 W obtenida por co-sputtering a temperatura ambiente sin TT. Se presenta un esquema representativo de las películas obtenidas previo al análisis de magnetorresistencia a) y durante el análisis b).....	163
Figura 4.44. Patrones de XRD correspondiente a la película de Ga ₂ O ₃ +Ti/GS por el método de co-sputtering. Se agrega el patrón de XRD de una película de Ga ₂ O ₃ , utilizada como referencia.	164
Figura 4.45. Perfiles de SIMS correspondientes a las películas obtenidas por el método de co-sputtering de TGO, con variación de potencia en la fuente RF utilizada para el depósito de Ga ₂ O ₃ a 30 W a), 75 W b) y 150 W c).....	165
Figura 4.46. Micrográficas SEM correspondientes a las películas de nanocompuestos de TGO obtenidas mediante co-sputtering, sin (TGO-00) y con TT (TGO-02).	166
Figura 4.47. Análisis EDS correspondientes a las de películas de nanocompuestos de Ga ₂ O ₃ +Ti/GS obtenidas mediante co-sputtering, sin TGO-00 y con TGO-02 TT	167
Figura 4.48 Mapeo de elementos por EDX correspondientes a las películas de nanocompuestos de TGO obtenidas mediante co-sputtering, sin TGO-00 TT. Zona de mapeo a), Mapeo elemental general b), distribución de Ga c), Ti d) y O c).	168
Figura 4.49 Mapeo de elementos por EDX correspondientes a las películas de nanocompuestos de TGO obtenidas mediante co-sputtering, con TT a 450 °C TGO-02. Zona de mapeo a), Mapeo elemental general b), distribución de Ga c), Ti d) y O c).	168
Figura 4.50. La movilidad electrónica, la concentración de electrones y la resistividad, correspondiente a las películas de nanocompuestos de Ga ₂ O ₃ +Ti/GS para diferentes	

potencias en el depósito; TGO-75/80 (a) y TGO-150/80 (b) para diferentes temperaturas de tratamiento térmico.....	170
Figura 5.1 Esquema básico de la estructura V-TZO a) y b) detalles de la región de carga espacial generada en la interfaz V-TZO.	178
Figura 5.2 Diagrama de Bandas ideal en el equilibrio de la estructura Metal-OMS a), y diagrama de bandas con polarización directa.	179
Figura 5.3 Curvas I-V de las estructuras V-TZO y V-ZnO a temperatura ambiente en oscuridad en escala lineal a) y semi-log (b).	181
Figura 5.4 Diagrama de bandas ideal en el equilibrio de la estructura V-TZO.....	182
Figura 5.5 Curvas I-V de la estructura V-TZO a temperatura ambiente en presencia de un campo magnético de 0.55 T con un voltaje aplicado de -1 a +1 V (a) y (b), lazo de histéresis (c) y (d).	183
Figura 5.6 Esquema básico de una heterounión TGO/GaAs:Zn	184
Figura 5.7 Diagrama de bandas de energía para una heterounión n-p TGO/GaAs:Zn en el equilibrio.....	185
Figura 5.8 Micrografía SEM de la heterounión TGO/GaAs:Zn, y curvas I-V a temperatura ambiente sin y con campo magnético aplicado en escala lineal a), semi-log b) y zoom de la gráfica semi-log c).	187
5.9 Diagrama de bandas de energía para la heterounión TGO/GaAs:Zn sin polarización a) y con polarización en directa b).....	189
Figura 5.10 Esquema representativo de una heterounión TGO/GaAs:Zn, en presencia de un campo eléctrico aproximado a cero (a), en presencia de campo eléctrico y magnético (b) con polarización directa (c) y con polarización inversa.	189
Figura A1. Dispersión fonónica de ZnO en fase wurtzita	220

Figura A2. Modos fonón óptico de ZnO en fase wurtzita 221

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Estado de oxidación y carga de algunos metales de transición en ZnO.....	32
Tabla 1.2 Elementos utilizados como impurezas para obtener conductividad tipo-n en Ga ₂ O ₃	37
Tabla 1.3 Efectos de algunos metales sobre el ancho de banda prohibida del Ga ₂ O ₃	38
Tabla 1.4 Metales de transición usados como impurezas en estructuras de óxidos para su aplicación en dispositivos semiconductores.	43
Tabla 1.5 Parámetros reportados por diferentes autores para una unión Metal-semiconductor, de ZnO con diferentes metales.....	52
Tabla 3.1. Características de los blancos utilizados para la síntesis de películas mediante magnetron-sputtering.....	79
Tabla 3.2. Características de los metales de transición utilizados para la síntesis de películas mediante evaporación por cañón de electrones.	79
Tabla 3.3 Parámetros de crecimiento de estructuras tipo bicapa, OMS/MT/GS.....	91
Tabla 3.4 Parámetros de síntesis de las estructuras tipo multicapas, MOS/MT/MOS/GS...	95
Tabla 3.5 Razón de depósito para las películas de TZO, monitoreadas con el medidor de espesores del cristal de cuarzo durante el proceso de co-sputtering.....	98
Tabla 3.5 Razón de depósito para las películas de TGO, monitoreadas con el medidor de espesores del cristal de cuarzo durante el proceso de co-sputtering.....	100
Tabla 4.1 Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO/V/GS sin y con TT. Se incluyen los datos para un monocristal de ZnO (002) utilizado como referencia.	107

Tabla 4.2 Propiedades ópticas correspondientes a las películas de ZnO/V/GS sin y con TT. Se incluyen los datos de una película de ZnO utilizada como referencia.	110
Tabla 4.3 Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO/Ni/GS sin y con TT. Se incluyen los datos para un monocristal de ZnO (002), utilizado como referencia.	113
Tabla 4.4 Propiedades ópticas correspondientes a las películas de ZnO y ZnO/Ni/GS sin y con TT. Se incluyen los datos de una película de ZnO, utilizada como referencia.	116
Tabla 4.5 Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO/Ag/GS sin y con TT. Se incluyen los datos para un monocristal de ZnO (002), utilizado como referencia.	119
Tabla 4.6 Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO/Cu/GS sin y con TT. Se incluyen los datos para un monocristal de ZnO (002), utilizado como referencia.	124
Tabla 4.7 Propiedades eléctricas correspondientes a las películas de ZnO/MT/GS sin TT por el método Hall-van der Pauw con campo magnético de 0.55 T.	130
Tabla 4.8 Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO/Cu/ZnO/GS, con variación de potencia. Se incluyen los datos de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.	132
Tabla 4.9 Valores de rugosidad promedio, RMS y tamaño de grano promedio correspondientes a las películas de ZnO/Cu/ZnO/GS sin TT y con TT a 250 °C durante 30.	133
Tabla 4.10. Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO+Ti/GS obtenidas por el método de co-sputtering sin TT y con variación de potencia en Ti. Se incluyen los datos de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.	155
Tabla 4.11 Valores de rugosidad correspondientes a las películas por el método de co-sputtering con variación de potencia de 5 y 25 W, sin TT (TZO) y con TT a 250 °C (TZO-01).	157

Tabla 5.1. Valores utilizados para la construcción de la en el diagrama de la unión Metal-Oxide-Semiconductor en el equilibrio[149]..... 180

Tabla 5.2. Valores utilizados en el diagrama en la construcción de la heterounión TGO/GaAs:Zn en el equilibrio[89], [156], [157]...... 185

Tabla A1. Modos activos y combinaciones de fonones de ZnO (wurtzita) en micro-Raman. En la tercera columna se indican los puntos correspondientes a la Zona de Brillouin..... 222

Objetivo General

Síntesis y caracterización de películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores y metales de transición para su potencial aplicación en dispositivos semiconductores.

Objetivos Particulares

- Desarrollo de procesos para producir películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores y metales de transición (MT); en especial de ZnO o de Ga₂O₃.
- Determinación de las características estructurales, eléctricas y ópticas de las películas de nanocompuestos.
- Caracterización estructural de las películas por la técnica de difracción de rayos X (XRD) y por dispersión Raman.
- Estudio de la morfología superficial de las películas de nanocompuestos por SEM. Análisis de la composición química superficial de las de las películas por EDS. Determinación de distribución de elementos por SIMS en películas de nanocompuestos
- Evaluar los efectos eléctricos y ópticos que producen el contenido de los MT en las películas de nanocompuestos, usando el método de Hall-van der Pauw y analizando los efectos ópticos mediante transmitancia por UV-Vis.
- Mostrar la funcionalidad de las películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores en el desarrollo de dispositivos electrónicos a base de hetero estructuras.

*Capítulo I Importancia
tecnológica de películas de
nanocompuestos de óxidos
metálicos semiconductores*

Un científico en su laboratorio no es solo un simple técnico; también es un niño que enfrenta un fenómeno natural que lo impresiona como si fuera un cuento de hadas. -Marie Curie

Capítulo I Importancia Tecnológica de las Películas de Nanocompuestos de Óxidos Metálicos Semiconductores

1.1 Películas de nanocompuestos de óxidos semiconductores

Considerando que uno de los objetivos de esta investigación es la síntesis de películas de nanocompuestos¹ (PNC) de óxidos metálicos semiconductores y metales de transición, para su aplicación en dispositivos semiconductores, es necesario acentuar que es de interés el diseño de procesos de síntesis, mediante técnicas físicas. Un ejemplo es la tecnología de circuitos integrados (CIs) a base de silicio (Si), fabricados por métodos epitaxiales como, MBE, CVD, entre otros, estos métodos nos permiten obtener una mayor calidad cristalina de las películas[1]–[3]. En el caso que nos ocupa es producir PNC de óxidos metálicos semiconductores (OMS) con metales de transición (MT) por métodos físicos, que posean características necesarias para su posible aplicación en dispositivos semiconductores, como, opto-espintrónicos o espintrónicos [4]–[23].

Las características de los OMS, como las eléctricas, ópticas, magnéticas que no pueden obtenerse con los semiconductores convencionales, son factores esenciales que impulsan la síntesis de PNC con propiedades estables, homogéneas y controlables por los métodos de síntesis que se utilicen para producirlas. Un estudio realizado por Hussain et al. indica que existe un crecimiento anual del 25% en el estudio de las propiedades de nanomateriales compuestos (NMCOM), para apoyar el desarrollo de nuevas tecnologías en diferentes áreas, entre las que destacan áreas, como la optoelectrónica, la electrónica de potencia, la espintrónica y la opto-espintrónica, dedicándose al estudio del control de las

¹ En todo este trabajo se utilizarán indistintamente los términos películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores y metales de transición o el de películas de nanocompuestos para describir a las películas que se estudian aquí. También se prefirió usar el término nanocompuestos en lugar del término compuesto para no confundir con el concepto semiconductor compuesto que tiene su propio y fundamental significado en la tecnología de semiconductores.

diferentes propiedades semiconductoras [24]. Antes de continuar es importante aclarar el término semiconductor nanocompuesto o película de nanocompuesto (PNC) semiconductores.

Para que un material pueda ser considerado como compuesto, requiere cumplir los siguientes tres criterios [25]:

- ❖ Una de las fases que constituyen el nanocompuesto debe actuar como matriz y la otra u otras fases presentes actuarán de manera funcional mejorando el desempeño del nanocompuesto.
- ❖ Las fases presentes se deben distinguir por alguna técnica de caracterización, como microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscope, en inglés), microscopía electrónica de transmisión (TEM, transmission electron microscopy, en inglés), difracción de rayos X (XRD, x ray diffraction, en inglés), o por alguna otra técnica.
- ❖ Debe de haber al menos un cambio en sus propiedades. Esto se demuestra comparando las propiedades de los constituyentes A y B por separado con las del nanocompuesto formado por A+B². Cuando esta condición se logra y es posible apreciar cambios en más de una propiedad, se define como nanocompuesto multifuncional.

Tomando en cuenta los requisitos relacionados con los materiales compuestos señalados en los párrafos anteriores, podemos describir a un NMCOM como uno en el que una o más de sus fases son de un tamaño inferior a 100 nm, en al menos una dimensión[26]. Para conseguir fases con estas dimensiones es necesario establecer procesos que faciliten su formación y que conserven su estabilidad. En el caso de PNC se requiere incluir factores, como la interfaz, el tamaño de los cristalitos, la energía superficial, la textura, etc., los cuales dependen significativamente de los materiales constituyentes, la geometría y el diseño, por ejemplo, compuestos laminares, estructuras multicapas y estructuras no laminares, además, de los procesos de síntesis de PNC.

² A partir de esta sección se utilizará la nomenclatura A+B, para hacer referencia a dos materiales diferentes.

Los procesos para la síntesis de PNC no están perfectamente establecidos, para sintetizarlas se usan técnicas como: pulverización catódica (magnetron-sputtering, en inglés) depósito químico en fase vapor (CVD, chemical vapour deposition, en inglés), ablación con láser, evaporación térmica, depósito por haces de iones e implantación de iones[27]–[29]. Estas técnicas pueden ser utilizadas favorablemente por tratarse de técnicas que se desarrollan en condiciones fuera del equilibrio, además, al combinarse con procedimientos como tratamientos térmicos en atmósfera controlada es posible establecer características deseadas en las PNC como eléctricas y ópticas.

Las PNC son necesarias para evitar ciertas restricciones que tienen los “semiconductores convencionales”. Sin embargo, se plantean desafíos asociados con la síntesis de las diferentes películas, relacionados con la estequiometría y la obtención o distribución de los cúmulos de metales de transición, por mencionar algunos. Un factor relevante de las PNC es el material matriz que contiene los cúmulos³ que establecen las propiedades fisicoquímicas deseables. Entre otras características relevantes de las PNC es que pueden producirse con alta área superficial, como los materiales nanoporosos[21], y también la relación de fases, entre los mismos materiales (A+B).

Para establecer un referente comparativo entre las PNC y la investigación de en semiconductores, es necesario enfatizar los siguientes tres aspectos:

(1) **Semiconductores intrínsecos**, son los que están formados por uno (semiconductores elementales, p.e. Si o Ge) o por varios elementos (semiconductores compuestos, p.e. GaAs, o CdS), sin que contengan impurezas o dopantes. Una propiedad fundamental de los semiconductores es su coeficiente de temperatura negativo, de tal manera que si se incrementa la temperatura su resistividad eléctrica disminuirá.

(2) **Impurezas en los semiconductores**, se utilizan para controlar el tipo de conductividad y la resistividad. Las impurezas o dopantes son átomos con un electrón (e^-) de valencia más que el átomo anfitrión al que sustituyen, y lo pueden donar para contribuir en el transporte de carga electrónica, originando conductividad tipo-n. De manera similar y complementaria,

³ En física “cúmulos” es un pequeño grupo de átomos o moléculas. En química es un conjunto de átomos o moléculas enlazadas que tienen un tamaño intermedio entre una molécula y un sólido masivo.

los átomos de impureza con un electrón menos pueden aportar un hueco (h^+) al semiconductor y contribuir en el transporte de huecos, dando lugar a conductividad tipo-p.

(3) **Niveles profundos o defectos estructurales propios de los semiconductores**, además de las impurezas que definen el tipo y la conductividad eléctrica de los semiconductores, es importante considerar la posibilidad de agregar átomos que introduzcan niveles de energía profundos con otros objetivos, por ejemplo, para mejorar la velocidad de respuesta de los dispositivos. Esta acción y otras pueden realizarla los defectos estructurales propios de los semiconductores, los cuales pueden producirse a través de procesos adicionales al crecimiento en forma no intencional e inherente a la técnica de depósito.

Tomando en cuenta estos aspectos, el desarrollo de películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores (OMS) con metales de transición (MT), está dirigido a contribuir al desarrollo de materiales semiconductores con transparentes para el desarrollo de dispositivos semiconductores [30].

Para el desarrollo de este trabajo se seleccionó, óxido de zinc (ZnO) y óxido de galio (Ga_2O_3), como materiales matrices. La selección se debe a que el zinc (Zn) y el galio (Ga) poseen propiedades fisicoquímicas que permiten formar diversas nanoestructuras, con geometrías controlables, a bajas temperaturas de los procesos [24], [27]. En segundo lugar, pero de igual importancia, porque en ambos es posible generar modificaciones químicas o estructurales en estado sólido, y es posible reproducir películas nanoestructuras distribuidas uniformemente para potenciales aplicaciones en dispositivos semiconductores. Para la formación de las PNC de OMS y MT, se seleccionaron algunos metales de transición (MT) para estudiar las propiedades magnéticas (magnetorresistencia), las propiedades eléctricas (switching) y propiedades ópticas (plasmónica). A continuación, se da información importante de los componentes de las PNC iniciando con los óxidos metálicos semiconductores (sección 1.2) y continuando con los metales de transición (sección 1.3).

1.2 Propiedades generales de los óxidos metálicos semiconductores

1.2.1 Propiedades del óxido de zinc

El ZnO es un semiconductor compuesto inorgánico de la familia II-VI con estructura de bandas de energía directa de ~ 3.37 eV, del que se han publicado un sin número de artículos científico-técnicos. Su índice de refracción es de $n \approx 2$ en el intervalo del espectro visible, su densidad es de 5.61 g/cm^3 , y su punto de fusión de $1975 \text{ }^\circ\text{C}$. El ZnO cristaliza en tres estructuras diferentes: la wurtzita (hexagonal) que es estable en condiciones ambiente y dos metaestables; zinc-blenda (cúbica) y sal de roca (rocksalt-cúbica), rara vez observada.

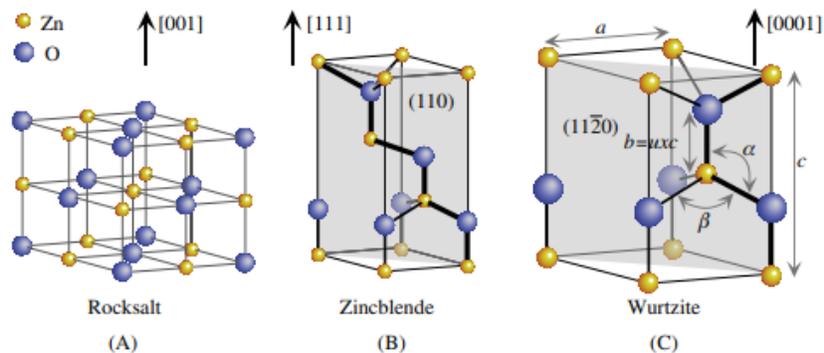


Figura 1.1 Estructuras cristalinas del ZnO sal de roca a), Zinc blenda b) y wurtzita c)[31].

La estructura estable wurtzita pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ (C_{6v}^4) y un grupo de puntual $6mm$ en la notación Hermman-Mauguin o C_6 Schönflies. Esta estructura es similar a la zinc-blenda excepto que la secuencia de apilamiento de los átomos es ABABAB, en lugar de ABCABC. Las constantes de red son $a=3.25\text{Å}$ y $c=5.21\text{Å}$. Los cationes se encuentran ordenados en apilamiento hexagonal compacta (hcp, hexagonal close-packed, en inglés) y los aniones ocupan espacios tetraédricos alternos, por lo tanto, también forman un apilamiento hpc como se muestra en la figura 1.2[32].

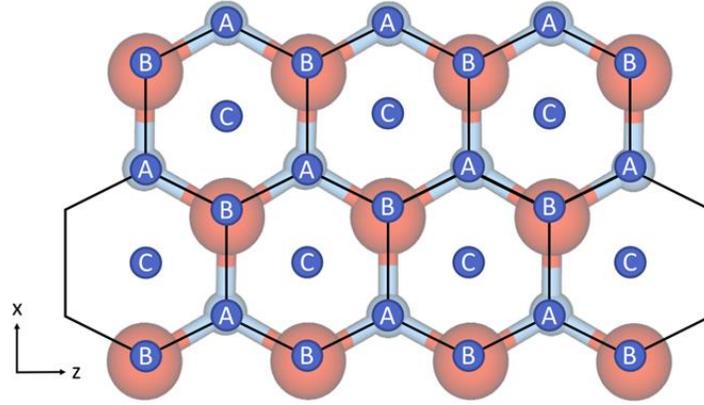


Figura 1.2 Esquema de la red hexagonal del ZnO. Los sitios etiquetados con A corresponden a la posición de átomos de Zn, los etiquetados con B se refieren a la posición de los O y los sitios etiquetados con C se refiere a los huecos o ad-átomos[33].

Por lo tanto, cada átomo de Zn^{2+} está tetraédricamente coordinado con cuatro átomos de O^{2-} por hibridación sp^3 [34]. Sin embargo, la Wurtzita ZnO se encuentra en el límite entre los enlaces covalentes e iónicos, la fracción iónica, f_i , se correlaciona con la diferencia de electronegatividad $\Delta\chi$, para compuestos diatómicos, esta correlación viene dada por la siguiente expresión:

$$f_i = 1 - \left[\exp \left\{ \frac{(\Delta\chi)^2}{4} \right\} \right] \quad \text{Ec. 1.1}$$

Insertando los valores de electronegatividad para el zinc ($\chi_{Zn} = 1.65$) y el oxígeno ($\chi_O = 3.44$) se obtiene una fracción iónica de aproximadamente 55%. Una consecuencia del carácter iónico es que los planos de zinc y oxígeno tienen carga eléctrica, hecho que es responsable de la fuerte piezoelectricidad de la estructura wurtzita de ZnO. Estos planos polares son (0001) y $(000\bar{1})$, correspondientes a la terminación en la superficie Zn^+ y O^- respectivamente. Las caras del prisma apolar (por ejemplo $(10\bar{1}0)$ y $(11\bar{2}0)$) no llevan carga eléctrica ya que contienen la misma cantidad de átomos de zinc y oxígeno. El acoplamiento electromecánico en ZnO está entre los valores más altos de todos los semiconductores ($e_{33} = 1.2C/m^2$ para películas obtenidas por RF-sputtering), donde la polarización inducida por deformación a lo largo del eje c de wurtzita viene dada por:

$$P_z^{piezo} = e_{33}\epsilon_z + e_{31}\epsilon_k \perp \quad \text{Ec. 1.2}$$

donde e_{33} y e_{31} son los componentes de tensor piezoeléctrico y ε_z y ε_k son la deformación a lo largo del eje c y el plano basal respectivamente[32]. Estas propiedades piezoeléctricas son las que facilitan la aplicación de ZnO en sensores piezoeléctricos[18], dispositivos de ondas acústicas de superficie[16], transductores de baja frecuencia [17], nano-generadores [35], etc.

Como se ha venido mencionando en este trabajo, por la necesidad de mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de forma más eficiente del ZnO, se han realizado investigaciones para facilitar la introducción de impurezas [36]. Un tema de interés actual es el control de conductividad tipo-p, para esto se ha propuesto utilizar Mn, Li, K, N, As, Ag o Cu como dopantes[37], [38].

1.2.1.1 Influencia de las impurezas sobre las características eléctricas de las películas de óxido de zinc

La posibilidad de introducir ciertos tipos de defectos en óxidos semiconductores, como vacancias de oxígeno (V_o), vacancias metálicas (V_M), intersticios o impurezas, que generen niveles electrónicos en la banda prohibida, E_g , y cercanos a los bordes de las bandas, permite que la conducción sea por electrones (e^-) o huecos (h^+). Además, se puede controlar la conductividad en varios órdenes de magnitud variando la concentración de impurezas o produciendo películas de nanocompuestos.

Es ampliamente conocido que las películas de ZnO sin impurificación intencional son de conductividad tipo-n, con valores de concentración de electrones del orden de 10^{14} cm^{-3} , concentración que se atribuye a los defectos intrínsecos estructurales [39]. La impurificación intencional para obtener conductividad tipo-n está relativamente bien establecida, introduciendo elementos del grupo III (como Al, Ga, In) en los sitios de Zn, lo que produce ZnO de alta conductividad eléctrica. Por otra parte, con la finalidad de aprovechar su potencial tecnológico, es indispensable obtener películas de ZnO de conductividad tipo-p de alta calidad y controlar la concentración de huecos. Sin embargo, las investigaciones para producir películas tipo-p de manera reproducible no han avanzado lo suficiente. Debido a que los defectos intrínsecos son responsables de la conductividad tipo-n, esto genera una limitante en el control de la impurificación tipo-p, al compensar los posibles niveles aceptores

[25]. En este sentido, el desarrollo de películas semiconductoras de nanocompuestos puede contribuir a la obtención de películas tipo-p[40].

Otra característica relevante del ZnO es la energía de enlace del excitón de 60 meV (la más grande entre todos los semiconductores II-VI y III-V). En consecuencia, los excitones del ZnO se mantienen ligados a 300 K (26 meV), que lo hace un material adecuado para aplicaciones como diodos láser (UV, ultravioleta), dispositivos espintrónicos o dispositivos optoelectrónicos [34].

1.2.1.2 Influencia de los metales de transición sobre las propiedades de las películas de óxido de zinc

Los metales que contienen iones *3d* producen cambios en las propiedades del ZnO. Tales propiedades son específicas para cada tipo de catión metálico, como se ilustra en la figura 1.3 donde se observan los defectos generados por dopantes como, el Escandio (Sc), Titanio (Ti), Vanadio (V), Cromo (Cr), Manganeso (Mn), Hierro (Fe), Cobalto (Co) y Níquel (Ni) que inducen niveles donadores de electrones representados con líneas azules, pero en el caso del Co y Ni existe la posibilidad de la generación de niveles aceptores[41].

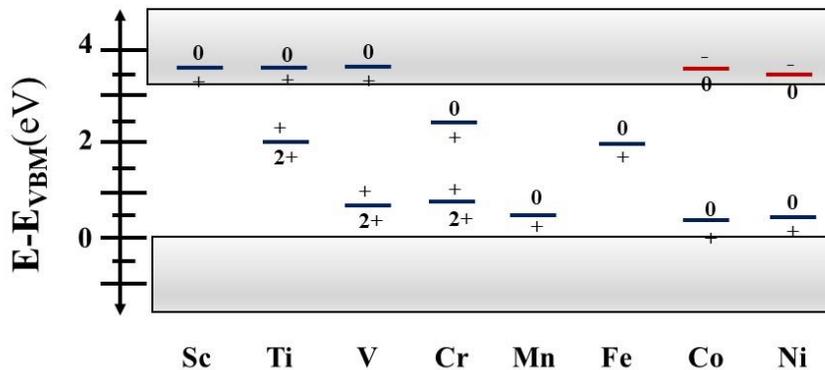


Figura 1.3 Niveles de energía en ZnO generados por los metales de transición.

Otra propiedad que los MT aportan a los OMS es el espín del electrón cuando los primeros sustituyen a los cationes en la matriz semiconductor no magnética, debido a que las propiedades electrónicas estarán influenciadas por los orbitales *3d* de los iones

magnéticos y el orbital p de los aniones más cercanos. Las interacciones magnéticas se manifiestan a través de portadores libres, los cuales son particularmente atractivos ya que ofrecen la posibilidad de modular las propiedades magnéticas mediante la densidad de portadores.

Por otra parte, Jin et al.[10], reportan estudios relacionados con en las propiedades magnéticas en películas de ZnO relacionadas con la presencia de MT [10]. Las propiedades magnéticas obtenidas no solo dependerán del MT sino también de los estados de oxidación, como es el caso del Cromo (Cr), Manganese (Mn) y Fierro (Fe), como se muestra en la Tabla 1.1, donde se presentan sus estados de oxidación y tipo de carga cuando se encuentran en la matriz de ZnO. Las bandas d de los MT se hibridan con la banda de valencia del anfitrión (bandas p pertenecientes al oxígeno en ZnO) para la formación de enlaces tetraédricos. Esta hibridación da lugar a la interacción de intercambio entre los espines $3d$ localizados y los portadores en la banda de valencia del anfitrión.

Tabla 1.1. Estado de oxidación y carga de algunos metales de transición en ZnO.

ZnO	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$
Aceptor (carga negativa)			Cr ⁺	Mn ⁺
Neutro		Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺
Donador (carga positiva)	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	
Doble donador (carga 2⁺)	Mn ⁴⁺	Fe ⁴⁺		

Debido a que los iones de metales de transición $3d$ sustituyen a los cationes del semiconductor anfitrión, en el ZnO los sitios sustituidos son los del átomo de Zn. En particular cuando se utiliza Ti, el cual contribuye con sus electrones $4s^2$ en el enlace $s-p^3$ y, por lo tanto, puede sustituir los átomos de Zn en el enlace tetraédrico para formar un estado de carga MT^{2+} .

En la figura 1.4 se presenta un diagrama de bandas de energía simple, en donde el orbital s de la banda de conducción no se mezcla con el orbital d del MT, pero está influenciada por el ion magnético. La característica importante de un material ferromagnético

es la magnetización espontánea por debajo de la temperatura de Curie (T_c), también conocida como temperatura crítica[11], [42].

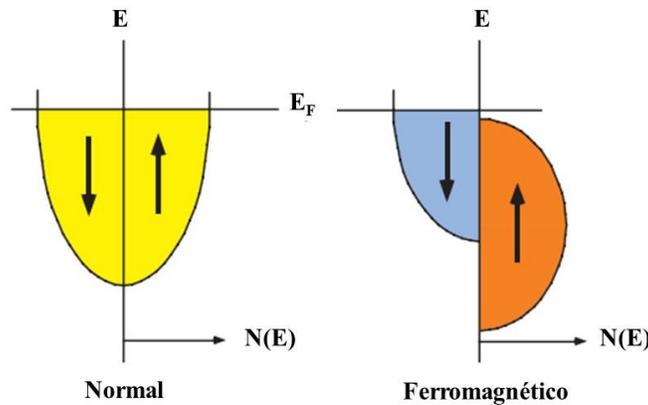


Figura 1.4. Representación esquemática de la densidad de estados electrónicos disponibles para los electrones en un metal normal y en un metal ferromagnético cuya mayoría de estados de espín están completamente llenos. E es la energía del electrón; E_f es el nivel de Fermi; $N(E)$ es la densidad de estados[43].

Los materiales no magnéticos, como por ejemplo los óxidos metálicos semiconductores, presentan cambios en la resistencia eléctrica o su resistividad al aplicar un campo magnético. La resistividad de un OMS generalmente aumenta al estar en presencia de un campo magnético, fenómeno llamado magneto-resistencia física (PMR, physical magnetoresistance, en inglés), y se debe a la desviación de trayectorias en línea recta de la corriente por el campo magnético.

En la figura 1.5 se presenta el comportamiento de magnetorresistencia (MR, magnetoresistance, en inglés) de un cristal de ZnO tipo-n con el 0.5% de aluminio (Al). Donde se observa un cambio en la magnetorresistencia menor al 0.05, no obstante, cuando el ZnO contiene neodimio (Nd) en concentraciones de 0.1 y 1%, se manifiesta un aumento en la respuesta de MR de hasta un 20%[44].

El recuadro señalado en la figura 1.5 permite ilustrar que los cambios en la magnetorresistencia que se producen con campos magnéticos relativamente bajos (~ 1 Tesla), como los que se utilizan en la caracterización de semiconductores son observables.

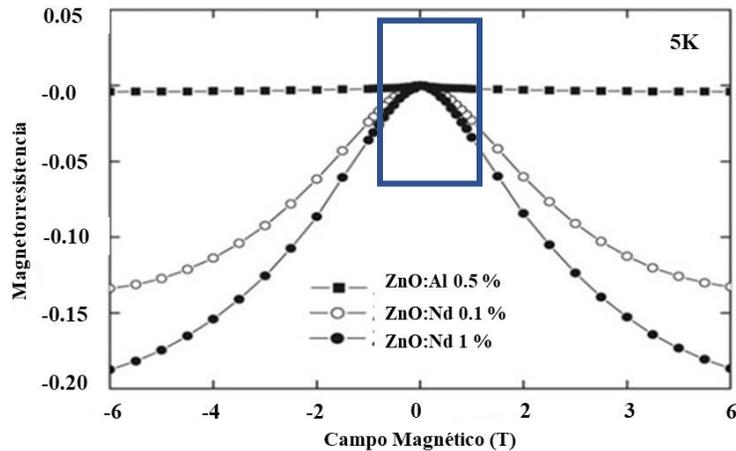


Figura 1.5 Magnetorresistencia en películas de ZnO:Al y ZnO:Nd[44].

Otro estudio realizado por Jin et al., con diferentes metales de transición en cantidades diluidas, indican que se producen diferentes comportamientos en la magnetorresistencia provocados por el espín de los iones magnéticos en especial al diluir con Cr, Mn, Fe, Ni y Cu en ZnO:Al. Además, menciona que los cambios observados también dependen de las características estructurales, composicionales y superficiales de las películas[10].

Como se mencionó antes, los MT nos permiten incorporar en los óxidos semiconductores propiedades magnéticas, permitiendo así la funcionalización de dispositivos semiconductores convencionales a dispositivos semiconductores espintrónicos. Desde el punto de vista tecnológico en el desarrollo de áreas como la magneto-electrónica, la espintrónica y la opto-espintrónica [9], [45]–[47].

Otro óxido semiconductor que recientemente ha despertado gran interés por sus amplias aplicaciones tecnológicas, y que puede también usarse como material matriz es el óxido de galio[48].

1.2.2 Propiedades del óxido de galio

1.2.2.1 Estructura cristalina y fases del óxido de galio

Uno de los óxidos semiconductores conocidos por su gran potencial para la síntesis de películas delgadas con diversas morfologías es el Ga_2O_3 [49]. Este material presenta cinco fases α , β , γ , δ y ϵ , de las cuales la más estable es la monoclinica (figura 1.6b). La estructura α - Ga_2O_3 presenta una estructura cristalina romboédrica similar al corindón (figura 1.6a), la estructura γ - Ga_2O_3 es la fase espinela cúbica (figura 1.6c), y la estructura ortorrómbica es la fase ϵ - Ga_2O_3 (figura 1.6d).

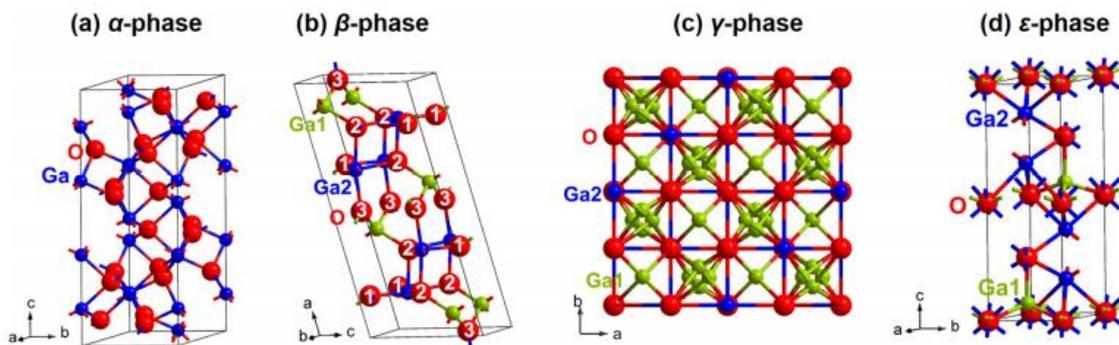


Figura 1.6 Esquemas de las estructuras polimórficas del Ga_2O_3 .

Ahman et al. [50], describieron la estructura del β - Ga_2O_3 (figura 1.7) y señalan que contiene dos cationes de Ga cristalográficamente diferentes y tres aniones de O, donde la mitad de los cationes de Ga se encuentran en coordinación tetraédrica (Ga_I) y la otra mitad está en coordinación octaédrica distorsionada (Ga_{II}). Los aniones O están empaquetados en una estructura cúbica distorsionada con dos tipos de coordinación triple (O_I y O_{II}) y uno cuádruple (O_{III}). Por lo tanto, podrían encontrarse diferentes tipos de enlaces en β - Ga_2O_3 ; en la coordinación tetraédrica el Ga_I comparte dos enlaces con un ion O_I con una longitud de enlace de 1.835 Å, un ion O_{III} con una longitud de 1.833 Å, y dos iones O_{II} con una longitud de enlace de 1.863 Å. En la coordinación octaédrica los iones de Ga_{II} , comparten dos enlaces con un ion de O_{II} (1.937 Å) y tres iones de O_{III} (uno con 2.005 Å y dos con 2.074 Å). La baja simetría cristalográfica de la fase monoclinica conduce a anisotropía de las propiedades

físicas, ópticas y eléctricas[50]–[52]. Por otra parte, los planos (010) y (201) son los más utilizados para aplicaciones en dispositivos y crecimiento de películas delgadas[50].

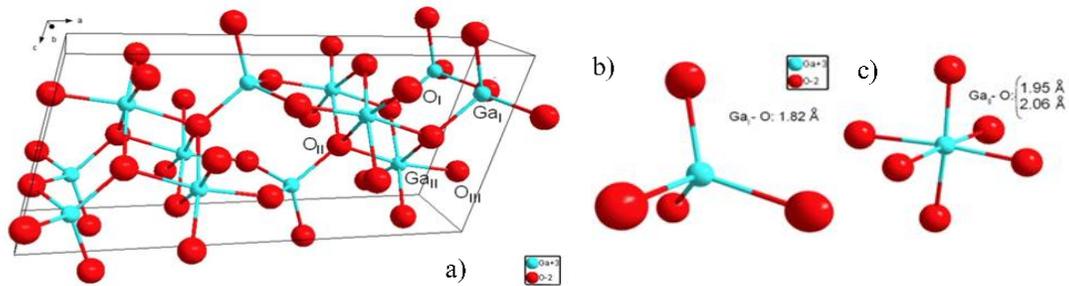


Figura 1.7 Celda unitaria del óxido de galio en su fase β a). Esquema de las posiciones tetraédricas b), y octaédricas de β -Ga₂O₃ c).

1.2.2.2 Influencia de impurezas sobre las características eléctricas de las películas de óxido de galio

El Ga₂O₃ intrínseco es un semiconductor que presenta conductividad tipo-n, generada por la deficiencia de iones de oxígeno (O) o exceso de iones de galio, por tanto, se debe considerar la formación de defectos, como galio intersticial (Ga_i) o vacancias de O (V_o), sin embargo, estas especies son altamente inestables debido a su alta energía de formación[53]. Es por lo que para controlar el tipo de conductividad se utilizan diferentes elementos, como, el silicio. Krishnamoorthy et al. demostraron que la impurificación del Ga₂O₃ con Si permite controlar sus propiedades eléctricas, obteniendo concentraciones de portadores en un intervalo de 6.8×10^{19} a $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Cada elemento tiene sus ventajas y desventajas, actualmente se han realizado diversos estudios sobre el control de la concentración de electrones en Ga₂O₃[54]. En la Tabla 1.2 se muestran los elementos más utilizados en óxido de galio para obtener una conductividad tipo-n, así mismo se indican los intervalos de concentración de portadores obtenidos y su movilidad [15].

Tabla 1.2 Elementos utilizados como impurezas para obtener conductividad tipo-n en Ga_2O_3 .

<i>Impurezas</i>	<i>Concentración (cm^{-3})</i>	$\mu(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	<i>Referencias</i>
<i>Si</i>	$6.8 \times 10^{19} - 1.7 \times 10^{20}$	83	[55]
<i>Sn</i>	$2.0 \times 10^{16} - 1.0 \times 10^{20}$	21-25	[56]
<i>Ge</i>	$1.0 \times 10^{17} - 1.4 \times 10^{19}$	21-97	[54]
<i>Nd</i>	$9.6 \times 10^{16} - 1.8 \times 10^{19}$	40-80	[54]

1.2.2.3 Influencia de los metales de transición sobre las propiedades de las películas de óxido de galio

El ancho de banda prohibida del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ está en el intervalo de 4.9 a 5.1 eV a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) y un índice de refracción de $n \approx 2$. Por este ancho de banda prohibida el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ resulta ser un material ópticamente transparente en el visible y el ultravioleta hasta los 260 nm, aproximadamente. Pese a tener un ancho de banda prohibida grande, el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ presenta conductividad eléctrica aceptable debido a la presencia de defectos intrínsecos, principalmente V_O , que son las que le confieren el carácter de semiconductor tipo-n. Este óxido también resulta ser química y térmicamente estable. En la figura 1.8 se muestra la estructura de bandas del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, en donde el mínimo de la banda de conducción, localizada en Γ , está formada exclusivamente por estados del orbital s de los átomos de Ga, mientras que la banda de valencia presenta una forma muy plana teniendo un máximo en 0.05 eV por encima de Γ [53].

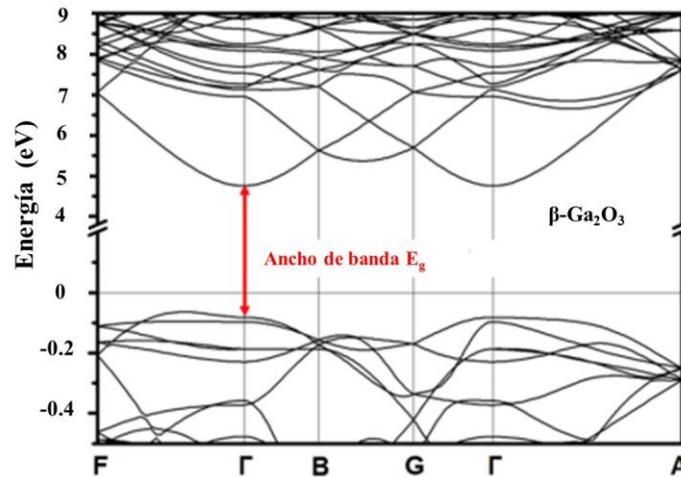


Figura 1.8 Diagrama de bandas de energía del óxido de galio, Ga₂O₃.

Algunos metales utilizados para el control de las propiedades del Ga₂O₃ se describen en la Tabla 1.3, donde se observan efectos en el ancho de banda (E_g) debido a la impurificación o la formación de nanocompuestos de Ga₂O₃ con titanio (Ti), indio (In) y tungsteno (W). Rubio et al. [57] reportaron un desplazamiento del borde de absorción hacia el rojo del Ga₂O₃ con W. Por otra parte, Manandhar et al [58] realizaron estudios sobre el efecto de la concentración Ti en las propiedades ópticas de las películas de Ga₂O₃, como se muestra en la figura 1.9.

Tabla 1.3 Efectos de algunos metales sobre el ancho de banda prohibida del Ga₂O₃.

<i>Metal</i>	E_g (eV)	<i>Autor</i>	<i>Ref.</i>
<i>Ti</i>	5.4 - 4.47	Manandhar <i>et al</i>	[59]
<i>In</i>	4.5-3.5	Yang <i>et al</i>	[60]
<i>In</i>	4.83-4.76	Liu <i>et al</i>	[61]
<i>W</i>	5- 4.3	Rubio <i>et al</i>	[57]

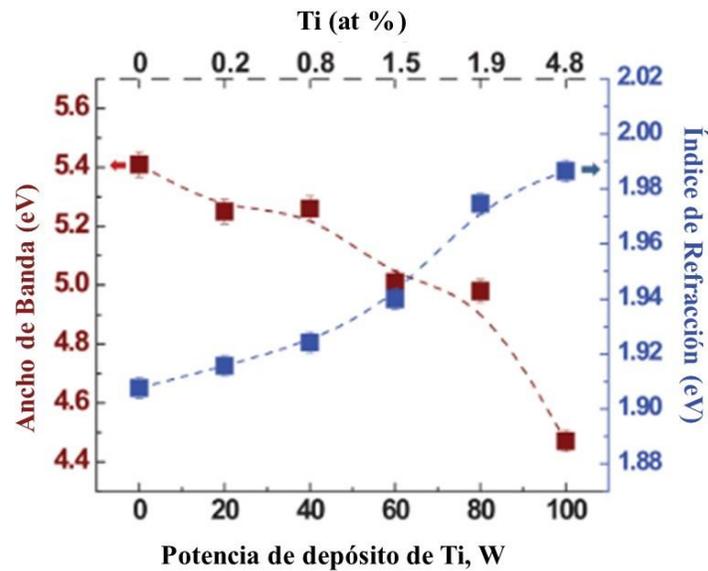


Figura 1.9 Comportamiento del E_g y el índice de refracción (n) de Ga_2O_3 en función de la concentración de Ti[59].

1.2.2.4 Influencia de los metales de transición en las características magnéticas en películas de óxido de galio

Los óxidos semiconductores paramagnéticos con algunas impurezas o cúmulos de MT se caracterizan por presentar magnetorresistencia (MR) positiva a bajas temperaturas. Chikoidze et al.[62] reportaron un estudio de óxido de galio con estaño (Ga_2O_3+Sn), y encontraron cambios en la MR debido a las interacción electrón-donador (e-d) e interacción electrón-electrón (e-e). En el caso de materiales no degenerados, predomina el primer tipo de interacción, donde el campo magnético comprime la función de onda para el donador y por lo tanto se reduce la concentración de portadores activos térmicamente, lo que da lugar a un aumento en la resistencia, como se observa en la figura 1.10. Por otra parte, en el régimen de conducción por impurezas, se atribuye a la formación de momentos magnéticos localizados generados por los electrones de impurezas, que interactúan con los electrones deslocalizados. Cuando se aplica un campo magnético, los momentos magnéticos se alinean, lo que lleva a un aumento de la conductividad ($MR < 0$, figura 1.12b)[62], [63].

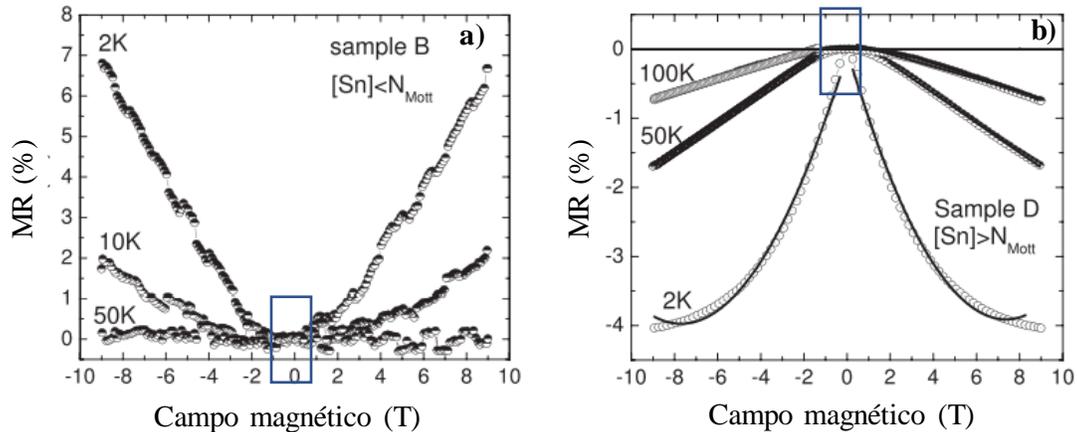


Figura 1.10 Magnetorresistencia a diferentes temperaturas en configuración de campo magnético perpendicular para las muestras: B[Sn] < N_{Mott} a) y D[Sn] > N_{Mott} b)[62].

1.3 Características generales de los metales de transición

Los metales de transición son el grupo más grande de elementos de la tabla periódica (figura 1.11), su nombre proviene de la descripción de una serie de transiciones estudiada por el químico Charles Ruygeley Bury, quien examinó el comportamiento de transición de una capa interna con 8 electrones a una capa con 18 electrones y de una capa de 18 electrones a una con 32. Estos elementos ahora se conocen como el bloque *d*, moviéndose de izquierda a derecha a través de la tabla periódica, pasando del grupo 2 al grupo 13. La definición más común de un metal de transición es la aceptada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, en inglés) que nos dice que un metal de transición es un elemento con una subcapa *d* parcialmente llena o una capa *d* sub llena con la capacidad de producir cationes, los metales de transición son un grupo numeroso de elementos metálicos, donde están los metales nobles de amplio uso en la microelectrónica por su alta conductividad eléctrica como el cobre (Cu) la plata (Ag) y el oro (Au). Están los metales refractarios de alto punto de fusión como el molibdeno (Mo) y el tungsteno (W).

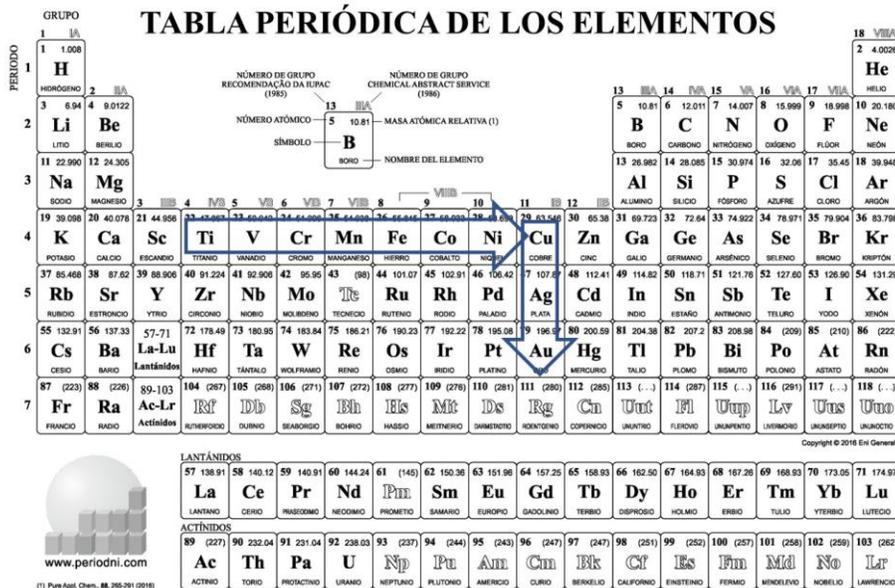


Figura 1.11 Esquema representativo de la tabla periódica señalando los metales de transición utilizados en el presente trabajo.

Para la fabricación de películas de nanocompuestos semiconductores se han utilizado metales de transición del primer bloque; desde el titanio (Ti) hasta el zinc (Zn)[64] y el grupo IB del cobre (Cu) a la plata (Ag), como se ilustra en la tabla periódica de la figura 1.11. Su configuración electrónica $(n-1) d^{1-10}, ns^{1-2}$, donde $(n-1)$ representa los orbitales d internos que pueden tener de uno a diez electrones y el orbital ns más externo puede tener uno o dos electrones. Además, los conjuntos de orbitales medio llenos y completamente llenos son relativamente estables, una consecuencia del factor es representable en las configuraciones electrónicas, con una brecha de energía entre los estados ocupados del espín ascendente (\uparrow) y los estados del espín descendentes (\downarrow). Para otros metales de transición como Fe, Co, Ni, una de las bandas suele estar parcialmente llena (hacia arriba o hacia abajo), como se muestra en la figura 1.12.

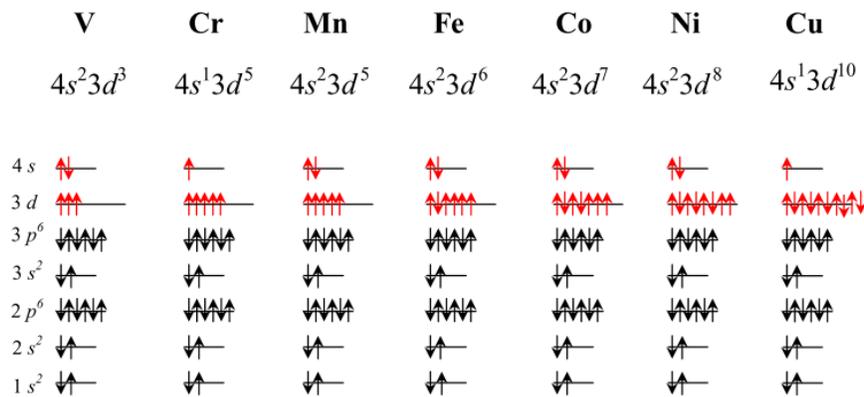


Figura 1.12 Configuración electrónica de los estados 3d y 4s de los metales de transición del V al Cu.

Otra particularidad de los metales de transición es la disminución progresiva del radio atómico, esto se debe a que el electrón entra a un orbital d. En la figura 1.13 se representa el comportamiento del radio atómico de las tres series de los metales de transición [64].

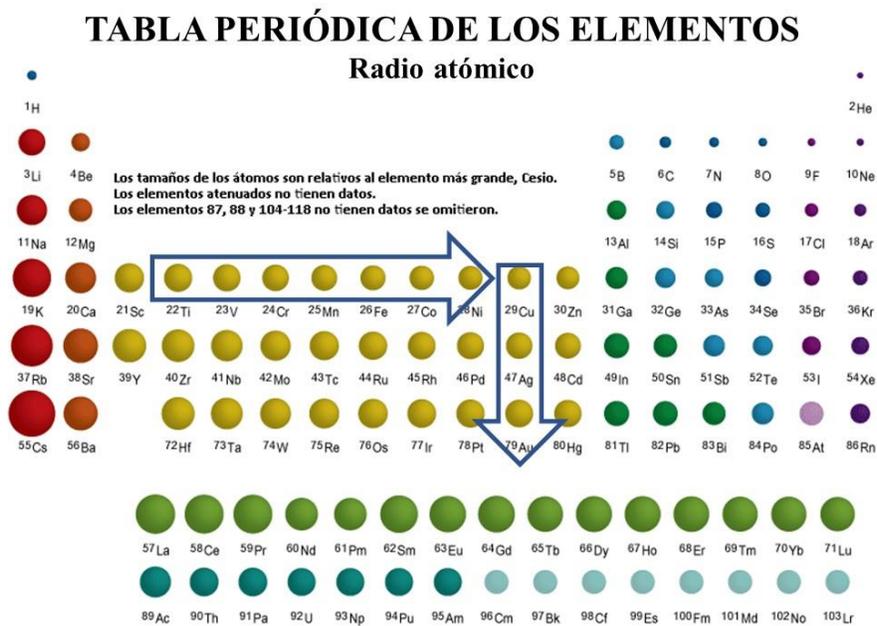


Figura 1.13 Representación gráfica del radio atómico de los elementos.

En este sentido existen publicaciones científicas en las que se reportan estudios de diferentes propiedades y características obtenidas debidas la formación de nanocompuestos OMS y MT. Algunos, ejemplos de estos óxidos se reportan en la Tabla 1.4, donde se muestran investigaciones utilizando óxido silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y otros óxidos impurificados con MT en forma de estructuras multicapas que ha generado gran interés para el desarrollo de dispositivos semiconductores [65].

Tabla 1.4 Metales de transición usados como impurezas en estructuras de óxidos para su aplicación en dispositivos semiconductores.

Metal	óxidos	Ref.
Ta, Cu, Pt, Sn, Zn, Ni	SiO_2	[65]
Co, Ni, Cu, Zn	Al_2O_3	[66]
V, Cr, Mn, Fe, Co	TiO_2	[67]
Co	Ga_2O_3	[68]
Mn, Fe, Co	Cu_2O	[69]
SC, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	ZnO	[70]

Para producir PNC de óxidos metálicos se pueden combinar los óxidos metálicos semiconductores antes señalados (ZnO o Ga_2O_3) con los metales de transición, o bien con los óxidos de los metales de transición, por ejemplo, TiO_2 o Cu_2O .

1.4 Películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores y metales de transición

Las películas de materiales nanocompuestos para dispositivos semiconductores se han venido desarrollando e integrando como alternativa para evitar las limitaciones que tienen las películas de semiconductores compuestos convencionales. En los últimos años se ha realizado investigación sobre películas de nanocompuestos para cubrir necesidades en áreas de tecnología dispositivos semiconductores [71], [72]. Donde se manifiestan retos para

su preparación asociados, al control de la composición, la distribución y la estequiometría de los cúmulos que los constituyen.

Para distinguir la terminología utilizada en esta tesis es necesario aclarar la diferencia entre los términos “películas de nanocompuestos, PNC” y “semiconductores compuestos”, estos últimos son comúnmente usado en tecnología de dispositivos semiconductores. Un ejemplo concreto son los semiconductores cuaternarios de tipo $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, de los cuales un caso particular son las soluciones semiconductoras metaestables de $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$. En general el término semiconductor compuesto se refiere a que una de las redes de semiconductor $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ la ocupan los átomos de In y Ga, y la otra red la ocupan los átomos de As y P.

El término “película de nanocompuestos” se refiere a la clase de materiales en forma de películas cuyos componentes poseen dimensiones a escalas nanométricas o por lo menos uno de ellos es nanométrico. Shikhar et al [73], reportan películas de nanocompuestos constituidas por una matriz de V_{ox} con espesor de 105 nm y cúmulos de Au de 5 nm. Donde cada uno de los componentes de las películas conservan sus propiedades fisicoquímicas originando que las películas de nanocompuesto adquieran características únicas.

Un ejemplo ilustrativo para comprender el término “composito⁴” se representa en la figura 1.14 descrita por Manandhar et al. [58], los autores reportan películas de nanocompuestos de óxido de galio y titanio, producidas por el método de co-depósito (co-sputtering), variando la potencia utilizada de la fuente DC utilizada para el depósito de titanio, debido a esta variación se observan cambios en el ancho de banda prohibido del óxido de galio. En este trabajo, los autores también señalan que mediante las condiciones experimentales utilizadas, se obtienen concentraciones de Ti en el rango de 0.1 a 5.0 % at en

⁴ Para evitar confundir el término “composito” en idioma inglés con el término “compuesto” que es su traducción al español, en este trabajo utilizaremos el término “películas de nanocompuestos” para referirnos a las películas que se sintetizan en este trabajo.

las películas, permitiendo obtener películas con una impurificación⁵ de Ti en la red del óxido de galio (β -Ga₂O₃) a concentraciones ≤ 1.9 at%, y la formación de películas de nanocompuestos Ga₂O₃+TiO₂ a concentraciones ≥ 1.9 at% [74]. En este sentido las concentraciones de los componentes Ga₂O₃+TiO₂ de acuerdo con el método de síntesis, nos permiten determinar los parámetros necesarios para las posibles aplicaciones tecnológicas en dispositivos semiconductores que pueden tener las películas de “nanocompuestos”.

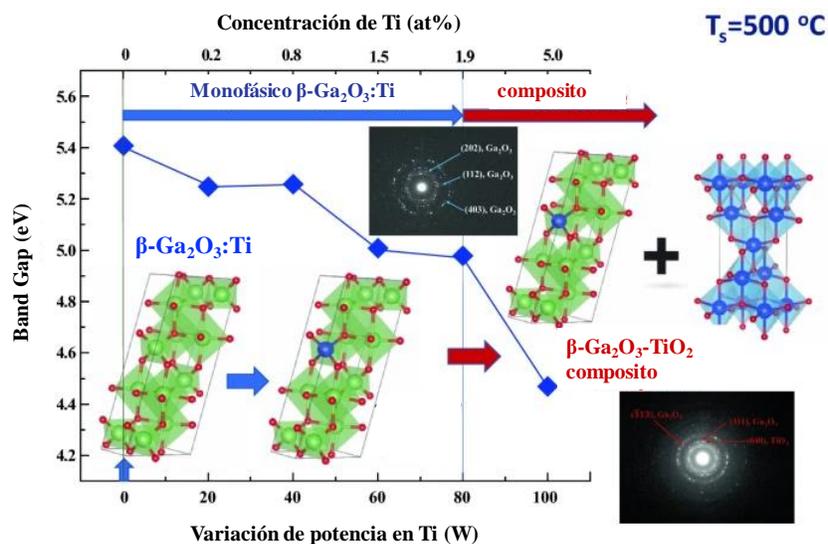


Figura 1.14. Variación del E_g en función de la concentración con la variación de potencia en el depósito del Ti y determinación de la formación de nanocompuestos en relación con el contenido de Ti en at %.

En el presente trabajo, es de interés producir películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores y metales de transición, es por esto por lo que se diseñaron dos procesos de síntesis denominados de la forma I y II (el diseño de ambos procesos se describe ampliamente en el capítulo 3) que consisten en utilizar las técnicas de evaporación por cañón de electrones en conjunto con la técnica de magnetron-sputtering. Se selecciono la técnica de magnetron sputtering considerando que se desarrolla en condiciones fuera del equilibrio⁶,

⁵ La impurificación consiste en añadir elementos donadores (tipo-n) o aceptores (tipo-p) a los cristales semiconductores.

⁶ Las condiciones fuera de equilibrio mediante magnetron sputtering son ocasionadas por diferentes razones las cuales son: temperatura del plasma, alta razón de depósito, distancia entre el sustrato y el tipo de blanco.

produciendo películas de nanocompuestos con características metaestables, ésta última característica de las películas obtenidas, permite incluir procesos de tratamientos térmicos en atmósfera controlada, posteriores al crecimiento, para obtener características deseables para la fabricación de heteroestructuras y su posible aplicación en dispositivos electrónicos[27], [75]–[78] u opto-espintrónicos.

1.5 Aplicaciones de las películas de nanocompuestos de óxidos metálicos y metales de transición

Las aplicaciones de las películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores en la tecnología electrónica se vienen desarrollando con gran intensidad en las últimas décadas[73], hoy en día, en la literatura científico-técnica se puede encontrar gran cantidad de reportes y textos que muestran esta tendencia. Dos artículos ilustrativos de esta situación son los descritos por Huang et al.[79] y Coll et al.[80] en los que se describen diversas aplicaciones de películas de nanocompuestos, ya sea para generar corrientes de espín o para la inyección óptica de espín. En la primera se mencionan algunos detalles sobre las aplicaciones del espín, en especial cuando se usan estructuras multicapa, y en la segunda se describen dos estructuras básicas, concretamente las ampliamente conocidas uniones metal-semiconductor y las heterouniones semiconductor-semiconductor. En el caso de las uniones metal-semiconductor, el metal puede ser algún metal de transición y como semiconductor puede utilizarse un semiconductor magnético diluido, o bien películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores, para mostrar su amplio potencial tecnológico. En el caso de las heterouniones semiconductor- semiconductor, uno de los dos semiconductores o ambos pueden remplazarse por una película semiconductor de nanocompuesto.

1.5.1 Dispositivos opto-espintrónicos a base de estructuras con películas de nanocompuestos

La manipulación del espín ha implementado un nuevo campo en el área de la electrónica denominada “electrónica del espín o espintrónica”. Esto difiere de la electrónica actual ya que, además de la carga del electrón, se utiliza el espín del electrón ampliando los

grados de libertad con potencial aplicación hacia el incremento de la velocidad de los dispositivos, eficiencia en almacenamiento y transferencia de datos, entre los diversos requerimientos para la electrónica.

La espintrónica surge desde su descubrimiento en los años 80's con fenómenos de transporte del electrón dependientes del espín en dispositivos de estado sólido. Esto incluye los estudios realizados por Johnson y Silsbee en 1985 sobre la influencia del espín en la movilidad de los electrones (e^-) en metales ferromagnéticos. Más tarde Albert Fert en Francia y Peter Grünberg en Alemania en 1988 [81], [82] descubren la magnetorresistencia gigante (GMR, Giant magnetoresistance, en inglés). Este descubrimiento es un paso fundamental para la electrónica del espín, el cual requiere la construcción de multicapas con espesores nanométricos de materiales ferromagnéticos y no magnéticos.

El caso más simple es el de un arreglo de películas triple conformado por dos capas de metales ferromagnéticas idénticas (F1 y F2), con la interacción de una capa intermedia de metal no magnético (M). Cuando el arreglo es magnetizado en paralelo (P, parallel, en inglés), los electrones con espín-up (espín-arriba) pueden viajar a través de las multicapas casi sin dispersarse, proporcionando mejora de la conductividad, como se ilustra en la figura 1.15 a). Por el contrario, en la figura 1.15 b), en el caso de la magnetización en antiparalelo (AP, anti-parallel, en inglés), tanto los electrones espín-up como los electrones con espín-down (espín-abajo) sufren colisiones en una capa F o en la otra, dando lugar a una alta resistencia.

La resistencia aplicando un campo magnético externo puede alcanzar el 100 % o más, en multicapas con un alto número de películas de materiales F/M. En el caso de las estructuras multicapas de Fe/Cr la resistencia alcanza hasta un 80 % (el descubrimiento original) de ahí el nombre de magnetorresistencia gigante. La GMR es un ejemplo destacado de cómo la estructura de materiales es parte fundamental para proporcionar nuevas funcionalidades, como: la válvula del espín que en estructuras de tres capas o multicapas, donde las estructuras son magnetizadas en configuración P “abre” y configuración AP “cierra” el flujo de electrones, actuando como una especie de válvula[83]. Las válvulas de espín se han utilizado

en la construcción de discos duros standard desde el año 1997, cuando fueron implementados por la empresa IBM, basados en el diseño de Hunt en la década de 70's[84].

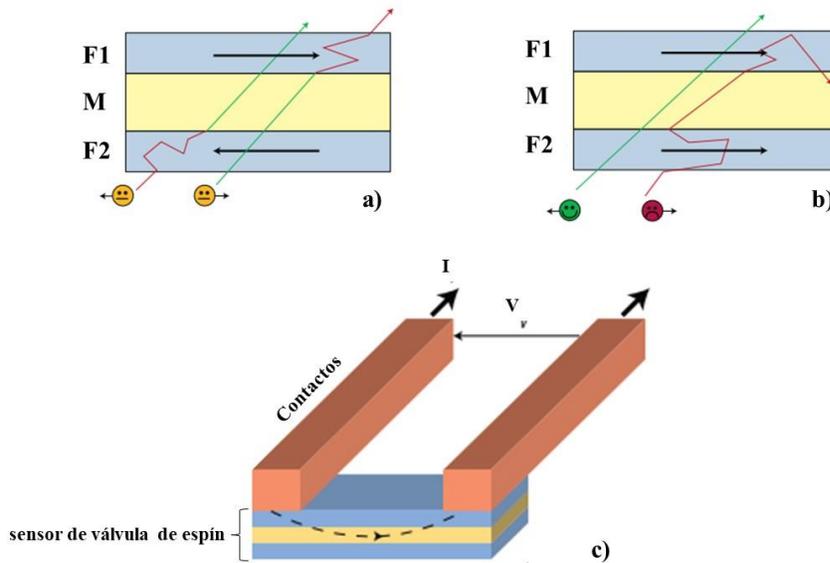


Figura 1.15 Representación esquemática del efecto de válvula del espín en un arreglo de dos capas ferromagnéticas idénticas F1 y F2 intercalando una capa no magnética M, con magnetización en paralelo a) y antiparalelo b). Esquema del sensor de válvula del espín “corriente en plano” en un cabezal de lectura c).

Por otra parte, los dispositivos basados en uniones de túnel (TJ, Tunnel Junctions, en inglés) consta de dos metales ferromagnéticos separados por una capa aislante entre ellos. Si la capa aislante es lo suficientemente delgada (de unos nanómetros), los electrones pueden transportarse por efecto túnel desde un material ferromagnético hacia el otro. En este caso, la magnetorresistencia es asociada al efecto túnel, generado a través de la barrera aislante, originando magnetorresistencia túnel (TMR, tunnel magnetoresistance, en inglés), mostrada en la ecuación 1.1.

$$TMR = \frac{P_1 P_2}{(1 - P_1 P_2)}, \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde P_1 y P_2 son las polarizaciones de espín de los electrones de conducción de los electrodos ferromagnéticos. De acuerdo con la relación anterior, es evidente que la TMR está relacionada con los electrodos de elevada polarización. Esto ha motivado a la obtención de materiales nanocompuestos considerando agregados nanométricos de MT en una matriz aislante, el principio es el mismo que el utilizado en las estructuras bicapas, tipo multicapas

y películas de nanocompuestos, por lo que se considera que el comportamiento aportará una relevancia tecnológica.

Otro impulso en el estudio de películas de nanocompuestos, es su potencial aplicación en dispositivos fotónicos, lo que permite el intercambio de información a través de fotones, que conducen a aplicaciones como dispositivos opto-espintrónicos que sirven, como interfaces espín-fotón; dichos dispositivos son esenciales para interconexiones y la comunicación entre los nodos y sistemas de información clásica y cuántica. Un requisito para el éxito de la espintrónica y la opto-espintrónica es la generación de portadores con espín polarizado a temperatura ambiente y por encima de la que hoy en día funcionan los dispositivos; la temperatura máxima de funcionamiento es 70 °C para aplicaciones comerciales, 85 °C para aplicaciones industriales y 125 °C para aplicaciones automotrices y militares, como se muestra en la figura 1.16, en la que se puede observar numerosos enfoques que incluyen la inyección de espín en semiconductores magnéticos diluidos, aplicados en heteroestructuras y opto-espintrónica[79], [85].

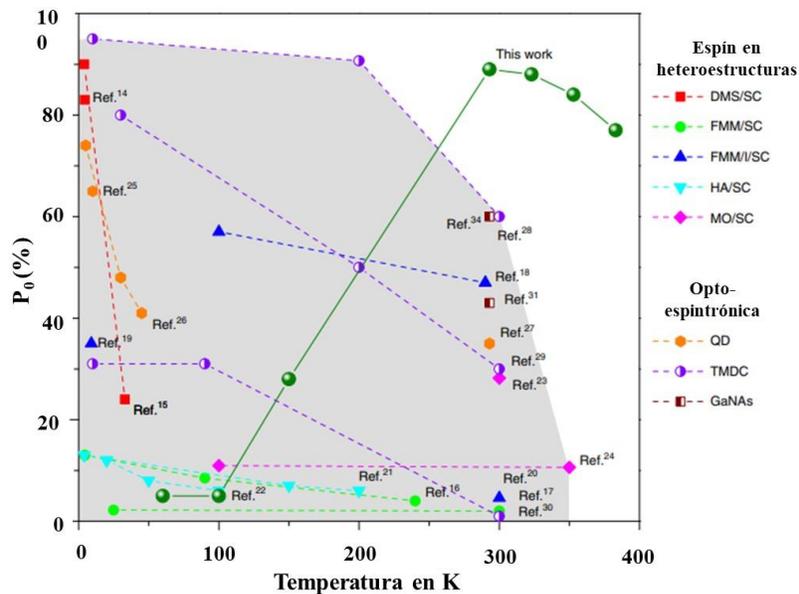


Figura 1.16. Representación de diferentes estudios relacionados con la conducción del P_0 en materiales semiconductores en función de la temperatura[79].

En la figura 1.16 se presenta un estudio de la conducción del espín polarizado (P_0) en % en función de la temperatura, en heteroestructuras utilizando diferentes tipos de semiconductores, como: semiconductores magnéticos diluidos (*DMSs*, diluted magnetic semiconductors, en inglés), metales ferromagnéticos (*FMMs*, ferromagnetic metal, en inglés), estructuras multicapas metal ferromagnético/ aislante (*FMM/I*, ferromagnetic metal/insulator, en inglés), Aleaciones (*HAs*, heusler alloys, en inglés), óxidos magnéticos (*MOs*, magnetic oxides, en inglés). Además, se mencionan algunos materiales enfocados en la óptica del espín como: puntos cuánticos (*QDs*, quantum dots, en inglés) y metal dicalcogenuros en dos dimensiones (*TMDCs*, two-dimensional transition metal dichalcogenides, en inglés) y filtros de espín enfocados en la tecnología de GaNAs[79].

1.5.2 Estructuras realizadas para mostrar la funcionalidad de las películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores y metales de transición.

Dos de las estructuras utilizando materiales semiconductores con potenciales aplicaciones en dispositivos semiconductores, son las uniones metal-semiconductor y las heterouniones semiconductor-semiconductor. En términos generales puede decirse que ambas estructuras son similares, sin embargo, la unión metal-semiconductor es el caso más simple en la formación de dispositivos semiconductores. En el caso de las heterouniones, están unidas entre materiales diferentes, con distintos tipos de conductividad, por ejemplo, semiconductores con características ampliamente conocidas, como el nitruro de galio (GaN) tipo-n con arseniuro de galio tipo-p (GaAs) son utilizados para realizar heterouniones.

1.5.2.1 Unión Metal-semiconductor

Las uniones o barreras Metal-semiconductor son muy importantes en la tecnología electrónica actual por diversas aplicaciones como los diodos Schottky o contactos óhmicos. En la figura 1.17 se presentan los diagramas de bandas asociados al metal y al semiconductor

tipo-n en forma separada y las características de la barrera Schottky de una unión metal-semiconductor, el cual se presenta cuando la función de trabajo del metal (ϕ_M) es mayor que la del semiconductor (ϕ_s), como se ilustra en la figura 1.17 a).

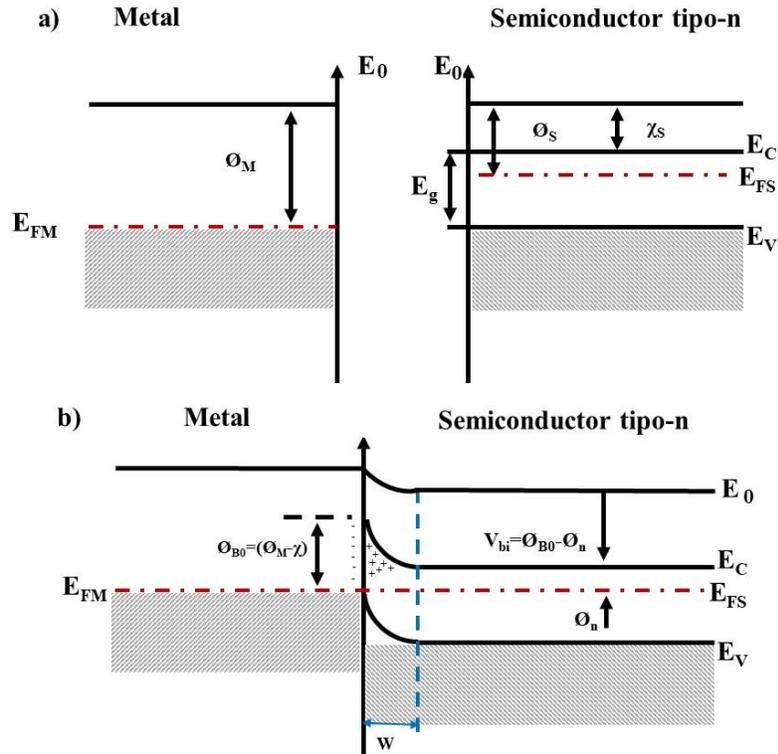


Figura 1.17 Diagrama de bandas de energía de la unión metal-semiconductor antes de realizar contacto (a), y barrera de potencial de la unión metal-semiconductor (b).

La altura de la barrera ϕ_{B0} , se obtiene mediante la Ec. 1.3

$$\phi_{B0} = \phi_M - \chi \dots \dots \dots \text{Ec. 1.3}$$

Donde: ϕ_M es la función del trabajo del metal, χ afinidad electrónica del semiconductor, definida como la diferencia de energía entre el mínimo de la banda de conducción y el nivel de vacío en la superficie del semiconductor. Por otra parte, el potencial interconstruido V_{bi} , se define como la diferencia entre la altura de la barrera, y la diferencia de potencial entre la banda de conducción E_c como el nivel de Fermi E_F .

De acuerdo con la teoría de barrera Schottky, la altura de la barrera ϕ_{B0} depende únicamente de la función de trabajo del metal y de la afinidad electrónica del semiconductor y es independiente del dopaje del semiconductor. Aunque, para aprovechar adecuadamente el potencial de la barrera Schottky, es necesario agregar una región altamente impurificada para incluir el electrodo del contacto óhmico en la superficie del semiconductor como se indica en la figura 1.18.

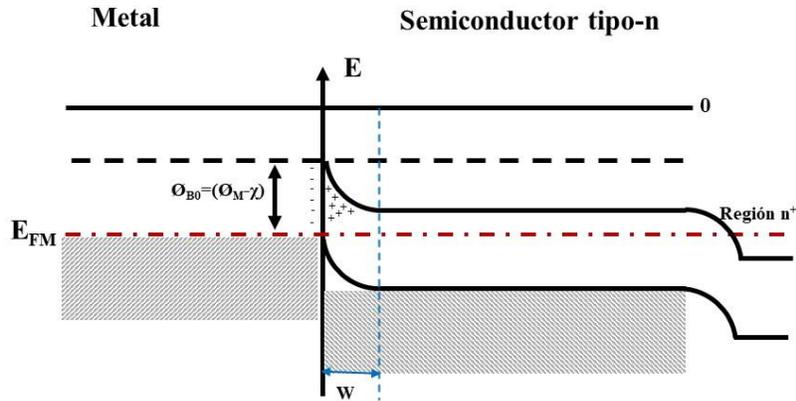


Figura 1.18 Estructura completa de una unión metal-semiconductor.

En la Tabla 1.5 se presenta la concentración de portadores, la altura de la barrera y la región de carga espacial obtenida experimentalmente por diferentes autores para muestras de ZnO.

Tabla 1.5 Parámetros reportados por diferentes autores para una unión Metal-semiconductor, de ZnO con diferentes metales.

Metal	$N_d (cm^{-3})$	$\phi_{B0} (eV)$	$W_n (nm)$	Ref.
Ag	2.85×10^{15}	0.85	---	[86]
Pt	$8 \times 10^{16} - 2 \times 10^{17}$	0.88-0.97	---	[87]
Ti/Au	2×10^{17}	0.56	~35	[88]

1.5.2.2 Heterounión semiconductor-semiconductor de nanocompuestos de óxidos metálicos

Tomando en cuenta que las heterouniones pueden realizarse con diferentes semiconductores, en el presente trabajo se seleccionó óxido de galio (Ga_2O_3) y arseniuro de galio (GaAs:Zn) tipo-p, tomando en consideración que las estructuras cristalinas de ambos semiconductores comparten al galio como elemento en común. Esta característica puede ser de utilidad debido a que puede reducir los defectos interfaciales característicos de heterouniones con semiconductores totalmente distintos.

Para ilustrar las características principales de las heterouniones, se toma en cuenta los elementos que proporciona Milnes y Feucht [89]. En la figura 1.19 se presenta el diagrama de bandas de energía de una heterounión entre GaAs tipo-n y Ge tipo-p, en equilibrio térmico (1.19a) y en polarización directa (1.19b). Donde se presentan las discontinuidades que se producen en las bandas de conducción (ΔE_c) y banda de valencia (ΔE_v) entre GaAs tipo-n y Ge tipo-p.

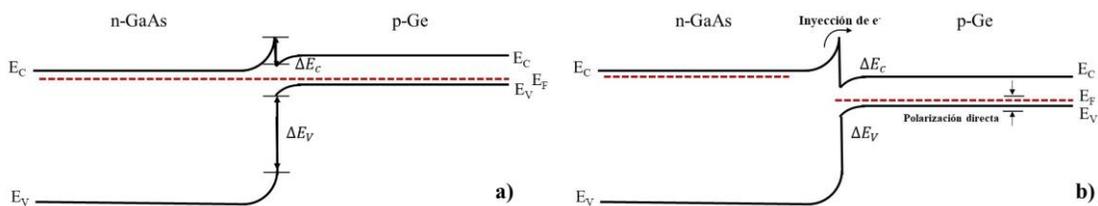


Figura 1.19 Diagrama de bandas de energía para una heterounión n-p GaAs-Ge. (a) sin polarización; (b) con polarización directa.

Resumen del capítulo

En el presente capítulo, se citaron algunos conceptos básicos de la tecnología de los semiconductores con el propósito de introducir la terminología necesaria para describir a las “películas de nanocompuestos óxidos metálicos semiconductores (OMS)”. El interés del presente trabajo se restringe a OMS, en particular a los óxidos semiconductores ZnO y Ga₂O₃, por su gran potencial de aplicación en la tecnología de dispositivos semiconductores. Estos óxidos son utilizados como una matriz de película semiconductor con distribución de cúmulos de metales de transición, para la formación de películas de nanocompuestos con características semiconductoras, como el tipo de conductividad y el nivel de concentración de portadores. Con este propósito en la sección 1.2, se describe brevemente las propiedades del ZnO y Ga₂O₃. Las películas de nanocompuestos de principal interés para el desarrollo del presente trabajo son formadas por la combinación de los óxidos mencionados y algunos de los metales de transición (MT), por esto en el apartado 1.4 se mencionan sus características generales de los MT. En el apartado 1.5 se mencionan algunas aplicaciones actuales de películas de nanocompuestos de OMS y MT, donde se describen las aplicaciones de las películas para la fabricación de estructuras y su posible aplicación en dispositivos opto-spintrónicos, almacenamiento de datos o de transferencia de datos.

Capítulo II Técnicas experimentales de caracterización de películas

*Necesitamos especialmente de la imaginación en las ciencias.
No todo es matemáticas y no todo es simple lógica, también se
trata de un poco de belleza y poesía. - María Montessori*

Capítulo II Técnicas de caracterización

2.1 Técnicas de caracterización empleadas para el análisis de las películas de nanocompuestos

En la siguiente sección, se describen brevemente los parámetros utilizados en las técnicas de caracterización empleadas, para el estudio de las propiedades estructurales, superficiales, ópticas, composicionales, eléctricas y magnéticas en las películas de nanocompuestos obtenidas.

- ✓ Las propiedades estructurales de las películas de nanocompuestos fueron estudiadas a través de difracción de rayos X, realizadas en un difractómetro de la marca PANalytical modelo X Pert PRO MRD, este sistema cuenta con un tubo de rayos X con un ánodo de Cu K α ($\lambda= 1.5404 \text{ \AA}$) con foco lineal, 45 kV y 40 mA. Los picos obtenidos en los difractogramas fueron indexados con ayuda del programa High Score-Plus que cuenta con las bases de datos del centro internacional de datos de difracción (ICDD, International centre for diffraction data, en inglés) y base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (ICSD, Inorganic Crystal Structure Database, en inglés).
- ✓ Los modos de vibración de las películas de nanocompuestos se obtuvieron mediante dispersión Raman a temperatura ambiente usando un espectrofotómetro Horiba-Jobin Yvon modelo LabRAM HR800 con un láser He-Ne ($\lambda=632.8 \text{ nm}$) como fuente de excitación, en un intervalo de 0 a 800 cm $^{-1}$.
- ✓ El estudio de la superficie se realizó mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM, atomic force microscopy, en inglés), utilizando un microscopio NTERA NANO IR, las mediciones fueron realizadas en un área de 5x5 μm .
- ✓ El estudio de la morfología de la superficie se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy, en inglés), utilizando un microscopio AURIGA 3916-FESEM, las mediciones fueron realizadas a

aumentos de 30x, 50 x y 100x, utilizado electrones secundarios obteniendo información topográfica de la muestra.

- ✓ Por dispersión de electrones secundarios (EDS, electron diffraction secondary, en inglés) se determinó el porcentaje atómico de cada uno de los elementos que constituyen las películas utilizando un microscopio AURIGA 3916-FESEM, las mediciones fueron realizadas utilizando electrones retrodispersados.
- ✓ La caracterización por mapeo químico nos permitió obtener información de la composición elemental en la superficie de las películas.
- ✓ La distribución de elementos en las películas de nanocompuestos se realizó mediante espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS, secondary ion mass spectroscopy, en inglés).
- ✓ El análisis de propiedades ópticas de las películas de nanocompuestos se realizó mediante un espectrómetro Jasco modelo V-670 de doble haz que utiliza un solo monocromador de cambio automático. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en la región del UV-Visible-IR, en un intervalo de 250 hasta 1100 nm.
- ✓ Para determinar el comportamiento eléctrico de las películas se realizó caracterización, por efecto Hall utilizando muestras de 1 x 1 cm con 4 contactos de oro, utilizando corrientes de 1 μ A a 1mA y un campo magnético de 0.55T ASTM-F 76-86[90].
- ✓ La resistencia eléctrica influenciada por la presencia de campo magnético está correlacionada directamente al comportamiento de los mecanismos de transporte del espín-electrón. De esta manera las mediciones de magnetorresistencia permiten analizar las propiedades magnéticas de las películas. Para ello se realizaron mediciones utilizando una corriente de 1 μ A a 1 mA, aplicando un campo magnético externo en un intervalo de 0 a 0.5 T[90].

A continuación, se describen ampliamente las principales técnicas de caracterización utilizadas en el desarrollo del presente trabajo, en especial difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, transmitancia UV-Vis y efecto Hall, éstas nos

permiten determinar las características de las PNC de nuestro interés, para la fabricación de estructuras, y comprobar la funcionalidad de las películas obtenidas por caracterización I-V.

2.2 Descripción de la técnica de difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), es una de las técnicas más conocidas y potentes para caracterizar materiales sólidos. La técnica de XRD se aplica principalmente a materiales cristalinos y policristalinos, esta técnica se ha usado extensamente, tanto para la identificación y análisis cuantitativo de muestras policristalinas (método de polvos), como monocristalinas. Además, a partir de esta técnica, también se puede obtener información sobre el tipo de fase presente, la orientación preferencial, el tamaño promedio del cristalito, el grado de cristalinidad, coeficiente de textura, tensiones que pudieran estar presentes en la estructura, así como los defectos en la misma (dislocaciones, puntuales).

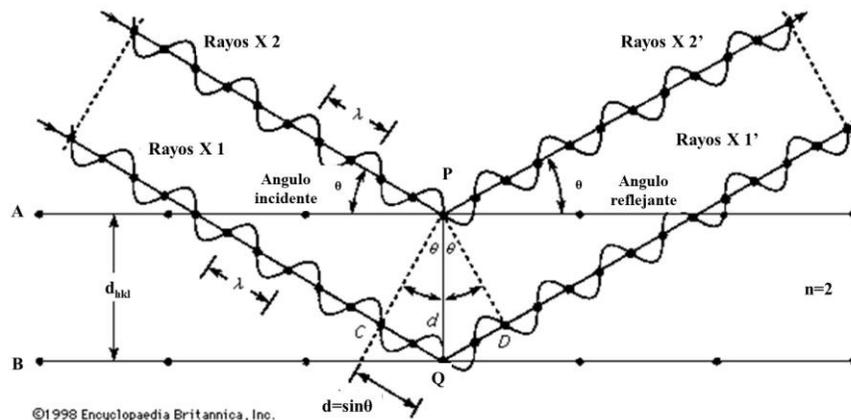


Figura 2.1 Representación esquemática de DRX por planos atómicos, ley de Bragg.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda, del orden de espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en diferentes direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. En la figura 2.1 se consideran dos planos paralelos de átomos A y B que tienen los mismos índices

de Miller h , k , y l y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Donde un haz paralelo, monocromático y coherente de rayos X de longitud de onda λ incide en estos dos planos a un ángulo θ . Dos rayos X del haz, señalados como 1 y 2 (figura 2.1), son dispersados por los átomos P y Q, formando un ángulo θ con los planos, originando una interferencia constructiva de los rayos X dispersados 1' y 2', siempre que el recorrido sea entre rayo X 1-P- rayo X 1' y rayo X 2-Q- rayo X 2' (por ejemplo, $\overline{CQ} + \overline{QD}$) sean equivalentes a un número entero, n , de longitud de onda, esto es cuando $\overline{CQ} + \overline{QD} = n\lambda$ [65]. Esta relación está expresada por la ley de Bragg, dada en la ecuación 2.1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 2.1}$$

De esta forma, la posición de los picos de difracción dependerá directamente de la distancia interplanar de los planos que se encuentren paralelos al plano de difracción. Debido a que cada material presenta una estructura cristalográfica diferente, un patrón de XRD es único y característico, permitiendo así identificar los distintos materiales. Los planos cristalográficos que refractan al haz de rayos X son designados con los índices hkl , propuestos por Miller. Para cada uno de los planos con estos índices se tiene una distancia interplanar d . Con cada uno de los parámetros descritos es posible obtener los parámetros de red característicos de cada sistema cristalino.

Además, es posible obtener una aproximación promedio del tamaño de cristalito a partir de los patrones de XRD aplicando la ecuación de Scherrer 2.2.

$$L = \frac{\kappa\lambda}{B\cos\theta} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde, L es el tamaño de cristal, κ es la constante de forma del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X, B es el ancho medio del pico la mitad de su altura, en radianes, y θ es el ángulo de ubicación del pico (hkl). De esta ecuación es posible observar que el ancho medio del pico es inversamente proporcional al tamaño del cristal[91], [92].

2.2.1 Esfuerzos residuales

En los esfuerzos residuales existen dos tipos de componentes a tener en cuenta: tensión y compresión.

- ❖ Los esfuerzos de tipo compresivos se generan debido a que los átomos se encuentran más juntos en la red cristalina de lo que deberían estar comúnmente, este tipo de estrés frecuentemente se presenta debido al bombardeo atómico al cual se ven sometidos los átomos de la película durante el crecimiento, pero también se pueden presentar por la presencia de átomos intersticiales o sustitucionales en la red.
- ❖ Los esfuerzos de tipo tensión se producen cuando los átomos se ubican en un espacio de la red que es pequeña en comparación con su tamaño, lo cual hace que los átomos circundantes queden en tensión. Estos esfuerzos suelen ser más nocivos, produciendo efectos como delaminación de la película cuando hay una baja adhesión entre ésta y el sustrato, originando grietas perpendiculares a la dirección del esfuerzo cuando hay una fuerte adhesión entre la película y el sustrato.

Para la determinación del tipo de esfuerzos o tensión residual de las películas depositadas sobre un sustrato se utiliza la ecuación 2.3:

$$\sigma = \sigma_{int} - \sigma_{th} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde: σ es la tensión residual en una película depositada sobre un sustrato, σ_{int} es la suma de la tensión intrínseca (inducida en una película por el método de síntesis, defectos de red, vacancias, distorsión, etc.), y σ_{th} es originada por estrés a causa de la temperatura (resultado del coeficiente de expansión térmica entre la película y el sustrato).

Por otra parte, si se conoce la deformación de desajuste y se desea calcular el tipo de esfuerzo en la red ϵ_{zz} , tenemos las siguientes ecuaciones:

$$\epsilon_{zz} = \frac{C - C_0}{C_0} \times 100\% \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde C es el parámetro de la red de la película y C_0 es el parámetro de red sin estrés.

2.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas empleadas, cuyo funcionamiento está basado en principios básicos de la óptica; es decir, el sistema de formación de una imagen en microscopía electrónica de barrido está basado en el sistema óptico de reflexión (Figura 2.2). En este método el objeto de estudio se ilumina de forma frontal, cuando el objeto refleja los haces de luz que inciden sobre él, éstos son captados y son los responsables de los datos finales[93].

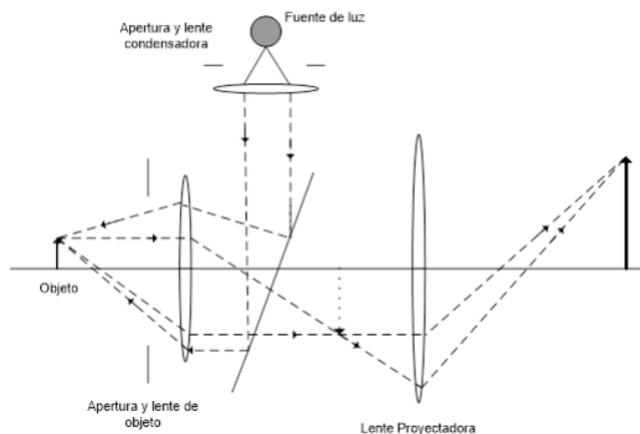


Figura 2.2 Componentes de un sistema de reflexión[93].

En el Microscopio Electrónico de Barrido, en lugar de usar haces de luz, se emplean haces de electrones, los cuales son tratados por lentes condensadoras y de objetivo todas las lentes son lentes magnéticas, para posteriormente utilizar el haz de electrones para realizar un barrido a lo largo de la pieza por medio de las bobinas de barrido, esto da como resultado la emisión de diversos tipos de electrones, de los cuales un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. La imagen de la superficie de la muestra se forma en un monitor, al utilizar la señal procedente del detector de electrones secundarios (retrodispersados) para modular la intensidad del haz de electrones del monitor[93].

La figura 2.3 se muestran los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido, el cual consiste en un haz fino de electrones que es enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra.

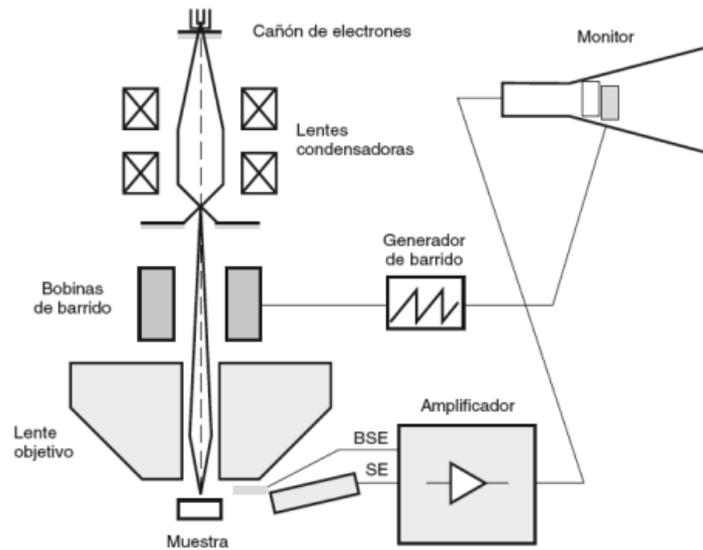


Figura 2.3 Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido[93].

Esta técnica nos proporciona información sobre la morfología, el tamaño, que constituyen las películas de nanocompuestos. Esta técnica también nos puede brindar información sobre la composición química. Para obtener las imágenes y la composición química de las PNC para este análisis estructural se utilizó el Microscopio de Electrónico de barrido AURIGA 3916-FESEM que opera con un voltaje máximo de 30 kV, con resoluciones de 1.0 nm a 15 Kv y de 1.9 nm a 1 Kv.

2.4 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis utiliza radiación en las regiones del ultravioleta, visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético, generalmente con una longitud de onda entre 200-1100 nm, como se ilustra en la figura 2.4. La radiación que incide sobre la muestra es parcialmente absorbida, generando una transición entre los niveles energéticos de la muestra. Para medir la parte de radiación que finalmente es transmitida y reflejada se hace uso de un espectrofotómetro.

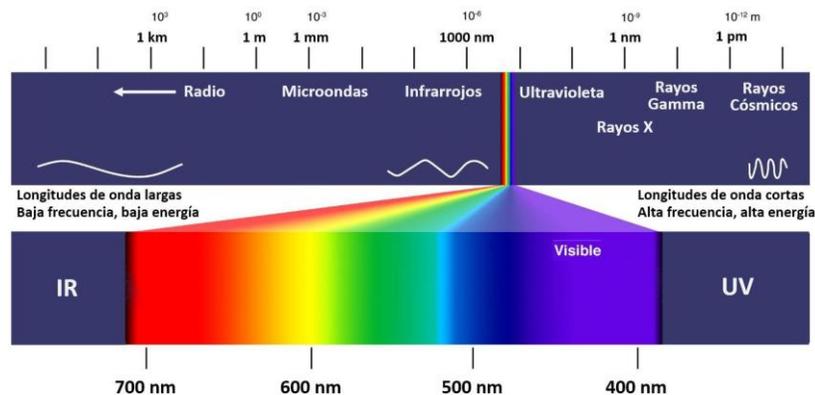


Figura 2.4 Representación esquemática del espectro electromagnético.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa un material en forma de película, la intensidad del haz incidente I_0 es atenuada a I_1 , como se describe en la figura 2.5. La fracción de la radiación que logra traspasar la muestra es denominada transmitancia, donde:

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad \text{Ec. 2.5}$$

La radiación transmitida se ve atenuada debido a que la radiación incidente es absorbida, decreciendo con la distancia d recorrida por el haz incidente. Matemáticamente se expresa mediante la ley de Lambert-Beer[94]:

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{Ec. 2.6}$$

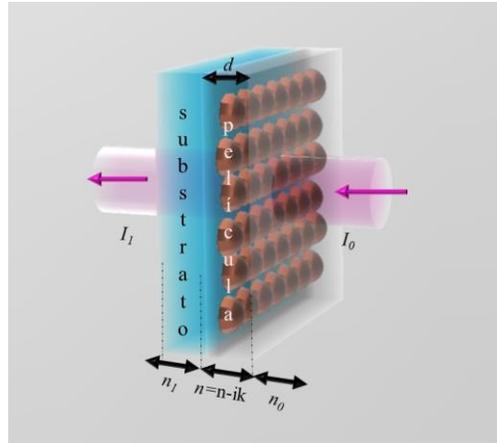


Figura 2.5 Sistema compuesto por una película sobre un sustrato transparente.

2.4.1 Determinación del ancho de la banda prohibida por el método de Tauc

En las últimas décadas se han desarrollado diferentes modelos en los cuales a partir de las mediciones de transmitancia obtenidos mediante espectros UV-Vis, se ha podido determinar el ancho de la banda de energía prohibida E_g . Uno de los modelos más utilizados para el cálculo del E_g en películas con superficies amorfas es el modelo de Tauc[95], a partir de este modelo se han obtenido modelos como el de Cody y Sokolov, por mencionar algunos. Existen otros modelos como el de Kubelka Munk, basado en mediciones de reflectancia difusa para el cálculo del mismo E_g [96]–[98].

En semiconductores, para poder relacionar los diferentes modelos, es importante tener claro que estos modelos tienen como fundamento teórico el trabajo realizado por Mott y Davis, el cual establece que hay dos tipos de transición óptica, que son las transiciones directas (figura 2.6 a) e indirectas (figura 2.6 b). En ambas un fotón es absorbido por un electrón en la banda de valencia, atraviesa la banda prohibida y se coloca en un estado de la banda de conducción. En las transiciones indirectas además de la absorción de un fotón, se produce el intercambio de un fonón de la red, cambiando el vector de onda del electrón. [94].

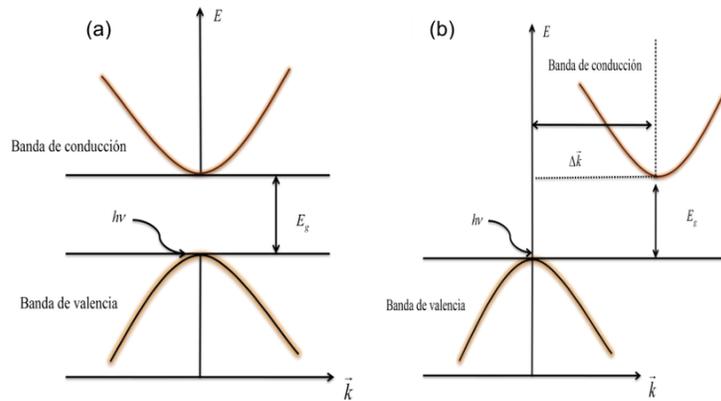


Figura 2.6 Tipos de transiciones electrónicas que ocurren en semiconductores, a) transición directa, b) transición indirecta.

Considerando que las transiciones ópticas son constantes en el intervalo de energía de interés y que las bandas tienen forma parabólica (modelo del electrón libre), teniendo así que la densidad de estados $N(E)$ tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción tiene una dependencia de la raíz cuadrada con respecto a la energía, por lo tanto, el modelo de Tauc se expresa de la siguiente manera:

$$\alpha(h\nu) = B \frac{(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación incidente y B es una constante de proporcionalidad. El exponente, m , denota la naturaleza de las transiciones, toma valores para transiciones directas permitidas de $\frac{1}{2}$ y para transiciones indirectas permitidas 2.

2.4.2 Determinación de constantes ópticas

Entre las constantes ópticas que se calculan en para los semiconductores están, el índice de refracción (n), coeficiente de coeficiente de extinción (k) y el coeficiente de absorción α , para aplicaciones en semiconductora tales como celdas fotovoltaicas, láseres, sensores, entre otros dispositivos. Se cuenta con un método propuesto por Manifacier, para la obtención de n y el espesor de las películas semiconductoras[99]. En éste el procedimiento es el siguiente: para obtener el índice de refracción de la película se genera una curva envolvente de máximos y mínimos consecutivos de la función de transmitancia, como se muestra en la figura 2.7.

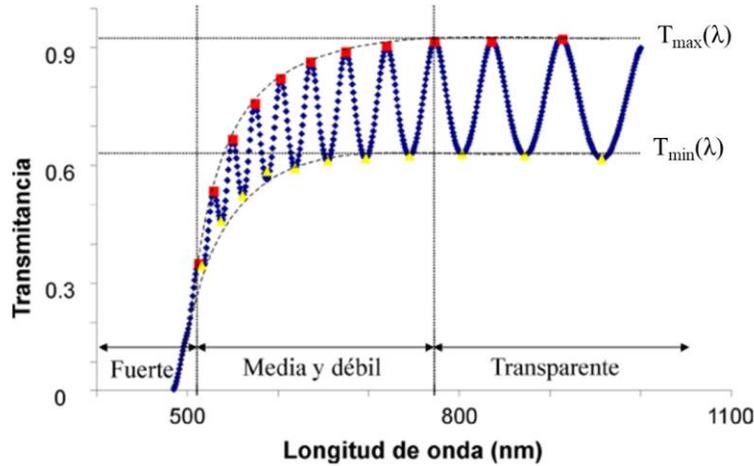


Figura 2.7 Espectro de transmitancia delimitado por sus curvas envolventes en las franjas de interferencia.

Además, es necesario tomar en cuenta los medios que rodeen la película, por ejemplo: el índice de refracción del aire n_0 (~ 1.00) y el del substrato que soporta la película (ejemplo, vidrios, $n_1=1.52$). El índice de refracción de la película se determina mediante la siguiente expresión:

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \tag{Ec. 2.8}$$

Donde:

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}} \tag{Ec. 2.9}$$

Para obtener el espesor (t) de la película se toman dos máximos o dos mínimos del espectro, para así calcular:

$$t = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \tag{Ec. 2.10}$$

Donde, M es el número de oscilaciones entre máximos (o mínimos), que para simplificar se toma dos máximos (o mínimos) consecutivos, de esta forma $M=1$. λ_2 y λ_1 son las longitudes de onda correspondientes a esos máximos (o mínimos) de la transmitancia.

Los $n(\lambda_1)$ y $n(\lambda_2)$ son los índices de refracción correspondientes a esas longitudes de onda y por lo tanto son asociados a los respectivos valores de la transmitancia[99].

2.5 Determinación de las características eléctricas de las películas

La determinación de las propiedades eléctricas de las películas de OMS es muy importante para la aplicación que se desea. Existen diversos métodos para este propósito, el más conocido y ampliamente utilizado para el desarrollo de la tecnología de dispositivos semiconductores es la medición de efecto Hall [90], que es un método normalizado por la ASTM-F 76-86.

El principio del método de efecto Hall consiste en hacer fluir una corriente eléctrica I por una muestra semiconductor con espesor d uniforme, si dicho semiconductor se sitúa en el seno de un campo magnético \mathbf{B} actuará una fuerza denominada fuerza de Lorentz (mostrada en la ecuación 2.11).

$$F_L = -q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad \text{Ec. 2.11}$$

La fuerza de Lorentz actuará sobre los portadores de carga del conductor o semiconductor, donde v es la velocidad de los portadores y q la carga del e^- . Esto produce la acumulación de los portadores hacia un extremo de la muestra originándose así un campo eléctrico transversal o campo de Hall (la carga acumulada ocasiona el campo eléctrico). El proceso de acumulación continúa hasta que se alcanza el equilibrio entre la fuerza magnética y la fuerza eléctrica, en ese instante la fuerza total es cero.

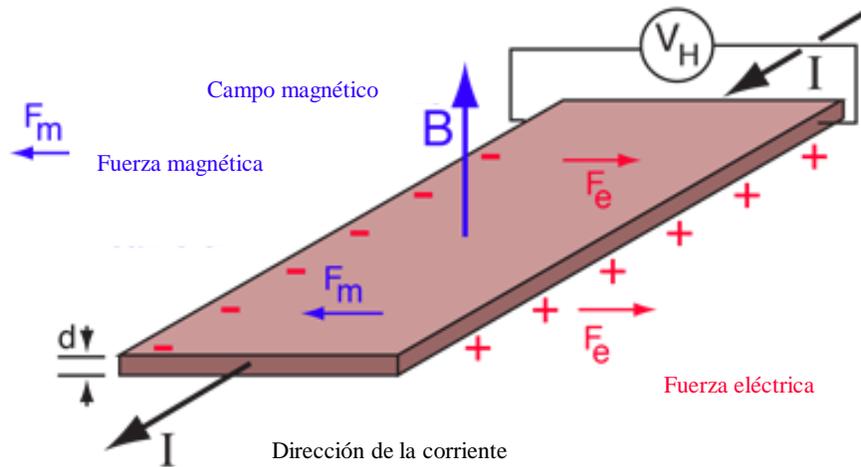


Figura 2.8 Esquema representativo del efecto Hall.

El voltaje de Hall (R_H) entre dos puntos situados en los extremos de la muestra, está dado por la ecuación 2.12.

$$R_H = \frac{I}{nq} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Donde: R_H es el coeficiente de Hall, B el campo magnético aplicado durante la medición, I la corriente aplicada y d el espesor de la muestra.

- ❖ El signo del R_H , nos indicara el tipo de conductividad (n o p).
- ❖ La concentración de portadores, $p = 1/qR_H$ o $n = -1/qR_H$
- ❖ La movilidad de portadores, $\mu_H = \sigma R_H$, donde σ es la conductividad eléctrica o bien el inverso de la resistividad, ρ . La movilidad se define en el modelo semiclásico como la velocidad promedio que poseen los portadores al aplicar un campo eléctrico de intensidad igual a la unidad. Se define como $\mu = v/E$, donde v es la velocidad promedio de los portadores y E el campo eléctrico aplicado, y es un parámetro fundamental en un semiconductor.

2.5.1 Caracterización por el método de Hall-van der Pauw

Para llevar a cabo las mediciones eléctricas se requiere que la película semiconductor se encuentre soportada sobre un sustrato aislante, además de colocarle al menos 4 contactos óhmicos con una baja resistencia de contacto. En la figura 2.9, se representa esquemáticamente la preparación de las muestras para realizar la medición de efecto Hall-van der Pauw, en ésta se puede observar que las muestras tienen dimensiones de 1 x 1 cm de longitud, los contactos colocados son de oro (Au) con un espesor de 50 nm, para realizar las mediciones se utilizaron corrientes, I , entre 1 μ A a 1 mA según las características de las muestras obtenidas y un campo magnético, B , de 0.5 Teslas.

Para obtener los valores de la resistividad, constante de Hall (R_H), la movilidad y la concentración de portadores se utilizan las siguientes relaciones matemáticas[90]:

- ❖ Para obtener la resistividad se utilizan ρ_A y ρ_B ⁷ [90].

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} (V_{21,34} - V_{12,34} + V_{32,41} - V_{23,41}) \quad \text{Ec. 2.14}$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} (V_{43,12} - V_{34,12} + V_{14,23} - V_{41,23}) \quad \text{Ec. 2.15}$$

Donde, ρ_A y ρ_B se obtienen de acuerdo al procedimiento señalado por van der Pauw[90], y la resistividad se obtiene de:

$$\rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad \text{Ec.2.16}$$

- ❖ Determinación del coeficiente de Hall R_H (ecuación 2.18) se obtiene mediante el promedio de R_{HC} (ecuación 2.16) y R_{HD} (ecuación 2.17)[90].

$$R_{HC} = \frac{2.50 \times 10^7 t}{BI} (V_{31,42}(+B) - V_{13,42}(+B) + V_{13,42}(-B) - V_{31,42}(-B)) \quad \text{Ec. 2.17}$$

$$R_{HD} = \frac{2.50 \times 10^7 t}{BI} (V_{42,13}(+B) - V_{24,13}(+B) + V_{24,13}(-B) - V_{42,13}(-B)) \quad \text{Ec. 2.18}$$

⁷ La notación $V_{21,34}$, etc., se refiere al voltaje medido en los contactos 34, cuando se inyecta la corriente en los contactos 21. Para las muestras medidas por efecto Hall van der Pauw, los contactos se etiquetan consecutivamente en sentido contrario a las agujas del reloj en la periferia de la muestra, como se muestra en la figura 2.7.

$$R_H = \frac{R_{HC} + R_{HD}}{2} \tag{Ec. 2.19}$$

Donde, t es el espesor de la muestra, R_{HC} y R_{HD} son coeficientes del Hall relacionados con la trayectoria de la medición, y el campo magnético aplicado.

- ❖ Una vez obtenida R_H , se determina la movilidad de μ_H , descrita en la ASTM-F 76-86[90]:

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \tag{Ec. 2.20}$$

- ❖ Finalmente se obtiene la concentración de portadores, de acuerdo con el método propuesto por la ASTM-F 76-86 [90]:

$$n = -\frac{1}{e(R_H)} \tag{Ec. 2.21}$$

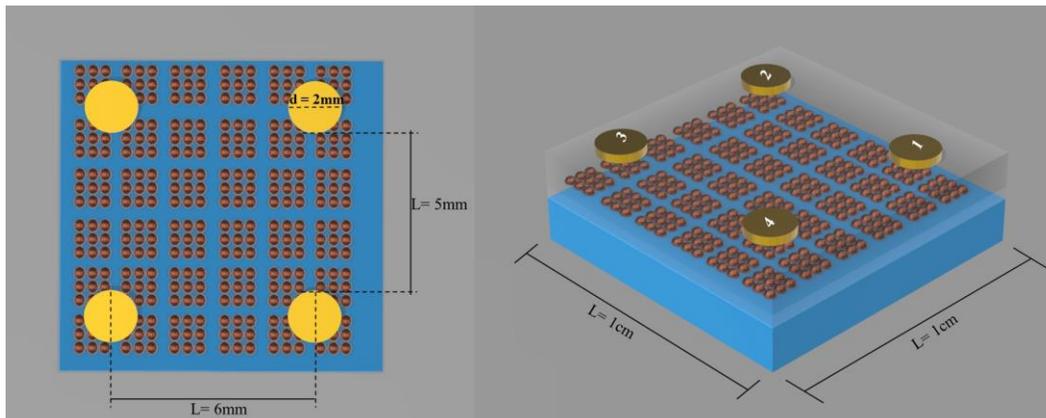


Figura 2.9 Esquema de las dimensiones de las muestras utilizadas para medir propiedades eléctricas mediante el método de Hall-van der Pauw.

2.6 Caracterización corriente-voltaje (I-V)

Las mediciones corriente-voltaje se realizaron con un equipo automatizado para caracterización, de semiconductores marca Keithley 4200-SCS mostrado en la figura 2.10. El equipo está diseñado para el análisis y caracterización de dispositivos semiconductores. Por medio de una interfaz gráfica se puede diseñar un algoritmo de medición y/o

caracterización para poder obtener los parámetros eléctricos de los dispositivos semiconductores, por lo tanto, se designan una serie de especificaciones que contienen los parámetros de voltaje y corriente para la medición de dispositivos de las películas de nanocompuestos⁸, como se ilustra en la figura 2.10[100].

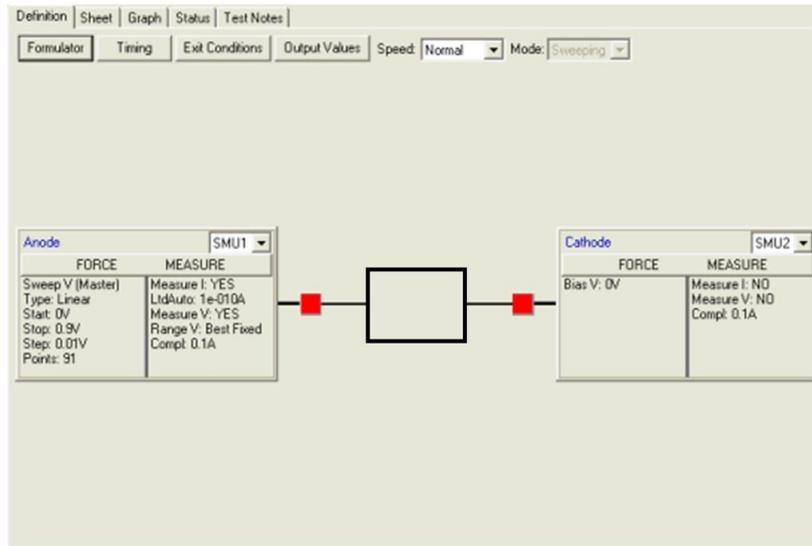


Figura 2.10 Ventana de configuración para definir los parámetros de medición en el sistema Keithley 4200-SCS[100].

Las mediciones corriente-voltaje se realizaron utilizando dos fuentes SMU (SMU, source measure units, en inglés) para polarizar en diferentes intervalos de voltaje de corriente directa en intervalos de ± 1 V, ± 5 y ± 10 V. Mientras que las mediciones de forma dual se realizaron utilizando dos fuentes SMU con intervalos de ± 1 y ± 5 V, como se ilustra en la figura 2.11 b) [100].

⁸ Para ello se realizaron heteroestructuras descritas en el capítulo 5.

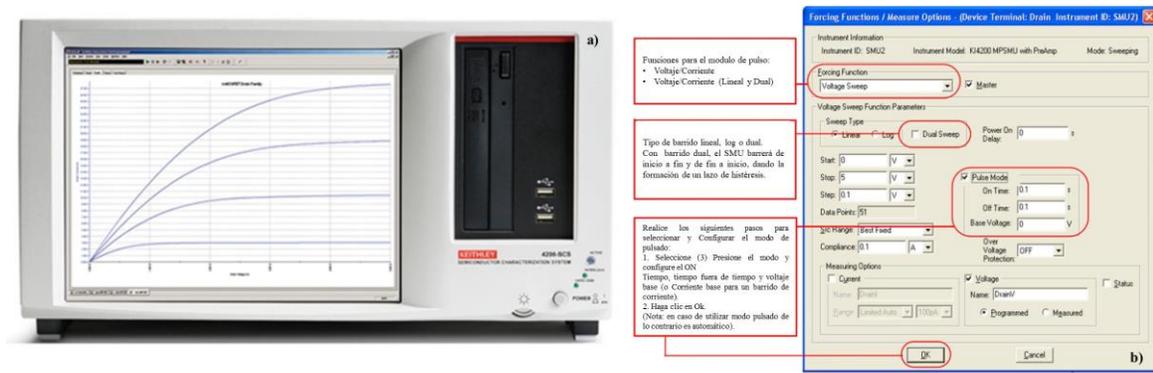


Figura 2. 11 Esquema de equipo Keithley 4200-SCS a) y configuración usada para la medición de dispositivo de dos terminales b)[100].

Resumen del capítulo

En el presente capítulo se describen de forma general las técnicas utilizadas principales para analizar las películas de nanocompuestos, que se describen en el capítulo 3.

En primera instancia se presentó de la técnica de difracción de rayos X que se utilizó para analizar la estructura atómica y determinar el tamaño de cristalito de las películas, es por esto último que se describe la ecuación de Scherrer en la sección 2.1. Para el análisis superficial se utilizó SEM y AFM, mientras que para verificar la concentración de los metales de transición se utilizaron técnicas como EDS, mapeo químico y SIMS.

Para determina los efectos ópticos generados por las impurezas y el ancho de banda de energía se utilizó espectrofotometría UV-Vis, el análisis de los espectros obtenidos se realizó por el método de Tauc, descrito en la sección 2.2.1. Para el análisis de propiedades eléctricas se utilizó el método de Hall-van der Pauw, descrito en la sección 2.3 para determinar la movilidad de portadores, su concentración y la resistividad eléctrica.

En la parte final, se describe brevemente la técnica de caracterización corriente-voltaje, para mostrar la funcionalidad de las heterouniones.

Capítulo III Procesos para la síntesis de películas de nanocompuestos

La liberación del poder atómico ha cambiado todo excepto nuestra manera de pensar. La solución de este problema se encuentra en el corazón de las personas. Si lo hubiera sabido, me hubiera convertido en relojero. -Albert Einstein.

Capítulo III Procesos para la síntesis de películas de nanocompuestos

El gran interés de generar dispositivos semiconductores multifuncionales cada vez más pequeños ha llevado al desarrollo de diferentes métodos de síntesis para obtener películas de materiales con características ópticas, eléctricas y magnéticas definidas. Cabe mencionar que las películas de óxidos metálicos semiconductores (OMS) pertenecen a un grupo de semiconductores con gran potencial tecnológico para producir dispositivos semiconductores avanzados. Además, cuando se adicionan metales de transición (MT), nos permite generar películas de nanocompuestos (PCN), las cuales nos permiten un mayor control en las propiedades de los OMS. Una característica especial de las PCN es que para producirlas es necesario usar más de una técnica.

Entre las técnicas más utilizadas para la síntesis de las películas OMS se destacan: Depósito químico en fase vapor (CVD, Chemical Vapour Deposition, en inglés), depósito atómico en capas (ALD, Atomic Layer Deposition, en inglés)[101], spray pirólisis (SP, en inglés), epitaxia de haces moleculares (MBE, Molecular Beam Epitaxy, en inglés)[102], depósito por láser pulsado (PLD, Pulse Laser Deposition, en inglés)[103], oxidación térmica y métodos electroquímicos. Sin embargo, para la síntesis de materiales más elaborados como las PNC es necesario utilizar más de una técnica o incluir etapas en los procesos como tratamientos térmicos, para obtener propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas deseadas, para su posible aplicación en dispositivos semiconductores.

Un ejemplo que permite ilustrar las necesidades antes indicadas es el propuesto por Hedlund[104], que corresponde a una de las etapas necesarias para la fabricación de láseres emisores de superficie de cristal fotónico (PCSEL de Photonic crystal surface-emitting lasers). Esta etapa es fundamental en el proceso, y consiste en la elaboración de “simples” cavidades que son parte de la fabricación de este dispositivo como se muestra en la figura 3.1.

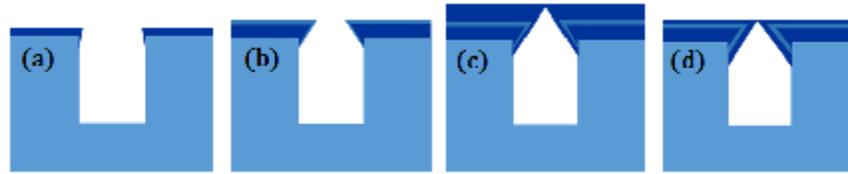


Figura 3.1. Esquema del proceso para la formación de cavidades fotónicas con diferentes etapas: a) inicio del crecimiento por difusión en fase vapor que desciende rápidamente por las paredes laterales de un hueco; b) crecimiento de "planos barrera" a una tasa de crecimiento baja, para definir la forma del hueco. La progresión del crecimiento por las paredes laterales dependerá de la difusión de los átomos adsorbidos en las paredes laterales; c) cierre de la cavidad por la coalescencia del crecimiento lateral; d) resultado final, que se obtiene con un aumento en la longitud de difusión de los átomos adsorbidos es para producir una cavidad ligeramente pequeña.

El proceso para obtener el dispositivo PCSEL es complejo y se elaboran de manera independiente varios aspectos del proceso de fabricación para producir las cavidades, como, la estabilidad de las formas de los huecos grabados frente al calentamiento y la evolución detallada de la formación de vacíos, por ejemplo, para cronometrar el cambio en los parámetros de crecimiento para revestimiento plano, el dopado y para las capas de contacto. Las capas superiores de revestimiento y de contacto se ajustan para evitar interferencias destructivas en el campo de la onda estacionaria debido a la reflectancia del contacto metálico superior [104].

Los procesos diseñados para el desarrollo del presente trabajo son relativamente sencillos en comparación con el propuesto por Hedlund. Sin embargo, es necesario realizar una serie de etapas que los constituyen para obtener los resultados deseados. En el presente capítulo se describen los diseños de los procesos propuestos para la síntesis de las PNC de ZnO y Ga₂O₃ con MT. Los procesos propuestos utilizan como base la técnica de magnetrón sputtering a temperatura ambiente, además de la técnica de evaporación por cañón de electrones y tratamientos térmicos posteriores al crecimiento de las películas, a temperaturas

menores a 500 °C. Los parámetros que se seleccionaron para la síntesis de las películas fueron adecuados para obtener películas de nanocompuestos.

3.1 Métodos de síntesis

De acuerdo con el objetivo principal del trabajo “síntesis de películas de nanocompuestos de óxidos metálicos de óxidos metálicos semiconductores (OMS) y metales de transición (MT)”. Los óxidos metálicos que se eligieron para desarrollar las películas fueron el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de galio (Ga_2O_3) como materiales base o matriz, complementándolos con un pequeño grupo de metales de transición, concretamente titanio (Ti), vanadio (V), níquel (Ni), cobre (Cu), oro (Au), y plata (Ag). La selección del ZnO y del Ga_2O_3 se realizó de acuerdo con trabajos previos y por sus características como óxidos semiconductores transparentes, esta última característica ha permitido realizar diferentes investigaciones en el campo de dispositivos semiconductores. La selección de los metales de transición se hizo por el interés para controlar las propiedades eléctricas de los óxidos (Ni, Ti y V), para controlar las propiedades magnéticas (V, Ni y Cu) [12], y para controlar las propiedades ópticas (V, Au, Ag). Cabe mencionar que las propiedades fisicoquímicas de los óxidos metálicos de interés están controladas preferentemente por sus defectos estructurales intrínsecos [105], aunque en la literatura científica actual se han reportado resultados relevantes donde los metales de transición han permitido el control de sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas [10], [106]–[109]. Los estudios sobre la impurificación de los óxidos metálicos con MT publicados en la literatura son relativamente escasos y varios de ellos indican que en su mayoría los MT tienen solubilidad sólida limitada [59], [110], [111]. Una forma alternativa de aumentar la concentración de los MT en los OMS es sintetizar películas de nanocompuestos, objetivo central de esta investigación. En este contexto, a continuación, se describen los procesos propuestos en el presente trabajo para producir películas nanocompuestos de ZnO o Ga_2O_3 con MT.

3.2 Diseño Experimental

Los procesos para los depósitos de películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores (OMS) y metales de transición (MT) se basan principalmente en la técnica de erosión catódica (Magnetron Sputtering, en inglés), apoyada con la técnica de evaporación de metales por cañón de electrones por su capacidad para controlar espesores del orden de 1 a 10 nm. En una etapa posterior las estructuras obtenidas por erosión catódica o erosión catódica combinada con evaporación se aplican tratamientos térmicos para obtener las características deseadas.

Los procesos realizados son de dos clases, en la primera se producen estructuras multicapas nombradas como forma I, divididas en tipo-A y -B como se ilustra en las figuras (figura 3.2a) y (figura 3.2b), respectivamente. En el segundo proceso se producen películas por co-sputtering nombradas como películas de la forma II, como se ilustra en la figura 3.2c. A continuación, se describen las etapas de los procesos utilizados para la obtención de las nano películas óxidos metálicos.

- I) Las películas de la forma I, tipo-A son implementadas por dos capas como se representa en la figura 3.2 a) ZnO/MT/GS (substrato de vidrio, GS). Este tipo de películas se sintetizaron realizando un depósito del MT mediante la técnica de cañón de electrones sobre la superficie de un substrato de vidrio, posteriormente se realiza un depósito por la técnica de magnetron sputtering para el ZnO (los parámetros utilizados en las diferentes técnicas se describen en la sección 3.7.1.1).
- II) En la figura 3.2 b), se representan las características de las películas de la forma I, tipo-B implementadas por tres capas ZnO/MT/ZnO/GS o Ga₂O₃/MT/Ga₂O₃/GS. El crecimiento se realizó mediante la técnica de magnetron sputtering de una primera capa de ZnO o Ga₂O₃ sobre substrato de vidrio, para minimizar los defectos de interfaz, derivados de la estructura amorfa del vidrio, posteriormente se realiza un depósito del MT por evaporación por cañón de electrones, finalmente se realiza un depósito de ZnO o Ga₂O₃ por la técnica de

magnetron sputtering (los parámetros utilizados en las diferentes técnicas se describen en la sección 3.7.1.2).

- III) Para concluir con los procesos propuestos de síntesis de películas a base de nanocompuestos y aprovechando que la técnica de magnetron sputtering, se desarrollan en condiciones fuera del equilibrio⁹, se propone un tercer conjunto de películas, las cuales se muestran en la figura 3.2 c) denominadas forma II, que son obtenidas mediante el método de co-sputtering. Este método nos permite una distribución uniforme del MT en la matriz OMS o bien del OMS en la matriz del MT, durante el depósito. En este tipo de películas, previo al co-depósito de metal transición y óxido metálico, se depositó una capa de ZnO o Ga₂O₃ sobre el sustrato de vidrio, OMS/MT/OMS/GS.

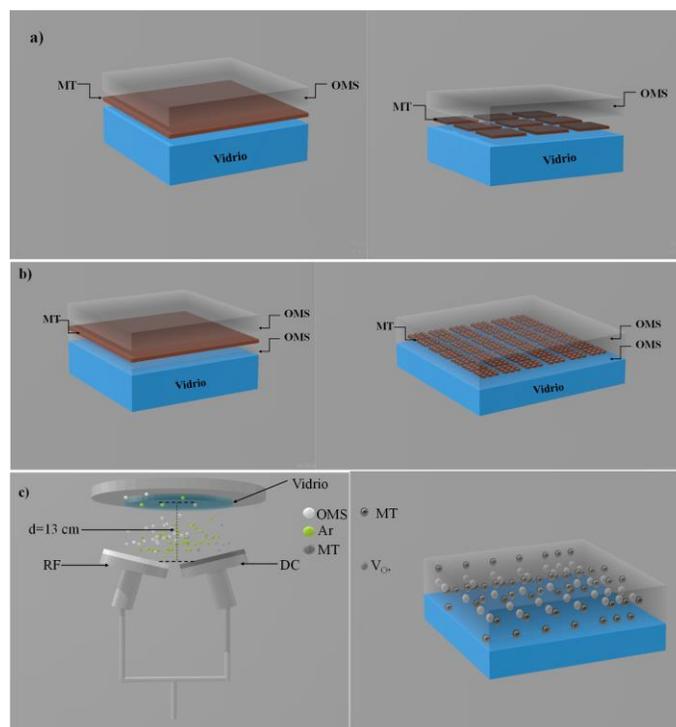


Figura 3.2. Esquema de películas de la forma I de tipo-A a), -B b) y forma II c), propuestas para el desarrollo experimental.

⁹Las condiciones fuera de equilibrio mediante magnetron sputtering son ocasionadas por diferentes razones las cuales son: temperatura del plasma, alta razón de depósito, distancia entre el sustrato y el blanco.

3.3 Reactivos y Gases.

En esta sección se reportan los reactivos utilizados para realizar la síntesis de las diferentes películas mencionadas en la sección 3.2. Los reactivos de limpieza y de síntesis requieren que cumplan ciertas características, como grado de pureza, que nos permitirá disminuir los defectos en la superficie de las películas obtenidas, reportados en el siguiente apartado (3.3.1).

3.3.1 Reactivos para la síntesis de películas por magnetron-sputtering y cañón de electrones.

Para la técnica de sputtering se utilizaron blancos de 2" de diámetro de la marca Kurt J. Lesker de Cobre (Cu), Titanio (Ti), óxido de galio Ga_2O_3 y óxido de zinc (ZnO) con una pureza química de 5N. En la Tabla 3.1 se muestran algunas propiedades relevantes de los blancos. Para los depósitos realizados por la técnica de cañón de electrones se utilizaron los metales de transición, como, vanadio (V), níquel (Ni), plata (Ag), y Oro (Au) de la marca ALDRICH, en la Tabla 3.2 se muestran algunas de sus características. Como sustratos de vidrio se utilizaron porta objetos de la marca VELAB.

Tabla 3.1. Características de los blancos utilizados para la síntesis de películas mediante magnetron-sputtering.

	<i>ZnO</i>	<i>Ga₂O₃</i>	<i>Ti</i>	<i>Cu</i>
<i>Fuente</i>	RF	RF	DC	DC
<i>Conductividad térmica (W/m*K)</i>	----	---	21.9	400
<i>Punto de fusión (°C)</i>	1975	1900	1660	1083

Tabla 3.2. Características de los metales de transición utilizados para la síntesis de películas mediante evaporación por cañón de electrones.

	<i>V</i>	<i>Ni</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
<i>Pureza (%)</i>	99.99	99.99	99.99	99.9
<i>Forma</i>	Lamina	Alambre	Pellets	Pellets

3.3.2 Reactivos de limpieza y método de limpieza de la superficie del sustrato

Los sustratos de vidrio fueron divididos en dimensiones de 1 x 1 cm. Una vez con las dimensiones requeridas se realizó una limpieza mediante el proceso de eliminación de residuos orgánicos de la siguiente manera:

1. En el primero paso se utiliza un lavado con xileno con pureza CMOS, llevando el xileno a su punto de ebullición (temperaturas mayores de 139 °C), posteriormente es trasladado al equipo de ultrasonido durante un tiempo de 15 min.
2. Posteriormente, los sustratos se sumergen en acetona con pureza CMOS utilizada para la eliminación de residuos de Xileno, durante un tiempo de 15 min.
3. Finalmente, las muestras son enjuagadas en metanol con pureza CMOS, para eliminar impurezas generadas por acetona, durante un tiempo de 15 min.

Una vez concluido el proceso de limpieza las muestras son secadas y colocadas en el porta muestras del cañón de electrones o magnetron sputtering, según sea el tipo de arreglo que se requiere crecer.

3.4 Descripción de técnicas de síntesis de películas

En este apartado se describen brevemente las técnicas utilizadas para la síntesis de las películas de nanocompuestos de óxidos de ZnO y Ga₂O₃ con metales de transición (V, Ni, Ag, Cu, Au y Ti) en pequeñas cantidades. Además de los tratamientos térmicos realizados con la finalidad de distribuir el metal en la matriz del óxido semiconductor.

3.4.1 Sputtering y Magnetron sputtering

Sputtering (pulverización catódica) es una técnica basada en la generación de un plasma mediante el bombardeo de la superficie de un blanco (objetivo) con partículas energéticas, como iones acelerados, ocasionando la expulsión de átomos de la superficie del blanco. Los iones con carga positiva del plasma pertenecen a gases inertes de masa elevada como argón, con el objetivo de aumentar la transferencia del momento cinético a los átomos del blanco. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material hace que los átomos de la superficie sean

arrancados, para pasar a la fase vapor pudiéndose condensar y formar una capa delgada sobre un sustrato situado en la parte superior de la cámara. Esta técnica se usa para el crecimiento de películas delgadas o de estructuras multicapas de diferentes elementos con alto o bajo punto de fusión, como, metales o aislantes mediante las configuraciones de DC-sputtering o RF-sputtering.

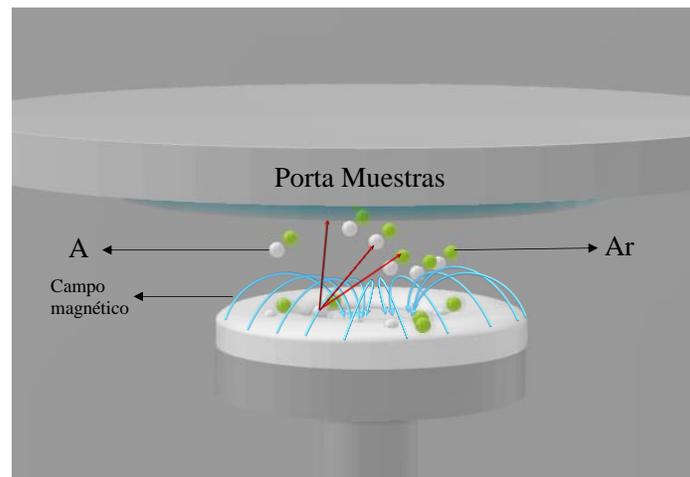


Figura 3.3. Esquema básico de pulverización catódica (sputtering).

La técnica de sputtering tiene diversas configuraciones experimentales para el crecimiento de películas delgadas como: sputtering diodo, sputtering reactivo y magnetron sputtering. En el presente trabajo se utiliza la configuración de magnetron sputtering, esta variante se caracteriza por utilizar campos magnéticos transversales a los campos eléctricos del blanco, como se esquematiza en la figura 3.3. El sputtering con campo magnético transversal produce varias modificaciones importantes de los procesos básicos. Los electrones secundarios generados por el blanco no bombardean los sustratos porque están atrapados en trayectorias cicloidales cerca del blanco, y por lo tanto no contribuyen al aumento de la temperatura del sustrato y al daño por radiación. Esto permite el uso de sustratos sensibles a la temperatura, por ejemplo, materiales poliméricos y sensibles a la superficie como dispositivos semiconductores de óxidos metálicos con efectos adversos mínimos. Además, esta clase de configuración del sputtering produce tasas de depósito más

altas que la configuración convencional y se presenta a una aplicación industrial económica de gran superficie[112].

3.4.2 Modelo de crecimiento de películas por sputtering

Las películas delgadas depositadas mediante sputtering experimentan principalmente cuatro etapas: en la primera etapa consiste en condensación y nucleación, el segundo crecimiento de núcleos, la tercera formación de interfaz y finalmente la cuarta que es el crecimiento del recubrimiento o películas delgadas con espesores nanométricos.

3.4.2.1 Condensación y nucleación

La materia puede condensarse cuando pasa de su estado gaseoso a un estado sólido. En el proceso mediante sputtering los átomos que llegan a la superficie del sustrato se comportan de tres formas: en la primera, los átomos son liberados inmediatamente de la superficie del sustrato luego de llegar al sustrato. En la segunda, los átomos suelen ser re- evaporados luego de un tiempo de residencia en el sustrato y finalmente se condensan en la superficie del sustrato. Si los átomos no reaccionan inmediatamente con la superficie, tendrán un grado de movilidad sobre la superficie antes de ser condensados, convirtiéndose en átomos móviles conocidos como “ad-átomos”. La re- evaporación de los átomos es un comportamiento que está en función de la energía de enlace entre los ad-átomos y la superficie, la temperatura de la superficie y el flujo de ad-átomos móviles[113].

La movilidad de un átomo en la superficie depende de tres factores: la energía de los átomos, las interacciones átomo-superficie y la temperatura de la superficie del sustrato. La movilidad en la superficie puede variar debido a cambios en la estructura química o cristalográfica de la superficie. Los diferentes planos cristalográficos de una superficie tienen diferentes energías libres, lo que afecta la difusión en la superficie; por ejemplo, la movilidad de un ad-átomo es mayor en superficies con planos (111) que en planos (100) debido a que la energía libre de los planos (111) es menor que la energía de los planos (100), esto significa que para distintos planos cristalográficos la condensación de los ad-átomos será más o menos rápida[114].

Los ad-átomos se condensan en una superficie mediante pérdida de energía, por reacciones químicas con los átomos superficiales del sustrato, buscando sitios preferenciales de nucleación (defectos de la red, escalones atómicos, impurezas, etc.) y formando enlaces químicos. Los enlaces químicos pueden ser metálicos, iónicos o por atracciones electrostáticas (fuerzas de van der Waals) debido a la polarización de los átomos. Si la interacción átomo-átomo es fuerte, la movilidad en la superficie es baja y cada átomo superficial puede actuar como un sitio de nucleación. Si el enlace Químico resultante entre el átomo condensado y la superficie es fuerte, se dice que el átomo es quimi-absorbido. En algunos casos el átomo quimi-absorbido desplaza los átomos superficiales, dando cabida a una estructura “pseudomorfica”.

Si la interacción ad-átomos/superficie es débil, el ad-átomo tendrá alta movilidad en la superficie y se condensará en sitios de nucleación preferenciales donde se puedan formar enlaces más fuertes debido a un cambio en la química de la superficie o debido a un incremento en el número de coordinación. Los sitios de nucleación preferencial pueden ser discontinuidades superficiales de morfología como escalones o ralladuras, defectos de la red en la superficie como defectos puntuales o de límite de grano, incluso, sitios cargados en superficies aislantes, o áreas superficiales con diferente orientación cristalográfica o estructura química. Otra forma de cambiar la interacción ad-átomos/superficie es cambiando la velocidad de llegada de los átomos a la superficie, esto es debido a que los ad-átomos móviles de la superficie pueden nuclearse por colisiones con otras especies móviles de la superficie, formando así un núcleo estable[113].

3.4.2.2 Crecimiento de núcleos

Los mecanismos de crecimiento más comunes que se han identificado y que dependen de la naturaleza de la interacción entre los átomos depositados y el material de la superficie son[115]:

- ❖ Mecanismos Van der Merwer que corresponde al crecimiento por monocapa.
- ❖ Mecanismo Volmer-Weber que corresponde al crecimiento tridimensional de núcleos.

- ❖ Mecanismo Stranski-Krastanov (S-K) en el que se da la formación de una estructura deformada o pseudomorfica, seguido por nucleación de cúmulos en dicha capa alterada. La nucleación S-K es común en deposiciones metal-metal a bajas temperaturas donde la movilidad de los átomos con la superficie es baja. Las condiciones para estos tipos de crecimiento son generalmente descritas en términos de la termodinámica. A menudo la absorción de átomos es acompañada por deformaciones en la red cristalina de la superficie, reconstrucción de la superficie o por la relajación de la red cristalina de la superficie, esto hace que se cambie la distancia entre átomos o a estructura cristalina de la superficie, produciendo una estructura pseudomorfica.

Un núcleo que crece en la superficie puede crecer de dos formas: normal a la superficie (crecimiento des-humectante) o paralelo a la superficie (crecimiento humectante). Entre más grande es la densidad de núcleos y entre más núcleos crezcan paralelos a la superficie, menor será la cantidad de material necesario para formar una película continua. El crecimiento y coalescencia de los núcleos puede dejar huecos o discontinuidades estructurales en la superficie, particularmente si no existe alguna interacción química entre los núcleos y el material del sustrato, esto lleva a que ocurra un crecimiento perpendicular a la superficie. En los casos donde hay muy poca interacción química entre los átomos nucleantes y el sustrato, los núcleos pueden crecer juntos formando islas continuas. Antes de la coalescencia, los núcleos pueden tener un comportamiento de tipo líquido, lo que les permite rotar y alinearse cristalográficamente unos con otros, dando así un crecimiento orientado.

La aglomeración de los núcleos ocurre cuando la temperatura es lo suficientemente alta como para permitir la difusión y una reorganización de los núcleos de tal forma que permiten la formación de pequeñas “aglomeraciones de átomos”. Cuando hay una interacción fuerte entre los ad-átomos y es sustrato, pero hay poca difusión, la orientación cristalina del material depositado podrá ser influenciada por la orientación cristalográfica del sustrato, produciendo una orientación preferencial de la estructura cristalina, este tipo de crecimiento se conoce como crecimiento epitaxial. El desajuste que hay entre los núcleos y el sustrato en la interfaz puede ser por deformación o formación de dislocación en la red. Gracias a este fenómeno y bajo condiciones apropiadas, se puede formar un recubrimiento epitaxial

monocristalino, siendo este el objetivo primordial en la epitaxia de haces moleculares (MBE) y en la depósito química en fase vapor (CVD)[115].

3.4.2.3 Formación de Interfaz

Los materiales al ser depositados pueden difundirse y reaccionar con el material del sustrato en una región que se conoce con el nombre de interfaz y el material que la compone se conoce como material de interfaz. El tipo y la cantidad de material de la interfaz se puede modificar mediante el proceso de depósito o por tratamientos posteriores al depósito. Las interfaces se pueden clasificar en[116]:

- ❖ **Abruptas:** Estas interfaces se caracterizan por un cambio abrupto entre el material del sustrato y de la película en una distancia de orden atómico (2.5 \AA), produciendo un cambio abrupto en las propiedades del material. Este tipo de interfaz se produce al tener enlaces químicos débiles entre el sustrato y el recubrimiento, baja temperatura, contaminaciones en la superficie o insolubilidad entre los materiales del sustrato y la película.
- ❖ **Por difusión:** Se caracteriza por un cambio gradual de la composición de los materiales del sustrato y película, sin la formación de algún compuesto. Esta interfaz se forma cuando hay solubilidad entre los materiales del sustrato y la película, la temperatura y tiempo son lo suficientemente grandes para permitir el proceso de difusión.
- ❖ **Nanocompuestos o “compositos”:** Esta se presenta cuando hay difusión entre los materiales del sustrato y de la película, donde, además de la formación de un compuesto nuevo en la interfaz, éstos son frágiles e introducen esfuerzos residuales debido al cambio volumétrico que ocurre en la formación de nuevos compuestos. Este tipo de interfaz da lugar a buena adhesión de la película, pero si llega a ser de gran tamaño dan lugar a la formación de porosidades y de grietas reduciendo la adhesión.
- ❖ **Pseudo-difusión:** Ocurre cuando se depositan dos o más materiales al mismo tiempo para mejorar sus propiedades y la adhesión[116].

3.4.2.4 Crecimiento de películas de nanocompuestos y su control

La movilidad de los ad-átomos en la superficie determina la microestructura de la película en crecimiento. Si la difusividad superficial es alta los ad-átomos pueden viajar distancias mayores y formar grandes granos. Si la difusividad en la superficie es baja, los ad-átomos ocuparan posiciones de la red creando sitios de nucleación. Estos sitios de nucleación actuaran como semillas formando una película nanoestructurada. Una forma de ilustrar el efecto de los parámetros de depósito se realiza a menudo utilizando el modelo de diagrama de zonas (SZD, structure zone diagram, en inglés). Estos diagramas se desarrollaron en 1969 para la evaporación y en 1974 para pulverización catódica (sputtering). En la figura 3.4, se observa el diagrama de zonas para depósitos de películas por la técnica de magnetron sputtering, este describe la microestructura en función de la temperatura generalizada T , la energía normalizada E y el espesor neto de la película t . La temperatura generalizada incluye tanto la temperatura homóloga T_h , que es la relación de la temperatura del sustrato T_s sobre la temperatura de fusión T_m en K, y un cambio en temperatura causando por la energía de las partículas que llegan a la superficie. La energía normalizada E describe los efectos de desplazamiento y calentamiento que son causados por la energía cinética de las partículas que bombardean la superficie, por ejemplo, cuando el sustrato está sesgado.

El diagrama sugerido por Anders se divide en cuatro zonas, donde la zona 1 representa el crecimiento a bajas temperaturas y baja energía. Aquí, la movilidad de los ad-átomos es baja lo que favorece el crecimiento de películas texturizadas. La zona T es una zona de transición, donde la difusividad superficial mejora en comparación con la zona 1, pero está limitada a los límites de los granos, lo que conduce a granos en forma de V. En la zona 2, la difusividad de la superficie es mayor y no está limitada por el límite de grano, lo que conduce a un crecimiento uniforme del grano columnar. La zona 3 implica altas temperaturas y alta energía, donde se presenta la difusión masiva, recristalización y densificación de grandes granos. Por otra parte, el crecimiento de las películas amorfas nanocristalinas depende de la velocidad de depósito y la temperatura del sustrato, es decir que a altas temperaturas del sustrato y baja tasa de depósito están asociadas con granos grandes o monocristales. Y a la inversa; a bajas temperaturas del sustrato y alta tasa de depósito, se produce policristalinidad en las películas o incluso películas amorfas. De acuerdo

con la mayoría de los diagramas de zonas de estructuras, es necesario (pero insuficiente) que la condición de T_h se a menor que 0.3 para la formación de fases amorfas, esperando la obtención de películas porosas[113].

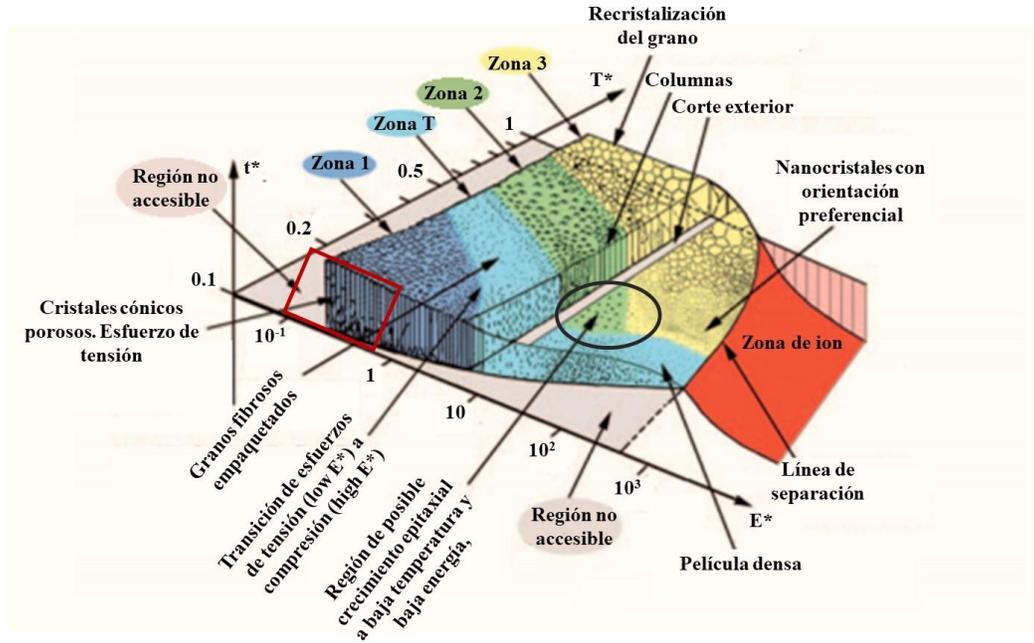


Figura 3.4. Diagrama de zonas de películas depositadas por la técnica de magnetron-sputtering, propuesto por Anders [113].

3.5 Evaporador por haz de electrones

El depósito mediante evaporación por un haz de electrones se ilustra en la figura 3.5, la técnica consiste en evaporar un material sólido dentro de una cámara que se mantiene a una presión de 1×10^{-6} Torr, de esta manera las partículas en fase vapor se mueven a través de un medio de baja densidad molecular para finalmente ser condensadas sobre la superficie de un sustrato o metal. Por otra parte, la evaporación es producida por el bombardeo de un haz de electrones de alta energía sobre el material a depositar. El haz se genera mediante la emisión termoiónica producida por un filamento incandescente (cátodo). Los electrones emitidos, en forma de corriente eléctrica, se aceleran hacia un ánodo mediante una diferencia de potencial elevada (-10 kV). Se incluye un campo magnético para curvar la trayectoria de los electrones, situando el cañón de electrones por debajo de la línea de evaporación.

Mediante esta técnica se disminuye la cantidad de impurezas en comparación con técnicas como el magnetrón sputtering, ya que no se requiere el uso de gases para el depósito.

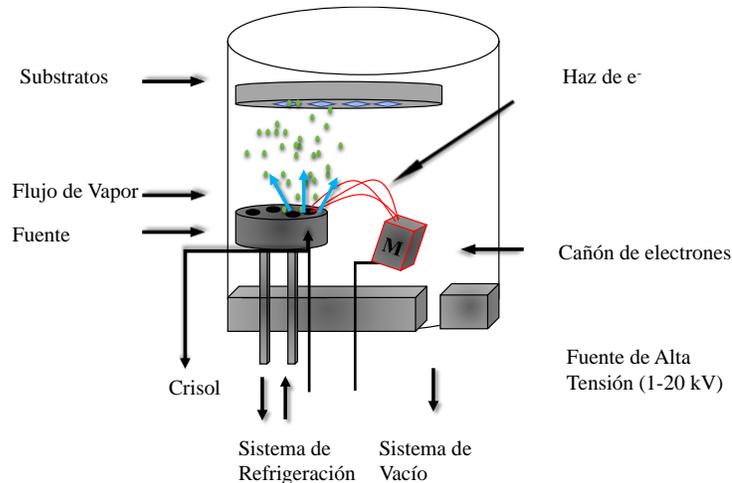


Figura 3.5 Esquema de crecimiento por depósito en fase vapor mediante cañón de electrones.

3.6 Equipo para tratamientos térmicos con atmósfera controlada

Las películas de nanocompuestos de óxidos metálicos semiconductores con metales de transición se trataron térmicamente en un horno Lindberg con cámara de cuarzo, utilizando una atmósfera controlada de N_2 (figura 3.6), mediante este proceso se pretende producir la formación de nanocompuestos de metales de transición en una matriz de OMS, utilizados para cada tipo de estructura, además de identificar las condiciones óptimas para la formación de posibles nanoestructuras superficiales. Cabe mencionar que durante este proceso se utilizó N_2 grado cromatográfico, el cual tiene un contenido de $<5\text{ppm}$ de humedad y $<5\text{ppm}$ de oxígeno[117].

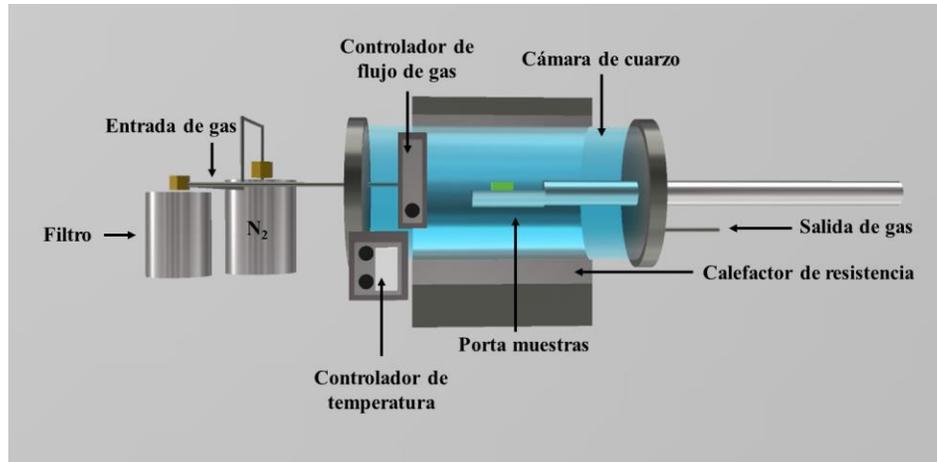


Figura 3.6 Esquema del equipo para tratamientos térmicos en atmósfera controlada.

3.7 Metodología utilizada para el crecimiento de películas de nanocompuestos de óxidos semiconductores

En esta sección se describe la síntesis de películas con los diferentes métodos de la forma I y II. Para ello se divide en dos subsecciones, en la sección 3.7.1 y 3.7.2 se describen la síntesis de películas a base de nanocompuestos de la forma I tipo-A para ZnO y -B para ZnO y Ga_2O_3 , en particular los de óxido de galio (Ga_2O_3) con Ag, Au y Cu. En la sección 3.7.3 se describe la síntesis de películas de forma II utilizando el método de co-sputtering para ZnO y Ga_2O_3 con Ti respectivamente.

3.7.1 Películas de forma I de tipo-A, OMS/MT/GS.

A continuación, se describen los procesos de crecimiento de las estructuras de dos capas y multicapas, crecidas por las técnicas de cañón de electrones y magnetrón sputtering.

La síntesis de películas a base de estructuras tipo-A o bicapa se subdivide en dos etapas como se describe a continuación:

- ❖ En la primera etapa se depositó una película del metal de transición de 5 nm por la técnica de evaporación por cañón de electrones o por sputtering utilizando la fuente DC, sobre sustrato de vidrio, como se ilustra en la figura 3.7 a), de acuerdo con metal a depositar (ver Tabla 3.3), para ello, los sustratos son soportados en un porta muestras e introducidos a la cámara del equipo. Posteriormente la cámara es llevada

a un vacío del orden de 4×10^{-6} mBar ($\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr). Las condiciones utilizadas para el depósito de cada metal se describen en la Tabla 3.3, donde se puede observar que los parámetros utilizados dependen del punto de fusión de los metales, estas características son de gran importancia para conservar la reproducibilidad de los depósitos, así como mantener el control en los espesores.

- ❖ En la segunda etapa se crece una película de óxido metálico semiconductor (ZnO) con un espesor aproximado de 250 nm, como se ilustra en la figura 3.7 a). Para ello, los substratos son transportados al magnetron-sputtering; una vez colocados dentro de la cámara se lleva a un vacío de 10^{-3} Torr. Posteriormente se introduce un flujo de argón¹⁰(Ar) de 10 sccm (Standard cubic centimeters per minute, en inglés) y se enciende el plasma a una potencia de 125 W utilizando una fuente de radio frecuencia (RF).

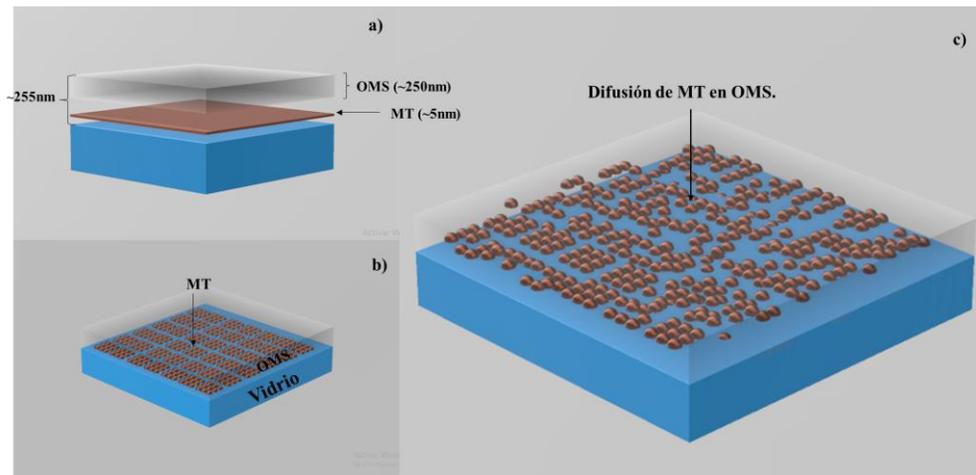


Figura 3.7 Esquema propuesto de síntesis de estructuras tipo-A a), esquema de estructuras obtenidas b) y esquema de distribución del metal posterior al TT.

¹⁰ El argón es utilizado como gas de ionización.

Tabla 3.3 Parámetros de crecimiento de estructuras tipo bicapa, OMS/MT/GS.

Nombre	Metal	Parámetros de síntesis de ZnO	Parámetros de síntesis de M
VZO	Vanadio (V)	Magnetron-sputtering Fuente: RF Potencia: 125 W Flujo de argón: 10 sccm	Cañón de electrones Fuente: DC Potencia: 4.3 kV Corriente: 20 mA
NZO	Níquel (Ni)	Magnetron-sputtering Fuente: RF Potencia: 125 W Flujo de argón: 10 sccm	Cañón de electrones Fuente: DC Potencia: 4.3 kV Corriente: 70-80 mA
CZO	Cobre (Cu)	Magnetron-sputtering Fuente: RF Potencia: 125 W Flujo de argón: 10 sccm	Magnetron-sputtering Fuente: DC Potencia: 50 W Flujo de argón: 10 sccm
SZO	Plata (Ag)	Magnetron-sputtering Fuente: RF Potencia: 125 W Flujo de argón: 10 sccm	Cañón de electrones Fuente: DC Potencia: 4.3 kV Corriente: 70 mA

Los tratamientos térmicos posteriores a la síntesis las PNC, se realizaron en un horno Lindberg, bajo la siguiente consideración las películas deberán presentar una distribución del MT en la matriz de OMS, para ello es importante tomar en cuenta la condición fuera equilibrio de la técnica de magnetron sputtering y las propiedades del MT. Las temperaturas utilizadas para los tratamientos térmicos, se propusieron con base en el trabajo de Mandal et al.[111], en el que reportan regiones donde se producen nanocompuestos de $\text{NiO} + \text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ al excederse los límites de solubilidad (punto claro), como se muestra en la figura 3.8, donde x indica la concentración del material diluido y T_g es la temperatura de tratamiento térmico.

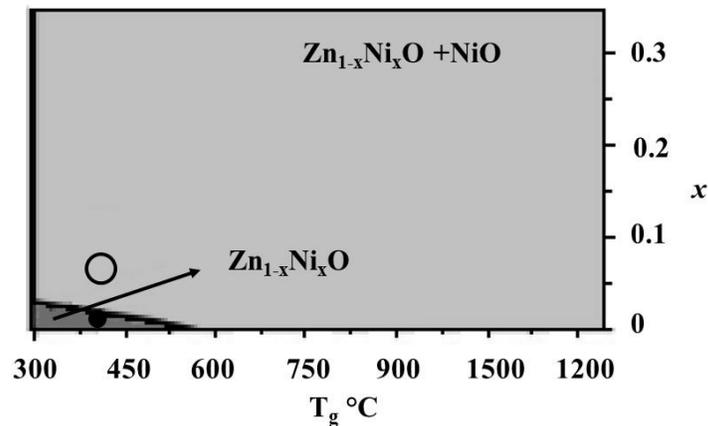


Figura 3.8 Diagrama de fases propuesto por Mandal et al.[111]

Las temperaturas propuestas de acuerdo con el diagrama de fases fueron de 250, 300, 350, 400 y 450 °C, con un tiempo de exposición de tiempo 30 min. El tiempo seleccionado tiene el objetivo de lograr una distribución del metal de transición en la película del óxido metálico semiconductor como se ilustra en la figura 3.7c).

Los procesos de tratamientos térmicos se realizan en un horno Lindberg y se subdivide en tres etapas. En la primera etapa, el horno es encendido y se eleva las temperaturas 250, 300, 350, 400 y 450 °C según sea el proceso, con flujo de N₂. En la segunda etapa, las muestras son soportadas en una pala de cuarzo e introducidas en un extremo del horno durante un periodo de 5 min. después las muestras son introducidas a la cámara a una distancia aproximada de 50 cm por un periodo de 30 min. El tiempo seleccionado tiene como objetivo lograr una difusión o formación de cúmulos de MT en la matriz de OMS, como se ilustra en la figura 3.7 c). Finalmente, las muestras son extraídas de la cámara, previo a este paso son colocadas en un extremo del horno durante un tiempo de 5 a 10 min para evitar daño superficial ocasionado por el cambio de abrupto de temperatura y/o atmósfera.

3.7.2 Síntesis de películas tipo-B o multicapas, OMS/MT/OMS/GS

La interfaz entre el vidrio y el metal pueden causar efectos de baja adhesión de los metales sobre el vidrio. Un estudio generado por Benjamin & Weaver, proponen que la adhesión de los metales sobre sustrato de vidrio. se atribuye a la formación de enlaces

oxígeno-metal en la interfaz substrato-metal, provocando que metales con baja oxidación tengan menor adhesión, como es el caso de la Ag [118]. Además, la superficie del vidrio al ser amorfa presenta defectos en la red como fronteras de grano y rupturas en la red, generando que los metales depositados se difundan en ellas. Para evitar ambos fenómenos se propone el método tipo-B o de tres capas, el cual consiste en el depósito de estructuras de OMS/MT/OMS/GS, de ZnO y Ga₂O.

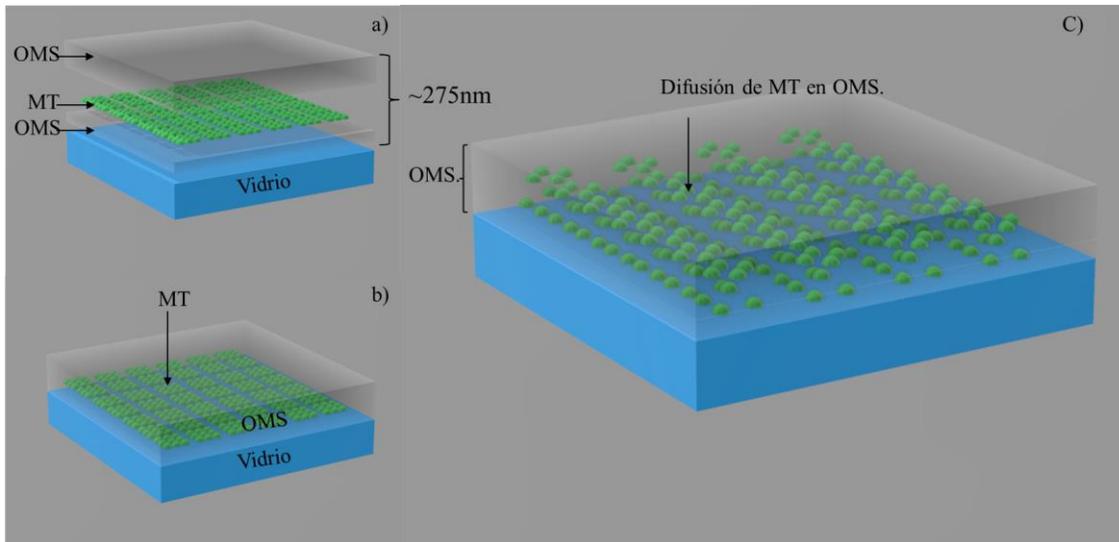


Figura 3.9. Esquema de síntesis propuesto de estructuras tipo-B a), esquema de estructuras obtenidas b) y esquema de distribución del metal posterior al TT.

- ❖ Primera etapa: se realiza el depósito de una capa de ZnO o Ga₂O₃ con un espesor¹¹ aproximado de 20 nm, como se ilustra en la figura 3.9 a), esta capa nos permite una mejor adhesión del metal sobre la película de óxido metálico (permite generar un acople en la interfaz entre el substrato-metal), además de disminuir los defectos generados por la naturaleza del vidrio. Para realizar este proceso de síntesis la cámara del magnetón-sputtering se lleva a un vacío de 10⁻³ Torr. Posteriormente, se enciende el plasma con una potencia de 125 W (Ga₂O₃) o 150 W (ZnO) utilizando una fuente de radio frecuencia (RF), con un flujo de argón (Ar) del 10 sccm utilizado como gas de ionización.

¹¹ El espesor de las películas fue monitoreado con un sensor de espesores, utilizando un cristal.

- ❖ Segunda etapa: se depositó una capa de MT de ~5 nm (figura 3.9 a), mediante la técnica de cañón de electrones (Au o Ag) o magnetrón sputtering (Cu), según el metal a ser depositado, el espesor se consideró para tener una concentración del metal menor al 5 % atómico. Mediante la técnica de cañón de electrones, los substratos son soportados en un porta muestras e introducidos a la cámara del equipo, posteriormente la cámara del equipo es llevada a un vacío de $\sim 4 \times 10^{-6}$ mBar (3×10^{-6} Torr). Las condiciones utilizadas para los metales Au y Ag para la síntesis de estructuras con Ga_2O_3 se describen en la Tabla 3.4. Por otra parte, el Cu se deposita mediante la técnica de magnetrón sputtering utilizando un vacío de 10^{-3} Torr, una fuente de corriente directa (DC) con una potencia de 50 W y un flujo de Ar de 10 sccm.
- ❖ Tercera etapa: se realiza el depósito de una capa de ZnO o Ga_2O_3 , según sea el caso con un espesor aproximado de 250 nm (el espesor fue monitoreado por medio de un sensor de espesores, utilizando un cristal), esta capa nos permite confinar el MT. Para realizar este proceso de síntesis los substratos de vidrio son colocados dentro de la cámara que se lleva a un vacío de 10^{-3} Torr. Posteriormente para las estructuras tipo multicapas de Ga_2O_3 se enciende el plasma a una potencia de 125 W utilizando una fuente de radio frecuencia (RF) con un flujo de Ar a 10 sccm. En el caso de las estructuras con ZnO la potencia para el depósito de la última capa se varió en 100, 150, 200, 250 W respectivamente, utilizando un flujo de Ar a 10 sccm. Este proceso se realizó con la finalidad de observar cambios en la difusión de la capa metálica.
- ❖ Finalmente, los procesos de tratamientos térmicos¹² se realizan en un horno Lindberg a temperaturas 250 y 350 °C. Las temperaturas fueron seleccionadas de acuerdo con resultados obtenidos en las películas de tipo-A, con un tiempo de 30 min para las películas con ZnO, y 50, 100 y 150 min para las películas con Ga_2O_3 , utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.7.1.

¹² El proceso de tratamiento térmico es similar al que se describe en la sección 3.7.1, para las películas de la forma I tipo-A.

Tabla 3.4 Parámetros de síntesis de las estructuras tipo multicapas, MOS/MT/MOS/GS.

Óxido	Nombre de la muestra	Metal	Parámetros de crecimiento de los óxidos	Parámetros de crecimiento de los Metales
ZnO	CZO	Cobre (Cu)	Magnetron-sputtering Fuente: RF Potencia: 100, 125, 150, 200, y 250 W Flujo de argón: 10 sccm Espesor: <ul style="list-style-type: none"> • Capa I: 20 nm • Capa III: 250 nm 	Magnetron-sputtering Fuente: DC Potencia: 50 W Flujo de argón: 10 sccm Espesor: <ul style="list-style-type: none"> • Capa II: 5 nm
	SGO	Plata (Ag)	Magnetron-sputtering	Cañón de electrones
Ga ₂ O ₃	CGO	Cobre (Cu)	Fuente: RF	Fuente: DC
	GGO	Oro (Au)	Potencia: 125 W Flujo de argón: 10 sccm Espesor: <ul style="list-style-type: none"> • Capa I: 20 nm • Capa III: 125 nm 	Potencia: 4.3 kV Espesor: Capa II: 5 nm

3.7.3 Síntesis de películas de nanocompuestos por el método de co-sputtering, MOS-Ti/MOS/GS

Para la síntesis de las películas de nanocompuestos por la técnica de co-sputtering (en inglés) o co-depósito se realizó una búsqueda en la literatura para identificar parámetros importantes que se deben tomar en cuenta al usar esta técnica de acuerdo con diferentes autores y de la experiencia adquirida. Los parámetros que se pueden controlar para la síntesis de las películas por co-sputtering en el sistema utilizado son:

- ❖ Potencia de la fuente (DC o RF)
- ❖ La presión de la cámara de vacío mediante el flujo de Argón
- ❖ Distancia blanco-substrato
- ❖ Velocidad de rotación de los substratos

El método de co-sputtering representado en la figura 3.10, utilizado para depositar películas de nanocompuestos de ZnO y Ga₂O₃ con mejor distribución o difusión del MT tiene la finalidad de controlar las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, entre otras. Tomando en cuenta los siguientes puntos:

- ❖ Las condiciones de no-equilibrio en el sistema sputtering.
- ❖ La difusión del MT mediante tratamientos térmicos.
- ❖ La manipulación de la concentración del MT, durante el depósito.

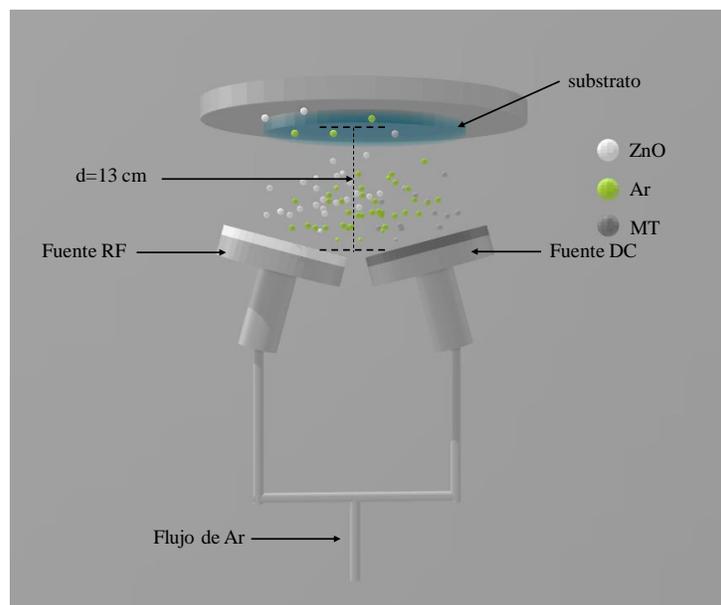


Figura 3.10 Esquema representativo del método de co-sputtering.

3.7.3.1 Depósito de películas de nanocompuestos por el método de co-sputtering de ZnO con Ti

En este proceso de depósito se tomaron en cuenta los parámetros descritos en la sección 3.7.2 para las estructuras tipo multicapas de ZnO/Cu/ZnO/GS, donde se varió la potencia utilizada para el depósito de la última capa y se observaron efectos de distribución del metal

durante la síntesis. Los parámetros utilizados para la síntesis de las películas a base de nanocompuestos son los siguientes:

- ❖ En la primera etapa, se depositó una capa delgada de ZnO sobre el sustrato de vidrio durante 5 minutos con un flujo de argón del 10 sccm y una potencia de 150 W, utilizando una fuente RF, con lo que se obtiene un espesor del orden de 20 nm. Esta capa nos permite generar un acople en la interfaz entre el sustrato-ZnO-Ti, la cual tiene como finalidad evitar algún efecto causado por el sustrato de vidrio utilizado, como los esfuerzos en la red.
- ❖ Segunda etapa: transcurrido el tiempo de depósito del ZnO se enciende la fuente de DC para el co-depósito de ZnO y Ti, manteniendo el flujo de argón a 10 sccm. En este proceso ambas fuentes, de RF para el ZnO y de DC para el Ti, se mantienen encendidos hasta obtener una película con un espesor total del orden de 150 nm (El espesor, es seleccionado de acuerdo con los parámetros obtenidos en las películas de la forma I, además de buscar películas con espesores cada vez más pequeños), manteniendo la potencia de la fuente RF de 150 W para el depósito de ZnO y para el depósito de Ti se utilizaron diferentes potencias en la fuente (DC), 5, 10, 15 y 25 W.

De esta manera variando la potencia de la fuente DC y manteniendo constantes la potencia de la fuente RF, el flujo de argón y el tiempo a 25 min, se obtuvieron una serie de películas con espesor final, entre 120 a 160 nm.

Los espesores de las películas fueron monitoreados con el medidor de espesores de cristal de cuarzo cada 5 min como se muestra en la figura 3.11, donde se presentan los gráficos del comportamiento del espesor de las películas en función del tiempo de depósito. En esta grafica se puede observar cambios en la razón de depósito para las películas depositadas por el método de co-depósito de ZnO y Ti a mayor potencia en la fuente DC utilizada para el depósito de Ti. En este sentido se puede señalar que al depositar dos materiales simultáneamente, la razón¹³ de depósito se incrementa como se muestra en la Tabla 3.5,

¹³ Para obtener la razón de depósito se realizó una regresión lineal de los gráficos obtenidos.

donde se observan los valores de espesor para la muestra de ZnO y las muestras de ZnO con Ti.

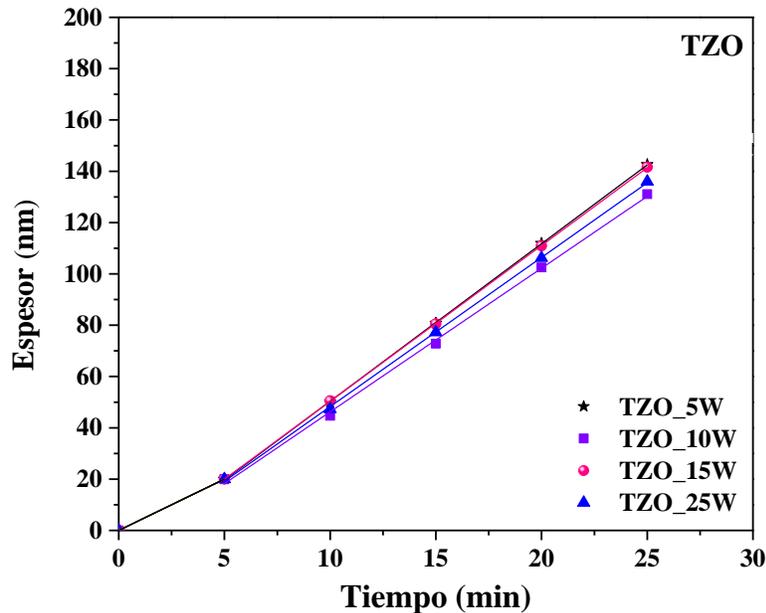


Figura 3.11 Comportamiento del espesor de las películas de TZO, monitoreadas con el medidor de espesores del cristal de cuarzo durante el proceso de co-sputtering.

Tabla 3.5 Razón de depósito para las películas de TZO, monitoreadas con el medidor de espesores del cristal de cuarzo durante el proceso de co-sputtering

Nombre de la muestra	Razón de depósito (nm/min)
TZO_5 W	6.142
TZO_10 W	5.600
TZO_15 W	6.072
TZO_25 W	5.818

Para los procesos de tratamiento térmico para las películas de TZO, se utilizó un horno Lindberg. Los parámetros utilizados para los TT fueron seleccionados de acuerdo con los resultados observados en las películas de la forma I. Las temperaturas utilizadas fueron de 250 y 350 °C con un tiempo de 30 min, utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.7.1.

3.7.3.2 Síntesis de películas de nanocompuestos por el método de co-sputtering de Ga₂O₃ con Ti

Para el método de síntesis de las películas de nanocompuestos por el método de co-sputtering de Ga₂O₃ con Ti se tomaron en cuenta los parámetros descritos en la sección 3.7.3.1. para las películas de ZnO con Ti. Sin embargo, mediante este proceso no fue posible observar cambios relevantes en las propiedades eléctricas de las películas obtenidas, por lo que se decidió mantener una potencia constante en la fuente DC para Ti y variar la potencia de depósito para la fuente RF para Ga₂O₃, los parámetros utilizados para la síntesis de las películas son los siguientes:

- ❖ En la primera etapa, para evitar algún efecto causado por el tipo de sustrato utilizado, como esfuerzos en la red, se depositó una capa delgada de Ga₂O₃ con espesor de aproximado de 20 nm sobre sustrato de vidrio, esta capa nos permite generar un acople de red entre el sustrato de vidrio y la película crecida por la técnica de co-sputtering, para la síntesis de esta primera capa se utilizó un flujo de argón del 10 sccm y una potencia de 125 W utilizando una fuente RF.
- ❖ En la segunda etapa del depósito para Ga₂O₃+Ti, se varía la potencia de la fuente RF para el depósito de Ga₂O₃ a 15, 30, 50, 75, 100 y 150 W y se enciende la fuente DC de Ti utilizando una potencia constante a 80 W. Los depósitos se realizaron bajo un flujo de Argón del 10 sccm, a temperatura ambiente.

De esta manera variando la potencia de la fuente RF para el depósito de Ga₂O₃ y manteniendo los demás parámetros constantes se obtuvo una serie de muestras, que presentaron un intervalo de espesores entre 150 a 160 nm. Los espesores de las películas fueron monitoreados con el medidor de espesores de cristal de cuarzo cada 5 min., obteniendo una razón de depósito para las películas de Ga₂O₃+Ti en un intervalo de 1.47 a 5.62 nm/min como se presenta en la Tabla 3.5. y en la figura 3.12 donde se puede observar el efecto del espesor en función del tiempo de depósito, para cada potencia utilizada para la fuente RF. En esta gráfica se puede observar una mayor razón de depósito conforme se incrementa la potencia en la fuente RF.

Tabla 3.5 Razón de depósito para las películas de TGO, monitoreadas con el medidor de espesores del cristal de cuarzo durante el proceso de co-sputtering

Nombre de la muestra	Razón de depósito (nm/min)
TGO_15 W	1.47
TGO_30 W	1.58
TGO_50 W	1.90
TGO_75 W	2.67
TGO_100 W	4.53
TGO_150 W	5.62

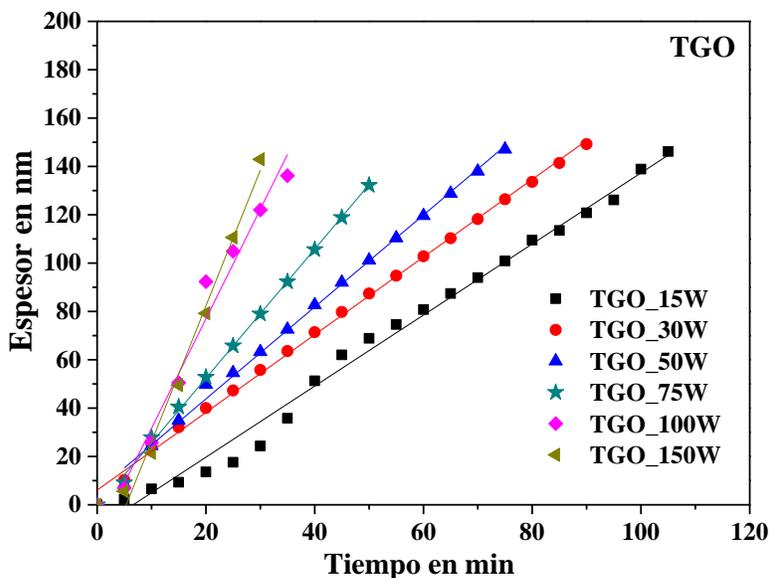


Figura 3.12 Comportamiento del espesor de las películas de TGO, monitoreadas con el medidor de espesores del cristal de cuarzo durante el proceso de co-sputtering.

Para los procesos de tratamiento térmico para las películas de TGO, se realizaron considerando los parámetros obtenidos de las películas de la forma I tipo-B. Las temperaturas utilizadas fueron de 400, 450, 500 o 550 °C por un periodo de 10 min, utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.7.1.

Conclusiones del Capítulo

En este capítulo, en la sección 3.1, se presentan los diferentes métodos de síntesis para la obtención de películas de nanocompuestos. En la sección 3.2 se describe los procesos experimentales que se utilizaron en este trabajo para la síntesis de las películas de nanocompuestos de OMS con MT, el primero utiliza estructuras multicapas tipo-A y tipo-B, usando las técnicas de evaporación por cañón de electrones y magnetron sputtering a temperatura ambiente; y en el segundo las películas se obtienen por co-depósito, complementado también con el tratamiento térmico antes señalado. En la sección 3.3 se realiza una breve descripción de los metales, óxidos, reactivos y gases utilizados para los diferentes procesos, esenciales para el depósito de películas de nanocompuestos. Las técnicas utilizadas y sus diferentes mecanismos de crecimientos son importantes en la síntesis de películas de nanocompuestos OMS con MT. En la sección 3.4 se describen los fenómenos que se presentan durante la síntesis por magnetron sputtering como: condensación, nucleación formación de la interfaz, por mencionar algunos.

También se describen los parámetros utilizados en las secciones 3.5 y 3.6, para el depósito de las estructuras a base de ZnO y Ga₂O₃. En la sección 3.7, se describen los resultados del estudio del espesor de la película en función del tiempo en las películas crecidas por el método de co-sputtering de ZnO con Ti, utilizando como dato la lectura del monitor de espesores para el depósito ZnO a 150 W. El depósito se realizó a temperatura ambiente con una potencia constante, durante todo el proceso y variando la potencia de la fuente DC para el depósito de Ti, utilizando 5, 10, 15 y 25 W; y para el depósito de Ga₂O₃ se utiliza una potencia de 15, 30, 50, 75, 100 y 150 W y una potencia constante de 80 W con una fuente DC para el Ti. Los crecimientos fueron monitoreados cada 5 min, esto nos permite señalar que la síntesis de las películas al depositar dos materiales simultáneamente la razón de depósito incrementa en función de la potencia utilizada para el Ti (para las muestras de ZnO con Ti) o Ga₂O₃ (para las muestras de Ga₂O₃, con Ti). Por otra parte, suponemos que la presencia de Ti juega un papel importante en la reducción-eliminación del oxígeno adsorbido en las paredes internas de la cámara de depósito.

Capítulo IV Caracterización de películas de nanocompuestos de ZnO o Ga₂O₃ y MT

*“Nada en la vida es para ser temido,
es sólo para ser comprendido. Ahora es
el momento de entender más, de modo
que podamos temer menos”-Marie Curie*

Capítulo IV Caracterización de películas semiconductoras de nanocompuestos de ZnO y Ga₂O₃ con metales de transición (MT)

Cómo se describió en el capítulo I este trabajo de investigación está dirigido al desarrollo de procesos para la obtención de películas semiconductoras de nanocompuestos y algunas estructuras en sustratos de vidrio para la fabricación de heterouniones y su posible aplicación en dispositivos opto-espintrónicos y espintrónicos. Por ello en esta sección se realiza el estudio y caracterización de las películas obtenidas con los procesos empleados denominados como forma I y II. Tales como, propiedades estructurales, morfológicas, composicionales, ópticas y eléctricas.

Películas de la forma I.- En este proceso se emplean películas multicapas tipo-A¹⁴ (figura 3.6) y -B¹⁵ (figura 3.7), crecidas por las técnicas de magnetron sputtering y por evaporación con cañón de electrones. De donde se obtienen películas que presentan características metaestables, especialmente empleando la técnica de magnetron sputtering. Esta condición de las películas nanocristalinas en principio, facilita la distribución de la película de MT en la película de OMS, cuando se realiza un tratamiento térmico en atmósfera controlada posterior al crecimiento. De esta manera, es posible controlar las propiedades físico-químicas de las películas y fabricar de estructuras con posible aplicación en dispositivos semiconductores.

¹⁴ Las películas tipo-A son estructuras de dos capas o bi-capa.

¹⁵ Con la finalidad de limitar los efectos de baja adherencia del metal de transición en los sustratos de vidrio observados en las películas tipo-A, se le adiciona una nano-película buffer o colchón de óxido metálico semiconductor dando origen a las películas tipo-B.

Películas de la forma II.- En este proceso se emplean películas de nanocompuestos de óxidos metálicos producidas por el proceso de co-sputtering utilizando dos blancos; uno de óxido metálico (ZnO o Ga₂O₃) y otro del metal de transición (Ti), empleando un tratamiento térmico en atmósfera controlada posterior al crecimiento, para el control en sus propiedades semiconductoras.

4.1 Caracterización de películas semiconductoras de nanocompuestos óxidos metálicos de ZnO y Ga₂O₃ con MT

A continuación, se describen las características de las superficies de las películas de la forma I, además de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas para las películas tipo-A de ZnO con V, Ni, Ag y Cu. En el caso de las películas tipo-B, también se describen las propiedades morfológicas, en particular las películas de Ga₂O₃ con Ag, Au y Cu.

4.1.1 Descripción de las características superficiales de las películas forma I

En esta sección se describen las características superficiales de las películas obtenidas de la forma I. Para ello se empleó un microscopio metalográfico utilizando un objetivo de 50x. En la figura 4.1 se muestran las imágenes de superficie de las películas tipo-A de ZnO adicionando una capa metálica de V (VZO), Ni (NZO), Ag (SZO) y Cu (CZO). Además de las películas tipo-B de ZnO con Cu (CZO) y Ga₂O₃ con Cu (CGO), Ag (SGO) y Au (GGO).

Como se puede observar, las superficies de las películas presentan un aspecto translúcido y uniforme. En el caso de las películas con Ag (SZO) se observa, además, un cambio de tonalidad en la superficie debida a la variación de espesor.

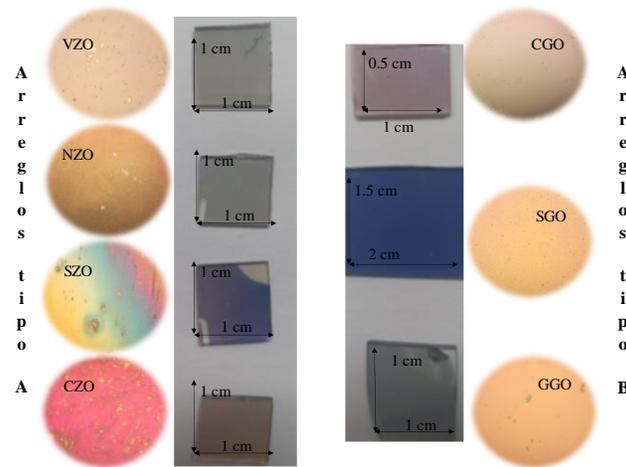


Figura 4.1. Superficies de las estructuras tipo-A y -B.

4.1.2 Películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/V/GS

4.1.2.1 Características estructurales obtenidas por difracción de rayos X

En la figura 4.2 a) se presentan los resultados de difracción de rayos X para las estructuras ZnO/V/GS (VZO), con TT variando la temperatura de 250 a 450 °C y sin TT. Los incrementos de temperatura fueron de 50 °C con tiempos de exposición de 30 min. En la imagen se incluye el patrón de difracción de rayos X de un monocristal de ZnO utilizado como referencia con orientación preferencial en el plano (002).

En los patrones de difracción de las estructuras VZO, se puede observar un crecimiento preferencial en el plano c (002) correspondiente a la estructura cristalina de tipo hexagonal (würtzita) de acuerdo con la base de datos ICSD #98-002- 9272. Así mismo, se puede observar que no hay presencia de señales características del vanadio. Yang et al.[119]; reportan las mismas características para películas del tipo-A de ZnO adicionada con V y observan que la muestra presenta orientación cristalográfica a lo largo del eje c sin la presencia de V u óxidos de vanadio, que se atribuye a que la película presenta una estructura monofásica [119].

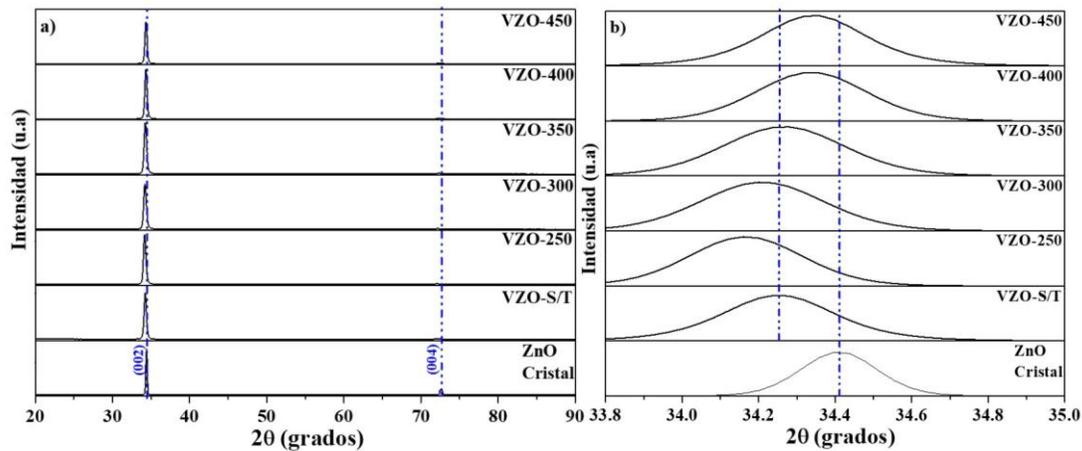


Figura 4.2 Patrones de XRD correspondientes a las películas de ZnO/V/GS sin y con TT a), desplazamiento del plano (002) b). Se agrega el patrón de XRD de un monocristal de ZnO utilizado como referencia.

En la figura 4.2 b), es posible observar un desplazamiento del plano (002) de las películas de nanocompuestos hacia ángulos más pequeños en comparación con el patrón de difracción del monocristal de ZnO, lo que indica una condición de la presencia de esfuerzos en la red, relacionados con la presencia de V en la red de ZnO, lo que produce un aumento en la distancia interplanar d en las películas de VZO teniéndose un valor máximo de 2.624 Å para la película con TT a 250 °C y un valor mínimo de 2.611 Å para la película con TT a 450 °C.

Para los cálculos de los esfuerzos se utilizó la ecuación 2.4 descrita en el capítulo 2, dando como resultado un valor máximo de 0.709 % para la película con TT a 250 °C y un valor mínimo de 0.211 % con TT de 450 °C. Finalmente, para la obtención de los tamaños de cristalito promedio de las películas de nanocompuestos en función de los TT realizados, se emplea la ecuación Scherrer, con lo que se obtienen tamaños del cristalito de 25.1 a 29.7 nm. La tabla 4.1 muestra un resumen de estos parámetros.

Tabla 4.1 Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO/V/GS sin y con TT. Se incluyen los datos para un monocristal de ZnO (002) utilizado como referencia.

Muestra	2θ	d (Å)	Parámetro de red, c (Å)	Esfuerzos, ξ_{zz} (%)	Tamaño de cristalito (nm)
VZO- S/T	34.2522	2.618	5.236	0.460	27.8
VZO-250	34.1661	2.624	5.249	0.709	27.2
VZO-300	34.2086	2.621	5.242	0.575	25.1
VZO-350	34.2649	2.617	5.234	0.422	25.4
VZO-400	34.3372	2.612	5.223	0.211	28.2
VZO-450	34.3430	2.611	5.223	0.211	29.7
ZnO cristal	34.412	2.606	5.212	---	---

4.1.1.2 Análisis micro-Raman

La figura 4.3 muestra los espectros de micro-Raman obtenidos de un monocristal de ZnO y de las películas VZO. En el caso del espectro de ZnO, se observan vibraciones características de la estructura hexagonal correspondiente al modo E₂, que es un fonón óptico de vibración no polar. Este modo está constituido por dos sub-modos de vibración; el primero “low” en la región 108.96 cm⁻¹ que representa la banda característica de la fase wurtzita y E₂ “high” en 447.15 cm⁻¹ asociado con vibraciones de la red de enlaces Zn-O.

Se puede observar que los espectros sin y con TT ≤ 450°C presentan vibraciones características del modo E₂, en las regiones de 108.35 y 447 cm⁻¹. Además, es posible observar el modo de vibración A₁ ubicado en la región de 591.45 cm⁻¹, el cual está asociado a vacancias de oxígeno[120], también, se observa un pico adicional en la región de 284.05 cm⁻¹, correspondiente al VO₂[121].

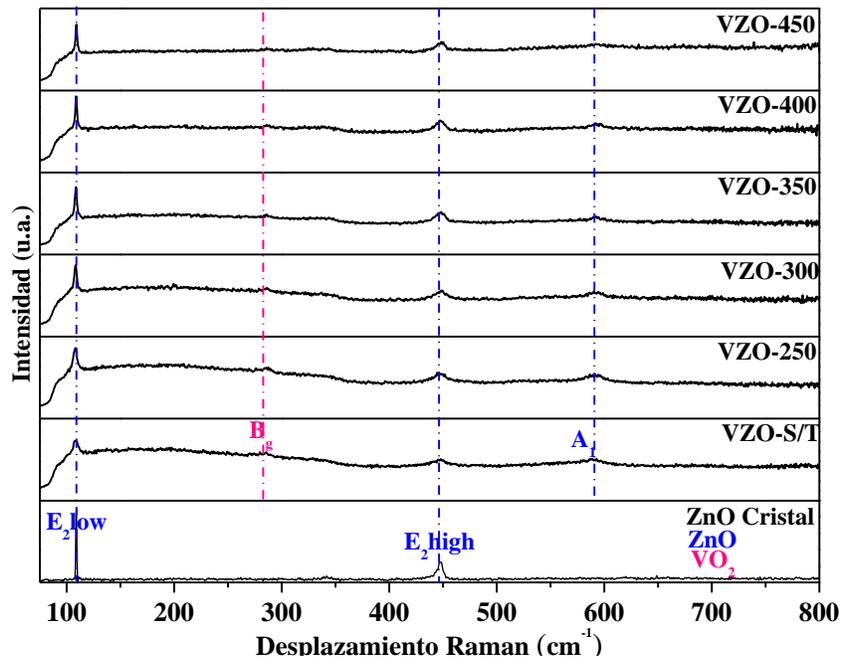


Figura 4.3 Espectros micro-Raman correspondientes a las películas de ZnO/V/GS sin y con TT. Se incluye el espectro de micro-Raman de un monocristal de ZnO utilizado como referencia.

4.1.1.3 Propiedades ópticas por transmitancia

En la figura 4.4 a), se exhiben los espectros de transmitancia evaluados en el intervalo de longitud de onda de 320 a 1100 nm, para una película de ZnO¹⁶ sin adicionar V (línea negra) utilizada como referencia para ver los efectos ópticos en las películas tipo-A de VZO sin TT y con TT a las temperaturas de 250, 300, 350, 400 y 450 °C depositadas sobre sustratos de vidrio. El espectro de transmitancia de la muestra VZO sin TT exhibe una disminución del 25 % en la transparencia óptica promedio en comparación con la película de

¹⁶ Película de ZnO sintetizada por la técnica de magnetrón sputtering utilizando una fuente RF, con un espesor de 385 nm.

ZnO, que presenta una transparencia del orden de 85 %. Por lo que esta disminución de la transparencia óptica es atribuida a la presencia de la película de V.

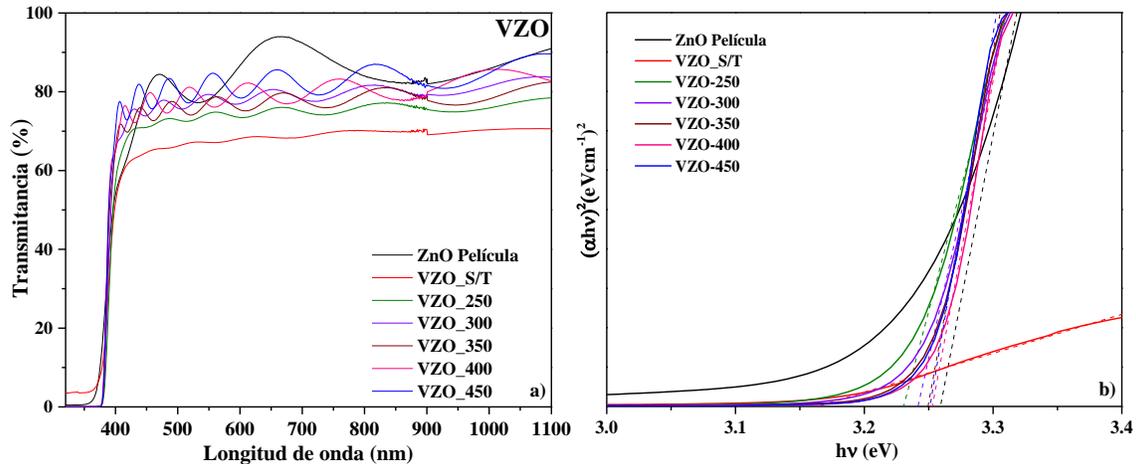


Figura 4.4 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas ZnO/V/GS sin y con TT a) y gráfica de Tauc b). Se incluye una película de referencia de ZnO.

En la figura 4.4 b) se exhiben las gráficas de Tauc para determinar el ancho de banda óptico, E_g donde se observa que las películas VZO con TT presentan un aumento en el E_g ; en comparación con la película de ZnO sin V. Elias Burstein[122], atribuye este aumento a la degeneración del OMS debido a la presencia del MT causando el efecto Burstein- Moss. Mecanismo en el cual el nivel de Fermi se recorre hacia arriba (en energía) por el llenado de e^- en la banda de conducción, originando un ensanchamiento de la banda prohibida, E_g . Este efecto se observa en el borde de absorción de las muestras tratadas térmicamente variando la temperatura de 250 a 450 °C.

En la Tabla 4.2, se reportan los datos del análisis de los espectros de transmitancia como, índice de refracción el cual es calculado con la ecuación 2.10, obteniéndose valores de 1.56 a 1.93, espesores de las películas calculados con la ecuación 2.12 obtenidos por el método de Manifacier[99], y el ancho de banda prohibida determinado por la gráfica de Tauc.

Tabla 4.2 Propiedades ópticas correspondientes a las películas de ZnO/V/GS sin y con TT. Se incluyen los datos de una película de ZnO utilizada como referencia.

<i>Muestra</i>	<i>n</i>	<i>t (nm)</i>	<i>E_g (eV)</i>
<i>VZO -S/T</i>	1.56	130.9	3.16
<i>VZO-250</i>	1.617	120.7	3.237
<i>VZO-300</i>	1.6420	139.2	3.243
<i>VZO-350</i>	1.7009	147.3	3.245
<i>VZO-400</i>	1.7572	112.9	3.252
<i>VZO-450</i>	1.7812	131.4	3.25
<i>ZnO Película</i>	1.9328	385	3.27

4.1.1.4 Propiedades eléctricas por efecto Hall van der Pauw

En la figura 4.5, se muestra el estudio de las propiedades eléctricas de las estructuras tipo-A, VZO. Donde se presenta el comportamiento de la movilidad (μ), resistividad (ρ) y concentración de portadores en función de la temperatura del tratamiento térmico (250 a 450 °C) aplicado a las películas. Es posible observar que la resistividad muestra un valor inicial de $4.81 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ con tendencia creciente hasta $3.10 \Omega \cdot \text{cm}$. Mientras que la concentración de portadores tiene un comportamiento descendiente, teniendo un valor inicial de $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, indicando un comportamiento semimetálico atribuido a la capa del V¹⁷ y un valor final de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Hamrit et al., [106] atribuyen este tipo de comportamiento al límite de solubilidad del V en la red de ZnO, donde explican que a bajas concentraciones del V, los iones de V contribuyen a la donación de electrones en la banda de conducción. Por lo que una mayor concentración de átomos de V actuara como una trampa de electrones para finalmente disminuir la concentración de portadores.

¹⁷ El vanadio metálico tiene una concentración de electrones $6.09 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, representada en la gráfica de la figura 4.5 con la línea punteada roja, como guía visual.

Por otra parte, de acuerdo con los TT aplicados a las películas, se puede observar una inestabilidad en el comportamiento de la movilidad, esto suele ser característico de los óxidos semiconductores; en el caso del ZnO se debe a vacancias del Zn o sustitución de átomos de V en sitios de Zn en la red de ZnO. Además, de múltiples mecanismos de dispersión como, dispersión en el límite de grano, dispersión de impurezas ionizadas y dispersión de impurezas neutras [106] [123].

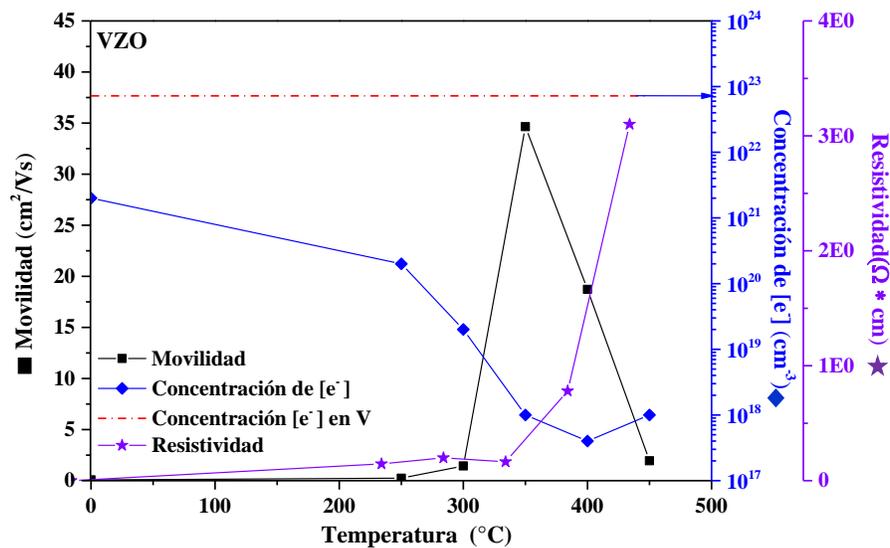


Figura 4.5 Movilidad Hall y concentración de portadores correspondientes a las películas de ZnO/V/GS, sin TT y en función de la temperatura de TT durante 30 min.

4.1.3 Películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/Ni/GS

4.1.3.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X

La caracterización estructural de las películas tipo-A de ZnO/Ni/GS (NZO) se realizó por XRD. La figura 4.6, muestra los patrones de difracción de las películas sin y con TT a temperaturas de 250, 300, 350, 400 y 450 °C, durante un tiempo de exposición 30 min. Se incluye el patrón de un monocristal de ZnO con orientación preferencial en el plano (002), utilizado como referencia. En los patrones de difracción, se puede observar un crecimiento preferencial en el plano c (002), correspondiente a la estructura cristalina de tipo hexagonal

(würtzita) de acuerdo con la base de datos ICSD #98-002- 9272 y observa que no hay presencia de señales características del Níquel, de la misma manera que los patrones de XRD de las películas VZO (figura 4.2 a) no muestran señales características de V.

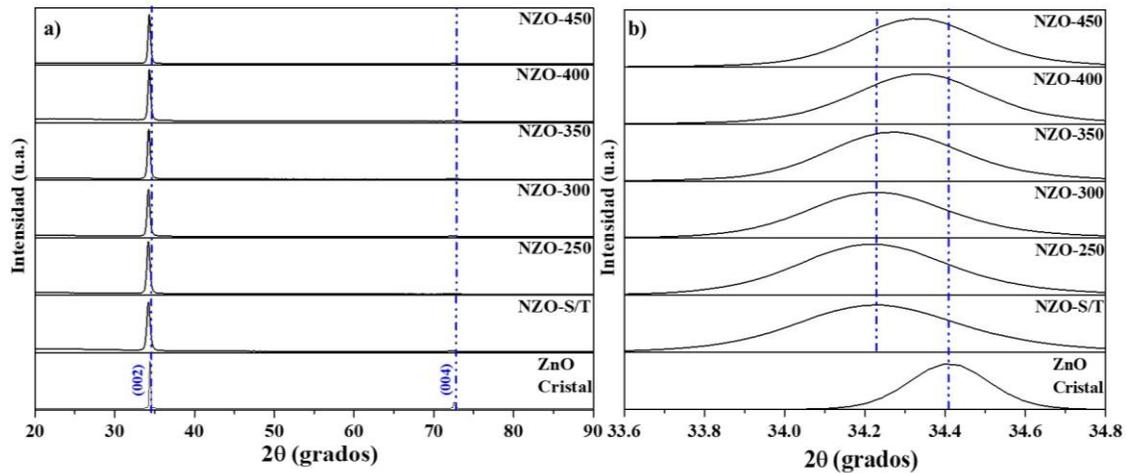


Figura 4.6. Patrones de XRD correspondientes a las películas de ZnO/Ni/GS sin y con TT a). Desplazamiento del plano (002) b). Se agrega el patrón de XRD de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.

Además, en la figura 4.6 b) es posible observar un desplazamiento de la difracción correspondiente al plano (002) de las películas de NZO hacia ángulos más pequeños en comparación con el monocristal de ZnO, mostrando una condición similar que las películas de VZO (descrita la sección 4.1.2.1). De esta manera para determinar la evolución de los esfuerzos en función a los TT realizados, se efectuaron los cálculos de la distancia interplanar d en las películas de NZO teniendo un máximo de 2.621 Å para la película con TT a 250 °C y un mínimo de 2.612 Å para la película con TT a 450 °C. Los esfuerzos son relacionados con la introducción de átomos de Ni en la red de ZnO, para su estudio se utilizó la ecuación 2.4 descrita en el capítulo 2, dando como resultado un máximo de 0.556 % para la película con TT a 250 y un mínimo de 0.211 % con TT de 400 °C. Finalmente, se realizó el cálculo para la obtención de los tamaños de cristalito promedio de las películas de nanocompuestos en función de los TT realizados, utilizando la ecuación Scherrer, los resultados muestran un

tamaño de cristalito en un intervalo de 19.5 a 26.2 nm, los parámetros descritos son mostrados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO/Ni/GS sin y con TT. Se incluyen los datos para un monocristal de ZnO (002), utilizado como referencia.

<i>Muestra</i>	2θ	d (Å)	<i>Parámetro de red</i> c (Å)	<i>Esfuerzos</i> , ξ_{zz} (%)	<i>Tamaño de cristalito</i> (nm)
<i>NZO-S/T</i>	34.2266	2.620	5.240	0.537	19.5
<i>NZO-250</i>	34.2174	2.621	5.241	0.556	22.3
<i>NZO-300</i>	34.2310	2.620	5.239	0.518	23.0
<i>NZO-350</i>	34.2700	2.617	5.233	0.402	23.8
<i>NZO-400</i>	34.3369	2.612	5.223	0.211	25.0
<i>NZO-450</i>	34.3300	2.612	5.224	0.230	26.2
<i>ZnO cristal</i>	34.412	2.606	5.212	---	---

4.1.3.2 Análisis micro-Raman

La figura 4.7 muestra los espectros de micro-Raman obtenidos para un monocristal de ZnO (descrito en la sección 4.1.1.2), y de las películas NZO. Donde se puede observar que los espectros sin y con TT $\leq 450^\circ\text{C}$ presentan vibraciones características del modo E₂, en las regiones 108.35 y 447 cm⁻¹, además de que es posible observar el modo de vibración A₁, ubicado en la región 591.45 cm⁻¹, el cual está asociado con defectos de la red como vacancias de oxígeno [124], [125].

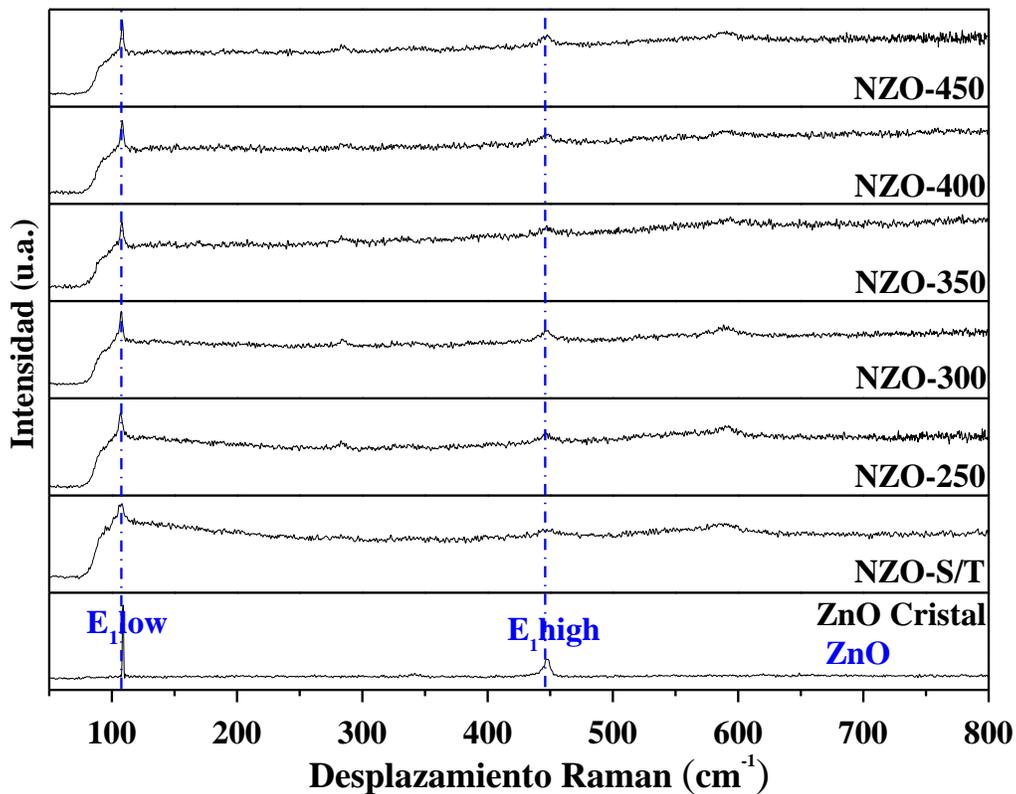


Figura 4.7. Espectros micro-Raman correspondientes a las películas de ZnO/Ni/GS sin y con TT. Se incluye el espectro de micro-Raman de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.

4.1.3.3 Propiedades ópticas por transmitancia

En la figura 4.8a), se exhiben los espectros de transmitancia evaluados en el intervalo de longitud de onda de 320 a 1100 nm, para una película de ZnO sin adicionar Ni (línea negra) utilizada como referencia para ver los efectos ópticos en las películas tipo-A de NZO sin y con TT a las temperaturas de 250, 300, 350, 400 y 450 °C, depositadas sobre substratos de vidrio. El espectro de transmitancia de la muestra NZO sin TT exhiben una disminución del 20 % en la transparencia óptica en comparación con la película utilizada como referencia de ZnO sin impurificar, la cual presenta una transparencia del orden de 85 %. Por lo que esta disminución de la transparencia óptica es atribuida a la presencia de la película de Ni. Por otra parte, se puede observar que cuando las películas son tratadas térmicamente exhiben una mejora su transparencia óptica siendo la de mayor transparencia óptica la película con TT a 300 °C. Se puede observar que la muestra NZO-450 °C, tiene una pérdida de la transparencia óptica en un 40 %.

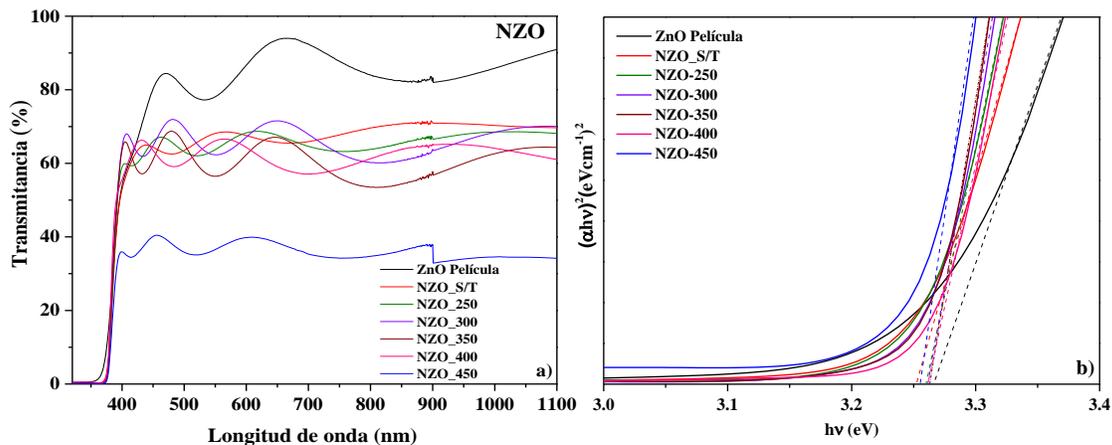


Figura 4.8. Espectros de transmitancia correspondientes a las películas ZnO/Ni/GS con y sin TT a) y gráfica de Tauc b). Se agrega una película de referencia de ZnO.

En la figura 4.8b) se exhiben las gráficas de Tauc para determinar el ancho de banda E_g , donde se observa que las películas de VZO con TT presentan una disminución en el E_g con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico (ver Tabla 4.5). Este efecto es posible observarlo en el borde de absorción de las muestras tratadas térmicamente en un intervalo de 250 a 450 °C. Mansoure Ilkhani and Laya Dejam[126], lo atribuyen a la

concentración de portadores donadores y las dimensiones de los nanocristales (NC) que conforman la película¹⁸, debido a que los niveles de energía hacen que el borde de absorción cambien ocasionando una disminución del E_g [126].

En la Tabla 4.4, se reportan los datos del análisis de los espectros de transmitancia como: índice de refracción calculado con la ecuación 2.10 obteniendo valores en un intervalo de 1.76 a 2.087, posteriormente se presentan los espesores de las películas calculados con la ecuación 2.12, obtenidos por el método de Manifacier et al [99], y las magnitudes de los anchos de la banda de energía prohibida, E_g .

Tabla 4.4 Propiedades ópticas correspondientes a las películas de ZnO y ZnO/Ni/GS sin y con TT. Se incluyen los datos de una película de ZnO, utilizada como referencia.

<i>Muestra</i>	<i>n</i>	<i>t (nm)</i>	<i>E_g (eV)</i>
<i>NZO-S/T</i>	1.7621	552.43	3.239
<i>NZO-250</i>	1.7923	684.01	3.249
<i>NZO-300</i>	1.951	595.62	3.253
<i>NZO-350</i>	2.087	402.46	3.256
<i>NZO-400</i>	2.002	422.047	3.251
<i>NZO-450</i>	2.110	1331.34	3.248
<i>ZnO Película</i>	1.9328	385	3.28

4.1.2.4 Propiedades eléctricas por efecto Hall van der Pauw.

El estudio de las propiedades eléctricas de las estructuras tipo-A de ZnO/Ni/GS (NZO), como, movilidad (μ), resistividad (ρ) y concentración de portadores se realizó en función de la temperatura del tratamiento térmico aplicado a las muestras en el intervalo de

¹⁸ Los nanocristales, generados en la superficie de la película, se representa en el diagrama de zonas de la técnica de magnetron sputtering descrito en el capítulo 3

250 a 450 °C con incrementos de 50 °C. En los resultados obtenidos es posible observar que la resistividad muestra un valor inicial de $2.23 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ con tendencia descendente hasta $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, mientras que la concentración de portadores tiene valores en el intervalo de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, indicando un comportamiento semimetálico atribuido a la capa del Níquel¹⁹. El comportamiento de la concentración de portadores en las estructuras de NZO, son similares a las estructuras con V. Por otra parte, se puede observar una inestabilidad en el comportamiento de la movilidad esto suele ser característico de los óxidos semiconductores [123].

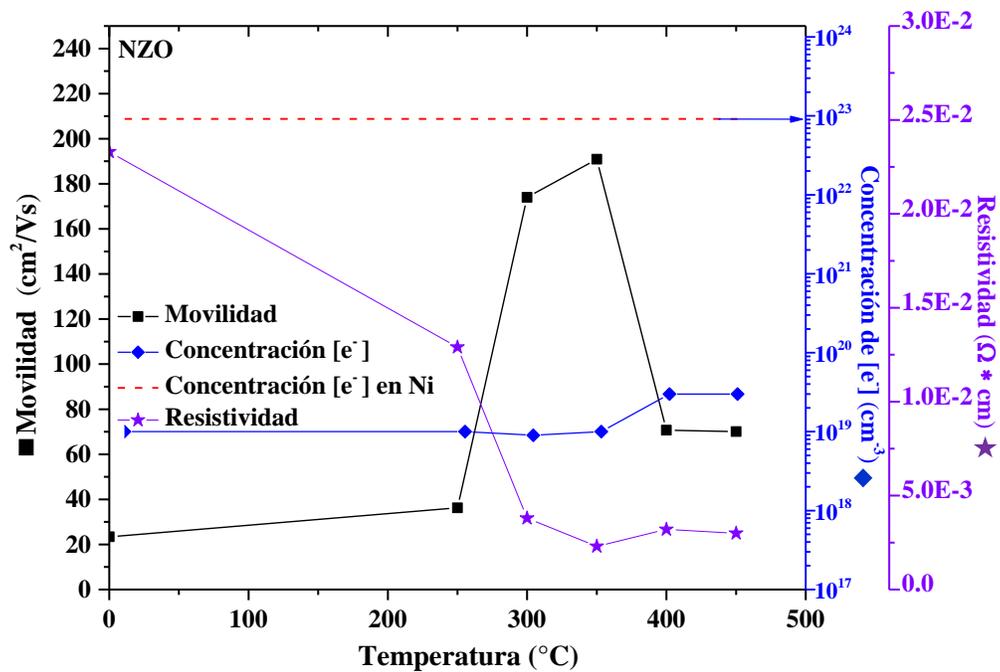


Figura 4.9 Movilidad Hall, resistividad y concentración de portadores correspondientes a las películas de ZnO/Ni/GS, sin TT y en función de la temperatura de TT durante 30 min.

¹⁹ El níquel presenta una concentración de $9.14 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, representado en la gráfica de la figura 4.9 con la línea punteada roja.

4.1.3 Películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/Ag/GS

4.1.3.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X

En este apartado se analizan las estructuras tipo-A ZnO/Ag/GS (SZO). En la figura 4.10 se presentan los resultados de difracción de rayos X para las estructuras ZnO/Ag/GS (SZO), sin y con TT a 250 y 450 °C²⁰, con tiempos de exposición de 30 min, en la imagen se incluye el patrón de difracción de rayos X de un monocristal de ZnO utilizado como referencia con orientación preferencial en el plano (002).

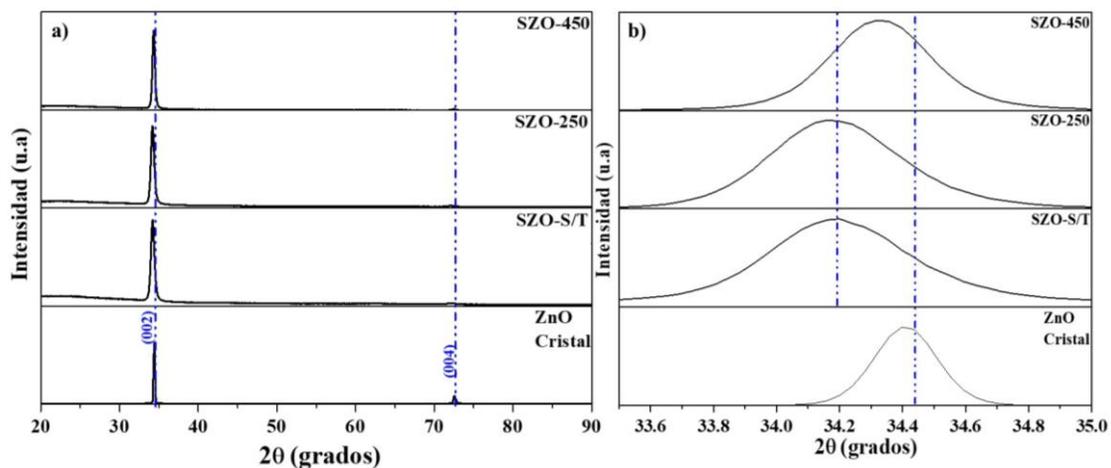


Figura 4.10 Patrones de XRD correspondientes a las películas de ZnO/Ag/GS sin y con TT a) desplazamiento del plano (002) b). Se agrega el patrón de XRD de un monocristal de ZnO (002), utilizado como referencia.

En la figura 4.10 a) se presentan los patrones de difracción de la estructura SZO, en los patrones de difracción, se puede observar un crecimiento preferencial en el plano c (002), correspondiente a la estructura cristalina de tipo hexagonal (würtzita) de acuerdo con la base de datos ICSD #98-002- 9272 y observa que no hay presencia de señales características de

²⁰ El motivo por el cual las muestras de ZnO/Ag/GS con TT a 300, 350 y 400 °C es la degradación que la película tiene en condiciones ambientales.

la plata, de la misma manera que los patrones de XRD de las películas VZO (figura 4.2 a) no muestran señales características de V.

Por otra parte, en la figura 4.10 b) es posible observar un desplazamiento a ángulos menores de la película S/T-SZO en comparación con patrón de difracción del monocristal de ZnO con orientación preferencial en el plano (002), lo que indica la presencia de esfuerzos en la red. Los esfuerzos están relacionados a la sustitución de átomos de Ag en la interfaz de las películas de ZnO y Ag, como se menciona en las películas de VZO (descrita la sección 4.1.2.1). Para el estudio de esfuerzos se utilizó la ecuación 2.4 descrita en el capítulo 2, dando como resultado un máximo de 0.633 % para la película sin tratamiento térmico y un mínimo de 0.249 % con TT de 450 °C. Finalmente, se realizó el cálculo para la obtención de los tamaños de cristalito promedio de las películas de nanocompuestos en función de los TT realizados, utilizando la ecuación Scherrer, los resultados muestran un tamaño de cristalito en un intervalo de 17.4 a 26.6 nm, los parámetros descritos son mostrados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO/Ag/GS sin y con TT. Se incluyen los datos para un monocristal de ZnO (002), utilizado como referencia.

<i>Muestras</i>	<i>2θ</i>	<i>d</i> (<i>Å</i>)	<i>Parámetro de</i> <i>red, c(Å)</i>	<i>Esfuerzos, ζ_{zz}</i> (%)	<i>Tamaño de</i> <i>cristalito (nm)</i>
<i>SZO S/T</i>	34.191	2.623	5.245	0.633	17.4
<i>SZO-250</i>	34.177	2.624	5.247	0.671	19.2
<i>SZO-450</i>	34.326	2.612	5.225	0.249	26.6
<i>ZnO cristal</i>	34.412	2.606	5.212	---	---

4.1.3.2 Análisis micro-Raman.

El espectro de micro-Raman para un monocristal de ZnO sin dopar, descrito en la sección 4.1.1.3, se exhibe en la figura 4.11 y es comparado con los espectros de las películas tipo-A con plata SZO sin TT y con TT a temperaturas en un intervalo de 250 a 450 °C, donde se puede observar que las películas presentan señales de vibraciones características de la estructura wurtzita de ZnO ubicados en 108.96 y 447.15 cm⁻¹ correspondientes al del modo E₂, que es un fonón óptico vibracional no polar, E_{2(low)} y E_{2(High)}. Por otra parte, se puede observar que los espectros obtenidos son característicos de películas nanocristalinas (NC) de SZO[127] presentan bandas particulares de ZnO en regiones de 108.96 y 577 cm⁻¹, este último pico es asignado al modo A_{1(LO)} de ZnO [109]. También se puede observar el desorden estructural, manifestándose en el modo E₂ causado por tensión residual, daños estructurales, defectos e impurezas. Kharroubi et al[128], sugieren que el modo de vibración A_{1(LO)} mostrado en la figura 4.11 b), es inducido por la presencia de los metales, causando daño o desorden de la red cristalina generados en la interfaz entre la capa de ZnO y Ag.

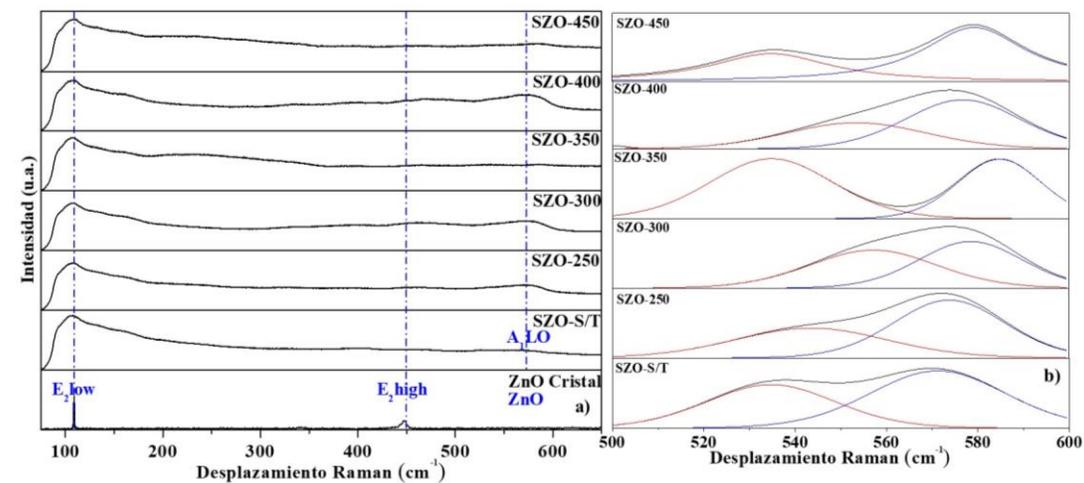


Figura 4.11 Espectros micro-Raman correspondientes a las ZnO/Ag/GS sin y con TT. Se agrega el espectro de micro-Raman de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.

4.1.3.3 Propiedades ópticas por transmitancia

En la figura 4. 12 a), se presentan los espectros de transmitancia de una película de ZnO sin impurificar (línea negra con círculos) utilizada como referencia para ver los efectos ópticos en las películas de las estructuras tipo-A de SZO sin y con TT a 250, 300, 350, 400 y 450 °C, depositadas sobre vidrio. El espectro de transmitancia de la muestra SZO sin TT exhiben una transmitancia óptica del ~65 % mientras que la película de ZnO presenta una transparencia ~ 85 %. Como se puede observar la transparencia óptica del ZnO disminuye con la presencia de la película de Ag en un 20 %, la transparencia óptica incrementa cuando las muestras son tratadas térmicamente alcanzando una transparencia óptica alrededor del 80 % para la muestra con TT de 450 °C.

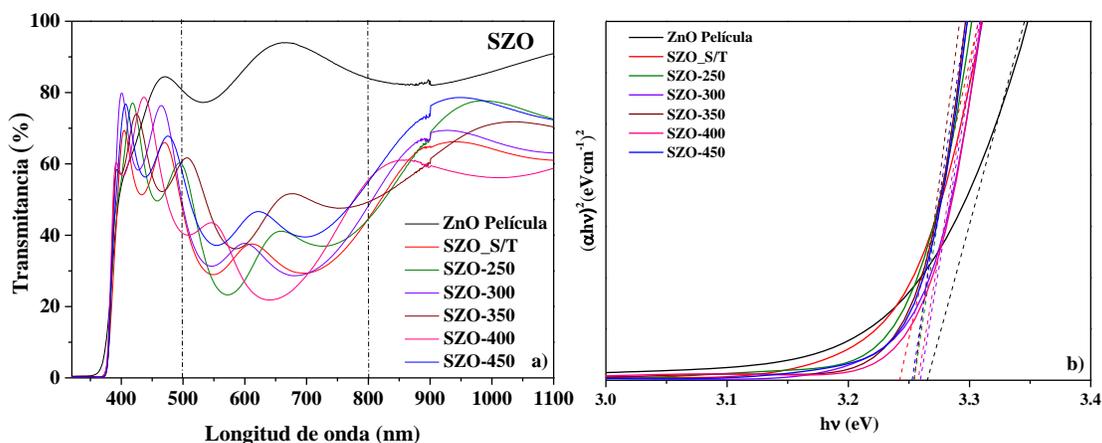


Figura 4.12 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas ZnO/Ag/GS con y sin TT a) y gráfica de Tauc b). Se agrega una película de referencia de ZnO.

Por otra parte, se puede observar una banda de absorción en el intervalo de 500-750 nm perteneciente a la región del verde al IR. Esta absorción se puede observar en todas las estructuras de SZO y es atribuido al espesor nanométrico de la capa metálica de Ag, la cual es confinada entre un aislante (ZnO) produciendo resonancia localizada del plasmón superficial (LSPR, por sus siglas en inglés) producido por un haz de luz[129]. Así mismo, se observa que los tratamientos térmicos producen desplazamientos del plasmón, lo cual se puede atribuir a la dispersión. De acuerdo con estudios de Deen Gu et al.[130], la LSPR se

genera por la presencia de pequeñas islas metálicas eléctricamente discontinuas, generando un umbral de percolación, lo que conduce a una disminución gradual de la transmisión en el intervalo del visible[130].

Se realizó también el cálculo del E_g representado en la figura 4.12 b), donde se observa que las películas con TT tienen una disminución en el E_g con incremento de la temperatura. Este efecto es similar al de las películas de NZO descrito en la sección 4.1.2.3.

4.1.4 Películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/Cu/GS

4.1.4.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X.

La caracterización estructural de las películas tipo-A de ZnO/Cu/GS (CZO) se realizó por XRD. La figura 4.6, muestra los patrones de difracción de las películas sin y con TT a temperaturas de 250, 300, 350, 400 y 450 °C, durante un tiempo de exposición 30 min. Se incluye el patrón de un monocristal de ZnO con orientación preferencial en el plano (002), utilizado como referencia. En los patrones de difracción, se puede observar un crecimiento preferencial en el plano c (002), correspondiente a la estructura cristalina de tipo hexagonal (würtzita) de acuerdo con la base de datos ICSD #98-002- 9272 y observa que no hay presencia de señales características del Cobre, de la misma manera que los patrones de XRD de las películas VZO (figura 4.2 a) no muestran señales características de V.

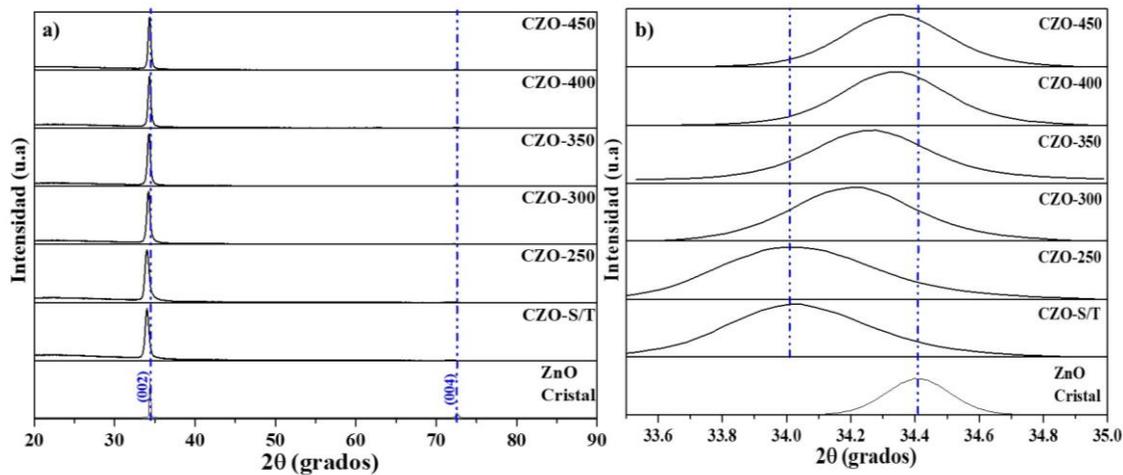


Figura 4.13 Patrones de XRD correspondientes a las películas de ZnO/Cu/GS sin y con TT a) desplazamiento del plano (002) b), se agrega el patrón de XRD de un monocristal de ZnO (002).

Por otra parte, en la figura 4.13 b), es posible observar un desplazamiento a ángulos menores de la película CZO-S/T en comparación con patrón de difracción del monocristal de ZnO, lo que indica la presencia de esfuerzos en la red. Los esfuerzos están relacionados a la incorporación de átomos de Cu en la interfaz de las películas de ZnO y Cu, como se menciona en las películas de VZO (descrita la sección 4.1.2.1). Por otra parte, se realizaron cálculos correspondientes utilizando la ecuación 2.4 descrita en el capítulo 2 para determinar el porcentaje de tensión en la red teniendo un máximo 2.270 Å para la película con TT a 250 °C y un mínimo 2.612 Å para la película con TT a 450 °C, mostrados en la Tabla 4.6. Los esfuerzos generados en la red son de tipo tensión, relacionados con la incorporación de átomos de Cu en la red de ZnO. Finalmente, se presentan los valores de tamaño de cristalito, este último es calculado mediante la ecuación Scherrer, en función del TT obteniendo tamaños de cristalito entre 16.9-25.9 nm.

Tabla 4.6 Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO/Cu/GS sin y con TT. Se incluyen los datos para un monocristal de ZnO (002), utilizado como referencia.

<i>Muestra</i>	2θ	d (Å)	<i>Parámetro de red, c(Å)</i>	<i>Esfuerzos, ξ_{zz}</i> (%)	<i>tamaño de cristalito (nm)</i>
<i>CZO S/T</i>	34.0290	2.635	5.269	1.093	18.4
<i>CZO-250</i>	34.0245	2.270	5.270	1.112	16.9
<i>CZO-300</i>	34.2178	2.621	5.241	0.556	19.1
<i>CZO-350</i>	34.2637	2.617	5.234	0.422	20.8
<i>CZO -400</i>	34.3372	2.612	5.223	0.211	25.9
<i>CZO -450</i>	34.3384	2.612	5.223	0.211	25
<i>ZnO cristal</i>	34.412	2.606	5.212	---	---

4.1.4.2 Análisis micro-Raman

Los espectros de micro-Raman para un monocristal de ZnO sin dopar, descrito en la sección 4.1.1.3, se presenta en la figura 4.7 y es comparado con los espectros de las películas tipo-A con cobre CZO, donde se puede observar que las películas presentan señales de vibraciones características de la estructura wurtzita de ZnO ubicados en 99 y 447.15 cm⁻¹ en regiones del modo E₂ que es un fonón óptico vibratorio no polar, E_{2(low)} y E_{2(High)}. Por otra parte, se puede observar que los espectros de las películas nanocristalinas (NC) de CZO sin y con TT a temperaturas de 250, 300, 350, 400 y 450 °C, presentan bandas en 125 y 160 cm⁻¹ correspondientes a los modos de vibración T_{1u} y 2E_u relacionados con el dióxido de cobre (Cu₂O)[131], así mismo se puede observar que las vibraciones correspondientes del Cu₂O incrementan con el TT.

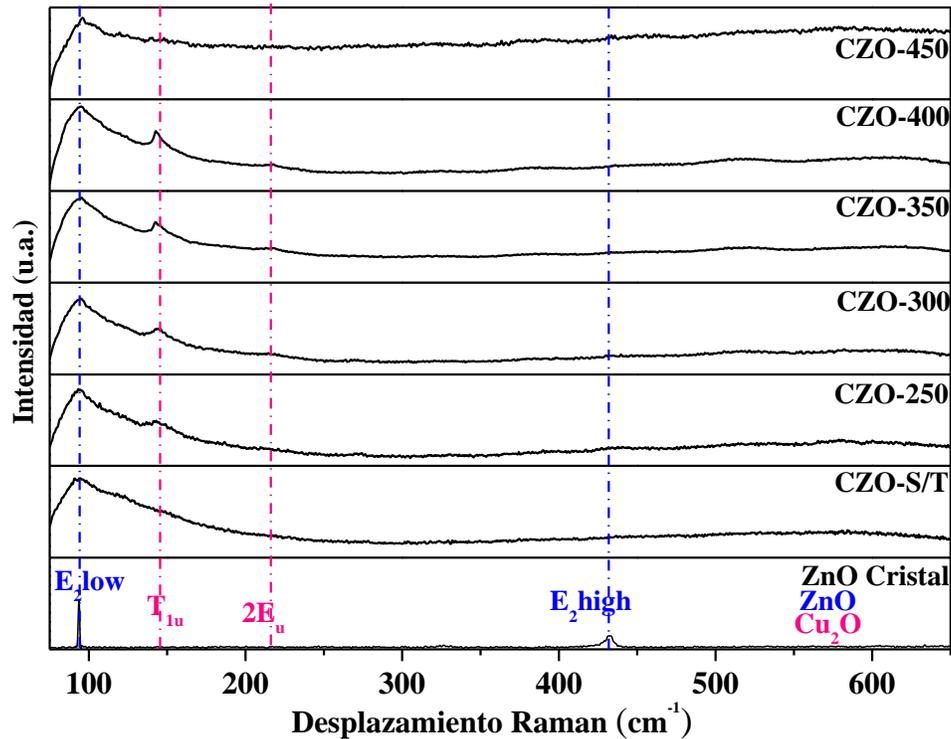


Figura 4.14 Espectros micro-Raman correspondientes a las ZnO/Cu/GS sin y con TT. Se agrega el espectro de micro-Raman de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.

4.1.4.3 Propiedades ópticas por transmitancia

En la figura 4.15 a), se presentan los espectros de transmitancia de una película de ZnO sin impurificar (línea negra con cuadros) utilizada como referencia para ver los efectos ópticos en las películas de las estructuras tipo-A de ZnO con cobre (CZO) sin y con TT a 250, 300, 350, 400 y 450 °C, depositadas sobre vidrio. El espectro de transmitancia de la muestra CZO sin TT exhiben una transmitancia óptica del ~55 %, mientras que la película de ZnO presenta una transparencia ~ 85 %, como se puede observar la transparencia óptica del ZnO disminuye con la presencia de la película de Cu en un 30 %, esta disminución de la transparencia es afectada en función de la temperatura, siendo la de mayor transparencia óptica la película TT a 250 °C. Sivaramakrishnan et al, relacionan este efecto con las transiciones electrónicas entre bandas, en particular debido a la excitación de los electrones

de la banda d a la superficie de Fermi. Así mismo el espesor de la película de Cu genera mayor cantidad de electrones ligados a la transmisión[132].

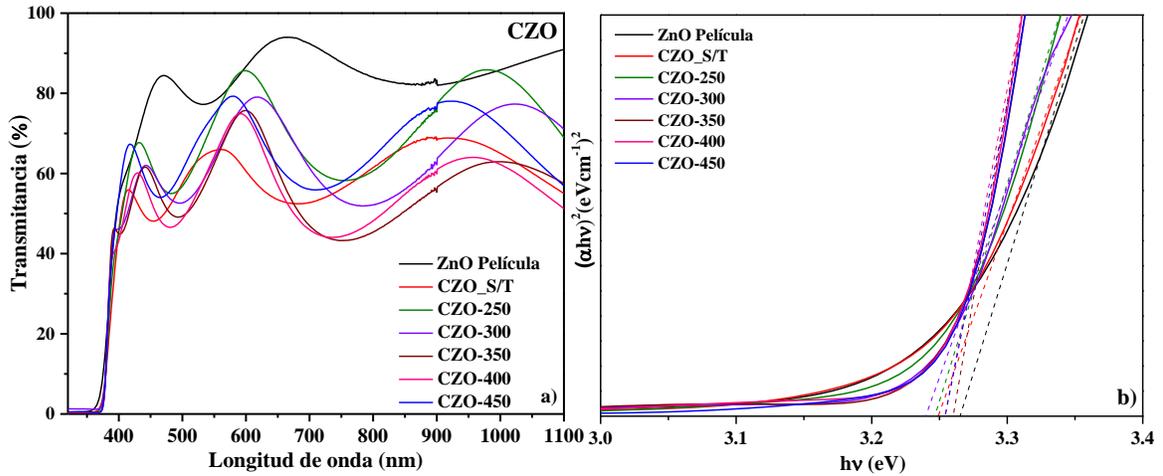


Figura 4.15 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas ZnO/Cu/GS con y sin TT a) y gráfica de Tauc b). Se agrega una película de referencia de ZnO.

Se realizó el cálculo del E_g representado en la figura 4.15 b), donde se observa que las películas con TT tienen una disminución en el E_g en función de la temperatura. Este efecto es similar al de las películas de NZO descrito en la sección 4.1.2.3.

Discusión de resultados

Caracterización de películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS

En esta sección se describieron los resultados de las películas de estructuras multicapas tipo-A de ZnO/MT/GS ilustradas en la figura 4.16, donde se representan las estructuras obtenidas mediante las técnicas de cañón de electrones y magnetrón sputtering. Las estructuras contienen una capa metálica con un espesor en un intervalo de 5-10 nm, y una capa de ZnO de 250 nm, dándonos un espesor final en un intervalo de 255-260nm.

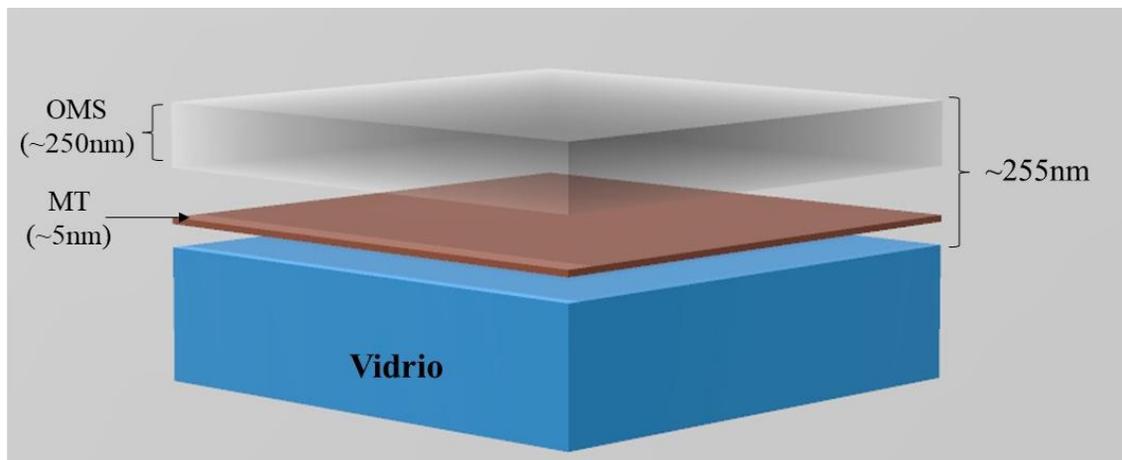


Figura 4.16 Esquema correspondiente a películas de nanocompuestos de estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS.

Efectos de tensión en la red y tamaño de cristalito promedio en función de la temperatura utilizada para los tratamientos térmicos en las películas de estructuras multicapas tipo-A de ZnO/MT/GS

Como se observó en la descripción de los resultados de los patrones de XRD de las estructuras tipo-A, se observaron esfuerzos generados por las técnicas de depósito utilizadas, principalmente la técnica de magnetrón sputtering que se desarrolla en condiciones fuera del equilibrio, en este sentido se propusieron una serie de tratamientos térmicos (TT) a

temperaturas de 250, 300, 350, 400 y 450 °C. Los TT tienen diferentes efectos relacionados con esfuerzos generados en la red debido a la incorporación del metal, estos efectos pueden ser analizados en el parámetro de red c y el tamaño de cristalito, mostrados en la figura a) y b).

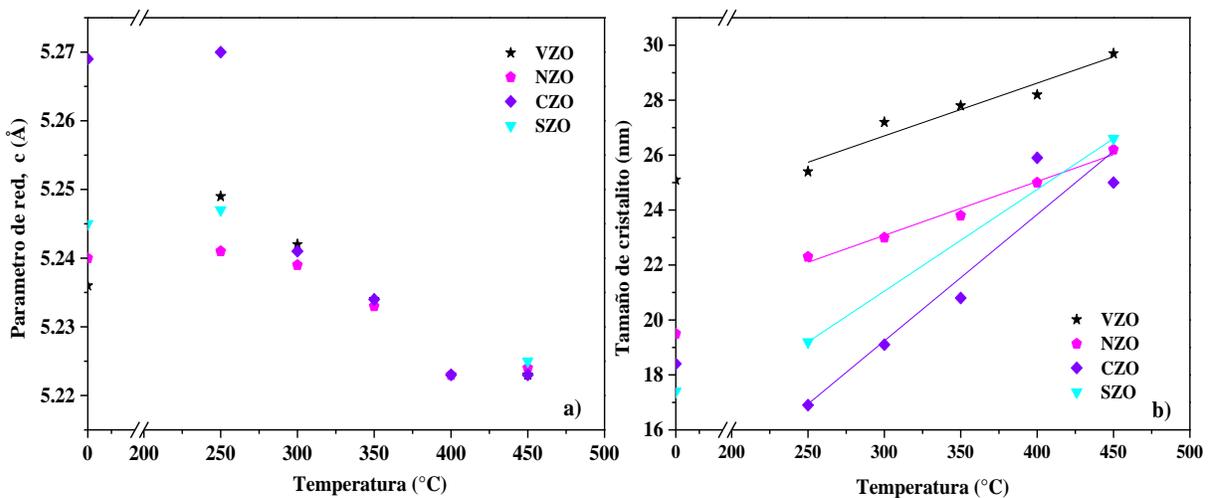


Figura 4.17 Gráfico de parámetro de red c a), y tamaño de los cristalitas b), correspondientes a las películas. de ZnO/MT/GS en función de la temperatura de tratamiento térmico.

Las películas obtenidas presentan esfuerzos, producidos a la posible incorporación de átomos de MT en la red de ZnO. Otro fenómeno observado es que al aplicar TT la tensión disminuye en especial a temperaturas de 400 y 450 °C, el estrés se mantiene constante para las diferentes películas de ZnO/MT/GS, como se observa en la figura 4.17 a). Los efectos relacionados con esfuerzos de tensión en la red son ocasionados por el método de síntesis utilizado magnetron sputtering, ya que las muestras fueron crecidas a temperatura ambiente, obteniendo muestras con características porosas como se muestra en el diagrama de zonas de la figura 3.3 (capítulo 3) [133], [134]. Además, las colisiones atómicas en la superficie durante el crecimiento que dan origen a deformación plástica generan un incremento de dislocaciones en la película.

En la figura 4.17 b), se presentan el tamaño de cristalito de las estructuras tipo-A de ZnO con MT (Ni, V, Cu y Ag) sin TT y con TT a temperaturas de 250, 300, 350, 400 y 450 °C. Donde se puede observar que el tamaño de cristalito depende de dos factores importantes, el primero es el tipo de metal utilizado para el depósito de las películas y el segundo es el efecto de recristalización, este último nos permite tener un tamaño de cristalito mayor con respecto a las muestras sin TT.

Modos de vibración mediante espectroscopia micro-Raman de las películas de estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los espectros micro-Raman para las películas de VZO, NZO, SZO y CZO sin y con TT, es posible observar las vibraciones de la fase würtzita del ZnO en las frecuencias de E_{2(low)} a 108.86 cm⁻¹, E_{2(high)} a 447.15 cm⁻¹. Los modos E₂ son asociados la banda característica de la fase wurtzita de ZnO con vibraciones de la red de Zn-O. Además, fue posible observar la presencia del modo A_{1(TO)} a 574 cm⁻¹, este modo de vibración es asociado a vacancias de oxígeno o la presencia de MT[128]. Por otra parte, se observó el fenómeno de fluorescencia el cual puede ser causado por la presencia de la capa metálica [135]; y la presencia de nanocristales en la película [136], [137].

Caracterización óptica mediante transmitancia de las películas de estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS.

Los resultados de transmitancia óptica de las películas de estructuras tipo-A mostraron franjas de interferencia, en los diferentes grupos de muestras; estas señales son generadas por efecto de reflexiones múltiples, y al espesor de la película. Además, es posible observar que las películas exhiben una transparencia óptica entre un 55 y 90 % en la región del visible para las películas que contienen V, Ni, y Cu. Sin embargo, para las películas que contienen Ag se puede observar un fenómeno de absorción que es atribuido a la resonancia del plasmón superficial, este fenómeno es causado la presencia de pequeñas islas metálicas

eléctricamente discontinuas [138]. Por otra parte, las estructuras de ZnO/MT/GS, presentan un ancho de banda de 3.16 a 3.26 eV, aproximados al valor teórico del ancho de banda del ZnO que es de 3.33 eV.

Caracterización eléctrica mediante el método de Hall-van der Pauw de películas de estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS.

El estudio de propiedades eléctricas por Hall-van der Pauw de las películas sin tratamiento térmico (S/T) se muestran en la Tabla 4.7, donde se puede observar que las muestras de ZnO/MT/GS son de conductividad tipo-n, con una concentración de portadores aproximada a 10^{21} cm⁻³, la concentración obtenida nos indica un comportamiento semimetálico posiblemente por el espesor de 5 nm de la capa del MT. Por otra parte, los resultados mostrados en las gráficas 4.5 y 4.9 muestra una disminución en la concentración de portadores debidos al proceso de TT, esta disminución puede ser atribuida al límite de solubilidad sólida del MT en la red de ZnO, donde a bajas concentraciones del dopante (MT), los iones de MT contribuyen la donación de electrones en la banda de conducción. Sin embargo, a mayor concentración del dopante, en este caso los átomos de MT actúan como una trampa de electrones y finalmente disminuye la concentración de portadores, y a factores como: la difusión de la capa del MT en la matriz de ZnO; la posible oxidación del MT y la recristalización de la muestra.

Tabla 4.7 Propiedades eléctricas correspondientes a las películas de ZnO/MT/GS sin TT por el método Hall-van der Pauw con campo magnético de 0.55 T.

<i>Muestra</i>	<i>Resistividad</i> (Ω -cm)	<i>Movilidad</i> (cm ² /Vs)	<i>Concentración</i> (cm ⁻³)
<i>CZO</i>	1.055x10 ⁻³	1.329	4.450x10 ²¹
<i>NZO</i>	1.831x10 ⁻³	1.044	3.263x10 ²¹
<i>VZO</i>	4.384x10 ⁻²	0.077	1.847x10 ²¹

4.2 Caracterización de películas multicapa tipo-B de ZnO y Ga₂O₃ impurificadas con TM

En esta sección se describen los resultados de los análisis estructurales, ópticos, eléctricos y morfológicos de las películas multicapas de ZnO/Cu/ZnO/GS (CZO) y Ga₂O₃/TM/ Ga₂O₃/GS, MT= Ag, Cu y Au. La finalidad de estas películas es utilizar una capa tipo colchón, es limitar el contacto con impurezas contenidas en el sustrato de vidrio y la disminución de esfuerzos en la red.

4.2.1 Películas de estructuras tipo- B de ZnO/Cu/ZnO/GS

4.2.1.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X

En este apartado se analizan las películas de estructuras tipo-B de óxido de zinc con cobre, ZnO/Cu/ZnO/GS (CZO). En la figura 4.18 a) se presenta el patrón XRD para un monocristal de ZnO utilizado como referencia y los patrones de las películas de CZO, empleado variación de potencia en la fuente RF de magnetron-sputtering en el depósito de la última película de ZnO de las estructuras.

En los patrones de difracción de las películas CZO, se puede observar que las muestras son policristalinas, presentando los planos cristalográficos (002), (012), (013) y (112) característicos de la estructura hexagonal (würtzita) de acuerdo con la carta cristalográfica ICSD #98-002- 9272. Así mismo, se puede observar que no hay presencia de señales características del Cu.

En la figura 4.18 b), es posible observar un desplazamiento del plano (002) de las películas obtenidas a potencias de 100, 150 y 200 W hacia ángulos menores en comparación con el patrón de XRD del monocristal de ZnO, lo que indica una condición de esfuerzos en la red, es decir, hay un aumento en la distancia interplanar d , causando un aumento en el parámetro de red c teniendo un máximo de 2.278 Å para la película CZO-150 W y un mínimo

para la película CZO-250 W, mostrados en la Tabla 4.8. Los esfuerzos son relacionados con imperfecciones en la red generadas por las colisiones generadas por las potencias utilizadas durante los crecimientos de las películas como se muestra en la figura 4.16 y la interacción de átomos de Cu en la red de ZnO.

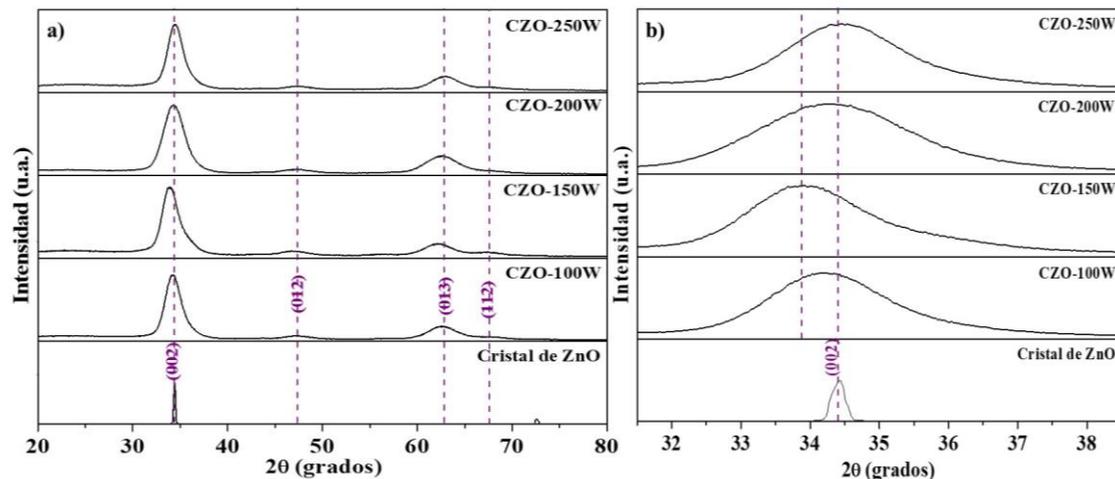


Figura 4.18 Patrón de XRD correspondientes a las películas de ZnO/Cu/ZnO/GS con variación de potencia en el depósito de la última capa de ZnO, sin TT a), análisis del desplazamiento del plano (002). Se incluye el patrón de XRD de un monocristal de ZnO (002), utilizado como referencia.

Tabla 4.8 Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO/Cu/ZnO/GS, con variación de potencia. Se incluyen los datos de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.

Muestra	2θ	Constante de red, c (Å)	Esfuerzos ξ_{zz} (%)	Tamaño de cristalito (nm)
CZO-00_100 W	34.238	5.238	0.498	4.8
CZO-00_150 W	33.969	5.278	1.266	4.7
CZO-00_200 W	34.320	5.226	0.268	3.6
CZO-00_250 W	34.502	5.199	-0.249	4.9
Cristal ZnO	34.412	5.212	---	---

4.2.1.2 Caracterización de las superficies por AFM

En la figura 4.19 se puede observar el análisis superficial de las películas de estructuras tipo-B de CZO, con variación de potencia en la última capa de la estructura, 100 W (CZO-00_100 W) y 250 W (CZO-00_250 W), y tratadas térmicamente a una temperatura de 250 °C con un tiempo de 30 min. (CZO-01_100 W y CZO-01_250 W), utilizando AFM en modo contacto sobre una superficie, con un área de 5µm x 5µm.

Las películas de estructuras CZO con variación de potencia, CZO-00_100 W y CZO-00_250 W presentaron superficies granuladas, típica en los crecimientos por la técnica de magnetron sputtering. Por otra parte, se obtiene una raíz cuadrada media (RMS) de la rugosidad de 6.110-2.627 nm, siendo la de menor rugosidad la muestra CZO-01_250 W y un tamaño de grano promedio de aproximadamente 160 nm, para las muestras CZO-00_100 W, CZO-01_100 W y CZO-00_250 W, mientras que la estructura CZO-01_250 W presenta un tamaño de grano de 116 nm como se observa en la Tabla 4.9. La disminución de la rugosidad puede ser atribuida a dos factores, el primero a la potencia utilizada durante el depósito de la película de ZnO, y la segunda a los tratamientos térmicos aplicados en las estructuras, esta puede asociarse a la recristalización de la película[139].

Tabla 4.9 Valores de rugosidad promedio, RMS y tamaño de grano promedio correspondientes a las películas de ZnO/Cu/ZnO/GS sin TT y con TT a 250 °C durante 30.

<i>Nombre de la muestra</i>	<i>Rugosidad promedio (nm)</i>	<i>RMS (nm)</i>	<i>Tamaño de grano (nm)</i>
<i>CZO-00_100 W</i>	6.110	7.599	161
<i>CZO-01_100 W</i>	2.843	3.575	162
<i>CZO-00_250 W</i>	2.627	3.413	160
<i>CZO-01_250 W</i>	1.638	2.075	116

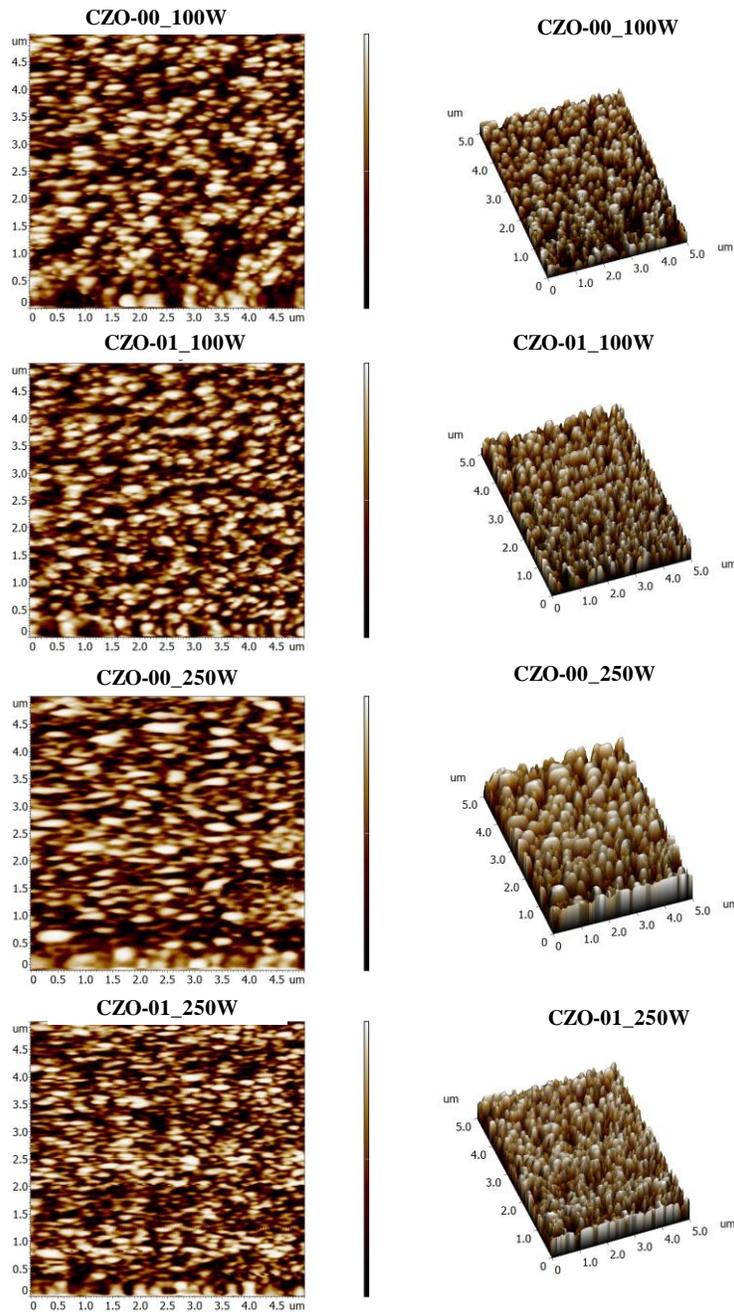


Figura 4.19 Micrografías correspondientes a las películas de ZnO/Cu/ZnO/GS, sin y con TT a 250 °C durante 30 min.

4.2.1.3 Caracterización óptica por transmitancia

Los resultados de la caracterización mediante transmitancia óptica de las películas crecidas por el método propuesto de multicapas, sin TT (CZO figura 4.20 a) y con TT a 250 °C (CZO-01 figura 4.21 a), en los espectros de transmitancia se observaron las franjas de interferencia, estas señales son generadas por efecto de la reflexión, con poca dispersión o absorción debida al volumen de la película. Además, es posible observar que las películas exhiben transparencia óptica en la región del visible (entre un 90 % y 60 %). Siendo la de mayor transparencia óptica la estructura depositada a 250 W en la última capa de ZnO y la de menor transparencia óptica la estructura depositada a una potencia de 150 W.

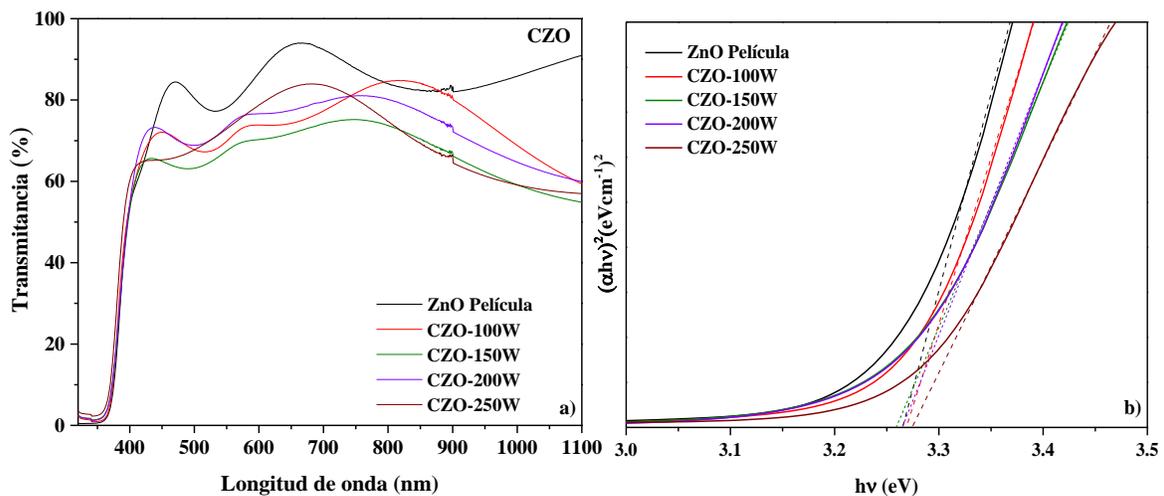


Figure 4.20 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas de ZnO/Cu/ZnO/GS sin TT a) y gráfica de Tauc b). Se incluyen los datos de una película de ZnO, utilizada como referencia.

Los espectros de transmitancia de las películas de estructuras CZO (figura 4.20 a), y CZO-01 (figura 4.21 a) revelan bandas de interferencia que van de la región del azul al infrarrojo, esto puede ser atribuido a dos razones: la primera, es asociada a la presencia de la capa nanométrica de Cu, la cual estaría modificando las propiedades ópticas del ZnO; la segunda el Cu estaría produciendo resonancia del plasmón superficial (SPR, surface plasmon resonance, en inglés). Este efecto es producido cuando es confinado un metal por un aislante, además el SPR es atribuido a la forma de la partícula. Por otra parte, las películas de las

estructuras CZO-01, presentan una disminución en las interferencias, esto puede estar asociado con la recrystalización de la estructura durante el tratamiento térmico aplicado.

En las figuras 4.20 b) y 4.21 b), se presentan los cálculos del ancho de la banda prohibida por el método de Tauc, donde se puede observar que las películas presentan un ancho de banda entre 3.26-3.29 eV.

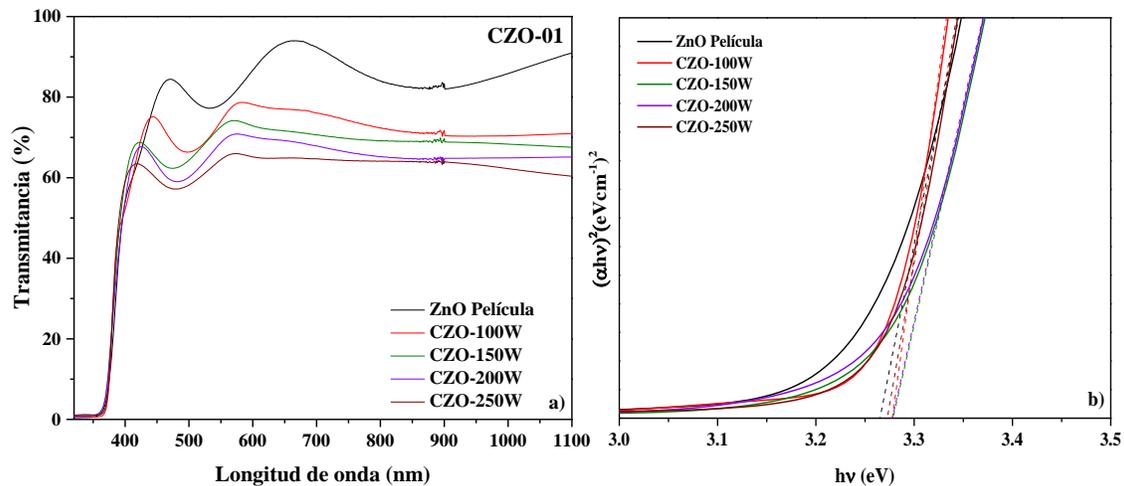


Figure 4.21 Espectros de transmitancia correspondiente a las estructuras de ZnO/Cu/ZnO/GS, con TT CZO-01 a) y gráfica de Tauc b). Se incluyen los datos de una película de ZnO, utilizada como referencia.

4.2.1.4 Caracterización eléctrica mediante el método Hall-van der Pauw.

Las propiedades eléctricas de las estructuras de CZO se muestran en la figura 4.22. Debe mencionarse que las películas de ZnO sin la capa intermedia de Cu resultaron altamente resistivas por lo que sus propiedades eléctricas no se pudieron medir. En la figura 4.21 se incluyen las propiedades eléctricas de las películas sin TT CZO-00 y con TT a 250 °C (CZO-01) y 350 °C (CZO-02) durante 30 min. En las estructuras de CZO-00 se puede observar una disminución en la concentración de portadores y alta movilidad cuando la última capa de ZnO es crecida por sputtering a una potencia de 100 W, esto puede ser atribuido a que a potencias pequeñas la técnica de sputtering genera menor cantidad de defectos. Por otra parte

cuando las estructuras son tratadas térmicamente existe una disminución de la concentración de portadores, sin embargo, en las muestras con TT a 250 °C existe un comportamiento inestable el cual es característico de los óxidos y la movilidad, este comportamiento puede ser asociado a la difusión u oxidación de los átomos de Cu⁺, ya que en trabajos previos se ha observado una ligera oxidación del cobre²¹ a bajas temperaturas [140]. Además, Sivaramakrishnan et al.[132], sugieren que la disminución de la movilidad en este tipo de estructuras, está asociadas a islas de Cu en la matriz de ZnO que actúan como sitios de dispersión. [141].

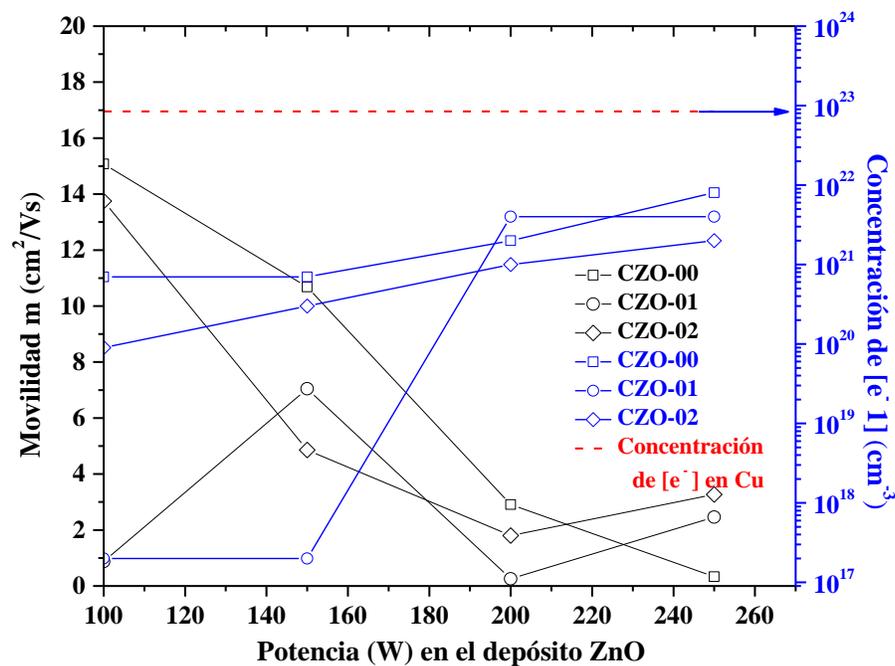


Figura 4.22 Movilidad Hall y concentración de portadores en función de variación de potencia para las estructuras de ZnO/Cu/ZnO/GS sin TT (CZO-00) y con TT a 250 °C (CZO-01) y a 350 °C (CZO-02) durante 30 min.

²¹ El cobre presenta una concentración de $8.45 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, representado en la gráfica de la figura 4.22 con la línea punteada roja.

4.2.1.5 Caracterización de Magnetorresistencia

Los resultados de magnetorresistencia se realizaron a temperatura ambiente para las estructuras ZnO/Cu/ZnO/GS (CZO) con variación de potencia, sin TT CZO-00 y tratadas térmicamente a 250 °C CZO-01 durante 30 min se presentan en la figura 4.23. Donde se puede observar que el comportamiento de la respuesta de magnetorresistencia para las películas CZO-00 en presencia de un campo magnético aumenta. Así mismo se puede observar que para las muestras crecidas a una potencia de 100 W la respuesta de magnetorresistencia es mayor, lo cual coincide con las propiedades eléctricas, además de que como se mencionó en propiedades eléctricas, la potencia de 100 W utilizada en el depósito genera menor cantidad de defectos. Por otra parte, no se observan cambios representativos en la magnetorresistencia en las muestras crecidas con potencia 150 W y con tratamientos térmicos de 150, 200 y 250 °C, CZO-01_150, 200 y 250. Mientras que la muestra CZO-01_100 W, presenta un aumento en la MR de 2.6 % en comparación con la muestra CZO-00_100 W.

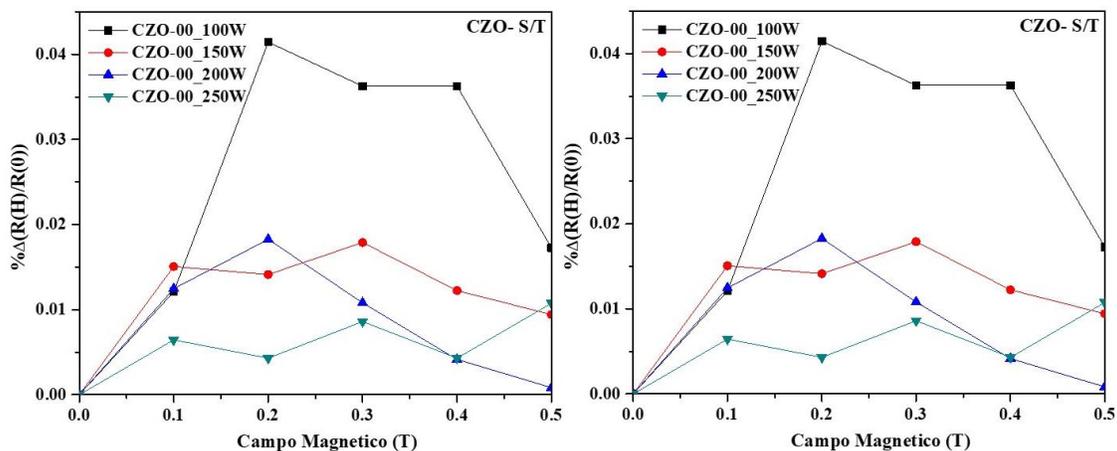


Figura 4.23 Caracterización de magnetorresistencia para las estructuras de ZnO/Cu/ZnO/GS con variación de potencia CZO-00 y tratadas térmicamente a 250 °C CZO-01 durante 30 min.

Películas de nanocompuestos de películas de estructuras tipo-B de Ga₂O₃/MT/Ga₂O₃/GS

En la siguiente sección se describen las estructuras tipo-B, utilizando óxido de galio como, matriz de OMS, y Cu, Ag y Au, como, metales de transición. Los MT, fueron seleccionados de acuerdo con las características observadas en las estructuras tipo-A y-B de ZnO, relacionadas con la presencia del plasmon superficial.

4.2.2 Películas de nanocompuestos de películas de estructuras tipo-B de Ga₂O₃/Cu/Ga₂O₃/GS

4.2.2.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X

En este apartado se analizan las estructuras tipo-B de Ga₂O₃/Cu/ Ga₂O₃/GS (CGO). En la figura 4.24 se presenta el patrón de difracción de rayos X de cobre (Cu) metálico, reportado en la base de datos de la ICSD #98-005-3247, con estructura cristalina cúbica y una película de óxido de galio amorfo (a-Ga₂O₃) depositadas por la técnica de magnetron sputtering, utilizados como referencia para ser comparados con las estructuras tipo-B de CGO, sin TT (CGO-00) y con TT a una temperatura de 350 °C con tiempos de 50 (CGO-01), 100 (CGO-02) y 150 (CGO-03) min. Se puede observar que la estructura CGO-00 es principalmente óxido de galio amorfo (a-Ga₂O₃), con la presencia de la señal de difracción de Cu en su fase cúbica con orientación en el plano (111), de acuerdo con la carta cristalográfica ICSD # 98-005-3247. Por otra parte, a medida que las estructuras CGO-01, CGO-02 y CGO-03 son tratadas térmicamente se presentan cambios estructurales conforme se incrementa el tiempo del TT, observándose una recristalización del Ga₂O₃-amorfo en los planos (113), (115) y (044) característicos de la fase metaestable gamma (γ) perteneciente al sistema cúbico del Ga₂O₃ de acuerdo con la base de datos ICSD #98-015-2085.

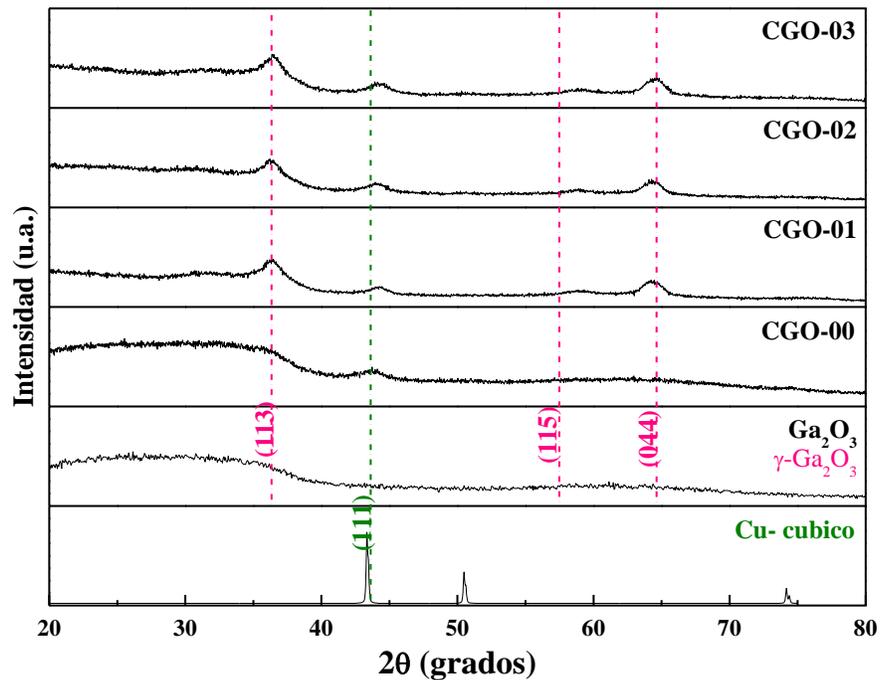


Figura 4.24 Patrones de XRD correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Cu/ Ga₂O₃/GS sin y con TT a una temperatura de 350 °C por tiempos de 50, 100 y 150 min. Se incluye el patrón de XRD de una película de Ga₂O₃ y de cobre metálico, utilizados como referencias.

4.2.2.2 Caracterización de las superficies por SEM

Las superficies de las estructuras de Ga₂O₃/Cu/ Ga₂O₃/GS sin TT (CGO-00) presentaron una apariencia transparente a simple vista. La micrografía de FE-SEM de las estructuras CGO-00, mostrada en la figura 4.25, presenta una superficie de forma granular, después de tratar térmicamente a 350 °C la estructuras por un tiempo de 150 min, se observan cambios superficiales relevantes, observándose en la superficie cristales de ~100 nm en forma de octaedros, la formación de los octaedros puede ser atribuida a la presencia del Cu [142]. El análisis composicional mostró que las películas tienen un contenido de galio ~13.96, cobre ~1.13 y oxígeno ~84.9 % atómico, lo cual nos indica que el metal (Cu) se encuentra por debajo del 3 % atómico.

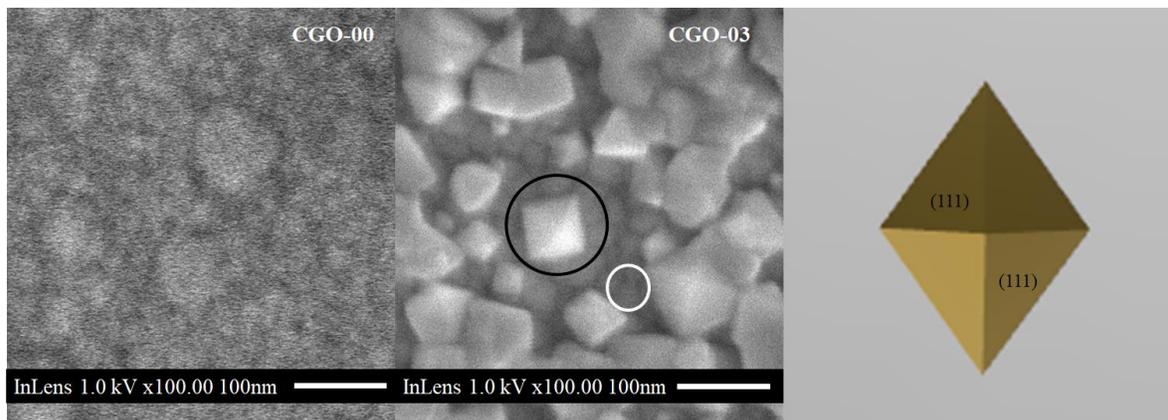


Figura 4.25 Micrografías obtenidas por SEM correspondientes a las películas de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GS}$ sin y con TT a una temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ con un tiempo de 150 min.

4.2.2.3 Caracterización óptica por transmitancia

En la figura 4.26 se muestran los resultados de los espectros de transmitancia de una película de Ga_2O_3 (utilizada como referencia), y de las estructuras $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GS}$ (CGO-00) sin y con TT a temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante tiempos de 50 (CGO-01), 100 (CGO-02), 150 (CGO-03) y 200 (CGO-04) min.

Los espectros de transmitancia evaluados en un intervalo de 250 a 1100 nm de las muestras CGO sin y con TT exhiben una transmitancia óptica entre el 70 y 75 %, mientras que la película de Ga_2O_3 presenta una transparencia cercana al 100 %, como se puede observar la transparencia óptica del Ga_2O_3 disminuye con la presencia de la película de Cu. Además se revelaron bandas de absorción en la región del azul al infrarrojo, este tipo de respuesta de transmitancia se encuentra entre los resultados producidos por películas de metálicas de espesores menores a 5 nm[138] confinadas entre películas de un aislante produciendo resonancia del plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés). Así mismo, se observa que los tratamientos térmicos producen desplazamientos del plasmón, lo cual se puede a fenómenos de dispersión producidos las partículas[143].

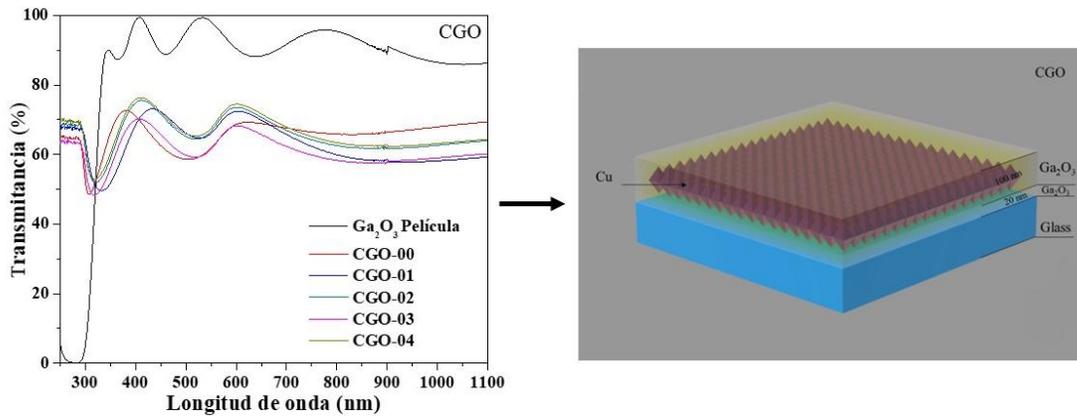


Figura 4.26 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Cu/Ga₂O₃/GS sin TT CGO-00 y con TT a 350 °C por tiempos de 50, 100, 150 y 200 min. Se incluye el espectro de una película de Ga₂O₃, utilizada como referencia.

4.2.3 Películas de nanocompuestos de estructuras tipo-B de Ga₂O₃/Ag/ Ga₂O₃/GS

4.2.3.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X

En este apartado se analizan las estructuras tipo-B de Ga₂O₃/Ag/ Ga₂O₃/GS (SGO). En la figura 4.27 se presenta el patrón de XRD de plata (Ag) metálica, reportado en la base de datos de ICSD #98-004-4387, con estructura cristalina cúbica y una película de óxido de galio amorfa (a-Ga₂O₃) depositadas por la técnica de magnetron sputtering, utilizados como referencia, además de las estructuras tipo-B de SGO sin TT (SGO-00) y con TT a una temperatura de 350 °C en tiempos de 50 (SGO-01), 100 (SGO-02) y 150 (SGO-02) min., donde se puede observar que la película de Ga₂O₃ es de carácter nanocrystalino presentando una fase metaestable gamma (γ) característica del Ga₂O₃ de acuerdo con la base de datos ICSD #98-015-2085. Por otra parte, en la estructura multicapa SGO-00 se observa principalmente óxido de galio (Ga₂O₃) con una distribución de líneas de difracción producidas por Ag en su fase cúbica con orientación en los planos (111) y (002) de acuerdo con la carta cristalográfica ICSD #98-004-4387. Así mismo, se observar la recristalización del γ-Ga₂O₃ con un sistema cristalino cúbico, de la misma manera que los patrones de

difracción observados en la figura 4.24 para películas de estructuras multicapa de Ga₂O₃/Cu/Ga₂O₃/GS.

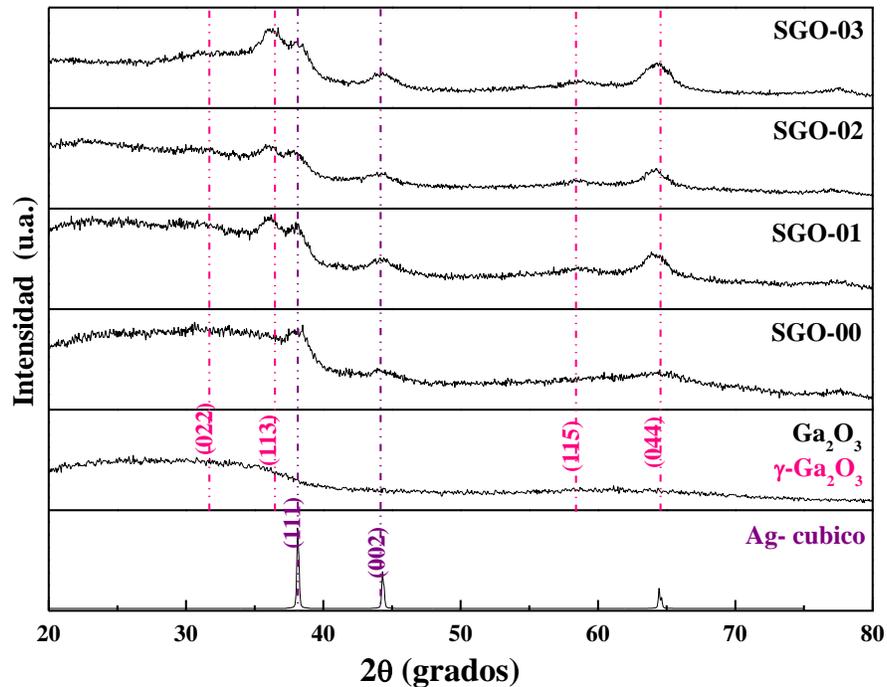


Figura 4.27 Patrones de XRD correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Ag/Ga₂O₃/GS sin y con TT a una temperatura de 350 °C por tiempos de 50, 100 y 150 min. Se incluye el patrón de XRD de una película de Ga₂O₃ y de plata metálica, utilizados como referencias.

4.2.3.2 Caracterización de las superficies por SEM

Las superficies de las estructuras de Ga₂O₃/Ag/Ga₂O₃ sin TT (SGO-00) presentaron una apariencia transparente a simple vista. Por otra parte, en las micrográficas de FE-SEM de las estructuras SGO-00, mostradas en la figura 4.28, presentan una superficie granular, después de tratar térmicamente las estructuras por un periodo de 150 min, se observan cambios relevantes de la superficie observándose cristales de aproximadamente 30 nm en forma de poliedros. El análisis composicional mostro que las películas tienen un contenido de galio ~27.01, plata ~3.09 y oxígeno ~69.90 % atómico, lo cual nos indica que el metal (Ag) se encuentra alrededor del 3 % atómico.

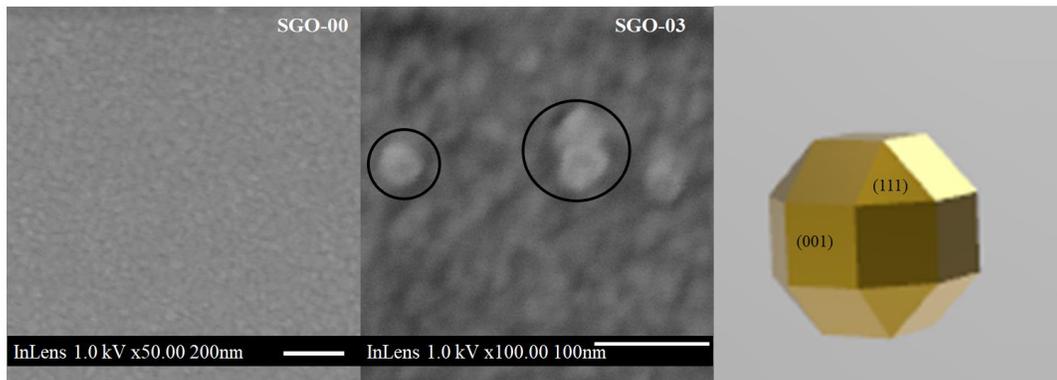


Figura 4.28 Micrografías obtenidas por SEM correspondientes a las películas de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GS}$ sin y con TT a una temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ con un tiempo de 150 min.

4.2.3.3 Caracterización óptica por transmitancia

En la figura 4.29 se muestran los resultados de los espectros de transmitancia en un intervalo de 350 a 1100 nm de una película de Ga_2O_3 y se comparó con la estructura $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GS}$ (SGO-00) sin y con TT a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante tiempo de 50 (SGO-01), 100 (SGO-02), 150 (SGO-03) y 200 (SGO-04) min. Los espectros de transmitancia evaluados en un intervalo de 250 a 1100 nm de las muestras SGO sin y con TT exhiben una transmitancia óptica de alrededor del 90 %, mientras que la película de Ga_2O_3 presenta una transparencia cercana al 100 %, como se puede observar la transparencia óptica del Ga_2O_3 disminuye con la presencia de la película de Ag. Los espectros de transmitancia revelaron bandas de absorción en la región del azul al infrarrojo, los cuales son asociados a efectos de la SPR descritos en la sección 4.2.2.3 en las películas de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GS}$.

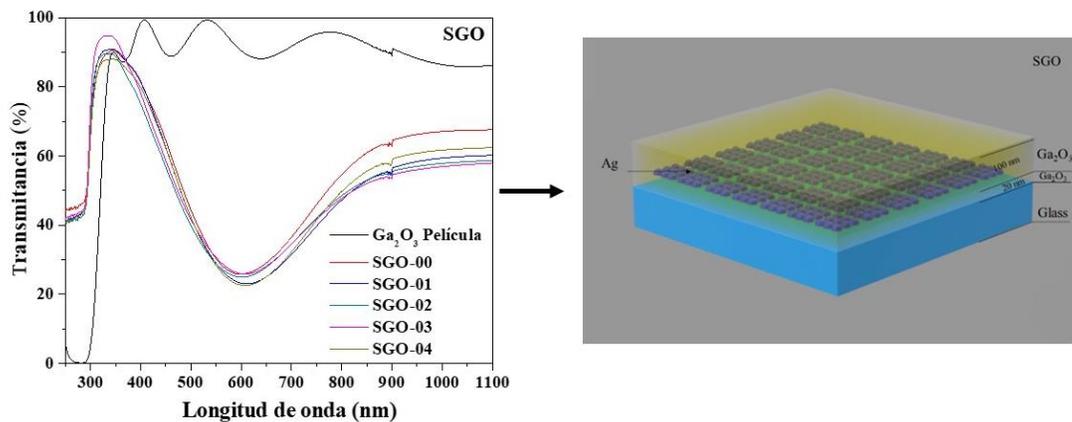


Figura 4.29 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas de Ga₂O₃/Ag/Ga₂O₃/GS sin TT SGO-00 y con TT a 350 °C por tiempos de 50, 100, 150 y 200 min. Se incluyen el espectro de una película de Ga₂O₃, utilizada como referencia.

4.2.4 Películas de nanocompuestos con estructuras tipo-B de Ga₂O₃/Au/ Ga₂O₃/GS

4.2.4.1 Propiedades estructurales por difracción de rayos X

En este apartado se analizan las estructuras tipo-B de Ga₂O₃/Au/Ga₂O₃/GS (GGO). En la figura 4.30 se presenta el patrón de difracción de rayos X para oro (Au), reportado en la base de datos de ICSD #98-006-4701, con estructura cristalina cúbica y una película de óxido de galio amorfa (a-Ga₂O₃) depositadas por la técnica de magnetrón sputtering, utilizados como referencia, para compararlos con las estructuras tipo-B de GGO, sin TT (GGO-00) y con TT a una temperatura de 350 °C con tiempos de 50 (GGO-01), 100 (GGO-02) y 150 (GGO-02) min., donde se puede observar que la película de Ga₂O₃ es de carácter nanocrystalino presentando una fase metaestable gamma (γ) característica del Ga₂O₃ de acuerdo con la base de datos ICSD #98-015-2085. Por otra parte, en la estructura multicapa GGO-00 se observa principalmente óxido de galio (Ga₂O₃) con una distribución de líneas de difracción producidas por Au en su fase cúbica con orientación en los planos (111), (002) y (113) de acuerdo con la carta cristalográfica ICSD #98-006-4701. Así mismo, se observar la recristalización del γ -Ga₂O₃ presentando un sistema cristalino cubico, de la misma manera

que los patrones de difracción observados en la figura 4.24 para películas de Ga₂O₃/Cu/Ga₂O₃.

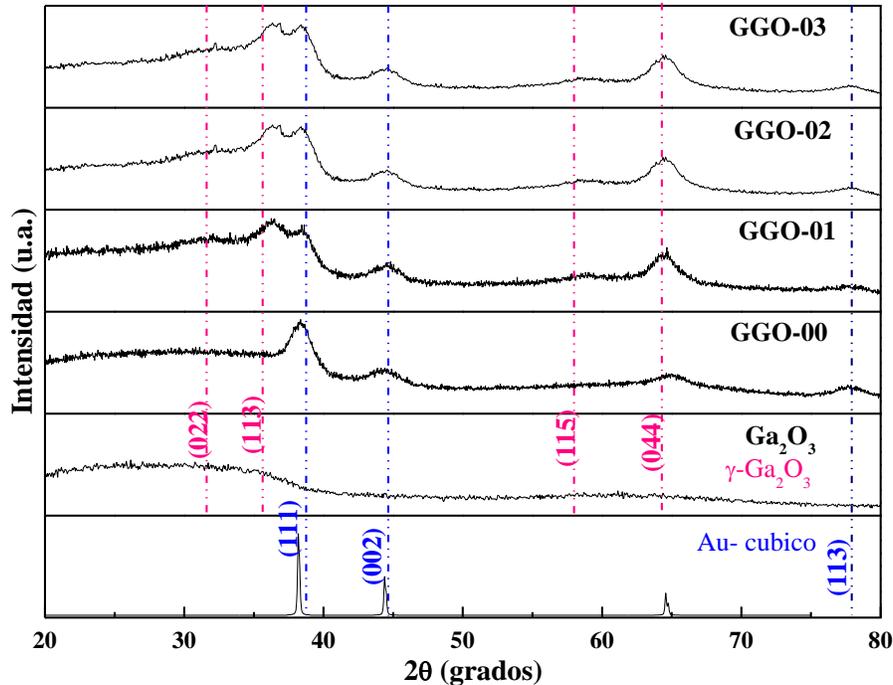


Figura 4.30 Patrones de XRD correspondientes a las películas Ga₂O₃/Au/Ga₂O₃ sin y con TT a una temperatura de 350 °C por tiempos de 50, 100 y 150 min. Se incluye el patrón de XRD de una película de Ga₂O₃ y de oro metálico, utilizados como referencias.

4.2.4.2 Caracterización de la superficie por SEM

Las superficies de las estructuras de Ga₂O₃/Au/Ga₂O₃ sin TT (GGO-00) presentaron una apariencia transparente a simple vista. Por otra parte, en las micrografías de FE-SEM de las estructuras GGO-00, mostradas en la figura 4.31, presentan una superficie uniforme sin ningún detalle cristalino, después de tratar térmicamente las estructuras por un periodo de 150 min, se observan cambios superficiales relevantes obteniendo en la superficie cristales de ~100 nm en forma de octaedros. El análisis composicional mostró que las películas tienen un contenido de galio ~17.15, oro ~0.96 y oxígeno ~81.89 % atómico, lo cual nos indica que el metal (Au) se encuentra por debajo del 1 % atómico.

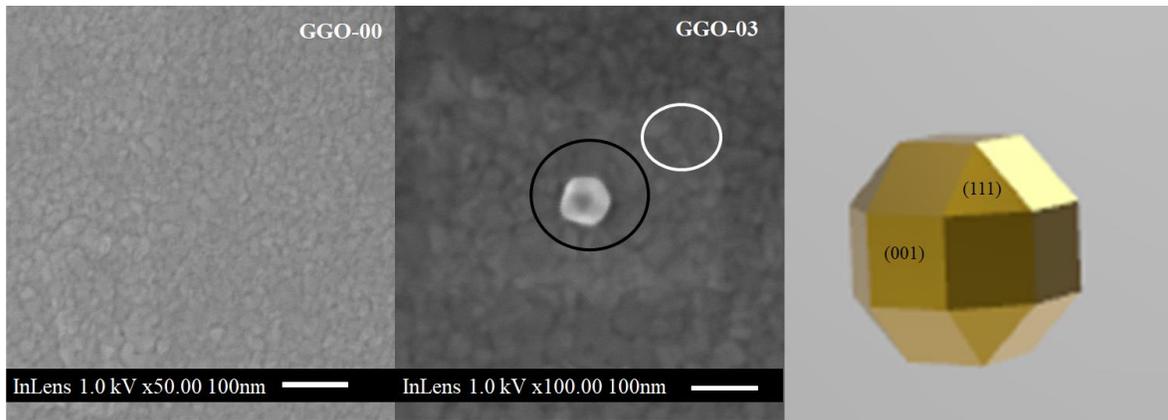


Figura 4.31 Micrografías obtenidas por SEM correspondientes a las películas de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GS}$ sin y con TT a una temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ con un tiempo de 150 min.

4.2.4.3 Caracterización de óptica por transmitancia

En la figura 4.32 se muestran los resultados de los espectros de transmitancia en un intervalo de 350 a 1100 de una Ga_2O_3 , los resultados obtenidos se comparan con la estructura $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (GGO-00) sin y con TT a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante tiempos de 50 (GGO-01), 100 (GGO-02), 150 (GGO-03) y 200 (GGO-04) min. Los espectros de transmitancia revelaron bandas de absorción en la región del azul al infrarrojo que son asociados a efectos de la SPR descritos en la sección 4.2.2.3 en las películas de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$.

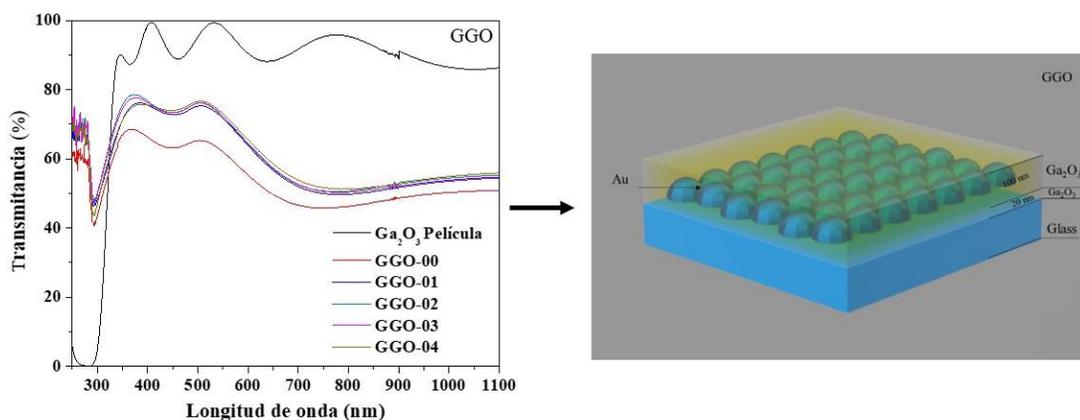


Figura 4.32 Espectros de transmitancia correspondientes a las películas de $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GS}$ sin TT GGO-00 y con TT a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por tiempos de 50, 100, 150 y 200 min. Se incluye el espectro de una película de Ga_2O_3 , utilizada como referencia.

Discusión de resultados.

Caracterización de películas de nanocompuestos tipo-B de ZnO/MT/ZnO y Ga₂O₃/MT/Ga₂O₃.

En esta sección se presentaron los resultados de la serie de películas tipo-B crecidas utilizando el proceso de síntesis de las películas multicapas o de la forma I, tipo-B descrito en la sección 2.7.2. Es importante mencionar que los parámetros utilizados para la síntesis de las películas tipo-B fueron determinados una vez examinados los resultados de las estructuras tipo-A, estos parámetros son: incorporar una capa entre buffer o colchón entre la película metálica y el substrato; selección de metales utilizados (metales del grupo IB= Cu, Ag y Au), así como, las temperaturas de tratamiento térmico, con la finalidad de la difusión del metal en una matriz de óxido semiconductor, y en base a las características ópticas y eléctricas obtenidas en las películas de tipo-A, cuando se les aplica un tratamiento térmico.

Los resultados obtenidos a través del método indicaron que a partir de estructuras tipo-B sin y con TT a temperaturas de 250 y 350 °C es posible modificar características estructurales, ópticas, eléctricas (para las películas de ZnO con Cu) y morfológicas del ZnO y Ga₂O₃ debido a la influencia de la capa intermedia de metal de transición. Las películas de tipo-B se dividieron en dos grupos: el primero es de ZnO con Cu y en el segundo Ga₂O₃ con metales del grupo IB (Cu, Ag y Au). Las series de muestras se crecieron con espesores del orden de 200 nm, que fueron objeto de un análisis de la estructura cristalina y de la morfología superficial mediante XRD, AFM y SEM. Además, se analizaron las propiedades ópticas, eléctricas y magnetorresistivas para el caso de las muestras de ZnO.

Los resultados de las propiedades estructurales mostraron una importante influencia debida a la variación de potencia utilizada en la última capa de las estructuras tipo-B, mostrando películas de carácter policristalino, con crecimiento preferencial en los planos (002), (012), (013) y (112), característicos de la fase hexagonal. Además, se observa un ensanchamiento de los picos de difracción, el ensanchamiento en los picos es característico de películas nanocristalinas. En este sentido se realizó el cálculo de tamaño de cristal, obteniendo valores para el tamaño de cristalito de alrededor de 3.6 a 4.9 nm, los valores

obtenidos del tamaño de cristalito pueden estar asociados con la variación de potencia para el depósito de la última capa (estos resultados son sin TT). Por AFM se pueden observar que las películas presentan superficies un tamaño de grano de alrededor de 161 nm, mientras que los resultados obtenidos con TT tienen un tamaño de grano de 116 a 160 nm, lo que nos indica una recristalización a temperaturas de 250 y 350 °C.

Para las estructuras de Ga₂O₃/MT/Ga₂O₃/GS se observa que la presencia de la capa del MT nos permite obtener la fase gama del óxido de galio de manera policristalina. La concentración de los diferentes metales se encuentra por encima del límite de solubilidad, lo que nos permite observar señales características de los mismos. En consecuencia, se puede observar la formación de nanocompuestos. Además, cuando las películas son tratadas térmicamente, se observa una definición en los picos lo que nos indica una recristalización de las películas. Por otra parte, los TT y MT nos permiten obtener películas de carácter nanocristalino como se muestra en la figura 4.33, donde se presentan los tamaños de cristalito para las muestras de Ga₂O₃/MT/Ga₂O₃/GS.

El estudio del análisis superficial mediante SEM, nos permitió observar que uso de los MT como capa intermedia y los tratamientos térmicos, generan cambios en la superficie de las estructuras tipo-B mostrando en primera instancia, superficies características de películas crecidas por la técnica de magnetron sputtering, como se muestra en el diagrama de zonas (figura 3.3, capítulo 3). Una vez que las películas son tratadas térmicamente se observa la formación de estructuras nanométricas con diferentes morfologías como tetraedros y octaedros.

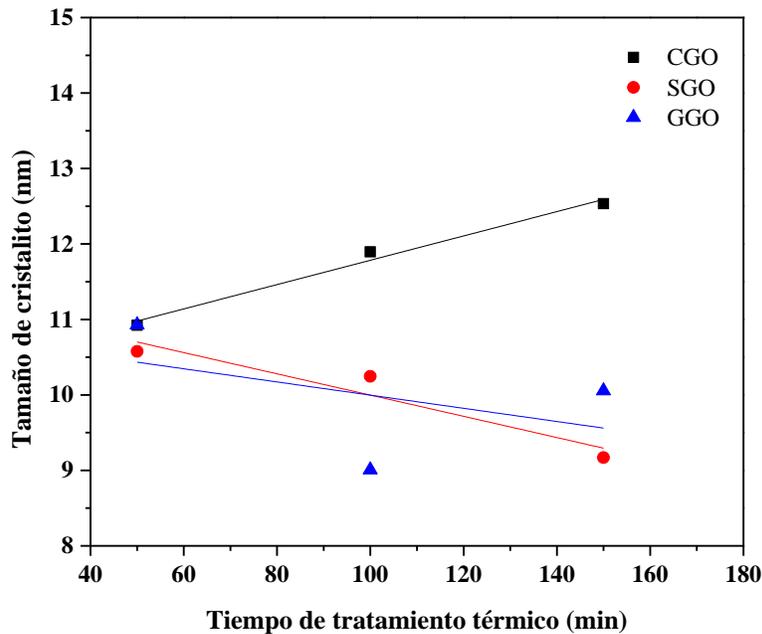


Figura 4.33. Tamaño de cristalito para las estructuras Ga₂O₃/MT/ Ga₂O₃/GS con TT a 350 °C a tiempos de 50, 100 y 150 min.

El aspecto que presentan la superficie de las estructuras Ga₂O₃/MT/Ga₂O₃/GS es distinto en comparación con las estructuras preparadas por el método tipo-A ZnO/Ag/GS, como se muestra en la figura 4.34a), donde se presentan diferentes microfotografías de tomadas con un microscopio óptico con aumentos de 50x, donde se puede observar que las estructuras, presentan pequeños bordes en la superficie. Este tipo de superficies es generado por la degradación de la superficie causada por la humedad y la baja adherencia que presentan las películas de plata sobre sustratos de vidrio. Un estudio realizado por Ross[144] nos menciona que la baja adherencia que presenta la plata es causada principalmente por la aglomeración en la etapa inicial del crecimiento, produciendo una reestructuración física por cambios en la energía libre y la difusión. Además, la temperatura, el sustrato, la contaminación por partículas y el óxido de zinc utilizado para su síntesis juegan un papel importante en el proceso de degradación de la película[144]. Con la finalidad de disminuir estos efectos causados por el óxido de zinc se utilizó en esta etapa Ga₂O₃, para la síntesis de

las diferentes estructuras con cobre, plata y oro, como es posible observar en la figura 4.34b), la apariencia de la superficie es más limpia cuando se utiliza Ga₂O₃, obteniendo una superficie homogénea y sin defectos observables.

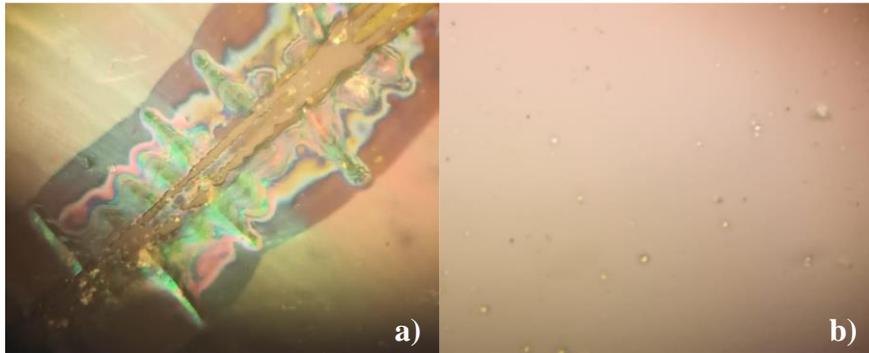


Figura 4.34 Superficie de las estructuras de ZnO/Ag/GS a) y Ga₂O₃/MT/Ga₂O₃/GS b).

De los resultados de transmitancia, para las estructuras de ZnO/Cu/ZnO/GS se puede observar un incremento en la transparencia óptica de las estructuras tipo-B (ZnO/Cu/ZnO/GS) en comparación con las estructuras tipo-A (ZnO/Cu/GS). Esta transparencia óptica es atribuida a la presencia de una capa de ZnO entre el sustrato y el metal, además de la variación de potencia en la última capa. Además, se puede observar resonancia del plasmón localizada (SPR) este puede ser atribuido a la presencia de la capa nanométrica de Cu, la cual estaría modificando las propiedades ópticas del ZnO. La resonancia del plasmón localizado (SPR), se produce cuando un metal se confina con aislantes, además el SPR es atribuido a la forma de la partícula. Este fenómeno es posible apreciarlo con mayor precisión en las muestras de Ga₂O₃ con metales del grupo IB (Cu, Ag y Au).

Las propiedades eléctricas de las estructuras de ZnO/Cu/ZnO/GS, obtenidas con variación de potencia en la última capa, revelan que cuando las estructuras son tratadas térmicamente existe una disminución de la concentración de portadores. Este comportamiento puede ser asociado a la compensación de electrones debida a la incorporación de átomos de Cu en la red de ZnO, y a la difusión u oxidación de los átomos de Cu. Así mismo se puede observar que, para las muestras crecidas a una potencia de 100

W, la respuesta de magnetorresistencia es mayor, lo cual coincide con las propiedades eléctricas.

4.3 Caracterización de películas de ZnO y Ga₂O₃ producidas en la forma II mediante la técnica de co-sputtering.

Se presentan los resultados obtenidos de las películas semiconductoras de nanocompuestos de ZnO y de Ga₂O₃ con MT por el método de co-sputtering.

En la sección 4.3.2 se presentan los resultados para el caso de muestras de TZO (ZnO+Ti). Posteriormente, en la sección 4.3.3, los resultados de TGO (Ga₂O₃+Ti), para establecer una correlación entre el óxido de zinc y la concentración de Ti incorporado en la estructura cristalina, se analizó la morfología, las propiedades eléctricas, ópticas y la magnetorresistencia²².

Es bien conocido el interés de producir películas de óxidos metálicos con metales de transición con espesores nanométricos reside en su posible aplicación posterior en dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y opto-espitrónicos.

4.3.1 Películas depositadas por el método de co-sputtering de TZO y TGO

Las superficies obtenidas de las películas depositadas por el método de co-sputtering de óxidos metálicos nanocompuestos con Ti (TZO y TGO) presentan un aspecto tipo espejo de las películas. Al aumentar la concentración del Ti (como se indica en la figura 4.35 para las películas de TGO), la apariencia de la superficie adquiere una transición de translucido a opaco. Además, utilizando un microscopio metalográfico se puede observar que las superficies presentan buena uniformidad.

²² En especial para las muestras de ZnO con Ti



Figura 4.35 Característica superficiales de las películas de Ga_2O_3+Ti/GS nanocompuestos en función de la concentración de Ti, obtenidas por el método de co-sputtering.

4.3.2 Películas de nanocompuestos forma-II de TZO por co-sputtering

4.3.2.1 Caracterización estructural por XRD

Para determinar la estructura cristalina de las películas de la forma II de TZO depositadas mediante el método de co-sputtering utilizando una potencia de 150 W para el depósito de ZnO y variación de potencia en el co-depósito de Ti (5, 10, 15 y 25 W), se analizaron por difracción de rayos X. Los espectros de las películas obtenidas de TZO fueron comparadas con las de un monocristal de ZnO como se muestra en la figura 4.36. Los difractogramas de las películas de TZO y el monocristal fueron identificadas mediante la base de datos de la ICSD #98-002-9272, donde se observó que las estructuras presentan fase tipo würtzita con orientación preferencial²³ en el plano (002), lo cual nos indica que las estructuras de TZO presentan un crecimiento a lo largo del eje-*c*, en dirección perpendicular al sustrato.

²³ Un resultado conocido es que las películas delgadas (nanométricas) depositadas por diferentes técnicas posee una orientación preferencial.

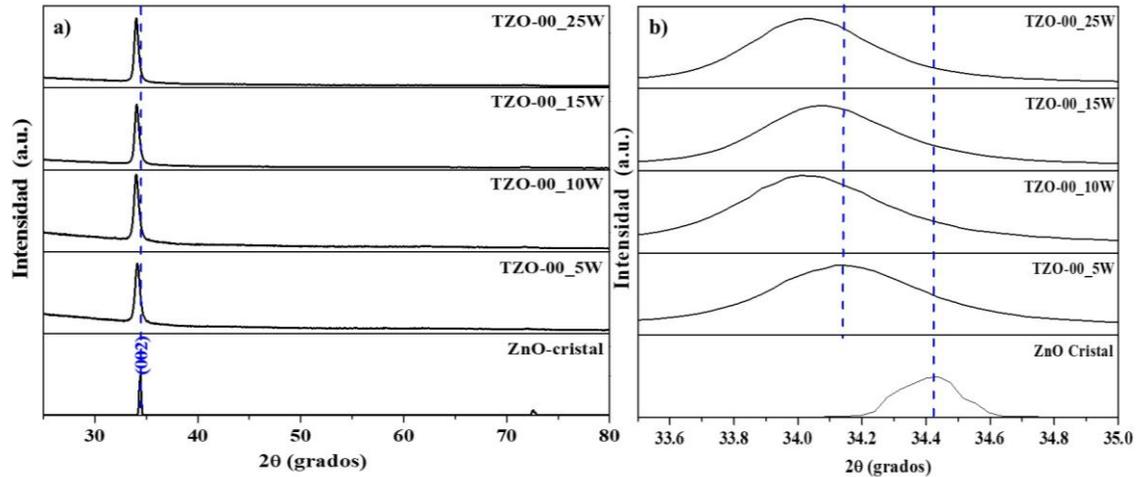


Figura 4.36. Patrón de XRD correspondientes a las películas de ZnO+Ti/GS obtenidas mediante el método de co-sputtering sin TT y variando la potencia en el blanco de Ti. Se incluye el patrón de difracción de rayos X de un monocristal de ZnO.

Los resultados sugieren que la cantidad de Ti que se incorpora en la red de ZnO ejerce un ligero efecto sobre la calidad cristalina de las películas, de tal forma que a mayores cantidades de Ti se consigue aumentar la cristalinidad de las películas, como se puede observar en la Tabla 4.10, donde las magnitudes del tamaño de cristalito nos indica que, a mayor potencia de la fuente DC de Ti en el crecimiento de las películas, el tamaño del cristalito aumenta. Así mismo el esfuerzo residual generado en la muestra es de tipo tensil²⁴, esto nos indica que existe una tensión en la red, la cual puede ser generada por la introducción de átomos de Ti o defectos introducidos durante la preparación de las estructuras como, vacancias o distorsión en la red²⁵.

²⁴ Para realizar los cálculos de esfuerzo residual para las muestras de CZO y TZO, se utilizó un valor de 5.212 para la constante de red c , obtenido de un cristal de ZnO.

²⁵ De acuerdo con las caracterizaciones realizadas, la cantidad de Ti se encuentra dentro del límite de concentración para considerarlo como impureza o nanocompuesto en la matriz de ZnO.

Tabla 4.10. Parámetros de red correspondientes a las películas de ZnO+Ti/GS obtenidas por el método de co-sputtering sin TT y con variación de potencia en Ti. Se incluyen los datos de un monocristal de ZnO, utilizado como referencia.

Muestra	2θ	Constante de red, c	Esfuerzos ζ_{zz} (%)	Tamaño de cristalito (nm)
TZO-00_5 W	34.1393	5.253	0.7866	18.8
TZO-00_10 W	34.0321	5.269	1.093	18.7
TZO-00_15 W	34.0857	5.261	0.940	20.6
TZO-00_25 W	34.0306	5.269	1.093	21.7
Cristal de ZnO	34.412	5.212	---	---

4.3.2.2 Análisis SIMS

En la figura 4.37, se presentan los perfiles de concentración de los principales elementos presentes en las películas de ZnO (a) y, TZO obtenidas por el método de co-sputtering con variación de potencia en la fuente de Ti a 5 (b), 10 (c) y 15 W (d), donde se puede observar que las películas con Ti, en comparación con la de ZnO, presentan uniformidad en la concentración de Ti hasta ~150 nm e incrementa la concentración de Zn y O, esto es debe a al proceso utilizado durante el crecimiento de las películas, ya que al inicio se coloca una capa de ZnO de ~20 nm para lograr un mejor acoplamiento entre la película y el sustrato.

Por otra parte, de acuerdo con los espectros de SIMS se observa una difusión continua del Ti en la matriz de ZnO con una concentración de 1×10^{20} at/cm³ para la muestra TZO_00_5 W figura 4.37 b), 1×10^{21} at/cm³ para TZO_00_10 W figura 4.37 c) y 4×10^{21} at/cm³ para TZO_00_15 W figura 4.37 d).

Considerando que el límite de solubilidad del Ti en el ZnO es ~6 % atómico[145], se puede observar que, mediante los perfiles obtenidos, nos indica la formación cúmulos de Ti en la matriz de ZnO para la muestra del inciso TZO_00_5 W figura 4.37 b), por otra parte, para los perfiles de las muestras TZO_00_10 W figura 4.37 c) y TZO_00_15 W figura 4.37

d) observamos la formación de nanocompuestos de ZnO+Ti/GS debido a que el contenido de Ti es mayor.

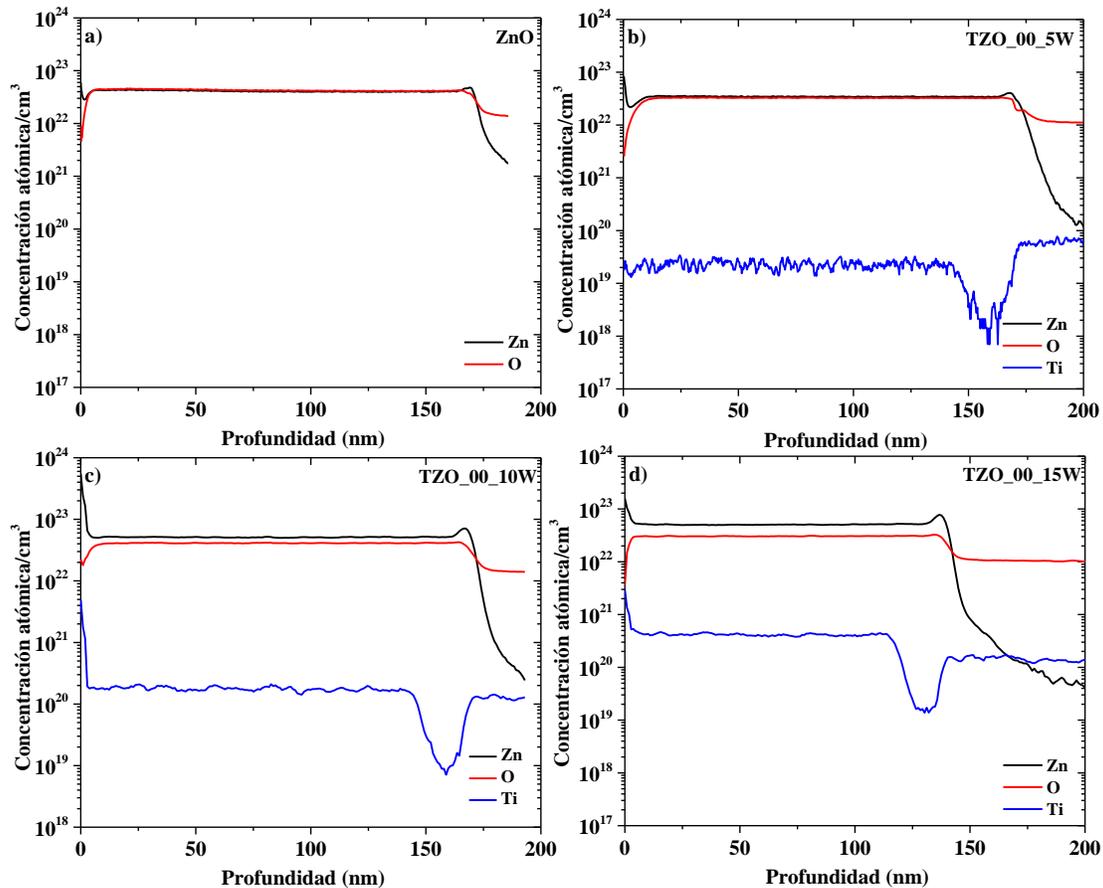


Figura 4.37 Perfiles de SIMS correspondientes a las de películas ZnO+Ti/GS, obtenidas por el método de co-sputtering, con potencia constante para el ZnO de 150 W durante el depósito y variación de la potencia en el Ti de 5 b), 10 c) y 15 W d)

Los resultados de SIMS concuerdan con el modelo de síntesis por el método de co-sputtering presentado en el capítulo 3, donde el metal se distribuye homogéneamente en la matriz del óxido durante la síntesis de la película. Los resultados obtenidos nos permiten observar que, mediante el método de co-sputtering, es posible manipular la concentración de portadores. Estas características nos permiten proponer diferentes aplicaciones como película tipo-n, n+, n++ en contacto óhmicos, fabricación de heterouniones, etc.

4.3.2.3 Caracterización superficial por AFM y SEM

En la figura 4.38, se pueden observar las micrográficas de la superficie de las películas de TZO depositadas por la técnica co-sputtering. Las mediciones se realizaron en un área de 5 x 5µm utilizando AFM en modo contacto. Las películas de TZO con variación de potencia en el Ti durante el depósito 5 (TZO-00_5 W) y 25 (TZO-00_25 W) W presentaron superficies granulares en forma de esferas; con una rugosidad promedio de 2.891 y 2.887 y una RMS de 3.889 y 4.616 nm, y un tamaño de grano promedio de 163 y 192 nm, estos parámetros de las estructuras incrementa a medida que aumenta la potencia como se observa en la Tabla 4.11, lo cual indica películas de mejor calidad utilizando baja potencia en la fuente DC de Ti durante el depósito. Así mismo se puede observar que en las estructuras tratadas térmicamente a 250 °C durante 30 min. TZO-01_5 W y TZO-01_25 W presentan un aumento en la RMS y el tamaño de grano, debido a la recristalización.

Tabla 4.11 Valores de rugosidad correspondientes a las películas por el método de co-sputtering con variación de potencia de 5 y 25 W, sin TT (TZO) y con TT a 250 °C (TZO-01).

<i>Nombre de la muestra</i>	<i>Rugosidad promedio (nm)</i>	<i>RMS (nm)</i>	<i>Tamaño de grano (nm)</i>
<i>TZO-00_5 W</i>	2.891	3.889	163
<i>TZO-01_5 W</i>	2.302	3.115	186
<i>TZO-00_25 W</i>	2.887	3.616	192
<i>TZO-01_25 W</i>	2.981	4.055	223

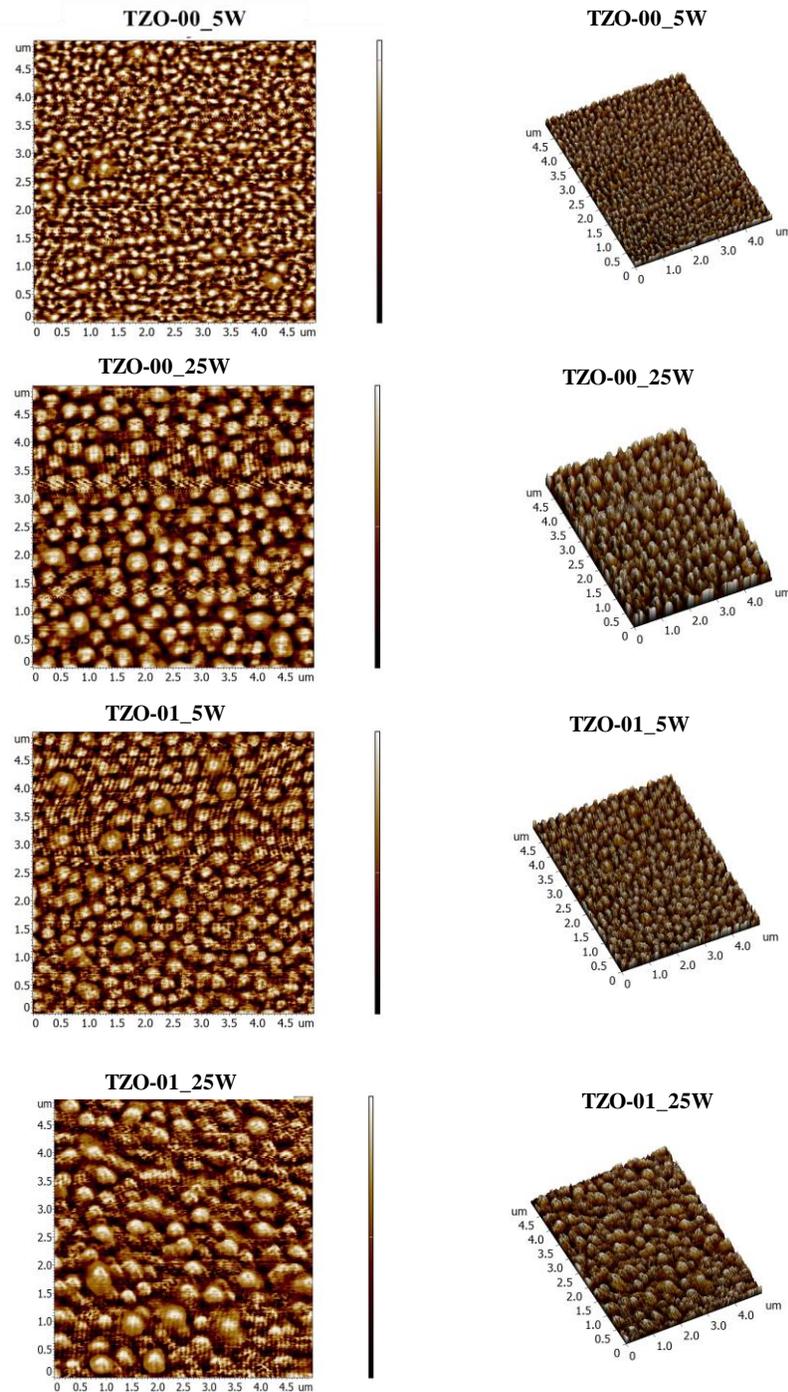


Figura 4.38. Micrografías correspondientes a las películas depositadas por el método de co-sputtering con variación de potencia de 5 y 25 W, sin TT (TZO) y con TT a 250 °C (TZO-01).

En la figura 4.39 se presentan las imágenes de SEM de las superficies de las películas de ZnO, figura 4.40 a) y TZO, figura 4.40 b). La película de ZnO tiene una superficie con forma morfológica fina, además la incorporación de Ti contribuye a una reducción en el tamaño de los nanocristalitos.

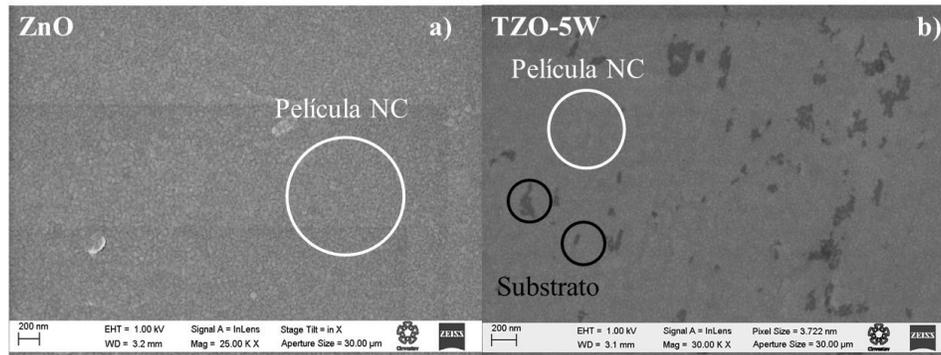


Figura 4.39 Micrografías de películas de ZnO a) y ZnO+Ti/GS por el método de co-sputtering, depositadas a una potencia de 5 W en la fuente de Ti durante el depósito b).

4.3.2.4 Caracterización óptica mediante transmitancia

En la figura 4. 40 a), se presentan los espectros de transmitancia en el intervalo de 350 a 1100 de una película de ZnO sin impurificar (línea negra con círculos) utilizada, como referencia para ver los efectos ópticos en las películas obtenidas por el método de co-sputtering con potencia constante de 150 W en la fuente RF y potencias para la fuente DC de 5, 10, 15 y 25 W para el Ti. Los espectros de transmitancia exhiben transparencia óptica en la región visible y un borde de absorción a ~380 nm. Así mismo, se observó que la película de ZnO sin Ti presenta una transparencia óptica en la región visible de alrededor del 84 %. Sin embargo, para las muestras TZO-5 W y TZO-10 W se observó una reducción de la transparencia del 20 W. La diferencia que se puede observar entre las películas de ZnO y TZO (5 W y 10 W) es atribuida a que el ion Ti, incorporado en sitios de Zn en la red de ZnO, modifica el ancho de banda generando subniveles aceptores y donadores[101], en este tipo de películas se podría reducir la transmisión de luz por a una alta densidad de los límites de grano[103]. Por otra parte, las muestras TZO-15 y TZO-25 presentan una mayor transparencia óptica, que puede ser atribuido a la oxidación del ion Ti, generando agregados

de Ti-O_x, ya que, como es sabido, el Ti es uno de los elementos muy reactivos al oxígeno. El Ti puede reaccionar fácilmente con oxígeno de la matriz de ZnO y formar TiO_x, formando vacancias de oxígeno (V_o o V_O²⁺) o intersticios de Zinc Zn_i ó Zn_i²⁺ como se representa en la siguientes reacciones[108]:

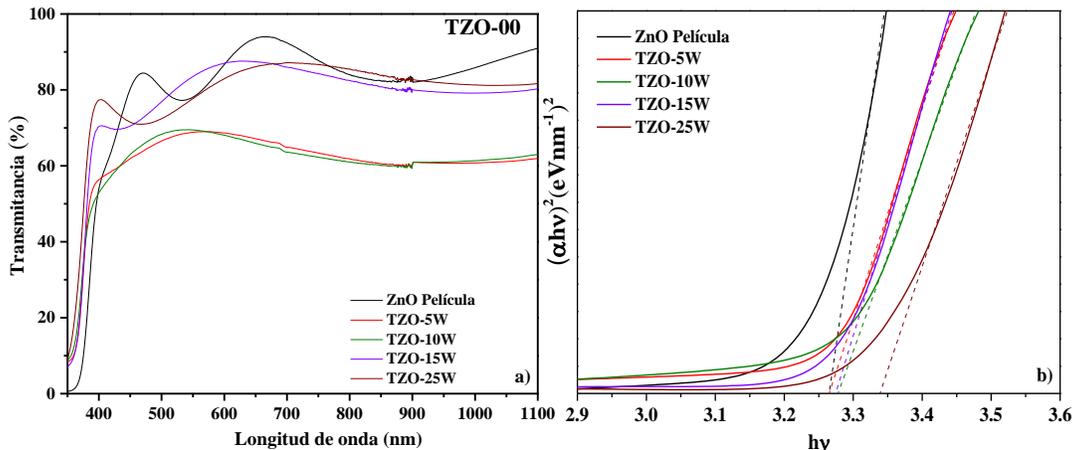
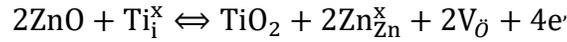


Figura 4.40. Espectros de transmitancia correspondientes a las películas de ZnO+Ti/GS obtenidas por el método de co-sputtering con variación de potencia en la fuente RF de 5, 10, 15 y 25 W de Ti, sin TT TZO-00 a) y gráfica de Tauc b). Se agrega el espectro de una película de ZnO, utilizado como referencia.

En la figura 4.40 b), se muestran la evaluación del ancho de banda prohibido, E_g obtenido por el método de Tauc. Se puede observar que la variación de potencia en el depósito de Ti (5, 10, 15 y 25 W) juega un papel importante en el orden de la estequiometría en la red de tal manera que el ancho de banda prohibido de las películas de TZO se corre a valores cercanos a 3.34 eV, ocasionando un incremento en el E_g. [146].

4.3.2.5 Caracterización eléctrica mediante el método de Hall- van der Pauw.

Las películas de ZnO crecidas mediante co-sputtering pueden llegar a tener una mejor calidad cristalina, sin embargo, son aislantes por lo que sus propiedades eléctricas no se pudieron medir. En la figura 4.41 se incluyen las propiedades eléctricas de las estructuras sin tratamiento térmico TZO-00, y tratados térmicamente a 250 °C (TZO-01) y 350 °C (TZO-02) durante un periodo de 30 min en flujo de N₂. Las películas presentan una conductividad tipo-n. En la figura 4.41 TZO-00 se observa una disminución en la concentración de portadores a potencias menores en la fuente DC utilizada para el depósito de Ti. De acuerdo con Kim *et al* [147] esto sucede debido a exceso de Ti²⁶, que da lugar a la formación de algunos clúster de TiO_x en la película, estos cúmulos actúan como trampas de portadores. Por otra parte, cuando las estructuras son tratadas térmicamente se presenta una disminución de la concentración de portadores, como, se muestra en la figura 4.43 correspondiente a TZO-01 y -02 (figura 4.42 a y b), este comportamiento puede ser asociado a la difusión u oxidación de los átomos de Ti a temperaturas de 250 y 350 °C.

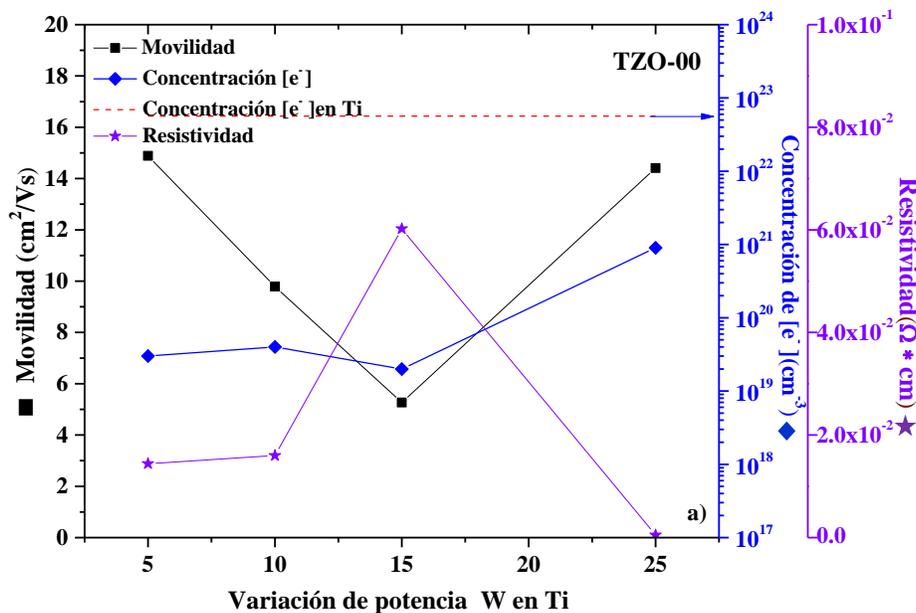


Figura 4.41. Movilidad Hall, concentración de portadores y resistividad en función de variación de potencia para las estructuras de TZO sin TT

²⁶ El titanio presenta una concentración de $5.66 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, representado en la gráfica con la línea punteada roja.

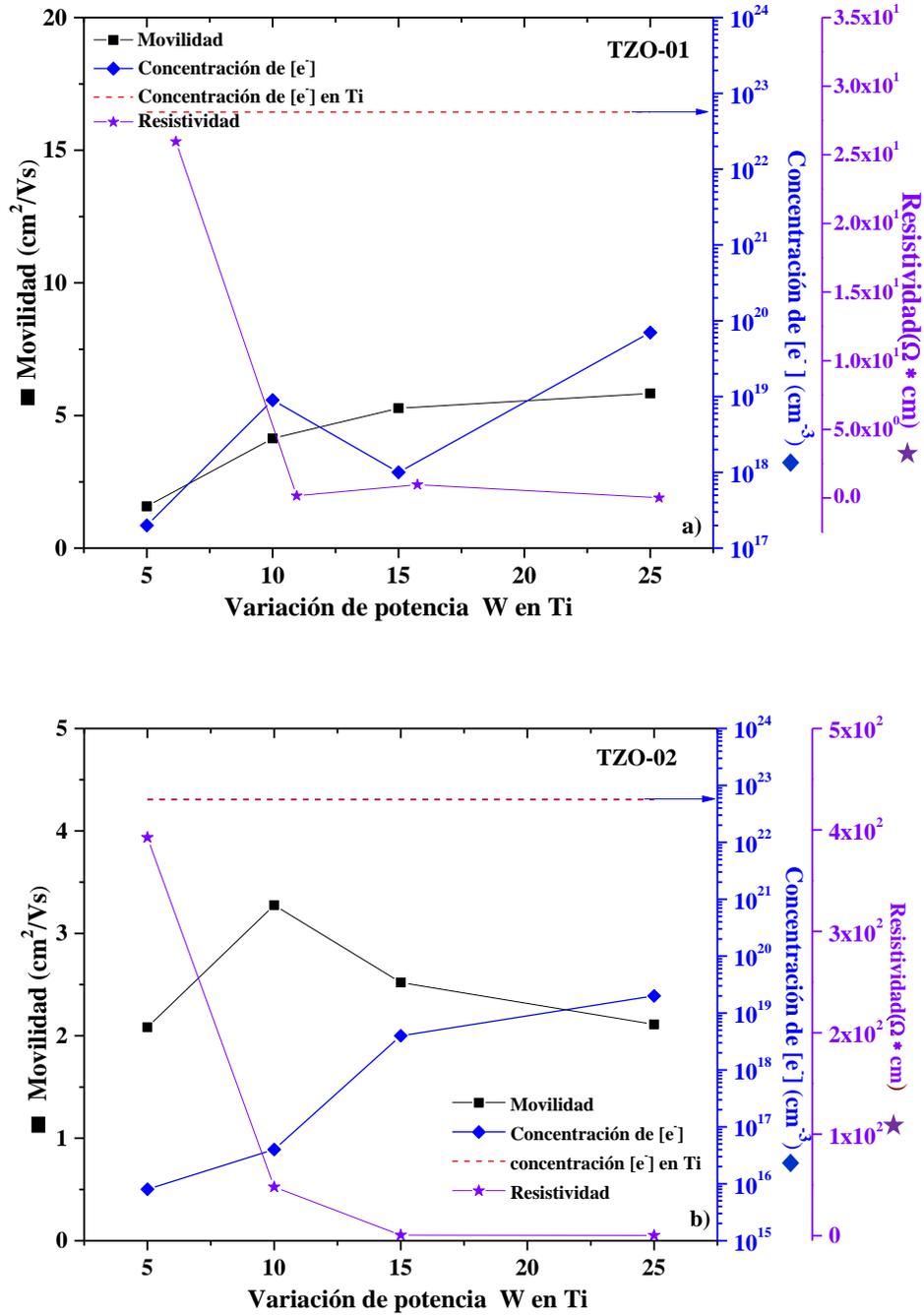


Figura 4.42. Movilidad Hall, concentración de portadores y resistividad en función de variación de potencia para las estructuras de TZO con TT a 250 °C TZO-01 a), 350 °C TZO-02 durante 30 min, b).

4.3.2.6 Caracterización de magnetorresistencia.

En la figura 4.43 se muestran las mediciones de magnetorresistencia (MR) para la película TZO-00_5 W, por el método de Hall-van der Pauw, aplicando un campo magnético externo de -0.5 a 0.5 T. Se observa que en las películas de nanocompuestos, se produce un cambio del 0.25 % en la resistencia en presencia del campo magnético aplicado. La respuesta puede explicarse por la disposición de los dominios magnéticos, los cuales se producen durante el crecimiento de las películas de nanocompuestos de ZnO con Ti como se ilustra en la figura 4.43 a) y presentan una respuesta en presencia del campo magnético como se ilustra en la figura 4.43 b).

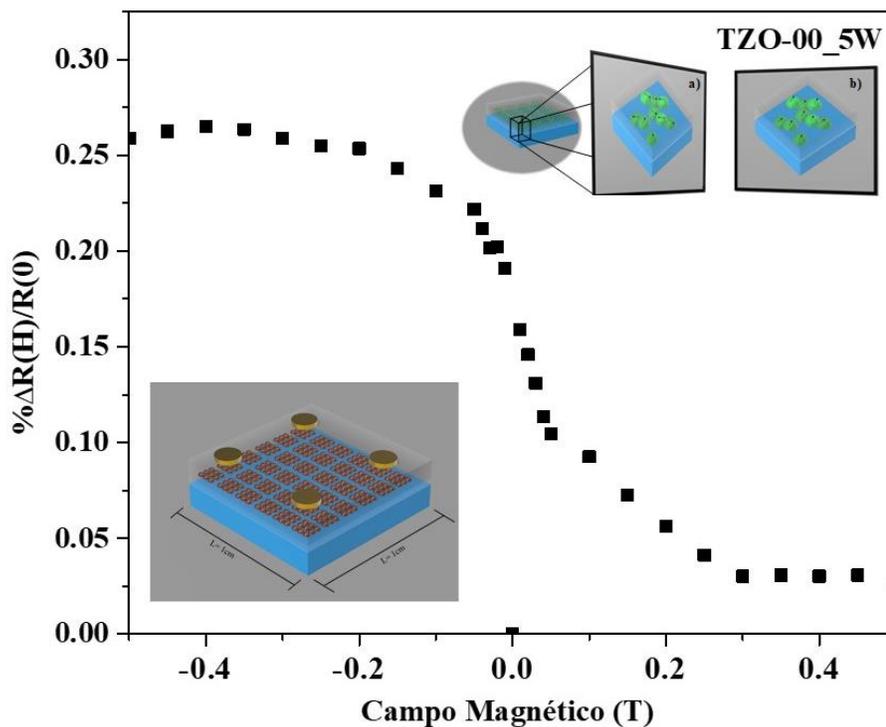


Figura 4.43. Caracterización de la magnetorresistencia para la película TZO-00_5 W obtenida por co-sputtering a temperatura ambiente sin TT. Se presenta un esquema representativo de las películas obtenidas previo al análisis de magnetorresistencia a) y durante el análisis b).

4.3.3 Películas obtenidas por el método de co-sputtering de TGO

4.3.3.1 Propiedades estructurales por XRD

En la Figura 4.44 se muestran los estudios de las propiedades estructurales de las películas de Ga₂O₃ y TGO_75/80²⁷ obtenidas por magnetron sputtering sin TT. Los resultados de las muestras revelan que las películas de nanocompuestos de TGO son amorfas y tienen la característica de la película de óxido de galio amorfo (a-Ga₂O₃). Estudios realizados por Battu et al. reportan que un aumento adicional en la potencia de la fuente DC de Ti a más de 60 W, genera un contenido de Ti superior a 1.5 %, el cual introduce cambios estructurales en Ga₂O₃. Esta observación indica que las muestras con el mayor contenido de Ti tienden a formar películas de nanocompuestos o mezclas de a-Ga₂O₃-TiO_x en lugar de Ga₂O₃ monofásico o de una sola fase [143].

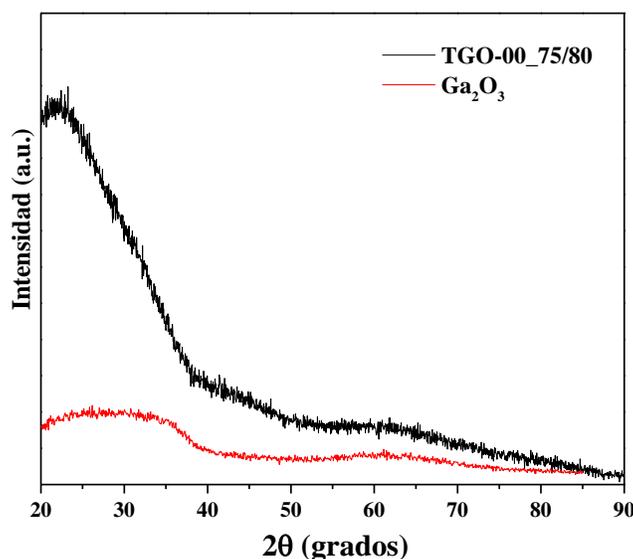


Figura 4.44. Patrones de XRD correspondiente a la película de Ga₂O₃+Ti/GS por el método de co-sputtering. Se agrega el patrón de XRD de una película de Ga₂O₃, utilizada como referencia.

²⁷ La nomenclatura en esta sección es de acuerdo con la potencia utilizada durante los depósitos, para las muestras 75/80, el 75 se refiere a la potencia de la fuente RF para el depósito de óxido de galio, en el caso del 80 es la potencia utilizada en la fuente DC para el depósito de titanio.

4.3.3.2 Análisis SIMS

En la figura 4.45, se ilustran los perfiles de concentración con los principales elementos presentes en las películas de TGO depositadas por la técnica de co-sputtering con variación de potencia a 30 W a), 75 W b) y 150 W c) en el depósito en la fuente RF utilizada para el depósito de Ga₂O₃. Donde se puede observar la presencia de los elementos O, Ti, Ga y enlaces de Ga-O, este último incrementa su presencia cuando la potencia en el depósito de Ga₂O₃ es incrementada a 150 W. Además, se obtiene una concentración del Ti de aproximadamente de 4×10^{22} at/cm⁻³, en las muestras figuras 4.45 a) y b), mientras que en la figura 4.45 c) se presenta una disminución en la concentración aproximada de 2×10^{22} at/cm⁻³.

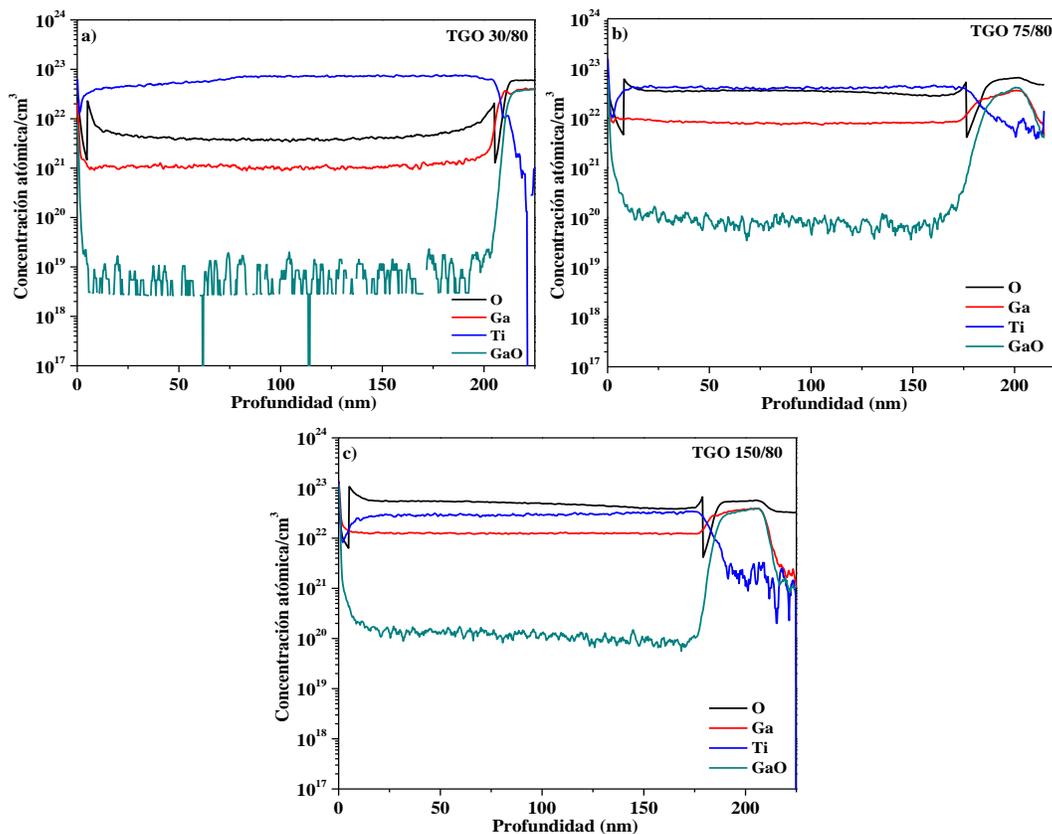


Figura 4.45. Perfiles de SIMS correspondientes a las películas obtenidas por el método de co-sputtering de TGO, con variación de potencia en la fuente RF utilizada para el depósito de Ga₂O₃ a 30 W a), 75 W b) y 150 W c).

4.3.3.3 Caracterización superficial por SEM de películas obtenidas por el método de co-sputtering de TGO

En la figura 4.46 se presentan las micrográficas por SEM de las películas a base de nanocompuestos TGO sin TT, producidas por la técnica de co-sputtering a potencias de 75 para el Ga₂O₃ y 80 para el Ti (TGO 75/80) muestran que la superficie tiene una morfología en forma granular con la presencia de esferas, con un tamaño de alrededor de 20 nm figura 4.6 a), y 100 nm figura 4.46 b). Con respecto a las muestras TGO-02 con tratamiento térmico de 450 °C se observó un crecimiento de las esferas en un intervalo de 50 nm a 1.388 µm y erosión en la superficie como se muestra en las figuras 4.46 c y d). En general, los efectos de morfología observados en las películas de óxido galio se debe a: la temperatura de los TT, debido a que es un parámetro importante y el contenido de O en el gas N₂. Estos factores juegan un papel vital en la morfología y las propiedades de las películas de nanocompuestos de TGO resultantes, como es posible observar en los análisis de EDS de la figura 4.47 donde la cantidad del elemento Ga en la muestra disminuye con el TT.

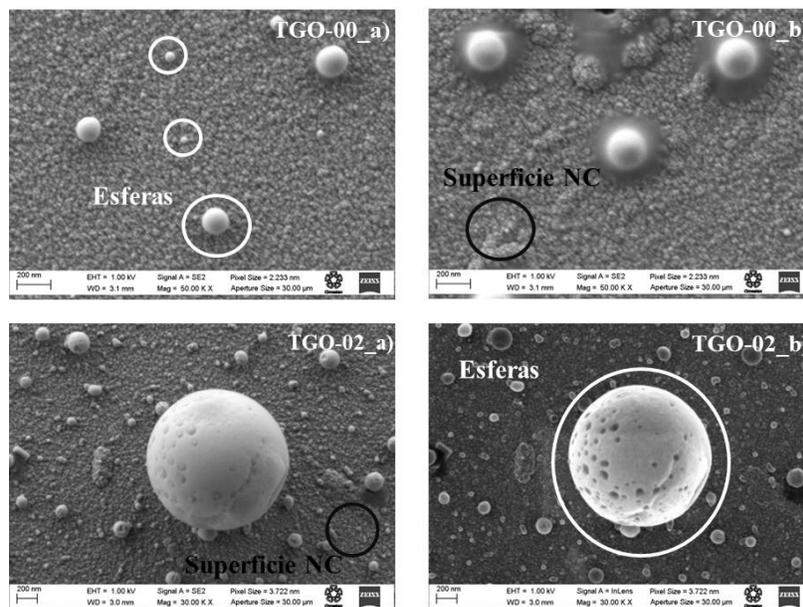


Figura 4.46. Micrográficas SEM correspondientes a las películas de nanocompuestos de TGO obtenidas mediante co-sputtering, sin (TGO-00) y con TT (TGO-02).

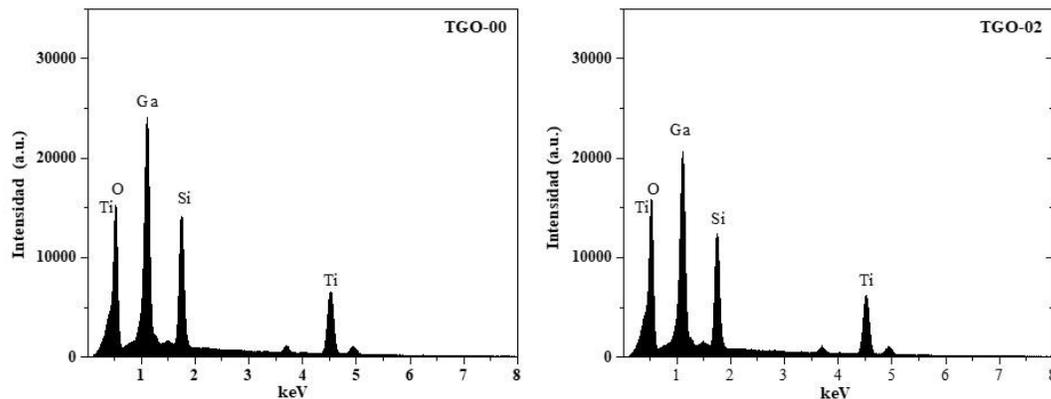


Figura 4.47. Análisis EDS correspondientes a las de películas de nanocompuestos de $\text{Ga}_2\text{O}_3+\text{Ti}/\text{GS}$ obtenidas mediante co-sputtering, sin TGO-00 y con TGO-02 TT

Para determinar la distribución espacial de Ti y Ga_2O_3 se utilizó el mapeo EDS, en la figura 4.48 se presentan los mapas de la muestra TGO-00 en la cual se observa que los mapas de oxígeno y galio se correlacionan con la morfología de las esferas presentadas en la imagen SEM, mientras que el Ti es un elemento distribuido uniformemente en la matriz de la nanopelícula. La distribución homogénea en la superficie del compuesto $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ es importante para las posibles aplicaciones en dispositivos. Además, es posible observar que hay pequeños cúmulos de Ga en las regiones de la matriz (Figura 4.48). Por otro lado, en la figura 4.49 se presenta el mapeo de la muestra recocida a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min. se observa que las esferas de Ga ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$) recrystalizan durante el proceso de TT.

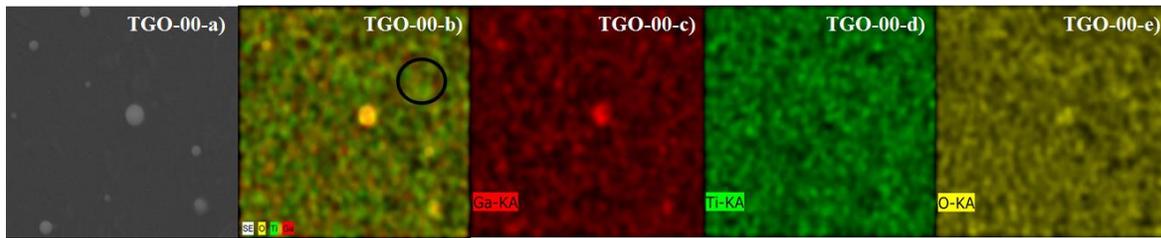


Figura 4.48 Mapeo de elementos por EDX correspondientes a las películas de nanocompuestos de TGO obtenidas mediante co-sputtering, sin TGO-00 TT. Zona de mapeo a), Mapeo elemental general b), distribución de Ga c), Ti d) y O c).

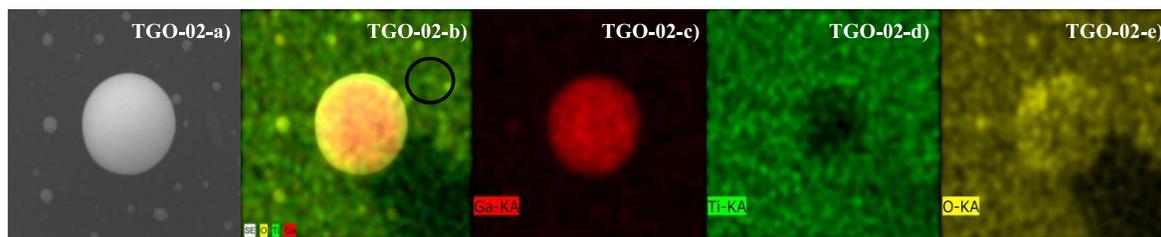


Figura 4.49 Mapeo de elementos por EDX correspondientes a las películas de nanocompuestos de TGO obtenidas mediante co-sputtering, con TT a 450 °C TGO-02. Zona de mapeo a), Mapeo elemental general b), distribución de Ga c), Ti d) y O c).

Las posibles reacciones 1 y 2 representan la formación de TiO₂ y TiO, obteniéndose valores negativos en la energía libre Gibbs de la interfaz metálica de los nanocompuestos TGO (Ti- Ga₂O₃) según Lee et al. [148], Los valores de la energía libre de Gibbs²⁸ indican que el oxígeno puede reaccionar con mayor facilidad con Ti que con Ga. De esto, sabemos que la interfaz TGO no es termodinámicamente estable y que durante el depósito por co-sputtering o tratamientos térmicos, debemos esperar que la capa de Ti se oxide y reduzca el Ga₂O₃ cerca de la interfaz. Esto nos permite afirmar que la erosión de la superficie de las nano esferas o lunas se debe a la reducción de Ga₂O₃ a Ga metálico.



²⁸ Energía libre de Gibbs para el -486 TiO y -335 TiO₂[148]

4.3.3.4 Caracterización eléctrica mediante el método de Hall-van der Pauw.

Las características eléctricas de películas de nanocompuestos α - Ga₂O₃ / Ti medidas por el método de Hall-van der Pauw a temperatura ambiente se presentan en la Figura 4.50. En este caso, se puede observar que las películas obtenidas por co-sputtering a temperatura ambiente con potencia para Ti de 80 W y para el Ga₂O₃ de 75 W, muestra una conductividad tipo-n, alta concentración de portadores $\sim 10^{22}$ cm⁻³ y baja resistividad $\sim 10^{-3}$ Ω *cm, característico de un comportamiento semimetálico posiblemente por el alto contenido de Ti en las películas de nanocompuestos. En cuanto a las películas obtenidas con potencia para Ti de 80 W y para el Ga₂O₃ de 150 W, muestran conductividad tipo-n, concentración de portadores de $\sim 10^{16}$ cm⁻³ y resistividad en un intervalo de 80-135 Ω *cm. A las muestras obtenidas se les sometió a TT a temperaturas de 400, 450, 500 y 550 °C durante 10 min. Las muestras que fueron tratadas térmicamente muestran una disminución en la concentración de los portadores. Esto indicó que la concentración de portadores en las películas es posible mejorarse debido a factores como, la oxidación de la matriz de Ti o recristalización de la película.

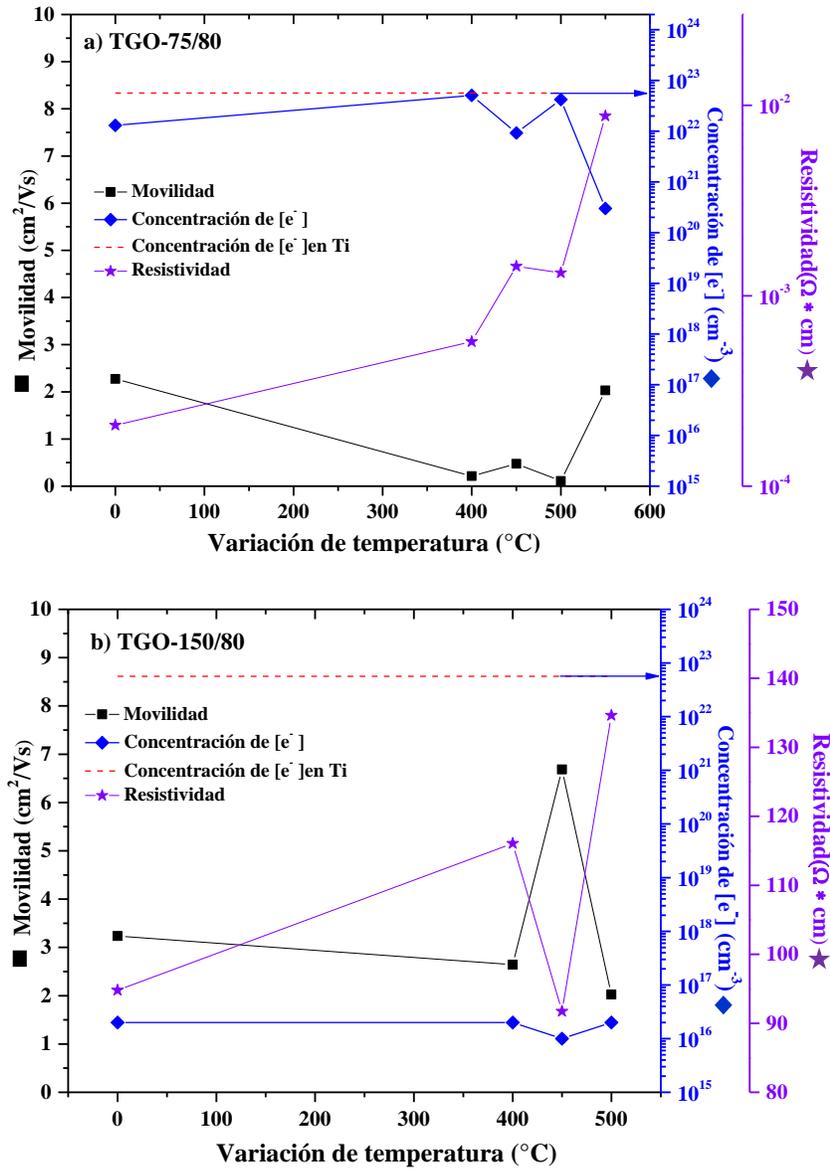


Figura 4.50. La movilidad electrónica, la concentración de electrones y la resistividad, correspondiente a las películas de nanocompuestos de Ga₂O₃+Ti/GS para diferentes potencias en el depósito; TGO-75/80 (a) y TGO-150/80 (b) para diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Discusión de resultados

En esta sección se han descrito los resultados de las caracterizaciones de una serie de películas de nanocompuestos depositadas por el método de co-sputtering de ZnO y Ga₂O₃. Los resultados obtenidos a través del método de co-sputtering se dividieron en dos grupos, el primero grupo de películas de Zn co-depositadas con Ti, a diferentes potencias de la fuente DC para el depósito de Ti (5, 10, 15, 25 W en Ti) y en el segundo son películas Ga₂O₃ co-depositadas con Ti, a diferentes potencias de la fuente de RF para el depósito de Ga₂O₃ (30, 75 y 150 W en Ga₂O₃), en ambos casos se realiza una serie de TT a diferentes temperaturas. Los parámetros utilizados, como la concentración del metal y los TT nos permiten modificar características estructurales, ópticas, eléctricas, composicionales y superficiales de los óxidos de ZnO y Ga₂O₃.

Los resultados de XRD para el TZO mostraron una importante influencia de la variación de potencia utilizada en el Ti, donde se puede observar que la muestras son policristalinas, además de que se observa una evolución de los picos, obteniéndose tamaños de cristalitas de alrededor de 18.8 y 21.7 nm; este cambio está relacionado con la concentración de Ti en las películas semiconductoras de ZnO, lo que se comprueba mediante espectroscopia SIMS. Este fenómeno también se puede observar mediante AFM, donde se observa que a menores potencias la superficie de la película presenta un tamaño de grano de alrededor de 163 nm, mientras que a potencias mayores el tamaño de grano es de 223 nm.

En contraste, en las muestras crecidas por el método de co-sputtering de Ga₂O₃ con Ti se observa que las películas son amorfas y tienen la característica de una película de α -Ga₂O₃. Además, el aumento de adicional de la potencia en el depósito de Ti, a más de 60 W, genera un contenido de Ti superior a 1.5 %, el cual introduce cambios estructurales en Ga₂O₃. Esta observación indica que las muestras con el mayor contenido de Ti tienden a formar películas de nanocompuestos o mezclas de Ga₂O₃-TiO_x en lugar de Ga₂O₃ monofásico. El uso de Ti y los tratamientos térmicos utilizados nos permiten observar cambios en la superficie y la formación de nanocompuestos a base de una mezcla de galio metálico con coraza de Ga₂O₃-TiO_x, en forma de esferas, como se muestra en las imágenes de mapeo

químico. Un análisis complementario de espectroscopia de iones secundarios (SIMS) muestra concentraciones de O, Ga y Ti, en las películas es homogénea.

De los resultados de transmitancia para las películas de ZnO, se puede observar una reducción de la transparencia del 20 % para las muestras TZO-5 W y TZO-10 W con respecto a la película de ZnO puro. Esto es atribuido a la incorporación de Ti en sitios de Zn en la red de ZnO modifica el ancho de banda, generando subniveles aceptores y donadores. Por otra parte, las muestras TZO-15 y TZO-25 presentan una mayor transparencia óptica, esto puede ser debido a la oxidación del ion Ti, generando agregados de Ti-O_x, ya que, como se sabe, el Ti es uno de los elementos más reactivos al oxígeno.

Las propiedades eléctricas que las muestras de ZnO con Ti, nos indican un posible control en las mismas de acuerdo con la potencia utilizada en la fuente DC utilizada para el depósito de Ti. En este sentido se pueden observar cambios en la concentración, movilidad y resistividad de las películas crecidas a diferentes potencias en el depósito de Ti. Esto sucede debido a la formación de cúmulos durante el proceso de depósito. Los cúmulos que se forman en la matriz de óxido de zinc actúan como, trampas portadoras en lugar de niveles donadores de electrones. Por otra parte, cuando las estructuras son tratadas térmicamente la concentración de portadores disminuye y la movilidad se mantiene sin cambios significativos, este comportamiento puede ser asociado a la recristalización u oxidación de los átomos de Ti. Así mismo se puede observar que para las muestras crecidas a una potencia de 5 W la respuesta de magnetorresistencia es mayor, lo cual coincide con las propiedades eléctricas.

Conclusiones del capítulo IV

A continuación, se presentan las conclusiones de los procesos desarrollados para la obtención de nanocompuestos por magnetron sputtering para películas multicapas y co-sputtering en atmósfera controlada y posterior TT y de la caracterización de las propiedades de las estructuras.

Síntesis y caracterización de películas de nanocompuestos de ZnO y Ga₂O₃

❖ Películas forma I.

Se establecieron dos métodos de síntesis para producir películas de nanocompuestos con características físicas homogéneas y uniformes. Las películas adquieren apariencia translúcida a opacas en función de la cantidad de metal utilizada durante la síntesis. Los métodos de síntesis incluyen una etapa de TT para generar las películas de nanocompuestos consistentes en una matriz del óxido semiconductor con cúmulos del MT.

Para determinar las características estructurales, y morfológicas de las películas tipo-A forma-I, se realizaron mediciones de XRD, micro-Raman, microscopia óptica, SEM y AFM. Las propiedades mencionadas se encuentran estrechamente relacionadas a los métodos de síntesis y la presencia del MT en el óxido. Para las estructuras tipo-A de ZnO/MT/GS, se produce películas policristalinas con estructura tipo wurtzita y orientación preferencial en el plano (002), confirmando la incorporación del MT en la red de ZnO. Se encontró que las películas tipo-B de ZnO/MT/ZnO/GS, presentan mejor calidad cristalina, con menor estrés interno generado por la capa colchón.

En el caso de las películas de Ga₂O₃ adicionadas con metales del grupo IB, mostraron que los MT promueven la formación de óxido de galio en fase gama nanocrystalino, además cuando las películas son tratadas a temperatura de 350 °C en atmósfera controlada de N₂, muestran cambios en las superficies dando origen a la formación de cúmulos de estructuras tetraédricas y octaédricas.

Los efectos generados por los cúmulos en las películas de tipo-A (ZnO/MT/GS), fueron analizados por caracterización óptica mediante transmitancia, eléctrica y magnetorresistencia por el método de Hall-van der Pauw con la finalidad de establecer una correlación entre la

composición y la estructura a corto alcance de las películas con sus propiedades ópticas y eléctricas.

Para las películas del tipo-A (ZnO/MT/GS) mediante mediciones de transmitancia en el espectro visible se logró confirmar que tienen espesores nanométricos en la capa de MT revelando una transparencia óptica entre 60 y 90 % en la región del visible para muestras que contienen V, Ni y Cu. Sin embargo, para las películas que contienen metales del grupo IB y Ga₂O₃ los espectros de transmitancia revelan bandas de absorción en las regiones del azul y rojo generadas por la formación de pequeños cúmulos del metal confinados entre las capas de óxido, produciendo un fenómeno denominado resonancia del plasmón superficial.

Las características eléctricas de las películas multicapas nos indican que la concentración portadores se encuentra entre 10^{19} cm^{-3} y 10^{22} cm^{-3} obteniendo semiconductores con conductividad n^{++} , presentando movilidad de electrones de hasta $180 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

❖ **Películas de forma-II.**

Se obtuvieron películas de la forma-II por el método de co-sputtering de TZO con variación de potencia en la fuente DC utilizada para el Ti, y TGO con variación de potencia en la fuente Rf utilizada para el Ga₂O₃. De la caracterización estructural se concluye que las muestras a base de ZnO son policristalinas y las de Ga₂O₃ son amorfas. De la caracterización superficial por SEM se presentan superficies uniformes y con diferentes morfologías. Este fenómeno también se puede observar mediante AFM donde a menores potencias, la rugosidad de la superficie de la película presenta un tamaño de grano de alrededor de 163 nm, mientras que a potencias mayores, el tamaño de grano es de 223 nm. Se determinó la concentración de Ti y su distribución homogénea en el volumen en las películas semiconductoras de TZO y TGO mediante espectroscopia SIMS.

Además, el aumento adicional en la potencia del blanco de Ti a más de 60 W, genera un contenido de Ti superior a 1.5 %, el cual introduce cambios estructurales en el Ga₂O₃. Las muestras con el mayor contenido de Ti tienden a formar películas de nanocompuestos o mezclas de Ga₂O₃-TiO_x en lugar de Ga₂O₃ monofásico.

Las características eléctricas de las películas de la forma-II obtenidas por el método de co-sputtering muestran una concentración portadores con valores que van desde 10^{14} y 10^{21} cm^{-3} debido a la concentración de Ti incorporado en el proceso de depósito y el TT, obteniendo un semiconductor con conductividad tipo n, n⁺ y n⁺⁺, con una movilidad de electrones de hasta 30 cm^2/Vs .

En este sentido las características obtenidas de las diferentes estructuras de películas a base de nanocompuestos permiten mostrar su posible aplicación en dispositivos electrónicos, como, opto-espintrónicos, contactos óhmicos y de efecto de campo.

*Capítulo V Películas de
Nanocompuestos de Óxidos
Metálicos y metales de
transición en Estructuras
Semiconductoras*

*La cosa más hermosa que se puede experimentar
es el misterio. Es la fuente de toda arte y toda
ciencia -Albert Einstein-*

Capítulo V Películas de Nanocompuestos de Óxidos Metálicos y metales de transición en Estructuras Semiconductoras

Para mostrar la funcionalidad de las películas de nanocompuestos (PNC) de óxidos metálicos con Ti depositadas s en el presente trabajo, se fabricaron una unión metal-semiconductor y una heterounión anisotipo. Para la fabricación unión metal-semiconductor, se utilizó una película de nanocompuesto de óxido de zinc con titanio, y para la heterounión anisotipo se eligió una película de nanocompuesto de óxido de galio con Ti, utilizando un substrato de arseniuro de galio tipo-p degenerado.

5.1 Estructura Metal- semiconductor

Para simplificar la nomenclatura el termino semiconductor se sustituirá por óxido metal semiconductor (OMS), en este caso el OMS es de óxido de zinc con titanio (TZO), el metal es vanadio (V).

Para el estudio de la estructura Metal-OMS²⁹ (V-TZO), por la técnica corriente-voltaje, se realizó la fabricación de una estructura V-TZO de acuerdo con las siguientes etapas:

- ❖ En la primera etapa, se depositó la película de nanocompuestos sobre un substrato de vidrio, utilizando el método de co-sputtering. Para este proceso se seleccionó la película depositada con una potencia para Ti de 5 W en la fuente DC y para el ZnO potencia de 150 W utilizando la fuente RF.

²⁹ A partir de esta sección se utilizará la notación V-TZO, para la unión Metal-OMS.

- ❖ Posteriormente se colocaron dos contactos utilizando evaporación térmica por cañón de electrones sobre la película de TZO, los materiales de los electrodos fueron seleccionados para producir una unión Metal-OMS, para ello se tomaron en cuenta las propiedades magnéticas de las impurezas de Ti en la matriz de ZnO, en este sentido se utilizaron electrodos concéntricos; el electrodo metálico externo de vanadio³⁰ (V) con un área de 0.251 cm², para el contacto óhmico se depositó un círculo central de oro (Au) con un área de 0.125 cm², la estructura se muestra en la figura 5.1.

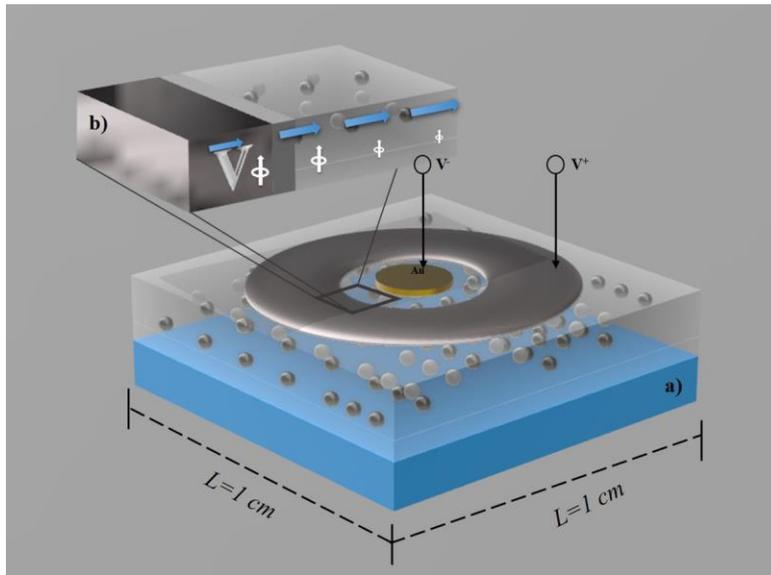


Figura 5.1 Esquema básico de la estructura V-TZO a) y b) detalles de la región de carga espacial generada en la interfaz V-TZO.

5.1.2 Caracterización I-V de la estructura Metal-óxido metal semiconductor.

El análisis de la estructura mediante I-V, se realizó utilizando una polarización de -V a V a temperatura ambiente como se ilustra en la figura 5.1, con una configuración de dos fuentes SMU en un equipo Keithley 4200-SCS, con la muestra fijada en una base fenólica

³⁰ Después de realizar algunas pruebas con diferentes metales como, Cu, Ni, Mn y Ag, se seleccionó V ya que mediante este se obtuvo la respuesta característica de una unión metal-semiconductor mostradas en la figura 5.4

para circuitos electrónicos, en condiciones de oscuridad. Así mismo se realizó la medición bajo las mismas condiciones aplicando un campo magnético externo para poder visualizar los fenómenos ocasionados por la posible formación de cúmulos de Ti en la matriz de ZnO.

Para observar el efecto producido de las PNC, obtenidas en el presente trabajo utilizadas para la fabricación de la unión V-TZO. En la figura 5.2 a) se presenta el diagrama de bandas ideal en el equilibrio del Metal-OMS, que se produce a partir de los datos teóricos de V y ZnO, mostrados en la Tabla 5.1. Además, se presenta el diagrama de bandas polarizado con corriente directa en la figura 5.2 b), donde se puede observar un comportamiento característico de una unión óhmica. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante la medición I-V muestran una respuesta propia de las uniones Metal-OMS, como se muestra en la figura 5.3.

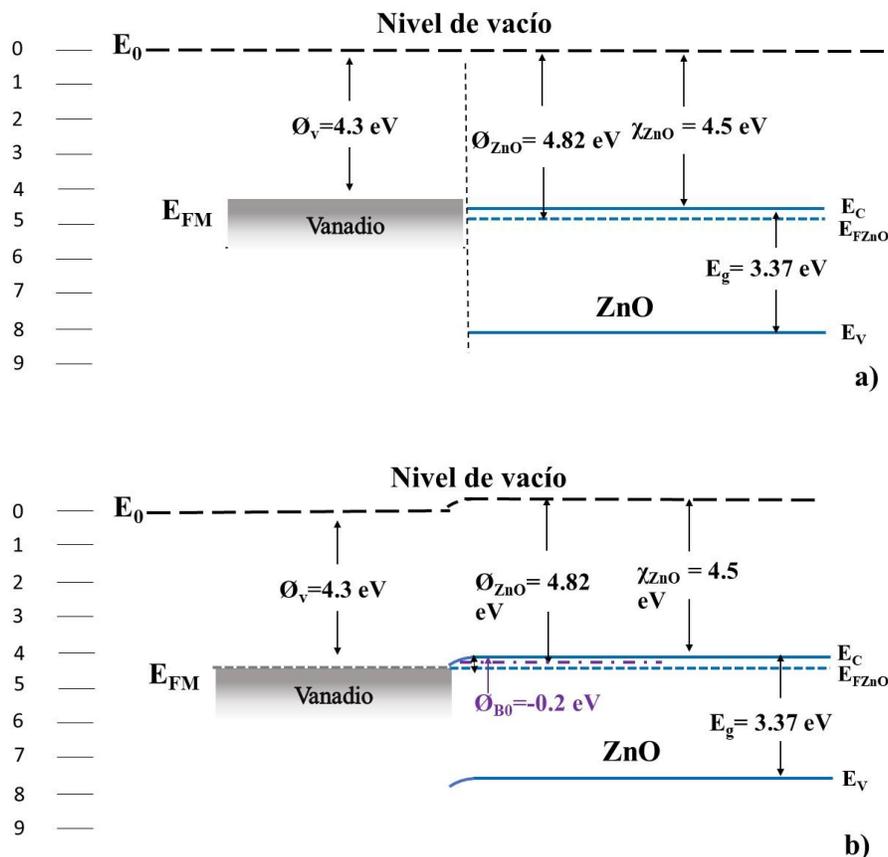


Figura 5.2 Diagrama de Bandas ideal en el equilibrio de la estructura Metal-OMS a), y diagrama de bandas con polarización directa.

Tabla 5.1. Valores utilizados para la construcción de la en el diagrama de la unión Metal-OMS en el equilibrio[149].

	V	ZnO
Ancho de banda E_g (eV)	----	3.37
Afinidad electrónica, χ (eV)	----	4.5
Función de trabajo, Φ (eV)	4.3	4.8
Permitividad, ϵ_s	----	8.656
	----	Tipo-n

5.1.3 Rectificación y Magnetorresistencia de las estructuras Metal-óxido metal semiconductor.

En la figura 5.3 a) se exhiben la respuesta corriente voltaje (I-V) de las estructuras V-ZnO y V-TZO a 300 K. La respuesta de la curva I-V para la estructura V-ZnO presenta un comportamiento óhmico como se ilustra en el diagrama de bandas de la figura 5.2 a), mientras que la estructura V-TZO muestra una respuesta rectificante [150], en aproximadamente +/- 2 V, y una corriente de saturación de 10^{-4} Amp/cm², estos efectos son atribuidos a la película de nanocompuesto TZO-00-5W.

Para explicar la respuesta rectificante obtenida de la unión V-TZO, se propone un diagrama representado en la figura 5.4 de bandas obtuvieron mediante mediciones de corriente de voltaje (I-V) y efecto Hall a temperatura ambiente en obscuridad. Para ello se utilizan las siguientes ecuaciones:

La altura de barrera ϕ_{B0} de la unión V-TZO se determinó con los datos obtenidos de la medición de IV mediante la relación de corriente de saturación J_{ST} [151]:

$$J_{ST} = A^* T^2 e^{\frac{-q\phi_{B0}}{KT}} \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde: A^* es la constante de Richardson $\sim 19.54 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ [152], T es la temperatura en kelvin, q la carga del e^- , K la constante de Boltzmann, y ϕ_{B0} es la altura de la barrera.

Para determinar la zona de agotamiento X_n de la unión V-TZO se utilizó la ecuación [151]:

$$x_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_D} \left(V_{bi} - V - \frac{KT}{q} \right)} \quad \text{Ec. 5.2}$$

Donde: ϵ_s es la permitividad del semiconductor, V_{bi} es el potencial interconstruido y N_D ³¹ concentración.

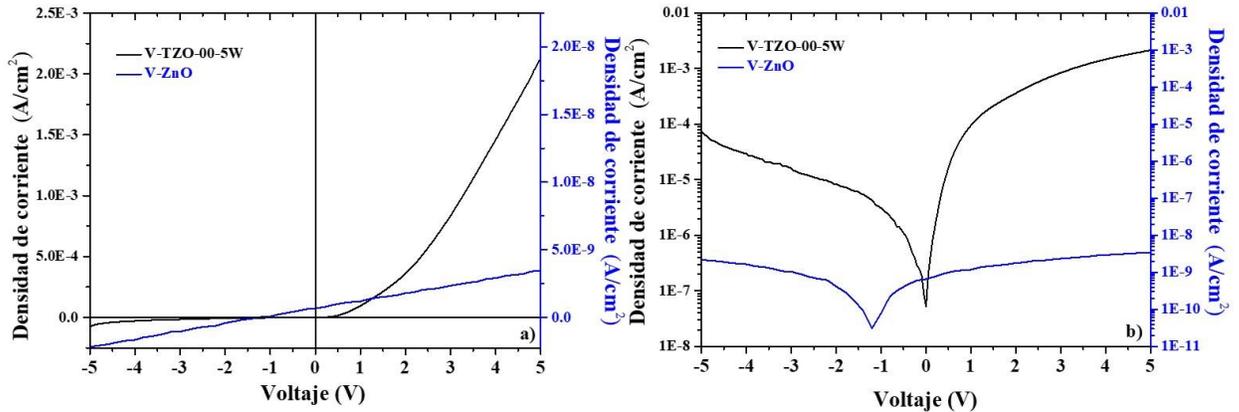


Figura 5.3 Curvas I-V de las estructuras V-TZO y V-ZnO a temperatura ambiente en oscuridad en escala lineal a) y semi-log (b).

³¹ Para N_D se utilizó una concentración de $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ obtenida para las mediciones de Hall.

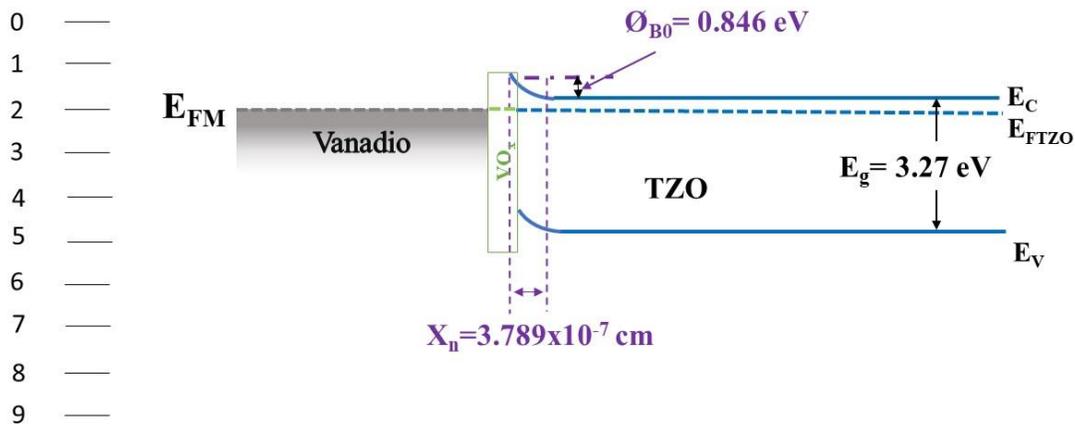


Figura 5.4 Diagrama de bandas ideal en el equilibrio de la estructura V-TZO.

Por otra parte, cuando las estructuras se midieron en presencia de campo magnético aplicado 0.55 T^{32} , se observaron cambios notables en las características I-V como se ilustra en la figura 5.5. Estos cambios pueden explicarse por la magnetización de los cúmulos de Ti en la película de ZnO como se muestra en la Figura 5.5 a) y b). Al hacer la medición I-V de manera cíclica se manifiesta un efecto de histéresis que permaneció por lo menos durante 24 hrs, lo cual puede explicarse por la misma magnetización de los cúmulos. Después de la exposición al campo magnético, la relación de rectificación se reduce hasta la unidad, y la corriente de saturación disminuye a $4 \times 10^{-11} \text{ Amp/cm}^2$. La reducción en la corriente de saturación puede explicarse por la reducción en el volumen efectivo de la región de carga espacial, ya sea por un aumento en la barrera de energía de la estructura o por una disminución en los estados interfaciales de la estructura.

En la figura 5.5) se observar que la respuesta de la estructura V-TZO, no cruza por el origen en el eje de la corriente, este efecto es atribuido a contribuciones capacitivas. Para obtener más detalle de las contribuciones capacitivas, se realizaron mediciones de lazos de histéresis aplicando un voltaje de -1V a 1V como se observa 5.5 c). El comportamiento observado en la histéresis es característico de sistemas con especial “inercia”, debida a un retraso en la respuesta en presencia de un estímulo externo como campo eléctrico. Este comportamiento es dependiente del tiempo y se describe como un efecto “memoria”, lo que

³² campo recomendado para la medición de las características eléctricas en semiconductores

significa que las propiedades presentes se deben a tres posibles mecanismos responsables del cambio de resistencia en dispositivos de memoria no volátil basados en conmutación resistiva. Los mecanismos mencionados son: (I) formación o ruptura de filamentos, los cuales están formados por defectos puntuales como vacancias y/o intersticios, originando la formación de los pequeños filamentos que ocasionan estados de baja conducción y alta resistencia; (II) acumulación de defectos y fases de transición, en este modelo, los iones acumulados en las interfaz V-TZO dan como resultado la modulación de la barrera para la inyección/extracción de portadores; (III) el material nanocristalino sufre una transición de fase debido al calentamiento inducido por la corriente eléctrica[153] [154], [155].

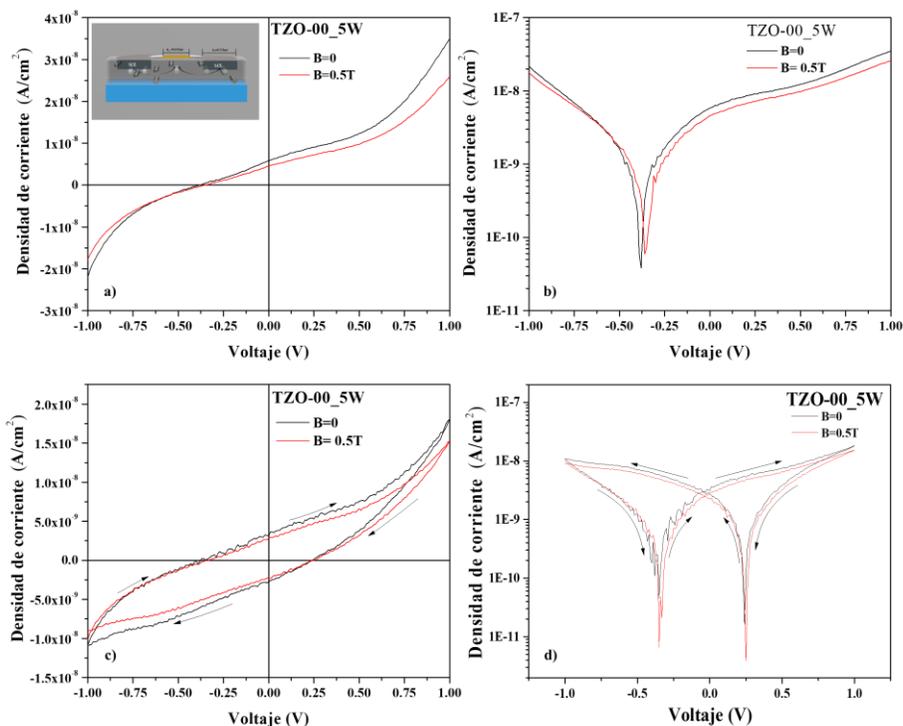


Figura 5.5 Curvas I-V de la estructura V-TZO a temperatura ambiente en presencia de un campo magnético de 0.55 T con un voltaje aplicado de -1 a +1 V (a) y (b), lazo de histéresis (c) y (d).

5.2 Heterounión TGO/GaAs:Zn

Para el estudio de una posible aplicación en un dispositivo semiconductor con las películas de nanocompuestos se fabricó la heterounión p-n esquematizada en la figura 5.6 en dos etapas:

- ❖ En la primera etapa, se realiza el depósito de la película de nanocompuestos de TGO, utilizando el método de co-sputtering. Sobre un sustrato de GaAs:Zn tipo-p, marca MTI (las especificaciones de la oblea de GaAs:Zn se encuentran en la Tabla 5.2).
- ❖ Posteriormente se colocó el contacto por la técnica de cañón de electrones, los materiales seleccionados para los contactos son V/Ni/Au.

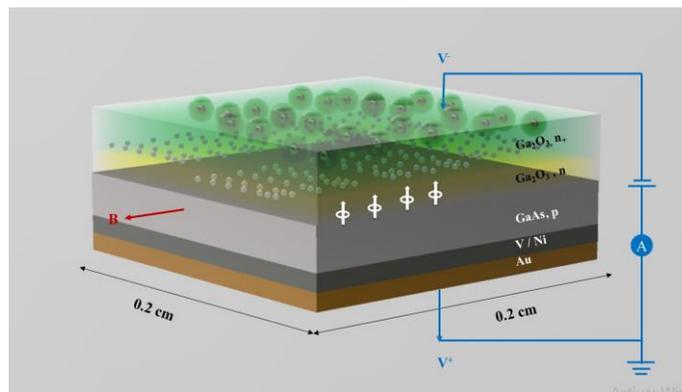


Figura 5.6 Esquema básico de una heterounión TGO/GaAs:Zn

Las mediciones de curvas I-V, se realizaron utilizando una polarización directa de +/- 3V a temperatura ambiente como se ilustra en la figura 5.6, con una configuración de dos fuentes SMU en un equipo Keithley 4200-SCS, con la muestra fijada en una base fenólica para circuitos electrónicos, en condiciones de oscuridad. Así mismo se realizó la medición bajo las mismas condiciones aplicando un campo magnético externo para poder visualizar los fenómenos.

5.4 Heterounión TGO/GaAs:Zn en el equilibrio.

En la figura 5.7 se ilustra el diagrama de bandas de energía para la heterounión que se forma entre el TGO y el GaAs:Zn.

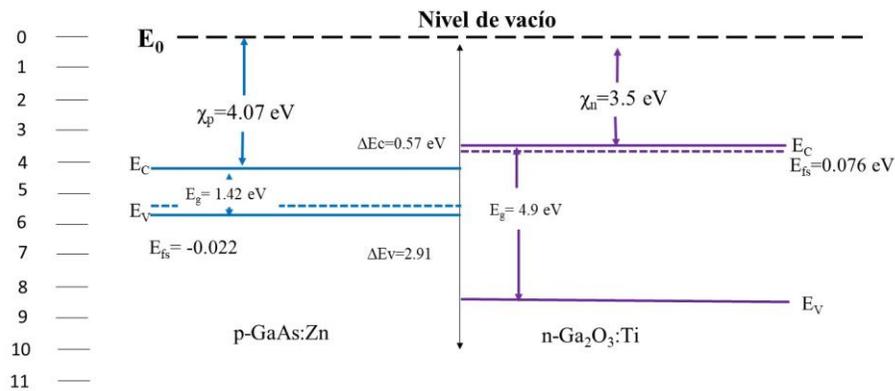


Figura 5.7 Diagrama de bandas de energía para una heterounión n-p TGO/GaAs:Zn en el equilibrio.

Para la construcción del diagrama de bandas de la heterounión TGO/GaAs:Zn en equilibrio, se consideró que las propiedades de los semiconductores son válidas hasta la interfaz, donde hay una transición abrupta de un material a otro. Los datos de TGO y GaAs:Zn se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Valores utilizados en el diagrama en la construcción de la heterounión TGO/GaAs:Zn en el equilibrio[89], [156], [157].

	TGO	GaAs:Zn
Ancho de banda E_g (eV)	4.9	1.42
Afinidad electrónica, χ (eV)	3.5	4.07
Donador N_D-N_A (cm^{-3})	1×10^{18}	-----
Aceptor N_A-N_D (cm^{-3})	-----	6.15×10^{17}
Constante de Red (Å)	N/A	5.32
Constante dieléctrica		13.1
Función de trabajo ϕ (eV)	5.2 ± 2	
ni (cm^{-3})	1×10^{-23}	1.8×10^6
	Tipo-n	Tipo-p

En la figura 5.8 a) se muestra la micrografía SEM de la heterounión TGO/GaAs, donde se observa que la película tiene un espesor de 100 nm con presencia de cúmulos de 50 nm. En la figura 5.8 b) se ilustra los resultados de la medición corriente voltaje (I-V) de heterounión TGO/GaAs a 300K en ausencia y presencia de campo magnético. Sin campo magnético se observa el comportamiento típico de una heterounión convencional con características similares al de un rectificador de unión p-n. En presencia de campo magnético las características I-V cambian drásticamente, en especial la corriente de polarización directa disminuye alrededor de cinco órdenes de magnitud y en inversa por lo menos tres órdenes de magnitud para +/- 1 V.

En la figura 5.8 c) se presenta la caracterización I-V en escala semi-log de la heterounión TGO/GaAs con una relación de rectificación de +/-3V, para observar detalladamente las pendientes relacionadas con los mecanismos de transporte presentes en la respuesta de la heterounión, se realiza un zoom a la gráfica de +/- 0.5V (figura 5.8 d), donde se puede observar la presencia de cuatro pendientes, relacionadas con: la primera pendiente (I) está relacionada con corriente túnel o resistencia en paralelo con un factor de idealidad de ~0.23; en la segunda pendiente (II) se obtiene un factor de idealidad de ~1.77 relacionado con generación-recombinación; la tercera pendiente (III) se obtiene un factor de idealidad de ~1.4 relacionado con emisión termoiónica con una corriente de saturación 2×10^{-11} A/cm²; finalmente se observa una cuarta pendiente relacionada con efectos de resistencia en serie. Por otra parte, cuando se aplica un campo magnético de 0.55 T, se puede observar un desplazamiento de alrededor de un orden de magnitud en la corriente de saturación. Este desplazamiento en la respuesta I-V puede ser atribuida a efectos de acumulación de portadores generando un campo eléctrico de Hall para equilibrar la fuerza de Lorentz, generada por el campo magnético aplicado.

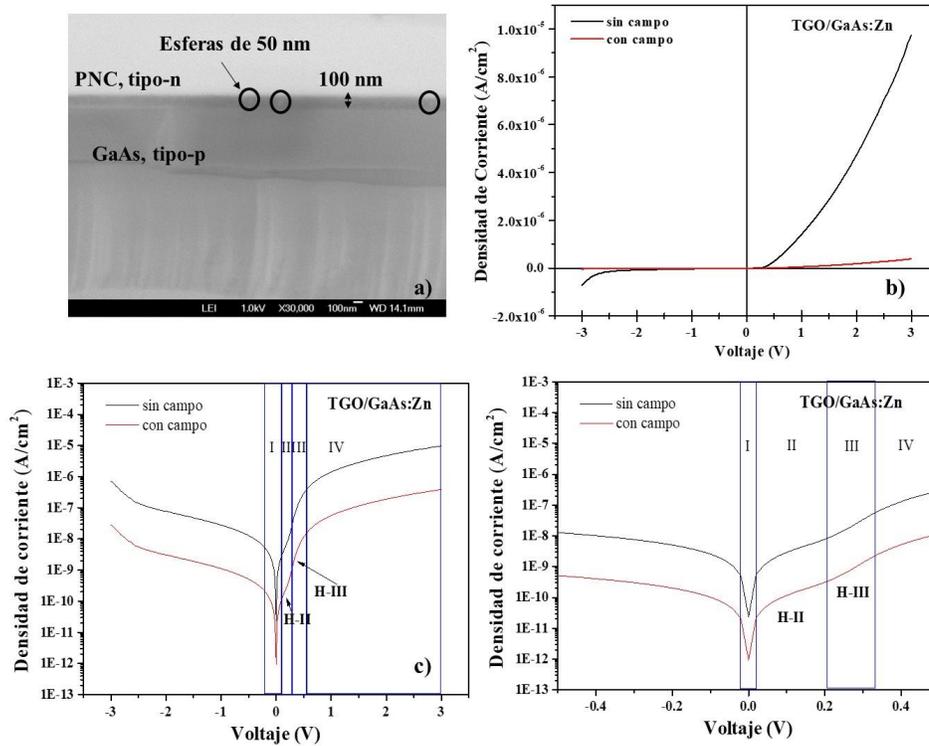


Figura 5.8 Micrografía SEM de la heterounión TGO/GaAs:Zn, y curvas I-V a temperatura ambiente sin y con campo magnético aplicado en escala lineal a), semi-log b) y zoom de la gráfica semi-log c).

En la figura 5.10 se muestra un esquema representativo de una unión p-n, donde para analizar sistemáticamente la evolución del SCR (space charge región, en inglés) bajo campo eléctrico y campo magnético. La distribución de la SCR aplicando una corriente eléctrica diferente de cero entre un semiconductor tipo-p y n puede ser uniforme como se ilustra en la imagen 5.10 a) con las líneas punteadas de color azul. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético externo, la SCR se redistribuye de forma trapezoidal en las regiones p y n debido a la presencia del campo magnético aplicado y los portadores son acumulados en los bordes de la unión como se ilustra con las curvas punteadas de color rojo en la figura 5.10 a). Los límites de redistribución de SCR pueden ser modificados aplicando una corriente y bajo la presencia de un campo magnético y se definen como $x = u_{p(n)}(y)$, representados por líneas punteadas de color rojo formando una imagen trapezoidal, como se ilustra en la figura 5.10 b). La distribución trapezoidal de la SCR se define como $\mu_p H$ y $-\mu_n H$. Finalmente, se

observa que, en polarización directa aplicando un campo magnético externo la SCR figura 5.10 c) líneas continuas, mientras que cuando se polariza en inversa la SCR tiende a incrementar. Para realizar un análisis sistemático de la evolución de la SCR en presencia de un campo magnético se realiza una modificación en el modelo clásico de Schottky para introducir la influencia del campo magnético. Donde la concentración de portadores es ajustada por la presencia del campo magnético, y se representa como $x = u_p(y)$ y $x = u_n(y)$, por lo tanto, la densidad de corriente de huecos y electrones[158] se expresa como:

$$J_n = q\mu_n nE + qD_n \nabla n - q\mu_n n v_n \times H \quad \text{Ec. 5.4}$$

$$J_p = q\mu_p pE + qD_p \nabla p - q\mu_p p v_p \times H \quad \text{Ec. 5.5}$$

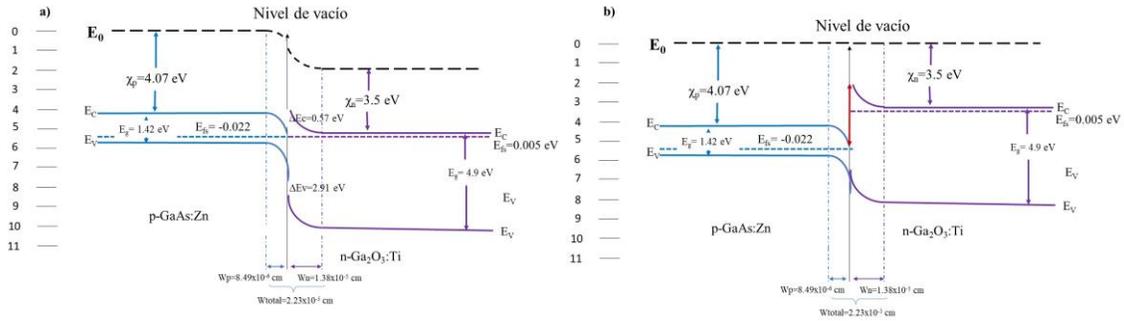
Donde: μ_n y μ_p es la movilidad del portador, D_n y D_p es la difusividad (e^- o h^+), E el campo eléctrico, y v_n y v_p las velocidades de arrastre (e^- o h^+) Al realizar la aproximación analítica[158] en las ecuaciones 5.4 y 5.5 tenemos que:

$$J_n = nqv_n \quad \text{Ec. 5.6}$$

$$J_p = pqv_p \quad \text{Ec.5.7}$$

De acuerdo con estudios realizados por Cao et al.[158], el efecto de desplazamiento observado en la figura 5.8 se deben a la magnetorresistencia en uniones p-n, las cuales son de naturaleza bipolar (electrón-hueco).

Por otra parte, las propiedades de transporte de una unión p-n están dominadas por la SCR en la unión p-n, al aplicar un campo magnético, este puede afectar significativamente el comportamiento de transporte, en especial la velocidad de deriva como se expresa en las ecuaciones 5.6 y 5.7, lo que conduce a un efecto de MR que puede ser empleado en dispositivos opto-espítrónicos o magneto-electrónicos[159]–[161].



5.9 Diagrama de bandas de energía para la heterounión TGO/GaAs:Zn sin polarización a) y con polarización en directa b).

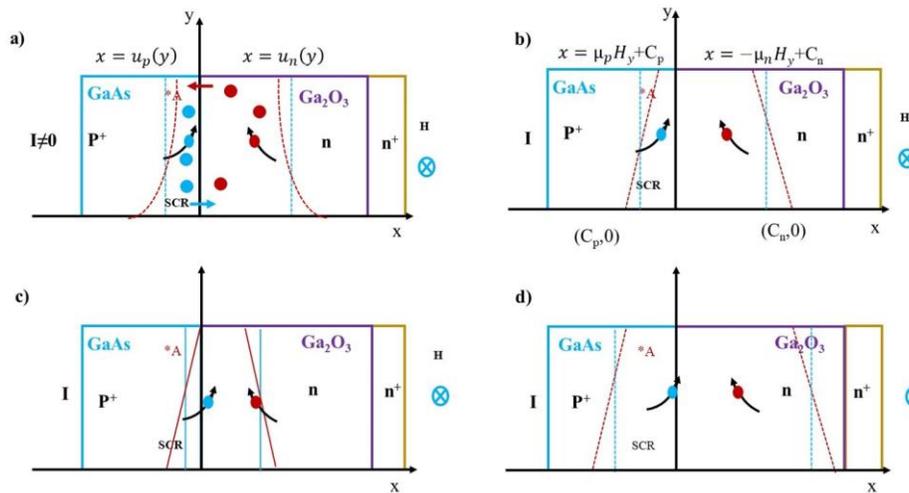


Figura 5.10 Esquema representativo de una heterounión TGO/GaAs:Zn, en presencia de un campo eléctrico aproximado a cero (a), en presencia de campo eléctrico y magnético (b) con polarización directa (c) y con polarización inversa.

Discusión de resultados

Se realizó la fabricación de heterouniones, en especial una unión metal-semiconductor V-TZO y una heterounión TGO/GaAs, con la finalidad de comprobar la funcionalidad de las películas de nanocompuestos. Así mismo se realizó el análisis de la caracterización corriente-voltaje de una unión V-TZO y la heterounión, realizadas con las películas de nanocompuestos depositadas por el método de co-sputtering de ZnO y Ga₂O₃ con Ti.

La unión V-TZO muestran un comportamiento rectificante mostrando una relación de rectificación en +/- 2 V y una corriente de saturación en 10⁻⁶ Amp/cm². Por otra parte, al aplicar un campo magnético externo de 0.55 T, se observaron contribuciones de efectos capacitivos. Por lo que se realizaron estudio de histéresis, observando retrasos en la respuesta en presencia del estímulo eléctrico. Este comportamiento al ser dependiente del tiempo se debe a tres efectos: formación o ruptura de filamentos, acumulación de defectos y fases de transición.

En el caso de la heterounión TGO/GaAs:Zn demuestra la presencia de pendientes relacionadas con efectos de corriente túnel o resistencia en serie, regeneración y recombinación, emisión termoiónica y resistencia en paralelo. Los mecanismos presentes en la heterounión son originados por la película NC, además de la presencia de los niveles de energía introducidos en el ancho de banda del material causados por el metal utilizado. Finalmente, cuando se le aplica un campo magnético externo de 0.55 T se presenta un efecto en significativo en la SCR de la unión p-n, lo que conduce a efecto en la MR que puede ser empleado en dispositivos opto-espintrónicos o magneto-electrónicos.

Conclusiones del capítulo V

Los resultados obtenidos de la unión V-TZO presentan rectificación de +/- 2V y una corriente de saturación de 10^{-6} Amp/cm², en comparación con una unión V-ZnO que presenta un comportamiento de contacto óhmico, lo que nos indica un posible efecto del Ti en la matriz de ZnO. Por otra parte, el estudio realizado con campo magnético externo, nos muestran contribuciones capacitivas. Para obtener más detalle de las contribuciones capacitivas, se realizaron mediciones de lazos de histéresis aplicando un voltaje de -1V a 1V, dando como resultado un efecto “memoria”, lo que significa que las propiedades presentes se deben a tres posibles mecanismos (formación o ruptura de filamentos, acumulación de defectos y fases de transición) responsables del cambio de resistencia en dispositivos Switch.

Los resultados obtenidos de la heterounión TGO/GaAs:Zn demuestra la presencia de pendientes relacionadas con diferentes mecanismos; corriente túnel o resistencia en paralelo con diferentes valores de $I_0=1 \times 10^{-12}$ y $I=1 \times 10^{-11}$, obteniendo un factor de idealidad de ~0.23 mostrados en la pendiente I; en la pendiente II se obtiene $I_0=1 \times 10^{-11}$ Amp/cm² y $I=3 \times 10^{-10}$ Amp/cm², obteniendo un factor de idealidad de ~1.77 relacionado con generación-recombinación; en la pendiente III se observa $I_0=3 \times 10^{-10}$ Amp/cm² y $I=1 \times 10^{-9}$ Amp/cm², dando como resultado un factor de idealidad de ~1.4 relacionado con emisión termoiónica; en la pendiente IV se obtienen efectos relacionado con resistencia en serie.

Cuando se aplicó un campo magnético externo de 0.55 T se presenta un efecto significativo en la corriente de saturación, es el desplazamiento de alrededor de un orden de magnitud. Además, se presentan modelos de la SCR, para una unión p-n donde se muestra una redistribución de forma trapezoidal en las regiones p y n debido a la presencia del campo magnético aplicado. Para realizar un análisis de la redistribución de la SCR en presencia de un campo magnético se presenta una modificación en el modelo clásico de Schottky para introducir la influencia del campo magnético.

Conclusiones Generales

La historia de las ciencias nos demuestra que las teorías son perecederas. Con cada nueva verdad revelada, tenemos una mejor comprensión de la naturaleza y nuestras concepciones, y nuestros puntos de vista, se modifican -Nikola Tesla-

Conclusiones Generales

Síntesis y caracterización de películas de nanocompuestos de ZnO y Ga₂O₃

Se establecieron dos métodos de síntesis para películas de forma I (tipo-A y tipo-B) y forma II. Estos métodos nos han permitido obtener películas de nanocompuestos con características físicas-químicas homogéneas y uniformes dando origen a la formación de pequeños cúmulos del MT.

❖ Películas forma-I.

Se obtuvieron las películas tipo-A y -B de ZnO con MT y Ga₂O₃ con MT, estableciendo parámetros de síntesis y TT.

Se determinaron las características estructurales, superficial y morfología de las películas forma-I se realizaron mediciones de XRD, micro-Raman, microscopia óptica, SEM y AFM, estableciendo que las propiedades se encuentran estrechamente relacionadas por los diferentes métodos de síntesis y la difusión del MT en el óxido.

Los efectos generados por los cúmulos en las películas de forma-I, fueron analizados por caracterización óptica mediante transmitancia; eléctrica y magnetorresistencia por efecto Hall van Der Pauw. Se estableció la correlación entre la composición y la estructura de las películas con sus propiedades ópticas y eléctricas.

Los espectros de transmitancia revelan la modificación en el ancho de banda del ZnO y del Ga₂O₃, además, se presentan bandas de absorción en las regiones del azul y rojo generadas por la formación de pequeños cúmulos del metal confinados entre las capas de óxido, produciendo un fenómeno denominado resonancia del plasmón superficial.

Las características eléctricas de las películas multicapas nos indican que la concentración portadores se encuentra entre 10^{21} y 10^{22} cm⁻³, sugiriendo la obtención de un semiconductor con conductividad n⁺⁺, presentando movilidad de electrones de hasta 180 cm²/Vs.

❖ Películas forma-II

Se establecieron los parámetros para la síntesis de las películas de la forma II ZnO y Ga₂O₃ con Ti, estableciendo parámetros de síntesis como: variación de potencia en las fuentes RF y DC, además de determinar los TT.

Se determinaron las propiedades estructurales, morfológicas, composicionales, ópticas, eléctricas y magnéticas de las estructuras obtenidas por el método de co-sputtering de óxido metálico con variación de potencia en Ti.

Las características estructurales de las películas de TZO revelan policristalinidad con orientación preferencial en el plano (002) mostrando una estructura tipo wurtzita. En contraste las muestras crecidas por el método de co-sputtering de Ga₂O₃ con Ti son amorfas y tienen la característica de la película de α -Ga₂O₃.

Se determinó la concentración de Ti en la película semiconductor de óxidos metálicos por SIMS. A mayor contenido de Ti se promueve la formación de películas de nanocompuestos con TiO_x. Las superficies de las películas de la forma-II son translucidas a opacas según sea el contenido de Ti en la matriz de óxido utilizado y son afectadas por la variación potencia.

Las características eléctricas de las películas obtenidas por el método de co-sputtering nos facilitan la manipulación de concentración portadores obteniendo valores que pueden ser utilizados como semiconductor tipo-n, n⁺⁺ y contacto óhmico.

Las características obtenidas de las diferentes estructuras de películas a base de nanocompuestos permiten vislumbrar la posible aplicación en dispositivos electrónicos, como: opto-espíntrónicos, contactos óhmicos y de efecto de campo.

Aplicación de las películas de nanocompuestos óxidos metálicos con Ti

Las películas de nanocompuestos de forma-II se utilizaron como base para la elaboración de heteroestructuras (V-TZO y GTO/GaAs:Zn) y demostrar su funcionalidad como dispositivos semiconductores.

En el caso de la unión metal-semiconductor V-TZO, cuando ésta se polariza y se le aplica simultáneamente un campo magnético externo presenta efecto “memoria”, producido probablemente por los mecanismos característicos que se han identificado en la investigación de memorias switch; consistentes en la formación o ruptura de filamentos, acumulación de defectos y fases de transición.

En el caso de la heterounión TGO/GaAs:Zn se mostró su posible aplicación en dispositivos opto-espíntrónicos o magneto-electrónicos debido al comportamiento magneto resistivo de las mismas.

Se demostró la funcionalidad de las heteroestructuras con los métodos desarrollados de síntesis de las películas de nanocompuestos.

Sugerencias para futuras investigaciones

1.- En base a los resultados de esta investigación se encontró que el proceso de co-sputtering, propuesto permite obtener películas de óxidos metálicos semiconductores para aplicación en distintos dispositivos semiconductores. Con este proceso pueden prepararse películas con una distribución de metales de transición que no es posible producir por otras técnicas debido a la baja solubilidad sólida de los metales de transición en óxidos semiconductores. Dado que el proceso utiliza la técnica de sputtering o pulverización catódica es necesario optimizar las condiciones de depósito del MT que se utilice para los procesos de síntesis.

2.- Desarrollar una serie de experimentos relacionados con el momento en que inicia la formación de los cúmulos de metales de transición en la matriz de óxido metálico semiconductor por el método de co-sputtering. Para ello es necesario realizar los crecimientos con modificaciones en el tiempo de síntesis simultáneamente al crecimiento de la película. Posterior a ello, realizar un estudio en base a los resultados obtenidos en el presente trabajo relacionado con tratamientos térmicos, que nos permitirá obtener mejores características superficiales, eléctricas, ópticas y magnéticas. Los tratamientos térmicos contribuyen a la formación de nanocompuestos de OMS y MT, lo que permite un mejor control en las propiedades fisicoquímicas de las películas.

3.- Respecto a la elaboración de estructuras para dispositivos con películas de nanocompuestos con espesores nanométricos es necesario estudiar con mayor detalle los efectos que introduce el titanio en las películas. En este trabajo se mostró la funcionalidad de una heterounión TGO/GaAs:Zn formada con películas de TGO con espesor de alrededor de 100 nm. Por lo que, es deseable estudiar el efecto del espesor de las películas de nanocompuestos para conocer su influencia sobre la resistencia en serie.

4.- De acuerdo con parámetros obtenidos por el análisis I-V, se sugiere realizar dos series de muestras en el primer conjunto utilizando una capa buffer de Ga_2O_3 entre película (TGO)-substrato(GaAs:Zn) con espesor de 10 nm (el dispositivo generado con estos parámetros nos permite obtener un diodo tipo MIS), para el segundo caso se sugiere crecer muestras sin la capa de contacto con espesores menores a 100 nm (los parámetros sugeridos nos daría una unión p-n), en ambos casos realizar un tratamientos térmicos con un tiempo menor o igual a 30 min., esto nos permitirá eliminar defectos generados en la interfaz de la heterounión, como: dislocaciones, fronteras de granos, etc., que generan efectos en la respuesta eléctrica del dispositivo por ejemplo resistencia en serie o carga capacitiva.

5.- Finalmente, se propone realizar un estudio de diseño y uso de metales para los contactos, para la fabricación de dispositivos.

Apéndice I: Publicaciones derivadas del trabajo

Journal of Materials Science: Materials in Electronics
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-8854-1>



Electrical, optical and magnetoresistive behavior of nanostructured ZnO:Cu thin films deposited by sputtering

L. I. Juárez-Amador¹ · M. Galván-Arellano² · J. A. Andraca-Adame³ · G. Romero-Paredes² · R. Peña-Sierra²

Received: 21 November 2017 / Accepted: 2 March 2018
 © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

Copper doped ZnO (ZnO:Cu) nanostructured films with magnetoresistive behavior were produced by growing ZnO/Cu/ZnO arrays at room temperature (RT) by the sputtering technique on corning glass substrates. The arrays were made with two electrical insulating ZnO films of 50 and 105 nm, and a Cu film of 5 nm, both materials were deposited at RT by the RF- and DC-sputtering technique, respectively. The processing method involves two stages that proceed in the course of the growth process, the main one is originated by the non-equilibrium regime of the sputtering technique, and the second is the diffusion-redistribution of the intermediate Cu film towards the neighborhood ZnO layers aided by the nanocrystalline films character. The influence of applying an additional annealing stage to the arrays in N₂ atmosphere at 250 and 350 °C by periods of 30 min were studied. The resistivity of the ZnO:Cu films can be varied from 0.0034 to 2.83 Ω-cm, corresponding to electron concentrations of 1.12×10^{21} and 7.85×10^{17} cm⁻³ with carrier mobility of 1.6 and 2.8 cm²/V s. Measured changes on the magnetoresistance behavior of the films at RT were of $\Delta R \sim 3\%$ for annealed samples with electron concentration of 1.12×10^{21} cm⁻³. The X-ray diffraction measurements show that the films are comprised of nanocrystallites with dimensions between 13 and 20 nm in size with preferred (002) orientation. The transmittance of the films in the visible region was of 83% with an optical band gap of ~ 3.3 eV for the low-resistivity samples.

1 Introduction

There exists a great interest to develop thin films of Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) with high Curie temperature (T_c) to support the outstanding spintronic technology that is viewed as the link between the magnetic properties and the advanced semiconductor technology [1–3]. The Diluted Magnetic Oxides (DMO) is a subgroup of the DMS that exhibits magnetic properties at room temperature (RT) when doped with transition metal (TM) elements [4–7], or even produce magnetic properties driven by structural

defects generated during the film synthesis [8, 9]. A requirement to warranty the application of the DMS or DMO films is a high T_c, whereby as reported in the literature several DMO have T_c well above RT [10–12]. As the origin of certain properties like ferromagnetism in nanostructured DMO films is still matter of discussion [13], the study of nanostructured DMO films could contribute to recognize these properties. ZnO is a relevant DMO widely investigated because their great potential for this application besides its outstanding optical and electrical characteristics, their wide-spread availability and low toxicity [14].

ZnO combined with different TM elements presents diverse magnetoresistance behaviors linked with the *d* shell electron interaction. According to the interaction between the *sp* hybridization and the *d* electron spin of the TM impurities different MR behavior are usually observed [7]. Cu and Ni doped ZnO produces only positive MR linear changes, however Cr, Mn and Fe doped ZnO produce negative or positive MR changes depending of the magnetic field intensity [7, 15]. However diverse results are reported in the literature in such a way that the explanations on the material properties require to include the role of the growing method, therefore more studies are required to clarify the

✉ L. I. Juárez-Amador
 lucia.juarez@cinvestav.mx; ljuarezamador@gmail.com

¹ Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, 07360 Mexico City, Mexico

² Department of Electrical Engineering, Solid State Electronic Section (SEES), CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, 07360 Mexico City, Mexico

³ Instituto Politécnico Nacional, UPIIH, Carretera Pachuca-Actopan kilómetro 1+500, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo “Ciudad del Conocimiento y la Cultura”, Mexico

influence of the material nanostructure and the processing technique. To study the influence of the films nanostructure DMO with uniform TM distribution are necessary; in this work a method to produce Cu doped ZnO (ZnO:Cu) films with the sputtering technique at room temperature is reported. Cu was chosen as ZnO dopant because is an efficient magnetizing element and the MR linear behavior of ZnO:Cu films. According to our results, the method can be extended to produce other TM doped DMO films following the described procedure. The ZnO:Cu films shown positive magnetoresistance linear changes at room temperature with percentage changes suitable to be used in spintronic devices.

2 Methodology

The methodology is based on experimental results that demonstrate the fabrication of films with controllable properties produced when forming multilayers of nanometric thicknesses by the sputtering technique taking advantage of their non-equilibrium character. In our previous report [16] the nickel diffusion from the ZnO/Ni/ZnO array was observed during the multilayer formation with the sputtering technique. The Ni distribution towards the adjacent ZnO layers can be explained by the high concentration of structural defects such as the surface vacancies or grain boundaries at the interfaces according to the microstructure of the forming layers. In this work ZnO:Cu magnetoresistive layers were produced by assembling ZnO and Cu films of nanometric thickness in ZnO/Cu/ZnO arrays deposited on corning glass substrates. The first ZnO film was included to dismiss the influence of the glass substrates on the characteristics of the produced layers. The thickness of the Cu and ZnO films were chosen to provide a copper atomic percentage of 3% in the produced ZnO:Cu layers. The arrays were deposited on corning glass substrates according to the method reported elsewhere [16], using ZnO and Cu targets of 5N chemical purity with 2 inches in diameter from Kurt J. Lesker at a working pressure of 2.5×10^{-3} Torr in Ar gas atmosphere. The corning glass substrates were formerly cleaned using the chemical cleaning conventional procedures. The ZnO/Cu/ZnO array were build following the next sequence: initially a ZnO film of 50 nm in thickness was deposited by RF-sputtering with a ZnO target at a power of 100 W in Ar flow of 40 sccm during 60 min; afterwards a metallic Cu film of 5 nm in thickness was deposited by DC sputtering with a power of 25 W in Ar flow of 40 sccm; finally the array was completed with a second ZnO film of 105 nm deposited with the same growth conditions as the first one, for a total thickness of the multilayer structure of 160 nm (Sample V2).

To observe the effects of post grown processes the arrays were thermally annealed under inert N₂ atmosphere at 250 °C (Sample V2-250) and 350 °C (Sample V2-350).

The electrical properties of the ZnO:Cu films were measured by the Hall-van der Pauw method with a magnetic field of 0.55 T. Magnetoresistance (MR) measurements were done using the same Hall-van der Pauw system; the samples were placed in normal direction to the magnetic field in a variable field electromagnet (0 to 0.55 T). The morphological characteristics of the films were studied with a field emission scanning electronic microscopy (FE-SEM) JEOL JSM-7401F equipped with an EDS microprobe. The structural characteristics of the films were obtained with an X-ray diffraction system PANalytical X'Pert PRO MRD, using Cu *ka* radiation (1.5406 Å). Raman scattering spectra was obtained at room temperature using a Horiba-Jobin Yvon spectrometer model LabRAM HR800 with a He-Ne laser ($\lambda = 632.8$ nm) as excitation source. The optical transmittance of the layers was obtained using a UV-VIS Spectrophotometer, Jasco V-670.

3 Results and discussion

The surfaces of the as-grown arrays have mirror like appearance with highly transparency at the naked eye. Figure 1 shows FE-SEM microphotographs of the films surface after the thermal annealing stage at 350 °C with two magnifications (Fig. 1a, b). Figure 1c contains the information of the chemical composition by EDS analysis showing that zinc and oxygen are the main elements; the copper content was less than 2% atomic. FE-SEM microphotographs taken on as-grown surfaces and annealed samples indicate that the samples consist of uniform spheroidal-like particles with diameters of ~ 30 nm in average. For the samples annealed at 350 °C by periods of ~ 30 min the particle borderlines are better defined in comparison with the as-grown samples or single ZnO films, possibly by the existence of the distributed but non-oxidized copper within the array. As is well known the annealing processes of un-doped ZnO under inert atmosphere conditions can lead to electrically insulating material according to the chemical purity of the used atmosphere. For example in absolute dry N₂ atmosphere conditions negligible electrical changes are observed, but in N₂ atmosphere conditions with minute oxygen or water vapor content a tendency to reach stoichiometric conditions can be observed producing insulating films. In our case the existence of minute copper content makes easy the sample surface observation by FE-SEM. When the annealing process was extended by periods greater than 30 min the surface observation by FE-SEM was difficult probably by the copper oxidation.

The electrical characteristics of the produced arrays measured by the Hall-van der Pauw method at room temperature are detailed in the Table 1. To provide a reference on the electrical characteristics, non-doped single crystalline n-type ZnO sample measured with the same equipment

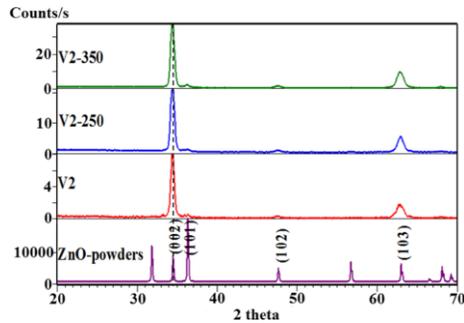


Fig. 3 XRD diffraction patterns corresponding to the as-grown ZnO:Cu structure (V2), and two distinct annealed samples at 250 °C (V2-250) and 350 °C (V2-350) during 30 min in N₂ atmosphere at atmospheric pressure conditions. The XRD pattern for ZnO powders is also included

Table 2 Structural parameters of ZnO:Cu films

Sample	2θ	Grain size	Lattice constant c	Strain, ε _{zz} (%)
ZnO 30 nm	34.013	8.711	5.2714	1.4493 [20]
V2	34.495	17.8	5.20890	0.2668
V2-250	34.493	15.5	5.20908	0.2702
V2-350	34.4924	15.4	5.20924	0.2733

The main peak corresponding to the (002) planes intensifies as the annealing temperature was increased. The (002) line also shows a consistent broadening as the annealing temperature was increased suggesting that the produced ZnO films are composed by oriented nanocrystallites. These results demonstrate the crystallization produced either by the annealing process but also by the presence of the intermediate copper films, it must be noticed that there exists any diffraction peak associated with Cu metal or copper oxide phases. These results suggest that the Cu atoms are incorporated in interstitial position in ZnO lattice or as substitutional ion in Zn site, during the growth process of the array.

Calculated values of the lattice constant *c* for the films are shown in the Table 2. Films with lattice constant *c* greater than the theoretical value have positive stress, while those with small values have negative stress or compressive [17, 18]. The values of the lattice parameter *c* obtained for our films are greater than the theoretical value, this means that the unit cell is elongated along the *c* axis after being deposited and is in a condition of tensile stress (Tables 2, 3).

To study the effects of the annealing process on the microstructure and vibrational properties of the ZnO/Cu/ZnO arrays Raman spectroscopic analysis were done on a complete set

Table 3 Optical properties of samples the ZnO:Cu

Sample	n	α	Thickness (nm)	E _g (eV)
V2	2.01	0.469	385.47	3.28
V2-250	2.09	0.419	329.37	3.27
V2-350	2.08	0.419	332.15	3.27

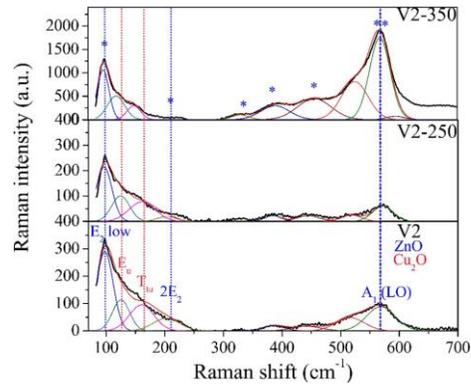


Fig. 4 Room-temperature Raman spectra corresponding to an as-grown ZnO:Cu structure (V2) and two distinct annealed samples at 250 °C (V2-250) and 350 °C (V2-350) during 30 min in N₂ atmosphere at atmospheric pressure conditions

of samples as is shown by Fig. 4. The characteristics Raman frequencies for würtzite ZnO constitutes the main visible frequencies [19, 20]: the E₂ (low) at 99 cm⁻¹, 2E₂ (low) at 202 cm⁻¹, E₂ (high)-E₂ (high) at 333 cm⁻¹, the A₁ (TO) mode at 378 cm⁻¹, E₂ (high) at 438 cm⁻¹ and the two intense lines A₁ (LO) at 574 cm⁻¹ and E₁ (LO) at 590 cm⁻¹. Within the Raman spectra the frequencies at 125 and 160 cm⁻¹ correspond to the E_u and T_{1u} modes related to the copper oxide (Cu₂O) [20, 21], however these two lines almost disappear in samples annealed at 350 °C. This result is in line with the XRD studies that shown a negligible content of copper oxide phases in the produced films.

Finally, the Fig. 5 includes the optical transmittance spectra for the set of samples showing that the arrays conserve their characteristic optical transparency. From the experimental spectra the calculated refractive index and the thickness of the layers are included in the Tables 2, 3.

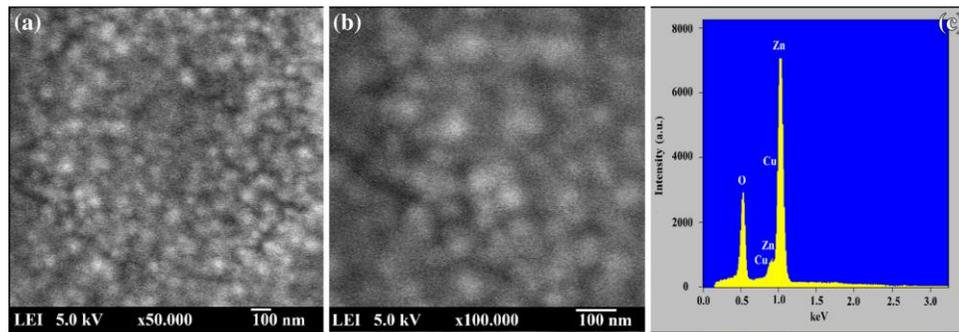


Fig. 1 Field emission scanning electronic microscopy (FE-SEM) images at distinct magnification of a ZnO:Cu film annealed in N₂ atmosphere at 350 °C for 30 min

Table 1 Electrical properties of the ZnO:Cu measured by the Hall-van der Pauw method with a magnetic field of 0.55 T

Sample	Resistivity (Ω-cm)	Mobility (cm ² /V s)	Electron concentration (cm ⁻³)
V2	6.69×10^{-3}	0.367	-2.53×10^{21}
V2-250	3.47×10^{-3}	1.60	-1.12×10^{21}
V2-350	2.83	2.80	-7.85×10^{17}
ZnO _{crystal}	1.4×10^{-3}	177	-2.35×10^{15}

is also included in the Table 1 (ZnO_{crystal}). Furthermore, assuming that the Cu film of the array were non-affected during the growth process the carrier concentration measured on the sample V2, should be similar to the electron concentration for a metallic copper film [17], however the carrier concentration was of $\approx 10^{22}$ cm⁻³. Using the carrier mobility as a quality feature of the layers it can be seen that when the annealing temperature was increased the electron mobility shown a significant increment accompanied by a decrease on the electron concentration. This finding can be explained as a reduction on the carrier scattering produced by the crystallization during the annealing stage accompanied by the grain growth.

The Fig. 2 shows the results of the magnetoresistance (MR) measurements for an as-grown sample and one annealed at 250 °C (V2). It is clear that the as grown array ZnO/Cu/ZnO (V2) does not shown MR changes, however, a clear variation on the MR was observed for the annealed sample. Furthermore, after applying the annealing processes of 350 °C in N₂ atmosphere conditions by 30 min no changes in MR were observed. Undetectable changes on the MR can be explained because the applied annealing process produced a reduction in the electron concentration in two orders of magnitude. Additionally, the carrier

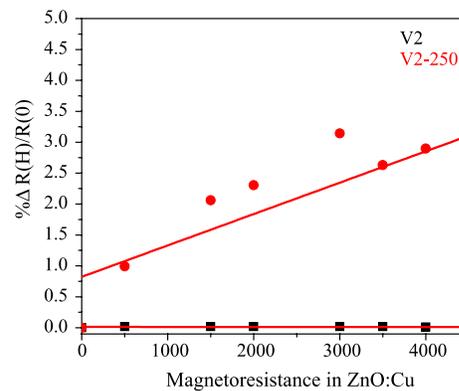


Fig. 2 Magnetoresistance measurements of the ZnO:Cu films at sample V2 (squares dots) and sample V2-250 (dots)

reduction can be related to the ensuing oxidation of the copper atoms during the annealing process produced by the minute oxygen and water vapor contents in the N₂ gas annealing atmosphere [18].

The Fig. 3 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns for the as-grown film V2, and for two samples annealed at 250 °C, sample V2-250, and 350 °C, sample V2-350, accompanied by the XRD pattern of ZnO powders. The diffraction lines for the films can be indexed as (002), (101), (102) and (013) of the hexagonal (würtzite) phase of ZnO according to database ICSD #98-002-9272. The strong (002) peak, besides the weak line at (102) and (103) shows their polycrystalline character but also illustrates that the film crystallites possesses preferential orientation along c-axis.

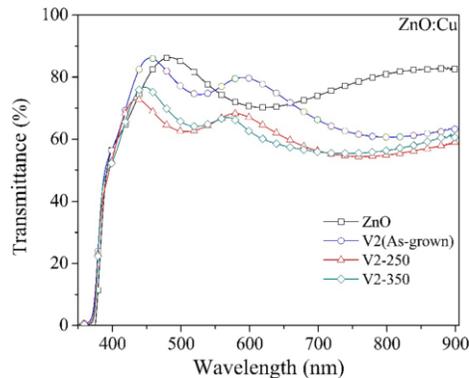


Fig. 5 Transmission spectra corresponding to a single ZnO films, an un-annealed array V2 and for annealed arrays at 250 and 350 °C during 30 min

4 Conclusions

ZnO:Cu films with magnetoresistive properties were produced by a process that takes advantage of the peculiarities of the sputtering technique and the solid state diffusion enhanced by the nanocrystalline character of the films producing the ZnO/Cu/ZnO arrays grown by sputtering. The consistence of the measured magnetoresistance (MR) behavior with the XRD and Raman characterizations of the ZnO:Cu films demonstrates the capability of the used method to produce ZnO based DMO films.

The morphological characteristics of the as-grown ZnO:Cu samples shown that the films are constituted by uniform islands conformed by nanocrystallites produced in the course of the growing process. On the other hand, when the produced arrays were annealed at 350 °C an enhancement on the layer homogeneity was observed.

The XRD characterization shows that the ZnO:Cu thin films are nanocrystalline with preferred orientation (002). The detailed XRD characterization of the films demonstrates that Cu atoms do not induce the formation of any copper oxide phase. Therefore, the Cu atoms are probably incorporated as interstitials in the ZnO lattice or as substitutional zinc anti-sites.

The Raman spectra of the films revealed the prevalence of the ZnO phonon modes. The observed modes were the E_2 (low) at 99 cm^{-1} and a wide line that represent the A_1 (LO) and E_1 (LO) modes at 438 and 590 cm^{-1} , respectively.

The variation of the transmittance response shown that their variation on the optical properties can be attributed to

the presence of the Cu film and by its influence as a crystallization center aided by the applied annealing processes.

Acknowledgements The authors thank the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) and CINVESTAV for the grants awarded. Also a full acknowledgement to M. C. Ana Berta Soto for FE-SEM and EDS measurements, M.C. Adolfo Távira Fuentes for X-ray measurements and Miss. Norma Iris González for technical support.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that we have no conflicts of interest.

References

1. C. Liu, F. Yun, H. Morkoç, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **16**, 555 (2005)
2. P. Chen, J. Moser, P. Kotissek, J. Sadowski, M. Zenger, D. Weiss, W. Wegscheider, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **74**, 1 (2006)
3. K.R. Reddy, K.P. Lee, A.I. Gopalan, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. **320**, 49 (2008)
4. B. Pal, P.K. Giri, J. Appl. Phys. **108**, (2010)
5. J.M.D. Coey, P. Stamenov, R.D. Gunning, M. Venkatesan, K. Paul, New J. Phys. **12**, (2010)
6. D.L. Hou, X.J. Ye, H.J. Meng, H.J. Zhou, X.L. Li, C.M. Zhen, G.D. Tang, Appl. Phys. Lett. **90**, 142502 (2007)
7. Z. Jin, K. Hasegawa, T. Fukumura, Y.Z. Yoo, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures **10**, 256 (2001)
8. G. Bouzzerar, T. Ziman, Phys. Rev. Lett. **96**, 1 (2006)
9. J.M.D. Coey, J.T. Mlack, M. Venkatesan, P. Stamenov, IEEE Trans. Magn. **46**, 2501 (2010)
10. O. Mounkachi, A. Benyoussef, A. El Kenz, E.H. Saidi, E.K. Hlil, Phys. A Stat. Mech. Appl. **388**, 3433 (2009)
11. B. Pal, P.K. Giri, J. Nanosci. Nanotechnol. **11**, 9167 (2011)
12. K.R. Kittilstved, N.S. Norberg, D.R. Gamelin, Phys. Rev. Lett. **94**, 1 (2005)
13. L. Duan, X. Zhao, J. Liu, W. Geng, H. Xie, S. Chen, J. Magn. Mater. **323**, 2374 (2011)
14. S. He, S. Lina, S. Takashi, W. Matthew, S. Philipp, S. Niyazi, M. Akito, Y. Tsukasa, Electrochem. Soc. Jpn. **5**, 253 (2017)
15. A. Sybous, J. Mod. Phys. **3**, 521 (2012)
16. I. Montes-Valenzuela, G. Romero-Paredes, M.A. Vázquez-Agustín, R. Baca-Arroyo, R. Peña-Sierra, Mater. Sci. Semicond. Process. **37**, 185 (2015)
17. M. Philipp, M. Knupfer, B. Büchner, H. Gerardin, J. Appl. Phys. **109**, (2011)
18. INFRA, Chromatographic Nitrogen 4N8, Booklet Data, <http://www.infra.com.mx>
19. H. Morkoç, Ü Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* (2009)
20. R. Baca, G. Juárez, H. Solache, J. Andraca, J. Martínez, A. Esparza, T. Kryshab, R. Peña, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **8**, 12041 (2010)
21. C. Carabatos, Phys. Status Solidi. **37**, 773 (1970)



Electrical, optical and structural characteristics of gallium oxide thin films deposited by RF-sputtering

L. I. Juárez-Amador¹ · M. Galván-Arellano² · J. A. Andraca-Adame³ · G. Romero-Paredes² · A. Kennedy-Magos⁴ · R. Peña-Sierra²

Received: 7 November 2017 / Accepted: 18 April 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

Highly conductive n-type nanometric films of copper doped amorphous-Ga₂O₃ (amorphous-Ga₂O₃:Cu) or copper doped β-Ga₂O₃ (β-Ga₂O₃:Cu) were produced by forming amorphous-Ga₂O₃/Cu/amorphous-Ga₂O₃ arrays (amorphous-Ga₂O₃:Cu arrays) at room temperature with electrically insulating amorphous-Ga₂O₃ films grown by RF-sputtering and a Cu film grown by DC-sputtering. To study their electrical properties and to control their structural characteristics the amorphous-Ga₂O₃:Cu arrays were annealed in dry N₂ atmosphere at temperatures between 300 and 400 °C by 100 min. When the amorphous-Ga₂O₃:Cu arrays were annealed at temperatures of 400 °C by longer periods the layers acquire electrical insulating characteristic. The lowest resistivity of the n-type β-Ga₂O₃:Cu films were of 1.83 × 10⁻³ Ω cm with an electron concentration of 5 × 10²² cm⁻³ and carrier mobility of 9.7 cm²/Vs. The introduction of the Cu layer allows reducing the temperature required to transform the amorphous Ga₂O₃ films to a nanocrystalline phase β-Ga₂O₃ at ~350 °C according to the X-ray diffraction analysis. Studies by SEM confirm the phase transition by the formation of β-Ga₂O₃ octahedral shape nanocrystallites with sizes from ~5 to 50 nm. The optical transmittance of the undoped amorphous-Ga₂O₃ in the visible region is ~100% with an optical gap of 4.06 eV. The insertion of the Cu layer reduces the transmittance up to 40% but the structural and electrical properties are useful to build electronic devices.

1 Introduction

Gallium oxide (Ga₂O₃) is a metal oxide material with α, β, γ, δ and ε polymorphs; among these the compound β-Ga₂O₃ with monoclinic structure is thermodynamically stable with great potential in electronics and catalytic applications [1, 2], among others. β-Ga₂O₃ is a semiconductor with band

gap energy (E_g) of ~4.9 eV and intense photoluminescence response at room temperature from infrared to ultraviolet (UV) [3, 4]. Their relevant electrical properties as the electrical resistivity in the order of ~10⁶ Ω cm, dielectric constant of 10–14, and breakdown field of ~8 MV/cm [5–8] demonstrate their great potential in advanced electronic devices [9]. Pure β-Ga₂O₃ films show low electrical conductivity by their large energy band gap and hence new technologies to control their electrical properties are required, there are reports on the crystals doping with Si [10] or thin films doped with Sn [11]. Also in their crystalline form the electrical conductivity of β-Ga₂O₃ has been controlled over three orders of magnitude by Si doping [12]; however distinct technological processes are also required to fulfill additional requirements for ohmic contact development for semiconductor device applications or for surface conditioning in photocatalytic technology.

In this work the results of the electrical characterization and the surface conditioning of copper doped amorphous-Ga₂O₃ (amorphous-Ga₂O₃:Cu) and copper doped β-Ga₂O₃ (β-Ga₂O₃:Cu) nanometric films is reported. The films were obtained by creating amorphous-Ga₂O₃/Cu/

✉ L. I. Juárez-Amador
lucia.juarez@cinvestav.mx

¹ Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, C.P. 07360 Ciudad de México, Mexico

² Department of Electrical Engineering, Solid State Electronic Section (SEES), CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, C.P. 07360 Ciudad de México, Mexico

³ Instituto Politécnico Nacional, UPIIH, Carretera Pachuca-Actopan kilómetro 1+500, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo “Ciudad del conocimiento y la cultura”, Mexico

⁴ Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica del IPN, Av. Wilfrido Massieu S/N, Zacatenco, C.P. 07738 Ciudad de México, Mexico

amorphous-Ga₂O₃ arrays conformed by films of insulating amorphous-Ga₂O₃ with thickness of 25 nm grown at room temperature by RF-sputtering and Cu layers of 10 nm grown by DC-sputtering. The study was based on distinct experimental results that demonstrate the possibility to activate the metal diffusion towards the adjacent nanostructured Ga₂O₃ films aided by the non-equilibrium nature of the sputtering process [13–15]. Furthermore, the effects of the presence of Cu interlayer was studied by applying post-grown annealing process to the arrays at temperatures lower than 400 °C under inert N₂ atmosphere. The results show that the electrical characteristic of the gallium oxide films can be controlled in the course of the growing process of the Ga₂O₃/Cu/Ga₂O₃ array. The produced films resulted with the electrical, structural and morphology characteristics required in the manufacturing of conductive transparent contacts for semiconductor devices or to produce functional photocatalytic surfaces with octahedral nanosized crystallites.

2 Materials and methods

The methodology is based on experimental results that demonstrate the formation of films with controllable properties when metal–oxide/metal/metal–oxide arrays with films of nanometric thicknesses are produced by the sputtering technique taking advantage of the non-equilibrium character. In a previous report the nickel diffusion from the intermediate metallic layer of the ZnO/Ni/ZnO array was observed during the multilayer formation with the sputtering technique [14]. In this work amorphous-Ga₂O₃/Cu and β-Ga₂O₃/Cu nanometric films were produced by assembling amorphous-Ga₂O₃ films and Cu films of nanometric thickness in amorphous-Ga₂O₃/Cu/amorphous-Ga₂O₃ arrays deposited by the sputtering technique on corning glass-squared substrates of 1 × 1 cm². The first amorphous-Ga₂O₃ film was included to discard the influence of the glass substrates on the characteristics of the produced layers. Considering complete distribution on the Ga₂O₃ matrix at the end of the process, the thickness of the Cu film was chosen to produce an atomic concentration below the 3% atomic. The arrays were deposited on corning glass substrates according to the method reported elsewhere [14]. Targets of Ga₂O₃ and

Cu with 5N of chemical purity with 2 in. in diameter from Kurt J. Lesker were used, the runs were done at a working pressure of 3.0 × 10⁻³ Torr with a flow of 10 sccm of ultra-high-pure Ar gas. The corning glass substrates were formerly chemically cleaned using conventional procedures. The amorphous-Ga₂O₃/Cu/amorphous-Ga₂O₃ arrays were built at room temperature following the next sequence: initially an amorphous-Ga₂O₃ film of 25 nm in thickness was deposited by RF-sputtering at a power of 125 W; afterwards a metallic Cu film of 10 nm in thickness was deposited by DC sputtering with a power of 25 W; finally the array was completed with a second amorphous-Ga₂O₃ film of 100 nm deposited with the same growth conditions as the first one.

To observe the effects of the application of post grown stages the arrays were thermally annealed under inert N₂ atmosphere at temperatures below 400 °C by 100 min. The identification of the studied samples as well as the post-grown applied processes is included in Table 1. Hereafter, the samples were characterized using electrical, optical, structural and morphology measurements. The electrical properties of the samples were measured using the Hall-van der Pauw method with a magnetic field of 0.55 T [16]. The structural characteristics of the films were obtained by X-ray diffraction (XRD) studies with a PANalytical X'Pert PRO MRD, using Cu Kα radiation (1.5406 Å). Transmittance measurements were obtained with a UV–Vis Spectrophotometer Jasco V-670. The surface morphology of the films was studied using a field emission scanning electronic microscopy (FE-SEM) JEOL JSM-7401F.

3 Results

The electrical characteristics of the distinct films measured by the Hall van-der Pauw method at room temperature are contained in Table 1. Considering the relevance of the electrical properties and the surface morphology of the produced films, it must be emphasized that the single as-grown Ga₂O₃ films by RF-sputtering (Ga₂O₃ sample) resulted with high electrical resistivity either in as-grown or annealed films; thus, its electrical characteristics could not be measured with our lab facilities. Conversely, the electrical resistivity of the as-grown Ga₂O₃/Cu/Ga₂O₃ array {B0 sample} was

Table 1 Electrical properties of the Ga₂O₃/Cu films at room temperature for a set of samples annealed in N₂ atmosphere at distinct temperatures

Sample	Annealing temperature (°C)	Resistivity (Ω cm)	Carrier mobility (cm ² /Vs)	Electron concentration (cm ⁻³)	Conductivity
Ga ₂ O ₃	As-grown	Insulator films	–	–	Insulator
B0	As-grown	3.52 × 10 ⁻²	0.38	1 × 10 ²¹	n-type
b1	300	6.60 × 10 ⁻⁵	2.1	4.40 × 10 ²²	n-type
b2	350	1.83 × 10 ⁻⁵	9.7	5.00 × 10 ²²	n-type
b3	400	6.00 × 10 ⁻⁶	2.2	3.00 × 10 ²²	n-type

considerably low. Furthermore, after applying the annealing processes in N_2 dry atmosphere at 300 °C {B1 sample}, 350 °C {B2 sample}, and 400 °C {B3 sample}, their resistivity decreased, and their electrical characteristics could be easily measured.

Figure 1 contains the XRD patterns obtained in the grazing mode to get the structural information for a complete set of samples. Figure 1a, b show the XRD spectra for the samples B0 and B1, respectively. Therefore, the as-grown arrays and the arrays annealed in dry N_2 atmosphere at 300 °C retain its amorphous character. A weak line related to Cu_2O (200) (ICDD# 00-005-0667) is observed in the XRD spectra. However, for the samples processed at temperature 350 and 400 °C by 100 min {B2 sample} the XRD analysis produces the spectra of Fig. 1c, d, corresponding to the β phase of Ga_2O_3 (β - Ga_2O_3) that crystallizes in the monoclinic phase (ICDD # 00-041-1103). These results can be explained by the recrystallization produced either by the annealing process but also by the presence of intermediate copper films. No diffraction peaks related to copper or copper oxide phases were observed on the samples annealed at 350 and 400 °C, suggesting that the Cu film is distributed into the Ga_2O_3 film. As will be shown later the chemical composition analysis done in the samples by EDS demonstrates that the

amount of copper is too scarce to produce detectable copper oxide phases by XRD analysis.

The surfaces of the produced arrays resulted homogeneous with mirror like appearance at the naked eye. Figure 2a includes the information of the chemical composition obtained by EDS analysis on the films surface showing that gallium and oxygen were the main elements with a copper content less than ~9% atomic. Figure 2 shows the SEM microphotographs of the films surface for the as-grown amorphous Ga_2O_3 :Cu arrays and for the thermal annealed arrays at 350 °C with different magnifications, Fig. 2c, d.

The surface appearance of the as-grown Ga_2O_3 :Cu arrays and the arrays annealed in N_2 at temperatures below 350 °C do not show relevant changes having similar distributions of uniform particles with average sizes under 30 nm. However, after applying the annealing stage at temperatures over 350 °C the surfaces shown a uniform distribution of well-defined octahedral nanocrystallites as can be seen in Fig. 2c, d. The surface of single amorphous- Ga_2O_3 films annealed at 350 or 400 °C by 100 min did not shown detectable morphology changes.

The morphology analysis by SEM shown that the annealing process induce the formation of two well distinguishable films over the total layer thickness; the bottom film is constituted by a uniform distribution of spherical-like particles with diameters of ~30 nm in size and an top layer constituted by clearly-defined octahedral crystallites with sizes from ~10 to 100 nm in size. In Fig. 3 a sketch of the two described films on the processed arrays is depicted.

Figure 4 includes the optical transmittance spectra for the complete set of samples showing the optical transparency of the produced layers. The layers possess highly transparency over the wide range of the visible spectra with similar characteristics to the single amorphous- Ga_2O_3 films. The transparency decreases for the as grown amorphous- Ga_2O_3 :Cu arrays but remains above the 50%. The average transmittance for the samples annealed in air at 300 °C decreases at around 10%. On the other hand, for samples B2 and B3 the transmittance is <5%.

4 Discussions of the results

As was mentioned formerly the as-grown Ga_2O_3 single films by RF-sputtering resulted amorphous with electrical insulating characteristics. The notable reduction observed on the electrical resistivity of the Ga_2O_3 /Cu/ Ga_2O_3 array can be justified assuming the copper film functions as diffusion source during the growing process of the top Ga_2O_3 film. If the copper film were too large the electrical characteristics should have the parameters of bulk metallic copper with an electron concentration of $5.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ and carrier mobility of $5.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [12], however as the thickness of the

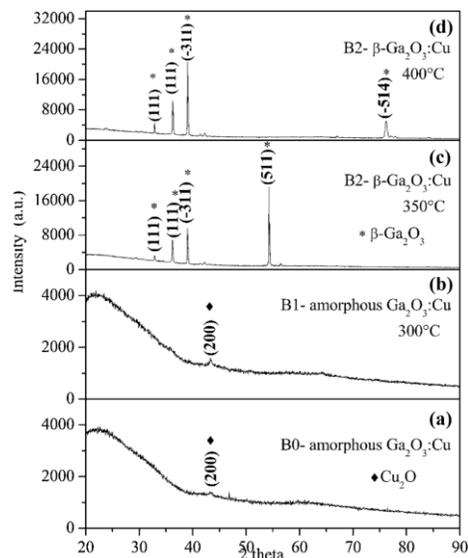


Fig. 1 XRD diffraction patterns corresponding to an as-grown Ga_2O_3 :Cu structure and to distinct annealed samples at 300 °C (B1), 350 °C (B2) and at 400 °C (B3) for 100 min in N_2 atmosphere conditions at atmospheric pressure

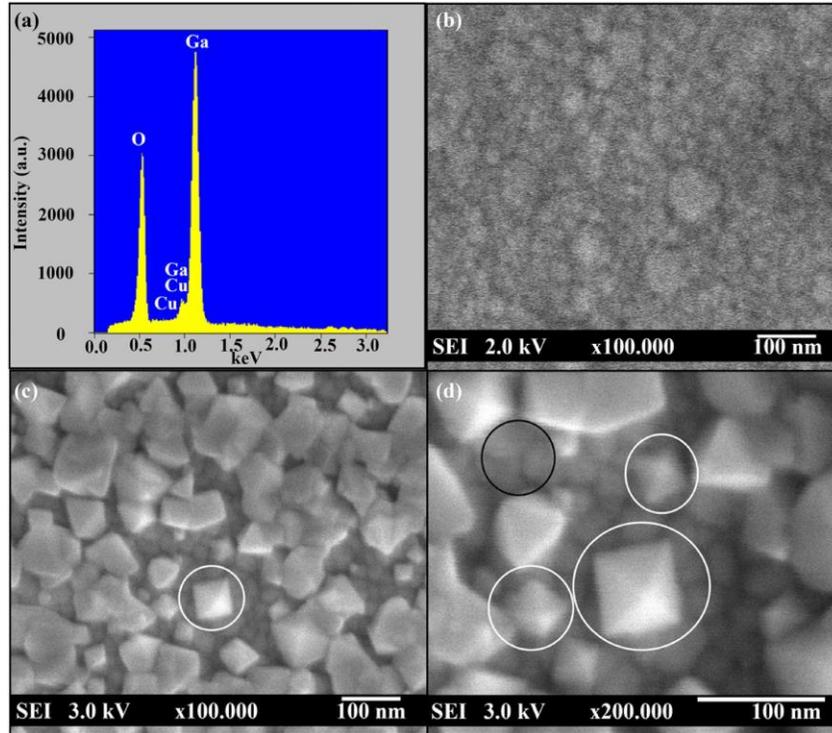
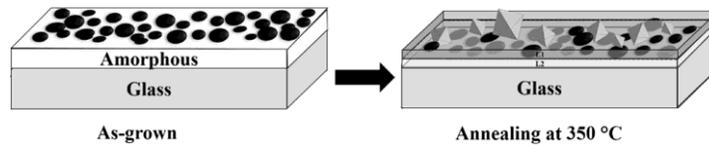


Fig. 2 Microphotographs taken by FE-SEM images at different magnification of Ga₂O₃/Cu/Ga₂O₃ structures annealed in N₂ atmosphere at temperatures of 350, 400 °C for 100 min

Fig. 3 Scheme to illustrate the phase transition from amorphous Ga₂O₃ to a polycrystalline β-Ga₂O₃/Cu films and the regions that were identified by SEM microanalysis



intermediate Cu film is only 10 nm the electrical properties of the Ga₂O₃/Cu/Ga₂O₃ array is influenced by the probable discontinuous character of the intermediate Cu film. The low carrier mobility measured on the as grown (B0 sample) can be explained by the high electron concentration and by the defective pair of interfaces Cu-amorphous-Ga₂O₃ in the as-grown arrays. The lowest resistivity measured on the array was of $3.52 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ with an electron concentration of $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ and carrier mobility of $0.38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, similar to the values reported for highly doped amorphous-Ga₂O₃

films [18]. The post grown annealing process helps to improve the interfaces structure producing an increase in the electron mobility, the resistivity decreased up to $6 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ with a carrier concentration of $3.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ and electron mobility of $9.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. The improvement on the electrical characteristics can also be explained by the increase on the crystallites size contained into the arrays either by the applied annealing process but also by the presence of the copper film in the structure. The crystallization of amorphous materials by introducing nanometric metallic

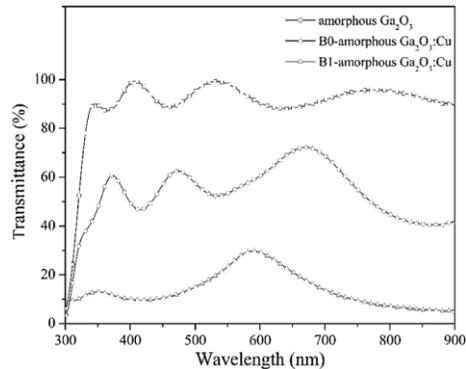


Fig. 4 Transmittance spectra corresponding to amorphous-Ga₂O₃, an un-annealed array B0 and in an-annealed arrays at 300 °C

films is a well-developed technique in amorphous silicon [17]. Reported results on the crystallization of amorphous Ga₂O₃ layers grown by the pulse laser deposition by applying thermal crystallization indicate a transition temperature over 500 °C [18]. In this work the transition temperature to transform amorphous to nanocrystalline β-Ga₂O₃ phase is produced at ~350 °C influenced by the nanometric copper film according to the XRD results, Fig. 1c.

To study the surface changes produced during the annealing process SEM analysis was carried out. Figure 2 show the SEM images for two samples, Fig. 2b is the surface of the as-grown amorphous array and Fig. 2c, d corresponds to the surface produced after the annealing process in dry N₂ at 350 °C for 100 min with two magnifications. The transition from the amorphous phase generates a distribution of nanocrystallites with octahedral shape characteristic of the crystalline structure of β-Ga₂O₃ [19, 20]. The produced distribution from ~10 to 100 nm in size is generated by the period used for the annealing process and the introduction of the intermediate nanometric copper film. Single layers of amorphous-Ga₂O₃ films processed at the same annealing conditions shown no detectable changes on its surface characteristics.

The behavior of the optical properties can be explained by the nanostructure character of the layers and the changes produced on the surface by the phase transition due to the presence of the copper film and the post grown annealing process. The phase transition generated by the annealing process produced changes on the refractive index by the modification of the surface microstructure. The values of the refractive index extracted from the transmittance measurements were of $n = 1.76$ the as-grown amorphous-Ga₂O₃ films and $n = 2.33$ – 0.70 for the copper doped nanocrystalline

β-Ga₂O₃ layers (sample B0). The value of the extinction coefficient is consistent with the low resistivity measured on the samples, and the surfaces result fully reflective.

5 Conclusions

In conclusion n-type Cu doped of amorphous-Ga₂O₃ or Cu doped β-Ga₂O₃ nanometric layers were produced by growing amorphous-Ga₂O₃/Cu/amorphous-Ga₂O₃ arrays by the sputtering technique at room temperature. The electrical and surface structure characteristics of the produced films can be controlled by applying post grown thermal annealing in N₂ in the range of 300–400 °C. The electrical, structural, morphological, and optical properties of were studied to identify the transition temperature from the amorphous to the nanocrystalline phase of the Ga₂O₃ films.

The n-type copper doped Ga₂O₃:Cu layers shown a resistivity of $6.0 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$, carrier concentration in the range of 1.0×10^{21} to $5.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, with an electron mobility of $9.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

The experimental analysis done by XRD analysis shown that the introduced copper film induces a transition temperature from the amorphous phase to the polycrystalline β-Ga₂O₃:Cu phase at around 350 °C when the arrays are annealed in dry N₂ atmosphere by 100 min. The XRD analysis demonstrates that the films annealed at temperatures higher than 350 °C are essentially constituted by the β-Ga₂O₃. The phase transition was assessed by the formation of β-Ga₂O₃:Cu octahedral shape nanocrystallites in the range of 10–30 nm according to the SEM analysis.

Acknowledgements The authors thank the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) and CINVESTAV for the grants awarded. Also a full acknowledgement to M.C. Ana Berta Soto, M.C. Adolfo Tavira Fuentes and Miss. Norma Iris González for their valuable technical support.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that we have no conflicts of interest.

References

1. S. Ghose, S. Rahman, L. Nong, J.S. Rojas-Ramirez, H. Jin, K. Park, R. Klic, R. Droopad, *J. Appl. Phys.* **122**, 095302 (2017)
2. J. Shah, P. Ratnasamy, M.L. Carreon, *Catalysts* **7**, 372 (2017)
3. T. Harwig, F. Kellendonk, S. Slappendel, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 675 (1978)
4. X.T. Zhou, F. Heigl, J.Y.P. Ko, M.W. Murphy, J.G. Zhou, T. Regier, R.I.R. Blyth, T.K. Sham, *Phys. Rev. B* **75**, 125303 (2007)
5. M.R. Lorenz, J.F. Woods, R.J. Gambino, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 403 (1967)

MRS Advances © 2019 Materials Research Society

DOI: 10.1557/adv.2019.54



Effects on the amorphous Ga_2O_3 film surfaces by sub-IB-metal-nano-layers

L. I. Juárez-Amador^{1*}, M. Galván-Arellano², Y. M. Hernández-Rodríguez¹, J. A. Andraca-Adame³, G. Romero-Paredes² and R. Peña-Sierra²

¹Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Ciudad de México, C.P. 07360, México.

²Department of Electrical Engineering, Solid State Electronic Section (SEES), CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Ciudad de México, C.P. 07360, México.

³Instituto Politécnico Nacional, UPIIH, Carretera Pachuca-Actopan kilómetro 1+500, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo "Ciudad del conocimiento y la cultura", México.

Abstract

This work reports by the first time a method to control the geometry of Ga_2O_3 films nanocrystallites at 350 °C. The formation of controlled shaped nano-crystallites of $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ from amorphous Ga_2O_3 films grown by RF-Sputtering at room temperature driven by nano-layers of group IB metals (Cu, Ag or Au) is studied. The reported results can be explained by the role of subsurface metal nano-layers and the non-equilibrium nature of the sputtering processes. To study the effects on the surface structure and their optical properties arrays of amorphous- Ga_2O_3 /IB-metal/amorphous- Ga_2O_3 were annealed in dry N_2 atmosphere at 350 °C by 50, 100 and 150 min. The experimental results can be explained by the evolution of the amorphous character of the films amorphous films towards the nanocrystalline $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ phase driven by the metal nano-layer seed nature. As the annealing time was increased the transition from amorphous- Ga_2O_3 to the nanocrystalline $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ phase was detected by X-ray diffraction analysis. The transition to the nanocrystalline $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is demonstrated by the formation of octahedral, triangle and ball shape nanocrystallites with sizes of ~5 to 50 nm according to FE-SEM analysis. The influence of the metal nano-layer is clearly seen by the shift of the plasmon frequency resonance produced by the Ga_2O_3 /IB-metal/ Ga_2O_3 arrays in the region from 400 to 600 nm caused by the modification of the interface Ga_2O_3 /IB-metal produced by the applied annealing stages.

1. INTRODUCTION

The technology of the metal oxides materials is of great relevance on the diverse fields of modern technological applications. For example, in microelectronics the silicon oxide (SiO_2) technology plays a fundamental role, other oxides such as transparent conductive oxides (TCO) are also essential in optoelectronics or on photovoltaic devices. Related to this family the materials allied to the gallium oxide (Ga_2O_3) has acquired great relevance due to the power electronic device applications and its great potential in photocatalysis for the environmental remediation. This last application have acquired relevance because gallium oxide is potentially useful to develop nano-technologies to control the continuous increase of the carbon dioxide (CO_2) concentration in our environment; for this purpose it is desirable to develop technologies to promote the interaction of CO_2 with reactive surfaces to enhance its detection or sensing and also to promote the CO_2 transformation to products of high economic value such as fuels or reusable chemical products.

Numerous studies devoted to the doping of metal oxides with diverse metals have been published, such as Au doped TiO_2 [1] or Cu_2O [2], Ag doped ZnO [3] or CuO [4], Cu doped ZnO [5] and Mg doped Ga_2O_3 [6]. The Gallium oxide (Ga_2O_3) is a metal oxide material with band gap of ~ 4.8 eV commonly used in gas sensing applications[7] but also find application in short wavelength light emitting devices and deep ultraviolet (UV) photodetectors. With the aim to control their structural properties the Ga_2O_3 nano-films can be grown as an amorphous material with the potential to change their phase in any of their various crystalline phase. Hayashi *et al.* report on the surface modification effect of Ga_2O_3 amorphous films to γ - Ga_2O_3 by Mn doping of films grown by pulsed laser deposition[6]. In this work a procedure to produce morphologically controlled Ga_2O_3 surfaces at low temperatures by inserting a sub-surface noble metal (NM) nano-layer below an amorphous Ga_2O_3 films grown by RF sputtering at room temperature conditions is reported. The subsurface NM nano-layer is inserted in the $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ML}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ array by vacuum evaporation between two amorphous Ga_2O_3 films. To study the changes in the Ga_2O_3 surface the arrays were thermally annealed under inert N_2 atmosphere at 350°C during 50, 100 and 150 min. The results reported in this work demonstrate the influence of the NM layer to produce Ga_2O_3 nanocrystals with definite morphology of the γ - Ga_2O_3 phase.

2. MATERIALS AND METHODS

The methodology is based on our previous experimental results were the formation of films with controllable properties when metal-oxide/metal/metal-oxide arrays with metal nano-films produced by the sputtering technique taking advantage of the non-equilibrium character was demonstrated. In a previous report the nickel diffusion from the intermediate metallic layer of the $\text{ZnO}/\text{Ni}/\text{ZnO}$ array was observed during the multilayer formation with the sputtering technique[8]. In this work amorphous- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NM}/\text{amorphous-Ga}_2\text{O}_3$ arrays were produced with amorphous- Ga_2O_3 deposited by RF-sputtering and noble metal (NM) nano-layers of copper, silver or golden nano-films deposited by electron beam vacuum evaporator system on corning glass-squared substrates of $1 \times 1 \text{ cm}^2$. The thickness of the upper amorphous- Ga_2O_3 film was of 125 nm and the NM nano-layers were less than 5 nm. The first amorphous- Ga_2O_3 film was included to discard the influence of the glass substrates on the characteristics of the produced layers. Considering complete distribution on the Ga_2O_3 matrix at the end of the process, the thickness of the NM nano-layer, silver, golden or copper were chosen to produce concentration below 3% atomic. The arrays were deposited on corning glass

substrates according to the method reported elsewhere[8]. Targets of Ga_2O_3 with 5N of chemical purity with 2 inches in diameter from Kurt J. Lesker were used; the runs were done at a working pressure of 3.0×10^{-3} Torr with a flow of 10 sccm of ultra-high-purity Ar gas. The corning glass substrates were formerly chemically cleaned using conventional procedures. The amorphous- $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NM}/\text{amorphous-Ga}_2\text{O}_3$ arrays were built at room temperature following the next sequence: initially an amorphous- Ga_2O_3 film of 20 nm in thickness was deposited by RF-sputtering at a power of 125 W; afterwards a metallic Ag film of 5 nm in thickness was deposited by electron beam vacuum evaporator system; finally, the array was completed with a second amorphous- Ga_2O_3 film of 100 nm deposited with the same growth conditions as the first one.

To study the influence of the application of post grown stages the arrays were thermally annealed under inert N_2 atmosphere at 350°C during 50, 100 and 150 min. Hereafter, the samples were characterized using optical, structural and morphology measurements. The structural characteristics of the films were obtained by X-ray Diffraction (XRD) studies with a PANalytical X'Pert PRO MRD, using $\text{Cu } \alpha$ radiation (1.5406 \AA). Transmittance measurements were obtained with an UV-VIS Spectrophotometer Jasco V-670. The surface morphology of the films was studied using a field emission scanning electronic microscopy (FE-SEM) JEOL JSM-7401F.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Structural Characterization of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{IB-metal}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ film.

Figure 1 shows the sets of the XRD diffraction patterns for the three distinct arrays of copper (CGO), silver (SGO) and gold (GGO); in each case the response for an as-grown array is included (MGO-00). To study the surface samples the arrays were annealed at 350°C during 50min (MGO-01), 100min (MGO-02), 150min (MGO-03) and 200 min (MGO-04). The XRD diffraction response for the as-grown arrays show the surface of gallium oxide films is mainly of amorphous in character with a clear contribution of the IB-metal diffraction lines. In the Figure 1a the diffraction lines produced by the copper sub-surface metal is of the cubic phase with the (111) planes perpendicularly orientated with respect to the substrate plane according to the ICSD # 98-005-3247 data base. In the as-grown arrays containing nano-films of silver (figure 1b) and gold (figure 1c) the diffraction lines indicate the metallic films are also of cubic phase according to the ICSD #98-004-4387 and ICSD #98-006-4701 data bases, respectively; showing the (111), (002) and (113) lines are the predominant directions, but the (111) planes are the principal. The as-grown arrays shown certain grade of crystalline order, but the XDR lines of the NM nano-films are more intense. After applying the annealing stage at 350°C during the first 50min the XRD diffraction lines of the $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ phase were revealed according to the ICSD #98-015-2085 data base; afterwards the XRD signal intensity for the $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ slightly increase for the further annealed periods.

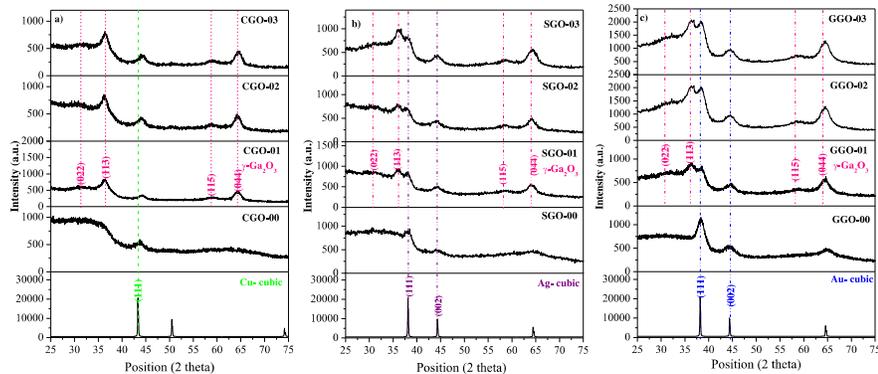


Figure 1. X-ray diffraction patterns for the Ga₂O₃/NM/Ga₂O₃ arrays before annealing and after annealing samples at 350 °C, during 50, 100 and 150 min. in N₂ atmosphere conditions at atmospheric pressure.: a) with copper CGO (Ga₂O₃/Cu/ Ga₂O₃), b) silver SGO (Ga₂O₃/Ag/ Ga₂O₃) and c) gold GGO (Ga₂O₃/Au/ Ga₂O₃) structures. Simulated XRD diffraction lines simulated for Cu, Ag and Au are includes in each case as well as the XRD diffraction spectra for as-grown arrays.

Further annealing stages applied to the arrays produce an increase on the diffraction lines intensity suggesting an increase in the volume of the γ -Ga₂O₃ phase; along these stages no other gallium oxide phase was detected. The diffraction lines for the annealing samples can be indexed as the (022), (113), (115) and (044) planes of the γ - Ga₂O₃ phase according to the ICSD #98-015-2085 data base with preferential orientation in (113) planes.

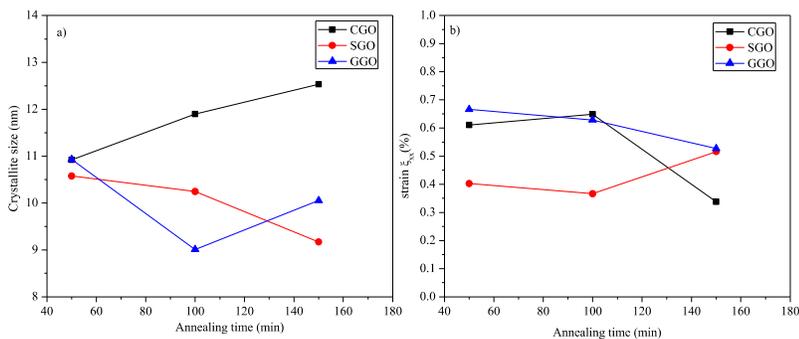


Figure 2. Behavior of the characteristics of the arrays annealed at 350 C as a function of the annealing time. a). crystallite size and b) % strain ξ_{zz} vs annealing time for the CGO (squares dots) samples, SGO (diamonds dots) samples and GGO (triangle dots) samples.

The Figure 2 illustrates the evolution of the crystallite size and the strain in the layers as a function of the annealing time for the studied samples. The crystallite size was calculated with the Scherrer[9] equation using the line (044). The crystallite size for the sample containing copper nano-layer increases from ~11 to ~13 nm as the annealing temperature was increased as is shown in the Figure 2a, however for the sample with the silver subsurface nano-layer the crystallite size shows an apparent decrement from 10.5 to 9.3 nm. For the sample with a gold nano-layer there do not show a definite trend,

showing a variation in the range of 9 to 10.5 nm. The described behavior can be interpreted as the phase transition from an amorphous phase to a crystallized film without a definite change in the volume of the sample. It is important to point out that the presence of the (113) plane for γ -Ga₂O₃ implies the formation of octahedral shape crystals, as the Figure 3a shows, as was confirmed by SEM analysis according to the further discussion. For the three types of arrays the intensity of the (111) line remains constant or slightly decreases but the γ -Ga₂O₃ diffraction lines increase in intensity. The presence of several diffraction lines for the γ -Ga₂O₃ phase suggests the formation of oxide crystallites with distinct orientation produced from the amorphous phase induced by the sub-surface metal nano-film.

3.2 Morphology of Ga₂O₃/IB-metal/Ga₂O₃ film.

The surfaces of the as-grown films resulted of mirror-like appearance at the naked eye. A representation of the layers of the structure according to the presented results is depicted in the Figure 3; the gallium oxide films are represented by the translucent films covering the subjacent colored metallic nano-layer.

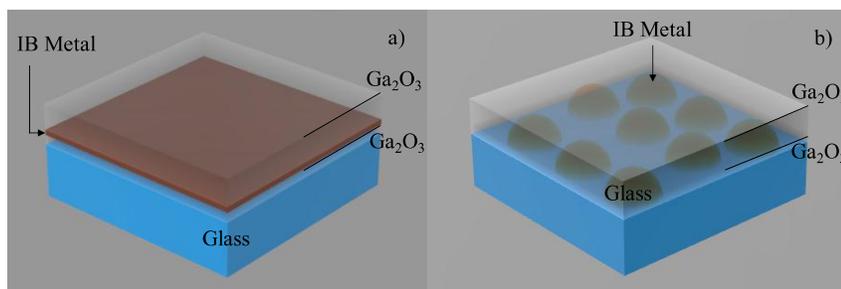


Figure 3. Schematic illustration for an array over a glass substrate at two distinct stages. a). - the array showing two amorphous Ga₂O₃ layers cladding a NM layer, b). - the array after the annealing stage was applied showing the crystallites of nano-size dimensions over the metallic nano-layer.

During the initial stages of the growing process by sputtering the NM under-layer is just the substrate and remains exposed to the sputtering atmosphere, in these conditions is possible to propose that acts as a diffusion source to dope the growing gallium oxide film. As the thickness of the gallium oxide film increases the dopant concentration must decrease. The surface of the as-grown layers resulted optically uniform without any crystalline detail as can be seen in the FE-SEM microphotographs CGO-00, SGO-00 and GGO-00 of the Figure 4. After applying the annealing stage by 50 min some relevant surface changes were clearly seen as can be seen in the FE-SEM microphotographs CGO-03, SGO-03 and GGO-03 of the Figure 4, for post-annealed samples at 350°C during 150 min. The chemical composition analysis of the samples surface by EDS is included in Table 1, the average content detected for the used metal are under ~3% atomic. The FE-SEM microphotographs taken on annealed samples show crystallites with distinct shapes; on the surface sample with the copper nano-layer (CGO-03) contain octahedral shape forms with diameters of ~50 nm in average and for the samples with Ag and Au films (SGO-03 and GGO-03) the samples have ball shape crystallites with average diameters of ~30 nm and ~50 nm in average, respectively.

Table 1. Atomic concentration analysis by EDS for Ga₂O₃/NM/Ga₂O₃ arrays measured after applying the annealing stage at 350 °C for 50 min.

Sample	Gallium (at.%)	Metal (at%)	Oxygen (at%)
CGO	~13.96	~1.13	~84.90
SGO	~27.01	~3.09	~69.90
GGO	~17.15	~0.96	~81.89

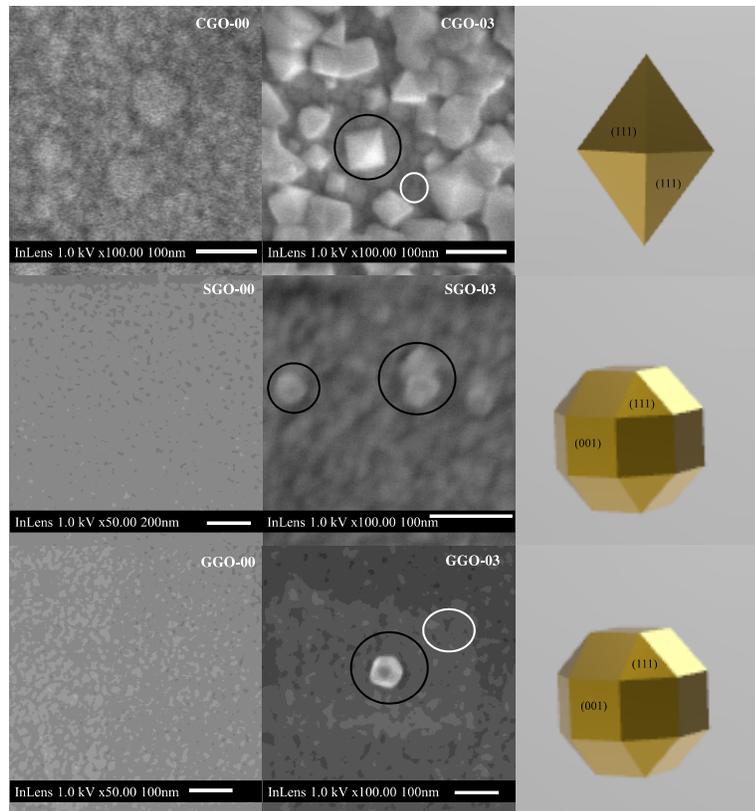


Figure 4. FE-SEM Microphotographs for the surfaces of the samples at different magnification on the as-grown arrays CGO-00 (Ga₂O₃/Cu/ Ga₂O₃), SGO-00 (Ga₂O₃/Ag/ Ga₂O₃) and GGO-00 (Ga₂O₃/Au/ Ga₂O₃) and for annealed samples (CGO-03, SGO-03 and GGO-03) at 350 °C during 150 min in N₂ atmosphere at atmospheric pressure conditions.

Downloaded from <https://www.cambridge.org/core>. CINVESTAV, on 30 Jan 2019 at 14:38:36, subject to the Cambridge Core terms of use, available at <https://www.cambridge.org/core/terms>. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.54>

4. CONCLUSIONS

A method to control the surface structure of γ -Ga₂O₃ films with controlled shape nanocrystallites at 350 °C in a N₂ atmosphere at atmospheric pressure condition is proposed. The formation of controlled shaped nano-crystallites of γ -Ga₂O₃ was produced from amorphous Ga₂O₃ films grown by RF-Sputtering driven by nano-layers of the group IB metals (Cu, Ag or Au).

The crystallography, surface structure and optical properties of were studied to identify the transition temperature from the amorphous to nanocrystalline phase of the Ga₂O₃ films.

The experimental analysis by XRD shown by the evolution of the amorphous character of the films amorphous films towards the nanocrystalline γ -Ga₂O₃ phase driven by the nature metal nano-layer seed as was confirmed by SEM analysis.

Acknowledgments The authors thank the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) and Centro de Investigación de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV-IPN) for grants awarded. Also, a full acknowledgement to Dr. Jorge Roque de la Puente for FE-SEM and EDS measurements (LANSE), Dr. Hector Mendoza León for X-ray measurements (IPN) and Miss. Norma Iris Gonzalez for technical support (SEE).

References

- [1] E. Alves *et al.*, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 272, 61–65 (2012).
- [2] Y. H. Won and L. A. Stanciu, *Sensors (Switzerland)*, 12 (10), 13019–13033 (2012).
- [3] X. B. Wang, C. Song, K. W. Geng, F. Zeng, and F. Pan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (23), 4992–4996 (2006).
- [4] S. Das and T. L. Alford, *J. Appl. Phys.* 113 (24), 1–7 (2013).
- [5] H. Gong, J. Q. Hu, J. H. Wang, C. H. Ong, and F. R. Zhu, *Sensors Actuators, B Chem.* 115 (1), 247–251 (2006).
- [6] H. Hayashi, R. Huang, F. Oba, T. Hirayama, and I. Tanaka, *J. Mater. Res.* 26 (04), 578–583 (2011).
- [7] G. Eranna *et al.*, *A Compr. Rev. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 8436, 111–118 (2010).
- [8] I. Montes-Valenzuela, G. Romero-Paredes, M. A. Vázquez-Agustín, R. Baca-Arroyo, and R. Peña-Sierra, *Mater. Sci. Semicond. Process* 37, 185–189 (2015).
- [9] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed. (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1978).
- [10] V. V. Truong and G. D. Scott, *J. Opt. Soc. Am.* 67 (4), 502–510 (1977).
- [11] G. Bader, P. V. Ashrit, F. E. Girouard, and V. Van Truong, *J. Appl. Phys.* 68 (4), 1820–1824 (1990).
- [12] G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, and S. Nakao, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 80 (7), 1535–1540 (2005).

Apéndice II: Publicaciones en colaboración

2018 15th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE), Mexico City, Mexico. September 5-7, 2018

Characterization of Single Phase Nanometric Cu₂O Films Grown by Thermal Oxidation in the Range of 600 to 950° C in an Atmosphere with Low Oxygen Content

Laura Hill-Pastor
Centro de Investigación en
Dispositivos Semiconductores,
BUAP, Puebla, Pue.
14 Sur y Av. San Claudio C.U.,
C.P. 72570
laurahill89@gmail.com

Lucía Juárez-Amador
Programa de Doctorado en
Nanociencias y Nanotecnología,
CINVESTAV, Av. Instituto
Politécnico Nacional 2508,
Ciudad de México, C.P. 07360,
México.
lucia.juarez@cinvestav.mx

M. Vásquez-Agustin
Facultad de Electrónica, BUAP,
Puebla, Pue.
14 Sur y Av. San Claudio C.U.,
C.P. 72570
mava.vasquez@gmail.com

Miguel Galván-Arellano
Depto. de Ingeniería Eléctrica,
Sección de Electrónica del Estado
Sólido (SEES). Centro de
Investigación y de Estudios
Avanzados del I.P.N. C. P.07360,
Ciudad de México.
mgalvana@cinvestav.mx

Tomas Díaz-Becerril
Centro de Investigación en
Dispositivos Semiconductores,
BUAP, Puebla, Pue.
14 Sur y Av. San Claudio C.U.,
C.P. 72570
tomas.diaz.be@gmail.com

Ramón Peña-Sierra
Depto. de Ingeniería Eléctrica,
Sección de Electrónica del Estado
Sólido (SEES). Centro de
Investigación y de Estudios
Avanzados del I.P.N. C. P.07360,
Ciudad de México.
rpsierra@cinvestav.mx

Abstract— High-quality single phase p-type nanometric films of cuprous oxide with controllable properties were produced by thermal oxidation of copper thin films from 600 to 950°C in a nitrogen (N₂) atmosphere with 5ppm of oxygen content at atmospheric pressure. The resistivity of films was of 300 W-cm for samples produced at high temperatures and decreased below of 80 W-cm for samples grown at lower temperatures. The minimum hole concentration was $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ for films grown at high temperatures and increased up to $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ for low temperatures, the corresponding Hall mobilities vary in the range of 20-45 cm²/V-s with the best values for samples grown at high temperatures. The observed electrical behavior is related to the structural lattice defects controlled mainly by the oxidation kinetics process under low oxygen atmosphere concentration conditions. When the oxidation temperature was decreased some traces of the cupric oxide phase was observed, the formation of this phase was apparent because of the characteristic reddish color of the Cu₂O films changes to the blackish aspect for the tenorite phase. The Cu₂O phase was assessed through the XRD and Raman characterization techniques. This work demonstrates that the thermal oxidation method produces Cu₂O nanometric films with enough quality to be used in electronic device applications.

Keywords—Copper Oxide, Cu₂O, Thermal Oxidation, Thin Films, Electrical Properties, Structural Properties.

I. INTRODUCTION

Cuprous oxide (Cu₂O) is an attractive material for photovoltaic applications because its wide band gap energy of 2.0 eV practically corresponds with the maximum of the solar spectra [1], [2]. The Cu₂O is a well-known material that has

been studied for a long time [3]; nowadays their potential is constantly expanding in different technological areas by their noteworthy properties; for example its high absorption coefficient of approximately 10^5 cm^{-1} leads to fulfill the requirements in solar cells technology with films of a few hundreds of nanometers in thickness [4]. However, to develop its potential there even exist some technological issues that must be clarified, for example the apparent uncontrolled variation on their electrical properties and the phase composition when the material is produced using the diverse growing techniques.

The Cu₂O is a metal oxide semiconductor of p-type conductivity controlled by intrinsic copper vacancies (V_{Cu}) produced along the processing stages when growing the material [5]. The ionic bonds between the copper and oxygen are arranged in a cubic crystal lattice causing a highly polar material that states their physicochemical properties.

The V_{Cu} introduced by the dominant acceptor level located at $E_v+0.28 \text{ eV}$ produce the natural the p-type conductivity in Cu₂O, likewise V_{Cu} is complemented with oxygen vacancies (V_O), oxygen (O_i) and copper (Cu_i) interstitials that generate deep energy levels leading to electrical compensation [6], [7]. Those structural defects are intrinsic to the compound bonding nature leading to apparent limitations in reaching the required hole concentration and carrier mobility because these are dependent with the physicochemical character of the material [6], [7].

Fig. 1 illustrates the state-of-the art of the Cu₂O electrical characteristics extracted from some representative papers [8]–[12]. The hole mobility data is arranged versus the carrier concentration considering three meaningful regions marked as

ICANM2019 PROCEEDINGS (August 12-14, 2019, Montreal, Canada)

STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND TRANSPORT PHENOMENA OF ZNO:ZN NANO FILMS SYNTHESIZED BY CO-SPUTTERING

Karen A. Neri Espinoza^{1*}, José A. Andraca Adame², Lucía I. Juárez Amador³, Roberto Baca Arroyo⁴, Ramón Peña Sierra⁵, Miguel Ángel López Castillo¹, Norberto Hernández Como⁶

¹Doctorate in Nanoscience and Micro-Nanotechnology, Escuela Superior de Ciencias Biológicas (ENCB), Instituto Politécnico Nacional (IPN), México City, México.
(*E-mail: neri.karen8@gmail.com)

²Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo (UPIIH), Instituto Politécnico Nacional, Pachuca, Hidalgo, México.

³Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV-IPN, México City, México.

⁴Department of Electronics, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME), Instituto Politécnico Nacional, México City, México.

⁵Department of Electrical Engineering, Solid State Electronics Section, CINVESTAV-IPN, México City, México.

⁶Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Instituto Politécnico Nacional, México City, México.

ABSTRACT

ZnO:Zn (ZZO) nano films are interesting materials due to their optoelectronic properties and also as an anticorrosive layer for electronics devices. The nano layers are deposited on a Si (100) wafer with co-sputtering technique and two targets, ZnO and Zn; a thermal oxidation stage is also involved in the synthesis. The structural characterization involving X-Ray Diffraction (XRD), reflectance and electrical characterization of current-voltage (I-V) curves of ZnO:Zn nano films is done to investigate how the transport phenomena changes due the synthesis process. The films present a crystalline structure with a preferred (002) orientation typical of ZnO films deposited by Sputtering. The crystallite size varies in function of the oxidation temperature and was found to be from ~14 to 22 nm. The reflectance and bandgap were observed to decrease its value with the annealing process of the films. With the electrical characterization, an explanation is given on how the non-linear conduction of the films is related to the transport phenomena.

KEYWORDS: ZnO, Zn, nano films, XRD, Reflectance, Transport Phenomena

1 INTRODUCTION

Zinc and zinc oxide have been studied extensively in the nanomaterials area, more so, in nano films (films of ~100 nm). One of the most common uses, which represents 40% of production, is as an

Apéndice III: Congresos y Premios.

Congresos 2021

- ❖ Participación como ponente en “IX Feria de Ciencia y Cultura UAQ-CA 2021” con la conferencia “Nanocompuestos a base de óxidos metálicos y metales de transición para aplicación en dispositivos semiconductores” octubre 2021, universidad Autónoma de Querétaro.
- ❖ XXIX International Materials Research Congress 2021, Cancún, México. con los trabajos: “Thin films of the tin ion and zinc oxide prepared by magnetron sputtering”, “A study of structural, morphological and electrical of Ti doped Ga₂O₃ nano-films produced by co-sputtering” y “MnO/ZnO:Zn thin film heterostructure for adaptive electronics”
- ❖ Participación como ponente en el curso de fundamentos de nanotecnologías con la conferencia “Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxidos semiconductores impurificados con metales de transición” 10 de junio de 2021, CINVESTAV-IPN

Congresos 2020

- ❖ LatinXChem, Twitter Conference on sept 7 th 2020. Con los trabajos: “Effect on the amorphous Ga₂O₃ films Surfaces by metals Sub-IB-metal-nano-layers” y “Change in the rectification ratio in Metal-TZO structures at low magnetic field”.
- ❖ XIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, virtual conference October 19-22, 2020, “MnxOy thin films synthesized by sputtering and the heterojunction with ZnO:Zn for adaptive electronics: 1) synthesis and structural characterization”
- ❖ 2020 MRS Virtual Spring/Fall Meeting & Exhibit, November 27- december 4, Con los trabajos: “Morphological and Electrical study of Ga₂O₃-Ti Nanofilms Processed by Co-Sputtering” y “Change in the Rectification Ratio in Metal-TZO Thin structures at Low Magnetic Field”.

❖

Congresos 2018-2019

- ❖ XXVIII International Materials Research Congress 2019, Cancún, México. Con el

trabajo: *“Change in the Rectification Ratio in Metal-TZO Thin Structures at Low magnetic Field”*

- ❖ 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, November 25-30, 2018, Boston, Massachusetts. Con los trabajos: *“Structural and Magnetic Properties of MT Doped ZnO Films Produced by growing ZnO/MT/ZnO arrays by RF-Magnetron sputtering at Different Power”*. *“Effect of the Surface in the amorphous Ga₂O₃ thin films by metals of group IB”*
- ❖ XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2018, Rivera Maya, México. *“Effect of silver-dopant on the optical, structural and morphological properties of Ga₂O₃ thin films”*

Congresos 2017

- ❖ XXVI International Materials Research Congress 2017, Cancún, México. con los trabajos: *“Electrical, optical and magnetoresistive behaviour of nanostructured zno:cu thin films deposited by sputtering”*. *“Electrical, optical and structural characteristics of gallium oxide thin films deposited by rf-sputtering”*
- ❖ 14th International Conference on Electrical Engineering Computing Science and Automatic Control (CCE) 2017.
- ❖ 13th International Conference on Electrical Engineering Computing Science and Automatic Control (CCE) 2016, participación en el curso “análisis de materiales electrónicos por difracción de rayos X” -Impartido por Dr. Arturo Escobosa Echavarría e Ing. Jorge Pablo González Garibay- Duración 5 hrs

Premios y Distinciones 2019

- ❖ Primer lugar en sesión de poster con el trabajo *Change in the Rectification Ratio in Metal-TZO Thin Structures at Low Magnetic Field*, en el XXVIII International Materials Research Congress 2019, Cancún, México.

Apéndice IV. Característica del enlace químico del ZnO por micro-Raman.

I.I Vibración de la red y dispersión Raman en ZnO

El carácter químico del enlace (un porcentaje covalente y un porcentaje iónico) del ZnO, debido a la gran ionicidad entre los átomos de Zn y O (alrededor de 0.62 en la escala Phillips), ambos elementos pueden denominarse iones Zn^{2+} y O^{2-} respectivamente.

En esta sección, se discute la dinámica de la red de ZnO fase wurtzita con especial énfasis en los modos de vibración fonón-óptico. La red de tipo wurtzita de ZnO implica una unidad básica de 4 átomos en la celda unitaria (2 unidades moleculares de Zn-O) debido al número de $n=4$ átomos en la celda unitaria, el número de fonones asciende a $3n=12$, con 3 modos acústicos (1xLA, 2xTA) y $3n-3=9$ fonones ópticos (3xLO, 6xTO). En el punto- Γ de la zona de Brillouin, la óptica de fonones tiene la representación irreducible $\Gamma_{opt}=1+2B_1+E_1+2E_2$, mientras que los modos E son dos veces degenerados. Los modos B1 son silenciosos, es decir IR y Raman inactivos, y las ramas E2 solo están activas en Raman. Las ramas activas en Raman e IR son A1 y E1 denominadas polares y por tanto cada una se divide en modos LO y TO con diferente frecuencia debido a los campos eléctricos macroscópicos de los fonones LO.

La dinámica de la red de un cristal se puede observar en su relación de dispersión de fonones. En la figura A1, se presenta la relación de dispersión de fonones en la primera zona de Brillouin de ZnO fase wurtzita. Donde la frecuencia del modo óptico del centro de la zona se encuentra aproximadamente en 100 cm^{-1} (12.5 meV) y 600 cm^{-1} (75 meV). En el intervalo de frecuencias más alto (550 cm^{-1} a 600 cm^{-1}), se presenta un grupo de 3 modos $E_{1(LO)}$, $A_{1(LO)}$ y $B_{1(high)}$. El grupo triple está conformado por $E_{2(high)}$, $E_{1(TO)}$ y $A_{1(TO)}$

apareciendo entre 370 cm^{-1} y 440 cm^{-1} . Finalmente, las frecuencias propias individuales 100 cm^{-1} y 250 cm^{-1} pertenecen al modo $E_{2(\text{low})}$ y $B_{1(\text{low})}$ respectivamente.

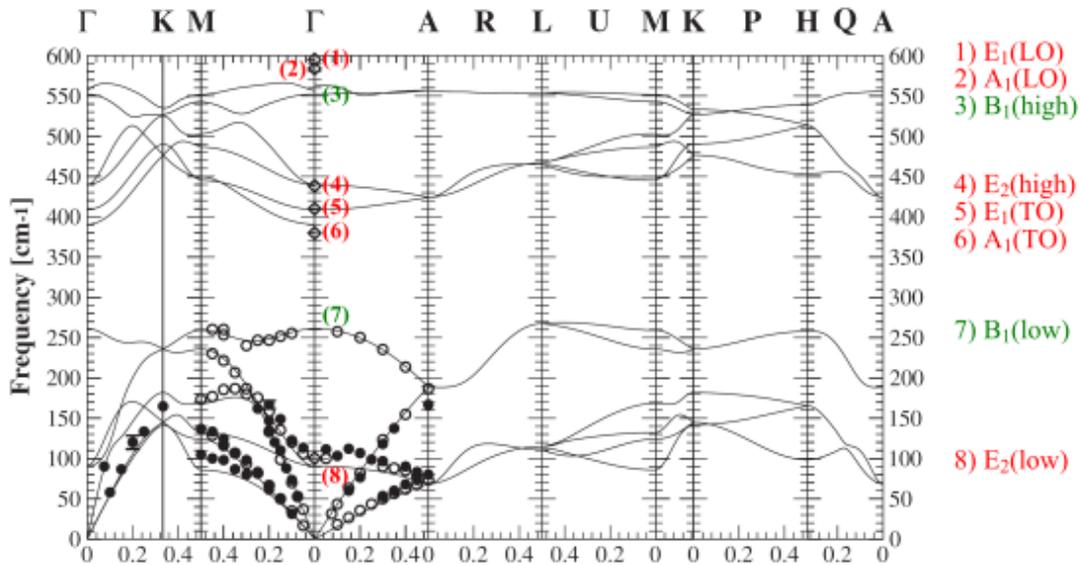


Figura A1. Dispersión fonónica de ZnO en fase wurtzita.

Los fonones en la simetría de la wurtzita se caracterizan completamente por el movimiento de los cuatro átomos básicos. Los correspondientes desplazamientos atómicos dentro de la celda unitaria se muestran en la figura A2 para los modos A y B, los desplazamientos se dirigen a lo largo del eje c , y se distinguen de la siguiente manera: el patrón en modo A consiste en una oscilación de las subredes rígidas, Zn versus O. Debido a la polaridad del enlace, esto da como resultado una polarización oscilante en reposo, mientras que, en la otra subred, los átomos vecinos se mueven en direcciones opuestas. En el caso del modo $B_{1(\text{low})}$, la subred de Zn está distorsionada, mientras que en el $B_{1(\text{high})}$ involucra la subred de O. Los modos B no inducen polarización neta. Por lo que, los modos A y B pueden clasificarse como un modo polar y dos modos no polares. El mismo esquema se aplica para los modos E con su desplazamiento de átomo perpendicular a eje c . Como se mencionó antes los modos E son doblemente degenerados, porque los dos ejes perpendiculares al eje c son energéticamente equivalentes, aunque linealmente independientes. El modo E_1 es una oscilación de subredes rígidas y en consecuencia, exhibe una polarización oscilante. En contraste, los modos E_2 , $E_{2(\text{low})}$ y $E_{2(\text{high})}$, con esencialmente una subred rígida y la otra oscilante en sí misma son no polares. Por tanto, el modo $E_{2(\text{low})}$ de número de onda bajo es predominante implicando la

vibración de la subred de Zn, mientras que el modo $E_{(\text{high})}$ de número de onda alto se asocia principalmente con la vibración de la subred de O.

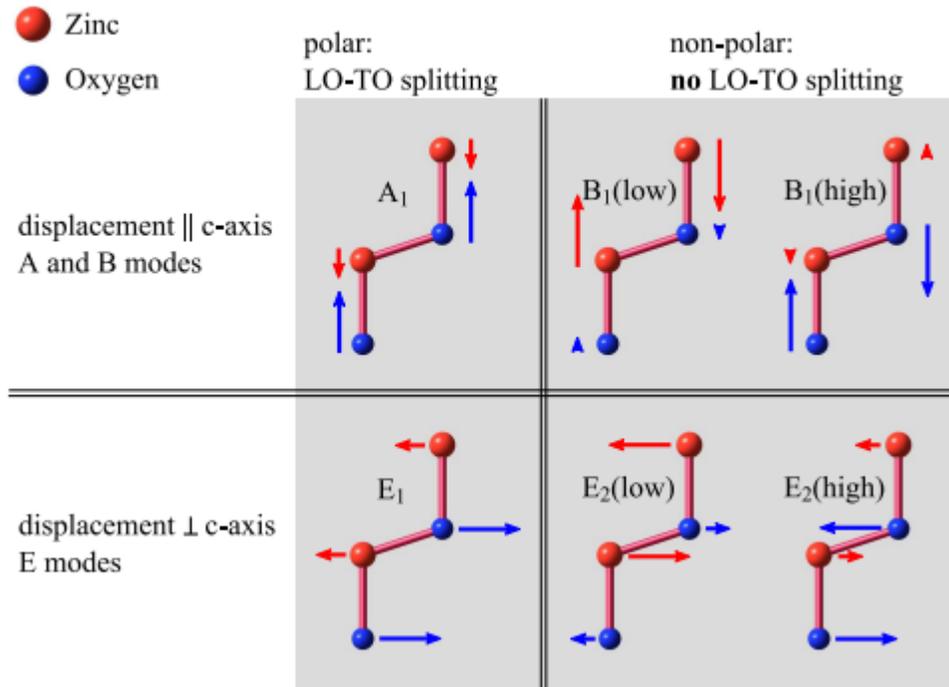


Figura A2. Modos fonón óptico de ZnO en fase wurtzita.

Estudios realizados por Custco et al. mostraron una variedad de señales Raman adicionales y las asignaron a modos multi-fonónicos por sus simetría y comportamiento de acuerdo con la temperatura. Para obtener una descripción general en la Tabla A₁ se muestran una selección de la dispersión de múltiples fonones[162].

Tabla A1. Modos activos y combinaciones de fonones de ZnO (wurtzita) en micro-Raman. En la tercera columna se indican los puntos correspondientes a la Zona de Brillouin.

Modos	Desplazamiento Raman (cm⁻¹)	Zona de Brillouin
E₂(low)	99	Γ
2TA; 2E₂(low)	203	L, M, H; Γ
B₁(high)-B₁(low)	284	Γ
E₁(high)-E₂(low)	333	Γ
A₁(TO)	378	Γ
E₁(TO)	410	Γ
E₂(high)	438	Γ
2LA	483	M-K
2B₁low; 2LA	536	Γ; L, M, H
A₁(LO)	574	Γ
E₁(LO)	590	Γ
TA+TO	618	H, M
TA+LO	657	L, H
TA+LO	666	M
LA+LO	700	M
LA+LO	723	L-M
LA+LO	745	L-M
LA+LO	773	M, K
LA+LO	812	L, M
2TO	980	L-M-K-H
TO+LO	1044	A-H
TO+LO	1072	M, L
2LO	1105	H; K
2A₁(LO), 2E₁(LO);2LO	1158	Γ; A-L-M

Referencias

-
- [1] W. M. Tsang, V. Stolojan, S. P. Wong, B. J. Sealy, and S. R. P. Silva, “The electron field emission properties of ion beam synthesised metal-dielectric nanocomposite layers on silicon substrates,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 124–125, no. SUPPL., pp. 453–457, 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2005.08.044.
- [2] D. Munaò, M. Valvo, J. Van Erven, E. M. Kelder, J. Hassoun, and S. Panero, “Silicon-based nanocomposite for advanced thin film anodes in lithium-ion batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 4, pp. 1556–1561, 2012, doi: 10.1039/c1jm13565a.
- [3] K. H. Lee *et al.*, “Hetero-epitaxy of high quality germanium film on silicon substrate for optoelectronic integrated circuit applications,” *J. Mater. Res.*, vol. 32, no. 21, pp. 4025–4040, 2017, doi: 10.1557/jmr.2017.324.
- [4] Y. Zou, Y. Zhang, Y. Hu, and H. Gu, “Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire: A review,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 18, no. 7, pp. 1–25, 2018, doi: 10.3390/s18072072.
- [5] G. Park, W. Choi, J. Kim, Y. C. Choi, Y. H. Lee, and C. Lim, “Structural investigation of gallium oxide (-Ga O) nanowires grown by arc-discharge,” vol. 220, pp. 494–500, 2000.
- [6] A. S. Grove, “Investigation of Termally Oxidised Silicon Surfaces Using Metal-Oxide-Semiconductor Structures,” vol. 8, no. July 1964, pp. 145–163, 1965.
- [7] E. Muchuweni, T. S. Sathiaraj, and H. Nyakoty, “Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications,” *Heliyon*, vol. 3, no. 4, p. e00285, 2017, doi: 10.1016/j.heliyon.2017.e00285.
- [8] R. Ahrling *et al.*, “Transport Properties and Finite Size Effects in β -Ga₂O₃ Thin Films,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-49238-2.
- [9] G. Schmidt, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees, “Basic obstacle for

- electrical spin-injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor,” vol. 62, no. 8, pp. 4790–4793, 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.62.R4790.
- [10] Z. Jin *et al.*, “Magnetoresistance of 3d transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 10, no. 1–3, pp. 256–259, 2001, doi: 10.1016/S1386-9477(01)00094-7.
- [11] C. Liu, F. Yun, and H. Morkoç, “Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 16, no. 9, pp. 555–597, 2005, doi: 10.1007/s10854-005-3232-1.
- [12] J. M. D. Coey, “Dilute magnetic oxides,” vol. 10, no. 2006, pp. 83–92, 2007, doi: 10.1016/j.cossms.2006.12.002.
- [13] J. M. D. Coey, J. T. Mlack, M. Venkatesan, and P. Stamenov, “Magnetization process in dilute magnetic oxides,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 46, no. 6, pp. 2501–2503, 2010, doi: 10.1109/TMAG.2010.2041910.
- [14] B. Pal and P. K. Giri, “Defect Mediated Magnetic Interaction and High TC Ferromagnetism in Co Doped ZnO Nanoparticles,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 10, pp. 9167–9174, 2011, doi: 10.1166/jnn.2011.4293.
- [15] K. Rajeshwar, N. R. De Tacconi, and C. R. Chenthamarakshan, “Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance,” *Constr. Mater. Their Nat. Behav. Fourth Ed.*, pp. 519–522, 2010, doi: 10.4324/9780203927571.
- [16] J. J. Chen, F. Zeng, D. M. Li, J. B. Niu, and F. Pan, “Deposition of high-quality zinc oxide thin films on diamond substrates for high-frequency surface acoustic wave filter applications,” *Thin Solid Films*, vol. 485, no. 1–2, pp. 257–261, 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.04.028.
- [17] T. Shiosaki and A. Kawabata, “Low-frequency piezoelectric-transducer applications of ZnO film,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, no. 1, pp. 10–11, 1974, doi: 10.1063/1.1655257.
- [18] J. L. Deschanvres, P. Rey, G. Delabouglise, M. Labeau, J. C. Joubert, and J. C.

- Peuzin, “Characterization of piezoelectric properties of zinc oxide thin films deposited on silicon for sensors applications,” *Sensors Actuators A. Phys.*, vol. 33, no. 1–2, pp. 43–45, 1992, doi: 10.1016/0924-4247(92)80223-P.
- [19] C. (Chennupati) Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures : processing, properties and applications*. Elsevier, 2006.
- [20] D. F. Crisler, J. J. Cupal, and A. R. Moore, “Dielectric, Piezoelectric, and Electromechanical Coupling Costants of Zinc Oxide Crystals,” *Proc. IEEE*, vol. 56, no. 2, pp. 225–226, 1968, doi: 10.1109/PROC.1968.6246.
- [21] K. Jeyasubramanian *et al.*, “Dielectric and magnetic properties of nanoporous nickel doped zinc oxide for spintronic applications,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 485, no. March, pp. 27–35, 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.04.032.
- [22] M. S. Chavali and M. P. Nikolova, “Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology,” *SN Appl. Sci.*, vol. 1, no. 6, 2019, doi: 10.1007/s42452-019-0592-3.
- [23] S. Manohar, A. Mirzaei, H. Woo, and S. Sub, “Recent advances in energy-saving chemiresistive gas sensors: A review Sanjit,” no. January, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105369>.
- [24] S. Hussain, M. A. Shah, N. A. Sheikh, and M. Muesaleen, “Nano-Composites and their Applications: A review Sajad,” *En Press*, no. September, 2018, doi: 10.24294/can.v0i0.875.
- [25] M. I. Pech-Canul, S. Valdez, M. C. Acosta-Enríquez, H. M. Hdz-García, E. B. Acosta-Enríquez, and J. C. Flores-García, “A revamped classification of composite materials,” *Materials Science and Technology 2018, MS and T 2018*. pp. 1319–1325, 2019, doi: 10.7449/2018/MST_2018_1319_1325.
- [26] R. B. Morles *et al.*, *Nanocomposites - New Trends and Developments*. 2012.
- [27] S. H. Din, “Nano-Composites and their Applications: A review,” *Charact. Appl. Nanomater.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–9, 2019, doi: 10.24294/can.v2i1.875.

- [28] S. Zhang, Y. Fu, H. Du, Y. Liu, and T. Chen, “Nanocomposite Thin Films for both Mechanical and Functional Applications,” *Adv. Mater. Micro- Nano-Systems*, pp. 1–5, 2004, [Online]. Available: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/3836>.
- [29] E.-T. Hu *et al.*, “Tunable optical properties of co-sputtered Ti-SiO₂ nanocomposite thin films,” *Opt. Mater. Express*, vol. 7, no. 7, p. 2387, 2017, doi: 10.1364/ome.7.002387.
- [30] N. V. Stetsyk, V. G. Antonyuk, and M. M. Rudka, “Semiconductor nanomaterials and nanocrystals,” *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 7, no. 2, pp. 1–12, 2015.
- [31] Ü. Özgür, V. Avrutin, and H. Morkoç, *Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy*. 2018.
- [32] Ü. Özgür *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005, doi: 10.1063/1.1992666.
- [33] A. L. Lloyd, R. Smith, and S. D. Kenny, “Growth of silver on zinc oxide via lattice and off-lattice adaptive kinetic Monte Carlo,” *J. Mater. Res.*, vol. 33, no. 7, pp. 847–856, 2018, doi: 10.1557/jmr.2017.482.
- [34] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. 2009.
- [35] Z. L. Wang and J. Song, “Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays,” *Science (80-.)*, vol. 312, no. 5771, pp. 242–246, 2006, doi: 10.1126/science.1124005.
- [36] L. Duan, X. Zhao, J. Liu, W. Geng, H. Xie, and S. Chen, “Structural, thermal and magnetic investigations of heavily Mn-doped ZnO nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 18–19, pp. 2374–2379, 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.04.018.
- [37] K. B. Davis, S. Stringari, and C. E. Wieman, “Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende,” vol. 287, no. February, pp. 1019–1023, 2000.
- [38] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, “An oxide-diluted

- magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 21, pp. 3366–3368, 1999, doi: 10.1063/1.125353.
- [39] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, “Recent progress in processing and properties of ZnO,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 34, no. 1–2, pp. 3–32, 2003, doi: 10.1016/S0749-6036(03)00093-4.
- [40] S. K. Singh, R. Singhal, and V. V. Siva Kumar, “Ag-ZnO Nanocomposite Thin Film by RF-Sputtering: An Electrical and Structural Study,” *Macromol. Symp.*, vol. 376, no. 1, 2017, doi: 10.1002/masy.201600197.
- [41] O. Muktaridha, M. Adlim, S. Suhendrayatna, and I. Ismail, “Progress of 3d metal-doped zinc oxide nanoparticles and the photocatalytic properties,” *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 6, p. 103175, 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103175.
- [42] M. Opel *et al.*, “Zinc oxide -From dilute magnetic doping to spin transport,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 251, no. 9, pp. 1700–1709, 2014, doi: 10.1002/pssb.201350230.
- [43] G. A. Prinz and G. A. Prinz, “Magnetoelectronics,” vol. 1660, no. 1998, 2012, doi: 10.1126/science.282.5394.1660.
- [44] M. Sharma and R. P. Gairola, “Performance Evaluation of ZnO Based,” 2013.
- [45] X. Jiang *et al.*, “Highly spin-polarized room-temperature tunnel injector for semiconductor spintronics using MgO(100),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 5, pp. 1–4, 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.94.056601.
- [46] G. Chen, C. Song, C. Chen, S. Gao, F. Zeng, and F. Pan, “Resistive switching and magnetic modulation in cobalt-doped ZnO,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 26, pp. 3515–3520, 2012, doi: 10.1002/adma.201201595.
- [47] L. Zhu, J. Zhou, Z. Guo, and Z. Sun, “An overview of materials issues in resistive random access memory,” *J. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 285–295, 2015, doi: 10.1016/j.jmat.2015.07.009.
- [48] X. Dai, X. Zhang, and G. Xiang, “Polymer-assisted Deposition and Room-

- temperature Ferromagnetism of Amorphous Mn-doped Gallium Oxide Films,” vol. 9, no. 3, p. 13, 2022, doi: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4075597>.
- [49] Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, “Gallium oxide nanoribbons and nanosheets,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 5, pp. 902–904, 2002, doi: 10.1021/jp013228x.
- [50] J. Zhang, J. Shi, D. C. Qi, L. Chen, and K. H. L. Zhang, “Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga₂O₃,” *APL Mater.*, vol. 8, no. 2, 2020, doi: 10.1063/1.5142999.
- [51] S. Kumar, V. Kumar, and T. Singh, “The effect of deposition time on the structural and optical properties of β-Ga₂O₃ nanowires grown using CVD technique,” 2014, doi: 10.1007/s11051-013-2189-x.
- [52] L. Binet and D. Gourier, “ORIGIN OF THE BLUE LUMINESCENCE OF β-Ga₂O₃,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 59, no. 8, pp. 1241–1249, 1998, doi: 10.1016/S0022-3697(98)00047-X.
- [53] H. He, M. A. Blanco, R. Pandey, H. He, M. A. Blanco, and R. Pandey, “Electronic and thermodynamic properties of β-Ga₂O₃ Electronic and thermodynamic properties of β-Ga₂O₃,” vol. 261904, no. 2006, pp. 1–4, 2014, doi: 10.1063/1.2218046.
- [54] M. J. Tadjer, J. L. Lyons, N. Nepal, J. A. Freitas, A. D. Koehler, and G. M. Foster, “Editors’ Choice—Review—Theory and Characterization of Doping and Defects in β-Ga₂O₃,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 8, no. 7, pp. Q3187–Q3194, 2019, doi: 10.1149/2.0341907jss.
- [55] F. Zhang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, and Q. Guo, “Electrical properties of Si doped Ga₂O₃ films grown by pulsed laser deposition,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 12, pp. 9624–9629, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3627-6.
- [56] J. Wei and F. Shi, “Synthesis and characterization of Sn-doped β-Ga₂O₃ nano- and micrometer particles by chemical vapor deposition,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3837-y.
- [57] E. J. Rubio and C. Ramana, “Tungsten-incorporation induced red-shift in the

- bandgap of gallium oxide thin films,” *Appl. Phys.*, vol. 102, no. April 2013, doi: 10.1063/1.4803802.
- [58] S. Manandhar, “Titanium Incorporated Gallium Oxide (Ga-Ti-O): Structure Property Relationship And Performance Evaluation For Extreme Environment Applications Doctoral Program in Mechanical Engineering,” 2018.
- [59] S. Manandhar and C. V. Ramana, “Direct, functional relationship between structural and optical properties in titanium-incorporated gallium oxide nanocrystalline thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 6, 2017, doi: 10.1063/1.4974042.
- [60] C. P. Yang *et al.*, “Thin-Film Transistors With Amorphous Indium-Gallium-Oxide Bilayer Channel,” vol. 3106, no. c, 2017, doi: 10.1109/LED.2017.2685619.
- [61] X. Liu and C. Tan, “Electronic properties of monoclinic (In x Ga 1- x) 2 O 3 alloys by first-principle Electronic properties of monoclinic (In x Ga 1- x) 2 O 3 alloys by first-principle,” vol. 035318, no. February, 2019, doi: 10.1063/1.5093195.
- [62] E. Chikoidze *et al.*, “Electrical, optical, and magnetic properties of Sn doped α -Ga₂O₃ thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 2, 2016, doi: 10.1063/1.4958860.
- [63] E. Chikoidze *et al.*, “P-type β -gallium oxide: A new perspective for power and optoelectronic devices,” *Mater. Today Phys.*, vol. 3, pp. 118–126, 2017, doi: 10.1016/j.mtphys.2017.10.002.
- [64] B. Element, “Unit 8 Objectives,” vol. 16, 2015.
- [65] T. C. Chang, K. C. Chang, T. M. Tsai, T. J. Chu, and S. M. Sze, “Resistance random access memory,” *Mater. Today*, vol. 19, no. 5, pp. 254–264, 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.11.009.
- [66] D. Dhak and P. Pramanik, “Particle Size Comparison of Soft-Chemically Prepared Transition Metal,” vol. 1021, pp. 1014–1021, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00769.x.
- [67] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, “Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations,” vol. 63, pp. 1909–

- 1920, 2002.
- [68] Y. P. Song, P. W. Wang, X. H. Zhang, J. Xu, G. H. Li, and D. P. Yu, “Magnetism and luminescence evolution due to nitrogen doping in manganese – gallium oxide nanowires,” vol. 351, pp. 302–307, 2006, doi: 10.1016/j.physleta.2005.11.006.
- [69] M. Sieberer, J. Redinger, and P. Mohn, “Electronic and magnetic structure of cuprous oxide Cu_2O doped with Mn, Fe, Co, and Ni: A density-functional theory study,” pp. 1–7, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.035203.
- [70] S. J. Pearton *et al.*, “ZnO Doped With Transition Metal Ions,” vol. 54, no. 5, pp. 1040–1048, 2007.
- [71] B. De *et al.*, *Transition metal oxide-/carbon-/electronically conducting polymer-based ternary composites as electrode materials for supercapacitors*, vol. 302. 2020.
- [72] S. Devasahayam and C. M. Hussain, “Thin-film nanocomposite devices for renewable energy current status and challenges,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 26, p. e00233, 2020, doi: 10.1016/j.susmat.2020.e00233.
- [73] S. Misra and H. Wang, “Review on the growth, properties and applications of self-assembled oxide-metal vertically aligned nanocomposite thin films-current and future perspectives,” *Mater. Horizons*, vol. 8, no. 3, pp. 869–884, 2021, doi: 10.1039/d0mh01111h.
- [74] S. Manandhar, A. K. Battu, S. Tan, R. Panat, V. Shutthanandan, and C. V. Ramana, “Effect of Ti doping on the crystallography, phase, surface/interface structure and optical band gap of Ga_2O_3 thin films,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 17, pp. 11526–11537, 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03663-w.
- [75] C. R. Stoldt, A. M. Cadilhe, C. J. Jenks, J. M. Wen, J. W. Evans, and P. A. Thiel, “Evolution of far-from-equilibrium nanostructures formed by cluster-step and cluster-cluster coalescence in metal films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 14, pp. 2950–2953, 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.81.2950.
- [76] Z. M. Dang, L. Z. Fan, S. J. Zhao, and C. W. Nan, “Preparation of nanosized ZnO and dielectric properties of composites filled with nanosized ZnO,” *Mater. Sci. Eng.*

- B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 99, no. 1–3, pp. 386–389, 2003, doi: 10.1016/S0921-5107(02)00479-8.
- [77] D. Kaur, A. Bharti, T. Sharma, and C. Madhu, “Dielectric Properties of ZnO-Based Nanocomposites and Their Potential Applications,” *Int. J. Opt.*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/9950202.
- [78] S. Gao, W. Li, J. Dai, Q. Wang, and Z. Sou, “Effect of transition metals doping on electronic structure and optical properties of β -Ga₂O₃,” *Mater. Res. Express*, vol. 73, no. 3, 2021, doi: 10.1088/1572-9494/abd848.
- [79] Y. Huang *et al.*, “Room-temperature electron spin polarization exceeding 90% in an opto-spintronic semiconductor nanostructure via remote spin filtering,” *Nat. Photonics*, vol. 15, no. 6, pp. 475–482, 2021, doi: 10.1038/s41566-021-00786-y.
- [80] M. Coll *et al.*, “Towards Oxide Electronics: a Roadmap,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 482, pp. 1–93, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.312.
- [81] A. Fert and I. A. Campbell, “Two-current conduction in nickel,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, no. 16, pp. 1190–1192, 1968, doi: 10.1103/PhysRevLett.21.1190.
- [82] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, U. Walz, M. B. Brodsky, and H. Sowers, “Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 8, pp. 3750–3752, 1987, doi: 10.1063/1.338656.
- [83] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, “The emergence of spin electronics in data storage,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 11, pp. 813–823, 2007, doi: 10.1038/nmat2024.
- [84] S. M. Zegeye, “A Review Paper on Spintronics and Its Role to Improve Electronic Devices,” vol. 3, no. 2, pp. 41–47, 2019, doi: 10.11648/j.ajqcms.20190302.13.
- [85] C. Caspers, D. Yoon, M. Soundararajan, and J. P. Ansermet, “Opto-spintronics in InP using ferromagnetic tunnel spin filters,” *New J. Phys.*, vol. 17, 2015, doi: 10.1088/1367-2630/17/2/022004.
- [86] X. Zhang *et al.*, “Microelectronic Engineering Analysis of the electrical

- characteristics of the Ag / ZnO Schottky barrier diodes on F-doped SnO₂ glass substrates by pulsed laser deposition,” vol. 93, pp. 5–9, 2012, doi: 10.1016/j.mee.2011.12.009.
- [87] S. Kim, H. Kim, S. Jeong, and T. Seong, “Characteristics of Pt Schottky contacts on hydrogen peroxide-treated n-type ZnO (0001) layers,” vol. 39, pp. 211–217, 2006, doi: 10.1016/j.spmi.2005.08.044.
- [88] S. N. Das, J. P. Kar, and J. Myoung, “Junction Properties and Applications of ZnO Single Nanowire Based Schottky Diode,” 2010.
- [89] A. G. Milnes and D. L. Feucht, “Metal-Semiconductor Junctions,” 1972.
- [90] “Standard Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single- Crystal Semiconductors,” *ASTM Des. F76-86*, pp. 1–14, 1996.
- [91] L. Alexander and H. P. Klug, “Determination of crystallite size with the x-ray spectrometer,” *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 2, pp. 137–142, 1950, doi: 10.1063/1.1699612.
- [92] U. Holzwarth and N. Gibson, “The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation,’” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, p. 534, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.145.
- [93] F. Spanish, “Técnicas de análisis y caracterización de materiales , Técnicas de análisis y caracterización de MaTeriales Marisol Faraldos,” no. January 2003, 2016.
- [94] D. G. Smith, *Field Guide to Physical Optics*. 2013.
- [95] S. Das and T. L. Alford, “Structural and optical properties of Ag-doped copper oxide thin films on polyethylene naphthalate substrate prepared by low temperature microwave annealing,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 24, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1063/1.4812584.
- [96] J. Tauc, R. Grigirivici, and A. Vancu, “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium,” *Phy. Stat. Sol*, vol. 15, pp. 627–637, 1966, doi:

- 10.1002/9781118437865.ch16.
- [97] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, "Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 20, pp. 1480–1483, 1981, doi: 10.1103/PhysRevLett.47.1480.
- [98] R. A. Street, "Electronic Processes in Noncrystalline Materials," *Phys. Bull.*, vol. 24, no. 5, pp. 301–303, 1973, doi: 10.1088/0031-9112/24/5/033.
- [99] J. Manifacier, J. Gasiot, and J. Fillard, "A simple method for the determination of the optical constants n , h and the thickness of a weakly absorbing thin film," *Opt. Commun.*, vol. 9, pp. 1002–1004, 1976, doi: 10.1016/S0030-4018(01)01123-3.
- [100] Keithley, "Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System Technical Data," p. 32, 2011, [Online]. Available: <http://www.keithley.com/products/dcac/currentvoltage/4200scs>.
- [101] Z. Wan *et al.*, "Electrical and optical properties of Ti doped ZnO films grown on glass substrate by atomic layer deposition," *Mater. Res. Bull.*, vol. 57, pp. 23–28, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.04.070.
- [102] Z. Jin *et al.*, "Combinatorial laser MBE synthesis of 3d ion doped epitaxial ZnO thin films," *J. Cryst. Growth*, vol. 215, pp. 55–58, 2000.
- [103] W. Zhao, Q. Zhou, X. Zhang, and X. Wu, "Applied Surface Science A study on Ti-doped ZnO transparent conducting thin films fabricated by pulsed laser deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 305, pp. 481–486, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.03.119.
- [104] C. R. Hedlund, *Compound semiconductor materials and processing technologies for photonic devices and photonics integration Compound semiconductor materials and processing technologies for photonic devices and photonics integration*. 2020.
- [105] C. V. Ramana *et al.*, "Chemical bonding, optical constants, and electrical resistivity of sputter-deposited gallium oxide thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 043508, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1063/1.4862186.
- [106] S. Hamrit, K. Djessas, K. Medjnoun, I. Bouchama, and M. A. Saeed, "Realization of

- high transparent conductive vanadium-doped zinc oxide thin films onto flexible PEN substrates by RF-magnetron sputtering using nanopowders targets,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 16, pp. 22881–22888, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.308.
- [107] E. Chikoidze *et al.*, “P-type β -gallium oxide: A new perspective for power and optoelectronic devices,” *Mater. Today Phys.*, vol. 3, pp. 118–126, 2017, doi: 10.1016/j.mtphys.2017.10.002.
- [108] D. J. Lee, K. J. Kim, S. H. Kim, J. Y. Kwon, J. Xu, and K. B. Kim, “Atomic layer deposition of Ti-doped ZnO films with enhanced electron mobility,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 31, pp. 4761–4769, 2013, doi: 10.1039/c3tc30469h.
- [109] S. K. Singh and R. Singhal, “Thermal-induced SPR tuning of Ag-ZnO nanocomposite thin film for plasmonic applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 439, no. January, pp. 919–926, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.112.
- [110] C. H. Bates, W. B. White, and R. Roy, “The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of Mn^{2+} and Fe^{2+} in tetrahedral fields,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 28, no. 2, pp. 397–405, 1966, doi: 10.1016/0022-1902(66)80318-4.
- [111] S. K. Mandal, A. K. Das, T. K. Nath, and D. Karmakar, “Temperature dependence of solubility limits of transition metals (Co, Mn, Fe, and Ni) in ZnO nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 14, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1063/1.2360176.
- [112] W. Kern and K. K. Schuegraf, “Deposition Technologies and Applications,” *Handb. Thin Film Depos. Process. Tech.*, vol. i, pp. 11–43, 2001, doi: 10.1016/b978-081551442-8.50006-7.
- [113] H. Fager, *Growth and Characterization of Amorphous TiAlSiN and HfAlSiN Thin Films*, no. 1595. 2012.
- [114] “4 Sputtering Systems.”
- [115] D. Olga, S. Garrido, and M. Y. Yuste, “Dopaje y nanoestructuración de láminas delgadas de ZnO mediante sputtering magnetron reactivo,” p. 183, 2013.

- [116] D. M. Mattox, *Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties*. 2010.
- [117] INFRA, “Hoja de datos de seguridad,” *Chromatographic Nitrogen 4N8, booklet data*, www.infra.com.mx. www.infra.com.mx.
- [118] P. Benjamin, C. Weaver, and P. R. S. L. A, “The adhesion of evaporated metal films on glass,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 261, no. 1307, pp. 516–531, 1961, doi: 10.1098/rspa.1961.0093.
- [119] Y. C. Yang *et al.*, “Giant piezoelectric coefficient in ferroelectric vanadium doped ZnO films Giant piezoelectric d 33 coefficient in ferroelectric vanadium doped ZnO films,” vol. 012907, pp. 90–93, 2008, doi: 10.1063/1.2830663.
- [120] R. Abaira, E. Buffagni, A. Matoussi, H. Khmakhem, and C. Ferrari, “Synthesis and structural properties of Vanadium doped Zinc oxide,” *SUPERLATTICES Microstruct.*, 2015, doi: 10.1016/j.spmi.2015.08.012.
- [121] P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, and A. Goikhman, “A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 50, no. 8, pp. 1226–1244, 2019, doi: 10.1002/jrs.5616.
- [122] E. Burstein, “Anomalous optical absorption limit in InSb [4],” *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 3, pp. 632–633, 1954, doi: 10.1103/PhysRev.93.632.
- [123] M.A. Vasquez-A.1*, O. Goiz1, R. Baca-Arroyo1, J. A. Andraca- Adame2, G. Romero-Paredes1, and R. Peña-sierra1, *Study of the Properties of ZnO:Zn Thin Films Obtained from ZnO/Zn/ZnO Structure Deposited by DC Sputtering*, vol. 12. 2012, pp. 9234–9237.
- [124] R. K. Pandey, S. Mishra, R. Tiwari, M. P. Sharma, and P. K. Bajpai, “Raman Analysis of Ni Doped ZnO (Ni : ZnO) Thin Films By Sol - Gel Spin Coating System For Device Applications,” *Int. J. Electr. Electron. Res.*, vol. 3, no. 4, pp. 27–31, 2015.
- [125] S. Prasad, S. Bansal, and S. P. Pandey, “Effect of substrate rotation speed on structural, morphological, vibrational and optical properties of sol-gel derived Mn-Ni

- co-doped ZnO thin films,” *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.172.
- [126] M. Ilkhani and L. Dejam, “Structural and optical properties of ZnO and Ni:ZnO thin films: the trace of post-annealing,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 3, pp. 3460–3474, 2021, doi: 10.1007/s10854-020-05092-x.
- [127] A. Muravitskaya, A. Ramyantseva, S. Kostcheev, D. Volodymyr, O. Stroyuk, and P. Michel, “Enhanced Raman Scattering of ZnO nanocrystal in the vicinity of gold and silver nanostructured surfaces,” *Opt. Express*, vol. 24, 2015, doi: 10.1364/OE.24.00A168.
- [128] B. Kharroubi *et al.*, “Mn doping effect on the structural properties of ZnO-nanostructured films deposited by the ultrasonic spray pyrolysis method,” *Phys. Scr.*, vol. 86, no. 1, 2012, doi: 10.1088/0031-8949/86/01/015805.
- [129] M. Philipp, M. Knupfer, B. Büchner, and H. Gerardin, “Plasmonic excitations in ZnO/Ag/ZnO multilayer systems: Insight into interface and bulk electronic properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 6, 2011, doi: 10.1063/1.3565047.
- [130] D. Gu, C. Zhang, Y.-K. Wu, and L. J. Guo, “Ultra-smooth and thermally-stable Ag-based thin films with sub-nanometer roughness by Al doping,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10343–10351, 2014.
- [131] K. Reimann and K. Syassen, “Raman scattering and photoluminescence in Cu₂O under hydrostatic pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 15, 1989.
- [132] K. Sivaramakrishnan and T. L. Alford, “Metallic conductivity and the role of copper in ZnO/Cu/ZnO thin films for flexible electronics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 5, 2009, doi: 10.1063/1.3077184.
- [133] F. Williams, “Determinación de la estructura cristalina de sólidos: Difracción de rayos X,” 2015.
- [134] F. Richter, T. Chudoba, and N. Schwarzer, “Mechanical properties of thin films,” *Opt. InfoBase Conf. Pap.*, pp. 650–725, 2007, doi: 10.1364/oic.2007.tub1.

- [135] B. Ren, G. K. Liu, X. B. Lian, Z. L. Yang, and Z. Q. Tian, “Raman spectroscopy on transition metals,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 388, no. 1, pp. 29–45, 2007, doi: 10.1007/s00216-007-1141-2.
- [136] S. Choi and B. Griffin, “Local residual stress monitoring of AlN MEMS using UV micro-Raman spectroscopy,” pp. 1–5.
- [137] S. Novikov and L. Khriachtchev, “Surface-Enhanced Raman Scattering of Silicon Nanocrystals in a Silica Film,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. June, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1038/srep27027.
- [138] G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, and S. Nakao, “Surface plasmon resonance of sputtered Ag films: Substrate and mass thickness dependence,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 80, no. 7, pp. 1535–1540, 2005, doi: 10.1007/s00339-003-2395-y.
- [139] L. J. Meng and M. P. Dos Santos, “Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering at different substrate temperature,” *Thin Solid Films*, vol. 322, no. 1–2, pp. 56–62, 1998, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00939-5.
- [140] L. I. J. Amador, M. G. Arellano, J. A. A. Adame, G. R. Paredes, and R. P. Sierra, “Electrical , optical and magnetoresistive behavior of nanostructured ZnO : Cu thin films deposited by sputtering,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8854-1.
- [141] Z. Zhou *et al.*, “Electrical Conductivity of Cu-Doped ZnO and its Change with Hydrogen Implantation,” vol. 11, no. June 2003, 2003, doi: 10.1023/B:JECR,000001,40315.29.
- [142] I. López *et al.*, “In-doped gallium oxide micro- and nanostructures: Morphology, structure, and luminescence properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 6, pp. 3935–3943, 2012, doi: 10.1021/jp210233p.
- [143] A. K. Battu, S. Manandhar, and C. V. Ramana, “Nanomechanical characterization of titanium incorporated gallium oxide nanocrystalline thin films,” *Mater. Today Nano*, vol. 2, pp. 7–14, 2018, doi: 10.1016/j.mtnano.2018.04.001.
- [144] R. C. Ross, “Observations on humidity-induced degradation of Ag-based low-

- emissivity films,” *Sol. Energy Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 25–42, 1990, doi: 10.1016/0165-1633(90)90040-8.
- [145] M. Rajasekaran, A. Arunachalam, and P. Kumaresan, “Structural, morphological and optical characterization of Ti-doped ZnO nanorod thin film synthesized by spray pyrolysis technique,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 3, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab815d.
- [146] S. K. Mishra, R. K. Srivastava, and S. G. Prakash, “ZnO nanoparticles: Structural, optical and photoconductivity characteristics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 539, pp. 1–6, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.06.024.
- [147] H. Kim and A. Pique, “Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices,” pp. 798–802, 2005.
- [148] M. H. Lee and R. L. Peterson, “Interfacial reactions of titanium/gold ohmic contacts with Sn-doped β -Ga₂O₃,” *APL Mater.*, vol. 7, no. 2, 2019, doi: 10.1063/1.5054624.
- [149] S. M. SZE and K. . NG, *Physics of semiconductor devices*, vol. ث قفتق, no. ث قفتق. 2007.
- [150] K. Zhang *et al.*, “Large rectification magnetoresistance in nonmagnetic Al/Ge/Al heterojunctions,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1038/srep14249.
- [151] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. 1969.
- [152] D. Somvanshi and S. Jit, “Mean barrier height and richardson constant for Pd/ZnO Thin film-based Schottky Diodes grown on n-Si substrates by thermal evaporation method,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 34, no. 10, pp. 1238–1240, 2013, doi: 10.1109/LED.2013.2278738.
- [153] A. Sawa, “Resistive switching in transition metal oxides,” *Mater. Today*, vol. 11, no. 6, pp. 28–36, 2008, doi: 10.1016/S1369-7021(08)70119-6.
- [154] F. Messerschmitt, M. Kubicek, and J. L. M. Rupp, “How Does Moisture Affect the Physical Property of Memristance for Anionic-Electronic Resistive Switching

- Memories?,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 32, pp. 5117–5125, 2015, doi: 10.1002/adfm.201501517.
- [155] M. P. Delmo, S. Yamamoto, S. Kasai, T. Ono, and K. Kobayashi, “Large positive magnetoresistive effect in silicon induced by the space-charge effect,” *Nature*, vol. 457, no. 7233, pp. 1112–1115, 2009, doi: 10.1038/nature07711.
- [156] R. M. Kotecha *et al.*, “Electrothermal Modeling and Analysis of Gallium Oxide Power Switching Devices Preprint Electrothermal Modeling and Analysis of Gallium Oxide Power Switching Devices Preprint,” no. December, 2019.
- [157] J. Piqueras, “Field emission properties of gallium oxide micro- and nanostructures in the scanning electron microscope,” *Phys. Status Solidi*, vol. 117, no. 1, pp. 113–117, 2012, doi: 10.1002/pssa.201127406.
- [158] Y. Cao *et al.*, “Light-Induced-Magnetoresistance in p-n Junction Device,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 41, no. 3, pp. 509–512, 2020, doi: 10.1109/LED.2020.2969998.
- [159] Y. Cao, D. Yang, M. Si, H. Shi, and D. Xue, “Model for large magnetoresistance effect in p–n junctions,” 2018.
- [160] Q. Li *et al.*, “Spin memristive magnetic tunnel junctions with CoO-ZnO nano composite barrier,” pp. 1–5, 2014, doi: 10.1038/srep03835.
- [161] X. Xiang, C. Cao, Y. Guo, and H. Zhu, “A simple method to synthesize gallium oxide nanosheets and nanobelts,” vol. 378, pp. 660–664, 2003, doi: 10.1016/j.cplett.2003.08.020.
- [162] M. Schumm, “ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures, Doctoral dissertation, Julius–Maximilians University,” *Dr. Diss.*, pp. 21–23, 2008.