



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio estructural y eléctrico de la heterounión
p-CuO/n-ZnO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Doctor en Ciencia de Materiales

PRESENTA:

M en C. Jorge Edmundo Mastache Mastache

DIRIGIDA POR:

Dr. Enrique Viguera Santiago

Dr. Roberto López Ramírez

Toluca, Estado de México

Junio de 2023

Índice

Resumen	4
Abstract.....	6
Introducción.....	8
Antecedentes.....	11
Capítulo 1 Marco teórico.....	14
1.1 Clasificación de materiales según su conductividad eléctrica.....	14
1.2 Materiales semiconductores.....	15
1.2.1 Semiconductores intrínsecos	15
1.2.2 Semiconductores extrínsecos	15
1.3 Unión p-n.....	16
1.4 Diodo semiconductor.....	17
1.4.1 Tipos de polarizaciones de unión p-n.....	17
1.4.2 Polarización directa.....	17
1.4.3 Polarización inversa	18
1.4.4 Curva característica del diodo ideal	19
1.5 Contactos eléctricos	20
1.5.1 Unión de Schottky.....	20
1.5.2 Contacto óhmico	21
1.6 Óxidos metálicos.....	22
1.6.1 Óxido de cobre	22
1.6.2 Oxido Zinc (ZnO).....	24
1.7 Heterounión	26
1.8 Técnicas de obtención.....	26
1.8.1 Oxidación térmica	26
1.8.2 Evaporación térmica.....	27
1.9 Técnicas de caracterización	28

1.9.1 Difracción de rayos-X	28
1.9.2 Microscopía electrónica de barrido	30
1.9.3 Efecto Hall.....	30
1.9.4 Medición de corriente-voltaje (I-V)	31
Capítulo 2.-Materiales y Métodos	32
2.1 Obtención de óxido cúprico (CuO) por oxidación térmica de láminas de cobre.....	33
2.1.1 Dimensionamiento de los sustratos	34
2.1.2 Adelgazamiento de los sustratos de cobre.....	34
2.1.3 Limpieza de los sustratos	36
2.1.4 Proceso de obtención del óxido de cobre	38
2.2 Obtención de óxido cúprico (CuO) por pulverización catódica.	40
2.2.1 Preparación de los sustratos	41
2.2.2 Deposición de óxido de cobre por pulverización catódica.....	42
2.2.3 Proceso de oxidación.....	43
2.3 Obtención de óxido de zinc (ZnO)	46
2.3.1 Preparación de los sustratos	46
2.3.2 Evaporación térmica de Zn	47
2.3.3 Oxidación térmica del Zn metálico	50
2.4 Depósito de contactos metal-semiconductor-metal	52
2.4.1 Depósito de contactos metálicos por pulverización catódica.....	53
2.4.2 Condiciones para el depósito de contactos metálicos	54
2.5 Proceso de obtención de la heterounión metal/CuO/ZnO/metal.....	54
2.6 Técnicas de caracterización	55
2.6.1 Caracterización estructural por difracción de rayos-X.....	55
2.6.2 Caracterización por espectroscopía Raman.....	55
2.6.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	56
2.6.4 Medición por efecto Hall.....	56
2.6.5 Caracterización de corriente-voltaje (I-V)	56

Capítulo 3.-Resultados y discusión	57
3.1 Películas de CuO.....	57
3.1.1 Caracterización del blanco de Cu.....	57
3.1.2 Caracterización de las muestras de óxido de cobre obtenidas por pulverización catódica.....	58
3.1.3 Caracterización de CuO obtenido mediante tratamiento térmico de las películas depositadas mediante pulverización catódica	62
3.1.3.1 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de electrones	62
3.2 Películas de ZnO obtenidas por evaporación y oxidación térmicas de Zn	70
3.3 Heterounión de CuO-p/ZnO-n	73
3.3.1 Caracterización estructural del CuO	73
3.3.2 Mediciones de corriente-voltaje de la heterounión	75
Agradecimientos.....	79
Conclusiones.....	77
Referencias	80

Resumen

El desarrollo de dispositivos electrónicos basados en semiconductores diferentes a aquellos tradicionales, tales como el silicio, germanio o arseniuro de galio, es un tema de interés desde el punto de vista de investigación e industrial. En este trabajo se presenta la fabricación de la heterounión de óxido de cobre tipo-p/ óxido de zinc-tipo-n (CuO-p/-ZnO-n), combinando las técnicas de evaporación térmica, oxidación térmica y pulverización catódica. Para la obtención del CuO se depositaron películas de óxido cuproso (Cu_2O) mediante la técnica de pulverización catódica, partiendo de un blanco de cobre de fabricación casera. Las muestras de (Cu_2O) fueron tratadas térmicamente para transformarlas en películas cristalinas de CuO . Las películas de ZnO se obtuvieron en dos pasos: el primero fue la obtención de películas de Zn metálico, mediante la evaporación térmica de polvo de Zn a presión atmosférica. La segunda etapa consistió en la oxidación térmica en mufla de las películas de Zn para obtener películas cristalinas de ZnO .

Las películas de ambos semiconductores se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos-X y espectroscopía Raman. Ambos métodos mostraron que bajo los procedimientos experimentales empleados se pueden obtener películas policristalinas de los dos semiconductores. Además, se usó la técnica de microscopía electrónica de barrido y de espectroscopía por dispersión de electrones para complementar el estudio en morfología y composición de elementos. Eléctricamente se caracterizaron por efecto Hall para identificar su tipo de conductividad, la concentración de portadores y la resistividad eléctrica. Se encontró que las películas de CuO muestran una conductividad de tipo-p y las de ZnO de tipo-n, lo que justificó la posterior fabricación de la heterounión de CuO-p/-ZnO-n . Previo a la formación de la heterounión de CuO-p/-ZnO-n , se fabricaron y caracterizaron los contactos eléctricos para cada uno de los dos semiconductores mediante la técnica de corriente-voltaje (I-V). En el caso del CuO se fabricaron contactos eléctricos con los metales Au, Ag y Pt. Los tres formaron contactos óhmicos con el CuO .

Se modeló el tipo de unión metal-semiconductor metal/ CuO para determinar el mecanismo de transporte de corriente a través de la unión, lo cual mostró que es la emisión termiónica quien domina el arrastre de portadores para el CuO , independientemente del metal usado. Para el caso del ZnO se fabricaron contactos óhmicos solo con Au debido a que el contacto Au/ ZnO ha sido ya estudiado previamente y se ha demostrado dicho comportamiento

eléctrico. La etapa final se desarrolló para fabricar la heterounión de CuO-p/-ZnO-n; en la cual, durante el procedimiento experimental implicó depositar primero las películas de CuO, y posteriormente las de ZnO. Se caracterizó estructuralmente la película de CuO por difracción de rayos-X para estudiar si después del proceso de depósito de las películas de ZnO sobre su superficie, la estructura del CuO se modificaba o transitaba a otra fase. Sin embargo, no se encontraron cambios representativos en la estructura cristalina del CuO.

La heterounión de CuO-p/-ZnO-n se caracterizó eléctricamente por medio de la técnica de I-V en la región de polarización directa. Se encontró un incremento en la pendiente de la curva alrededor de los 6 V, lo que sugirió que existe un cambio en el mecanismo de conducción en la heterounión de CuO-p/-ZnO-n al aplicar dicho voltaje, sin embargo, ni el aumento en la pendiente ni la magnitud de la corriente fueron representativos para justificar un comportamiento característico como el de un diodo de unión p-n.

Abstract

The development of electronic devices based on semiconductors other than traditional ones, such as silicon, germanium or gallium arsenide, is a topic of interest from the research and industrial point of view. This paper presents the fabrication of the p-type copper oxide/n-type zinc oxide (CuO-p/-ZnO-n) heterojunction, combining the techniques of thermal evaporation, thermal oxidation and sputtering. The CuO cuprous oxide (Cu_2O) films were deposited using the sputtering technique, starting from a homemade copper target. The Cu_2O samples were heat treated to transform them into crystalline CuO films. The ZnO films were obtained in two steps: the first was the obtaining of metallic Zn films, through the thermal evaporation of Zn powder at atmospheric pressure. The second stage consisted of the thermal oxidation of the Zn films in a muffle furnace to obtain crystalline ZnO films. The films of both semiconductors were structurally characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Both methods showed that under the experimental procedures used in the present work, polycrystalline films of the two semiconductors can be obtained. In addition, scanning electron microscopy and electron dispersion spectroscopy were used to complement the study on morphology and composition of elements of the films. Electrically, they were characterized by the Hall effect technique to identify their type of conductivity, carrier concentration, and electrical resistivity. Particularly, it was found that the CuO films showed a p-type conductivity and those of ZnO an n-type, which justified the subsequent fabrication of the CuO-p/-ZnO-n heterojunction. Prior to the formation of the CuO-p/-ZnO-n heterojunction, the electrical contacts for each of the two semiconductors were fabricated and characterized using the current-voltage (I-V) technique. In the case of the CuO films, electrical contacts were made with the metals Au, Ag and Pt. The three ohmic contacts were formed to CuO. The type of metal-semiconductor metal/CuO junction was modeled to determine the mechanism of current transport through the junction, which showed that it is the thermionic emission that dominates the carrier drift for CuO, regardless of the metal used. In the case of ZnO, ohmic contacts were made only with Au because the Au/ZnO contact has already been previously studied and this electrical behavior has been demonstrated. The final stage was developed to fabricate the CuO-p/-ZnO-n heterojunction, in which was involved firstly the deposition of the CuO films, and later those of ZnO. The CuO film was structurally characterized by X-ray diffraction to study the structural changes of CuO after deposition of

the ZnO film. However, no representative changes in the crystal structure of CuO were found. The CuO-p/-ZnO-n heterojunction was electrically characterized by the I-V technique in the forward bias region. An increase in the slope of the curve was found around 6 V, which suggested that there is a change in the conduction mechanism in the CuO-p/-ZnO-n heterojunction when applying voltage, however, neither the increase in the slope nor the magnitude of the current were representative to justify a characteristic behavior like that of a p-n junction diode.

Introducción

Los semiconductores son materiales implementados en la actualidad para la fabricación de la gran mayoría de componentes y circuitos electrónicos, los cuales poseen una actividad eléctrica intermedia entre los conductores y aislantes [1]. La aparición de los semiconductores ha representado una de las revoluciones tecnológicas de mayor impacto en nuestra sociedad debido a las propiedades eléctricas y ópticas únicas, que hacen de ellos componentes esenciales de los dispositivos electrónicos [2].

La dependencia tecnológica actual del ser humano ha llevado a muchos países a enfocar sus esfuerzos en la innovación de nuevos materiales semiconductores, ya que esta no solo permite tener una actividad económica sustentable, sino también reduce la dependencia tecnológica con otras naciones [3].

Si bien la tecnología se puede entender desde diferentes enfoques, la realidad es que en los últimos 70 años la innovación y el desarrollo tecnológico de nuevos materiales están relacionados de manera directa o indirecta con los dispositivos electrónicos semiconductores [4]. Dentro de este campo, existen dos áreas de desarrollo: circuitos integrados y dispositivos discretos. Estos últimos tienen un impacto directo en aplicaciones de consumo de potencia medio y alto. Para que un dispositivo electrónico pueda comercializarse, es fundamental controlar sus propiedades tales como las estructurales, mecánicas, ópticas, magnéticas, térmicas y eléctricas. Estas características son la base del funcionamiento de los dispositivos electrónicos, y, por tanto, se deben controlar para poder desarrollar dispositivos con desempeño estable. Por ejemplo, la conductividad eléctrica de un material depende del arreglo estructural cristalino del mismo.

En el caso de los semiconductores, el dopado representa un proceso de implantación de átomos dentro de un material de diferente naturaleza con el objetivo de modificar su conductividad eléctrica. De hecho, es esta característica la que le da la versatilidad de uso para múltiples aplicaciones a los semiconductores [5]. El desarrollo tecnológico de estos tipos de materiales se ha centrado históricamente en regiones tales como Europa, Asia y específicamente en la región del norte de América. Este fenómeno se debe a distintos factores; sin embargo, la continua demanda de sistemas que mejoren la calidad de vida del

ser humano permite que existan oportunidades para que países no industrializados orienten sus esfuerzos en la contribución del desarrollo científico y tecnológico.

Si bien la tecnología del silicio ha dominado y sigue siendo la base fundamental del desarrollo de dispositivos electrónicos, circuitos integrados, y celdas solares [6]; continuamente se proponen compuestos que puedan mejorar o equiparar a la tecnología del silicio. No es la excepción el caso de semiconductores tales como el óxido de zinc (ZnO) y óxido de cobre (CuO), cuyas propiedades han permitido proponerlos tanto en aplicaciones individuales, como aquellas en las que se combinan para formar dispositivos [7-17].

Una de las bondades que exhiben los dos semiconductores ZnO y CuO de forma natural es su conductividad eléctrica mensurable en condiciones ambientales como presión atmosférica y temperatura ambiente. Dicha conductividad es dependiente de aspectos tales como el método de obtención que se use y los parámetros experimentales empleados. Es por esta razón que sus propiedades eléctricas requieren ser caracterizadas para poder establecer un comportamiento eléctrico uniforme, lo cual permitirá que estos semiconductores puedan ser usados en dispositivos electrónicos.

Los sistemas formados entre metal/semiconductor y semiconductor/semiconductor permiten el desarrollo de la mayoría de los dispositivos electrónicos antes mencionados, ya que, por ejemplo, el transporte de corriente eléctrica de un semiconductor hacia o desde un elemento externo como una fuente o una carga, se realiza entre un semiconductor y un metal. Así mismo, el dispositivo electrónico más básico conocido como diodo, está formado por la unión de un semiconductor tipo-p y otro de tipo-n.

En este trabajo de tesis se realizó la fabricación de la heterounión de CuO-p/ZnO-n, combinando técnicas experimentales como la evaporación térmica, oxidación térmica y pulverización catódica. Estos métodos representan rutas confiables y de bajo costo que pueden permitir la fabricación de dispositivos electrónicos con desempeño adecuado. Un aspecto principal en lo que se enfocó el trabajo, fue la caracterización eléctrica de los contactos eléctricos entre diferentes metales y el CuO, debido a que en comparación al ZnO, el estado del arte y la tecnología del CuO son limitados tanto en términos de sus propiedades como en la fabricación de dispositivos electrónicos.

La tesis se distribuyó de la siguiente manera: el capítulo 1 aborda el marco teórico del trabajo, donde se incluye la descripción de aspectos como la teoría de semiconductores, enfatizando en los semiconductores intrínsecos, extrínsecos, la unión p-n, el diodo semiconductor, sus polarizaciones, la curva de corriente voltaje; y se desglosan los tipos de contacto eléctrico con los semiconductores. Además, se incluye información acerca de los óxidos metálicos, enfatizando en el CuO con el ZnO y lo que representa la heterounión. Posteriormente se describen las técnicas de obtención que se usaron para fabricar los dos semiconductores, y, en la parte final se describen las técnicas de caracterización que se emplearon durante el desarrollo de la tesis.

El capítulo 2 presenta la metodología del proyecto, mostrando detalladamente cada una de las etapas para la obtención del CuO y posteriormente del ZnO. Se especifican parámetros de los experimentos como tiempos de proceso, temperatura, ciclos de trabajo, ubicación de las muestras y materiales reactantes, entre otros. También se describe el proceso de preparación de los sustratos cuando corresponde. En la parte final se describen las condiciones de medición para cada caracterización que se realizó a cada una de las muestras. En el capítulo 3 se presenta la sección de resultados y discusiones. Inicialmente se aborda la caracterización estructural y eléctrica por difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía Raman, y efecto Hall de las películas de CuO. Posteriormente se realiza la discusión de la caracterización eléctrica de los contactos eléctricos con CuO. En esta sección se hace referencia a la publicación que se realizó en el Journal *Results in Physics*, donde se aborda el tema de los contactos óhmicos para el CuO. Después se incluye la sección en donde se discute la caracterización de los resultados acerca de las películas de ZnO. Para esto se comienza con una descripción ampliada de la publicación del capítulo de libro que se realizó en torno a este tema y que se publicó en la editorial ECONFAN. Dentro del texto se incorpora, como en el caso del CuO, la liga de donde se encuentra publicado el capítulo de libro. Como complemento se incluye la descripción de la caracterización por efecto Hall que se le realizó a las películas de ZnO. Al final del capítulo 3 se discute la caracterización estructural por difracción de rayos-X y de corriente-voltaje, realizada a la heterounión de CuO-p-ZnO-n. En términos de la redacción, el documento de tesis culmina con las conclusiones que se consideraron más relevantes al desarrollar el presente trabajo de tesis.

Antecedentes

El dispositivo electrónico más básico es el diodo (que también se le conoce como la unión p-n); el cual está compuesto por la unión de dos semiconductores dopados, uno de tipo-p y el otro de tipo-n [18]. Con este arreglo estructural se pueden fabricar otros dispositivos tales como diodos emisores de luz, láseres, celdas solares, entre otros. Además, formando estructuras con más capas tipo-p y/o tipo-n se pueden construir dispositivos más complejos como transistores o tiristores [19].

Desde el desarrollo del transistor en la década de los 40's, la tecnología se ha desarrollado de manera vertiginosa en todos los campos de la vida del ser humano. Parte de este éxito está en que la tecnología de los semiconductores y de los dispositivos electrónicos y circuitos integrados están basados en el uso del silicio.

A la unión p-n fabricada por dos capas de silicio dopado, se le conoce como: homo-unión, debido a que está compuesta por capas del mismo semiconductor. Para el proceso de dopado del silicio se usan comúnmente dos procesos: difusión e implantación iónica. Estos procesos son muy eficientes para lograr el control en las propiedades del silicio y consecuentemente de la homounión p-n [20].

Desde el punto vista científico y de desarrollo tecnológico, siempre se busca explorar alternativas que puedan dar opciones para lograr los mismos o mejores servicios. En ese sentido, y si bien está claro que es el silicio el material que soporta la tecnología actual de los dispositivos electrónicos y circuitos integrados, en el área de los semiconductores se busca continuamente encontrar nuevos materiales que puedan ser capaces de contribuir en el desarrollo tecnológico.

Dentro de ese abanico de materiales se encuentran los óxidos metálicos, que entre sus propiedades y características interesantes se encuentran: amplio *band gap*, abundan en la naturaleza, baja o nula toxicidad, baja complejidad de procesamiento u obtención, estabilidad estructural, entre otras. Lo anterior los ha situado como candidatos para diferentes aplicaciones, y particularmente, en la electrónica para el desarrollo de dispositivos y circuitos integrados [21-24].

Entre los óxidos metálicos que se estudian actualmente se encuentran el dióxido de titanio, el trióxido de tungsteno, el óxido de zinc, óxido de cobre, óxido de vanadio, óxido de fierro, óxido de aluminio, entre otros. Una de las bondades que se ha encontrado en la estructura de los óxidos metálicos es que exhiben una conductividad eléctrica comparable a la del silicio en su condición extrínseca. Es decir, que pueden mostrar concentraciones de portadores (huecos o electrones) en órdenes de 10^{12} cm^{-3} o superiores, sin necesidad de ser sometidos a un proceso de dopado, como es el caso del silicio.

Esto de inicio podría ser la respuesta a una alternativa en la fabricación de diodos de unión p-n. Sin embargo, es importante mencionar un área de oportunidad para el desarrollo de estos dispositivos usando óxidos metálicos; que exhiben su conductividad eléctrica de forma natural, no se puede seleccionar si esta es de tipo-p o de tipo-n. Esto ha limitado la fabricación de uniones p-n del tipo homo-unión empleando óxidos metálicos.

Por ejemplo, el óxido de zinc es un material semiconductor que exhibe la conductividad tipo-n independientemente del método que se use para obtenerlo [25]. En el caso del óxido de cobre, este exhibe de manera natural la conductividad tipo-p [26]. El desarrollo de homo-uniones es un tema que se ha quedado relegado en el interés científico y tecnológico debido a la dificultad de obtener la misma conductividad en el mismo óxido metálico, y, por tanto, se ha encontrado una oportunidad en el desarrollo de dispositivos electrónicos a partir de hetero-uniones usando diferentes óxidos metálicos [27, 28].

Tanto el óxido de zinc como el óxido de cobre son materiales que han sido usados en diferentes aplicaciones interesantes, tales como celdas solares, electrodos, fotocatalizadores, y sensores de gas [29-36]. Debido a que el óxido de cobre en su fase de óxido cúprico (CuO) es un semiconductor tipo-p y el óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo-n, se han desarrollado recientemente trabajos para formar la hetero-unión CuO-p/ZnO-n con el fin de fabricar dispositivos electrónicos.

Por ejemplo, Zhao *et al* han fabricado la unión entre CuO/ZnO para sensor etanol [37]. Haddad *et al* han utilizado la unión CuO/ZnO para la producción de hidrógeno [38]. Ji *et al* han desarrollado la unión CuO/ZnO para la construcción de fotodetectores en el ultravioleta [39]. Jayakrishnan *et al* han encontrado respuesta fotovoltaica en la unión de CuO/ZnO [40].

Es importante mencionar que estos esfuerzos son recientes debido a que en comparación al ZnO, el CuO es un semiconductor relativamente nuevo, lo cual se puede ubicar con el progresivo aumento de publicaciones acerca de este material en los últimos cinco años. De hecho, un tema fundamental a analizar para proponer el desarrollo de dispositivos electrónicos basados en CuO, está en el diseño y desarrollo de contactos ohmicos, lo cual todavía es un tema más reciente y del cual se debe de estudiar durante el presente y futuro, con la idea de fabricar heterouniones CuO-p/semiconductor-n, que muestren un desempeño eficiente a corto, mediano y largo plazo.

Capítulo 1 Marco Teórico

1.1 Clasificación de Materiales según su conductividad eléctrica

Los materiales se pueden categorizar en tres tipos según el punto de vista eléctrico: conductores, semiconductores y aislantes. Un material semiconductor presenta un comportamiento entre los conductores y los aislantes. Los materiales están compuestos por átomos, los cuales pueden modificar sus propiedades eléctricas, incluida la capacidad para conducir corriente. Dentro de un material, cuando los átomos se combinan y forman sólidos cristalinos, estos permanecen juntos gracias a los enlaces covalentes creados por la relación de los electrones de valencia. Partiendo de la teoría de bandas, existen tres niveles de energía que definen el comportamiento eléctrico de los materiales: la banda de valencia, la banda prohibida y la banda de conducción. En la figura 1.1 se muestra la clasificación de los materiales basados en la teoría de bandas [18, 41].

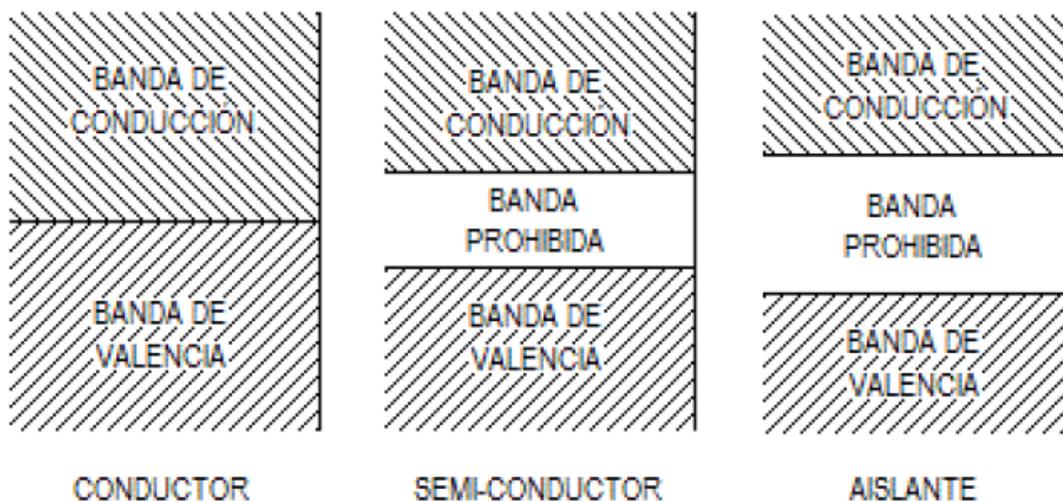


Figura 1.1 Diagrama bandas de conductores, semiconductores y aislantes eléctricos.

1.2 Materiales Semiconductores

Los materiales semiconductores presentan comportamientos eléctricos entre los conductores y los aislantes. Con ellos se fabrican los dispositivos de estado sólido, los cuales fueron inicialmente utilizados en los años 20's para sustituir los bulbos o tubos de vacío en los dispositivos de conmutación o amplificación de la industria eléctrica; esto debido a sus grandes beneficios de miniaturización, consumo energético, eliminación de partes mecánicas y costo de fabricación, lo cual revolucionó al sector electrónico. El uso y aplicación de los materiales semiconductores se ve reflejado en cada uno de los dispositivos electrónicos que utilizamos actualmente, lo cual ha favorecido el avance tecnológico.

1.2.1 Semiconductores intrínsecos

Un semiconductor intrínseco es un sólido en estado cristalino y puro, que eléctricamente no cuenta con una conducción natural debido al número de electrones libres con los que cuenta. A temperaturas bajas se comportan como aislantes, lo que se asume como un estado de equilibrio. Al modificar o cambiar las condiciones energéticas del material, como un cambio en la temperatura, o al ser sometidos a un campo eléctrico externo, estos materiales se comportan como conductores; los electrones en este caso puedan ser liberados gracias a una excitación externa [18, 41-43].

1.2.2 Semiconductores extrínsecos

Se les denomina extrínsecos a los semiconductores a los cuales se le agregaron impurezas con átomos de otro material; a este proceso también se le denomina dopado. La conductividad eléctrica de un semiconductor extrínseco depende del grado de concentración de electrones o huecos implantados en su estructura cristalina. Por tanto, si en un semiconductor extrínseco hay más electrones libres, se le denomina semiconductor tipo-n. Así mismo, si a un semiconductor intrínseco se le agregan átomos de elementos con menos electrones en su última capa de valencia, el semiconductor se convierte en extrínseco para favorecer la conducción por huecos. En consecuencia, la ausencia de

electrones dentro de la red cristalina provocado por la incorporación controlada de átomos en el material se denomina semiconductor tipo-p.

1.3 Unión p-n

Los semiconductores extrínsecos pueden exhibir, para cada caso, ambos tipos de conductividad. Los semiconductores dopados tipo-p y n, son eléctricamente neutros de manera individual, lo cual los hace una herramienta base para aplicarse en dispositivos electrónicos. Cuando se toma un bloque homogéneo de material semiconductor intrínseco y este es dopado con impurezas tipo-n y tipo-p, de tal manera que una mitad del bloque se encuentre dopado con átomos aceptores y la otra mitad con átomos donadores, se provocan fuerzas de atracción y recombinación a través de la unión entre los electrones del material tipo-p y los huecos del semiconductor tipo-n. Lo que provoca que los electrones del semiconductor tipo-n se recombinen con los huecos del semiconductor tipo-p, generando una zona adyacente a la unión [44-46]. Como consecuencia se tiene que en la unión del material tipo-p se cargue eléctricamente de manera negativa por los electrones que abandonaron al material tipo-n y en consecuencia en la zona del material tipo-n se cargue positivamente adyacente a la unión, formando de esta manera la barrera de unión que se esquematiza en la figura 1.2.

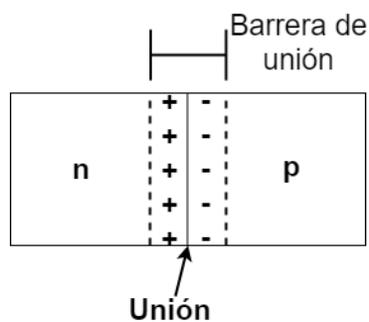


Figura 1.2 Esquema de la unión p-n semiconductor.

1.4 Diodo Semiconductor

Entre los dispositivos basados en materiales semiconductores se encuentra el diodo, que está constituido de dos materiales semiconductores tipo-p y tipo-n, para formar una unión que pueda comportarse como un interruptor o amplificador controlado, según factores externos (como la temperatura, campo eléctrico, vibración o irradiación) que exciten a los materiales para favorecer el transporte de carga (figura 1.3). El diodo es la base de múltiples dispositivos electrónicos como son los transistores y los tiristores; esto lo posiciona como un elemento base para muchas aplicaciones como rectificación, sujeción, conmutación, como componente activo de celdas solares o utilizado como diodo emisor de luz.

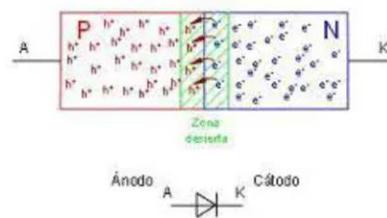


Figura 1.3 Esquemático del diodo de unión p-n.

1.4.1 Tipos de polarizaciones de unión p-n

Para inducir la conducción eléctrica en los dispositivos semiconductores de unión p-n, se debe excitar con un campo eléctrico. Dependiendo la polarización del voltaje sobre los dispositivos de unión p-n, estos podrán permitir el paso de corriente a través de ellos, lo que se denomina polarización directa; o en el sentido inverso provocarán un rechazo de la conducción de la corriente eléctrica; fenómeno que se conoce como polarización inversa.

1.4.2 Polarización directa

Se denomina polarización directa a la oposición al campo eléctrico existente en la zona de carga espacial, la cual se estrecha a medida que el campo eléctrico aumenta, por lo tanto, la barrera de potencial para los portadores mayoritarios en el material disminuye y en consecuencia permite la conducción de la corriente eléctrica a través de la unión [41]. En la figura 1.4 se muestra como al polarizar con una fuente de voltaje las cargas iguales se repelen

y esto en consecuencia favorece o estimula a los electrones libres de la región tipo-n para atravesar la unión y sobrepasar la barrera de potencial. Al pasar estos electrones libres al material tipo-p se atraen con las cargas positivas combinándose con los portadores mayoritarios que son los huecos, los cuales sirven como medio o una vía para que los electrones se desplacen hasta el extremo del material energizado y, en consecuencia, permiten el flujo de corriente a través de una conexión externa (contactos eléctricos) que sirven como interface con el mundo exterior para polarizar al dispositivo [46, 47].

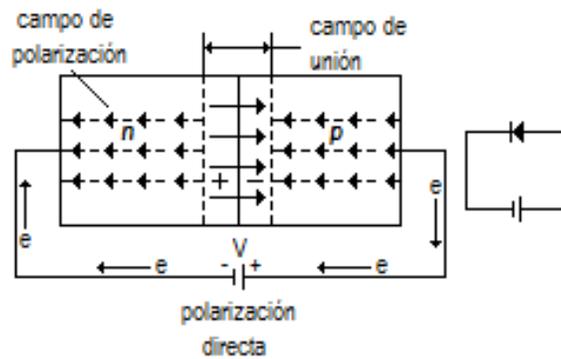


Figura 1.4 Polarización directa de un diodo.

1.4.3 Polarización Inversa

Se basa en la inversión de la polaridad del campo eléctrico externo sobre la unión de los dos materiales semiconductores. La tensión aplicada polariza positivamente al material semiconductor tipo-n y negativamente a lado del material tipo-p. Esto favorece que la barrera de potencial en la zona de carga espacial se ensanche, lo cual evita o impide el flujo de corriente a través del dispositivo debido al incremento de la barrera de potencial. En la figura 1.5 se muestra la configuración en polarización inversa.

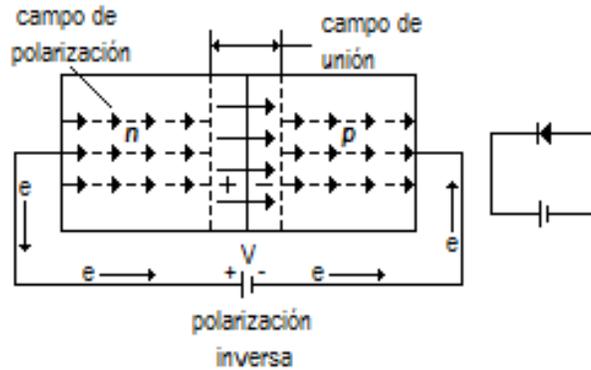


Figura 1.5. Polarización inversa de un diodo.

1.4.4 Curva característica del diodo Ideal

Partiendo de los dos tipos de polarizaciones, el diodo es considerado como un interruptor natural, en el sentido de que las tensiones y corrientes a las cuales se expone el dispositivo determinan los estados de conmutación entre corte y saturación que permiten el flujo de corriente a través del semiconductor.

De manera ideal, en polarización directa el diodo se comporta como un corto circuito y en contraparte cuando se expone a la polarización inversa el diodo ideal se comporta como un circuito abierto. Para demostrar la característica dinámica de un diodo no ideal en la figura 1.6 se muestra la curva característica de corriente-voltaje y los efectos eléctricos en el dispositivo cuando trabaja en diferentes regiones de operación. En polarización directa se observa deflexión cuando se sobrepasa la tensión de la barrera formada entre los materiales p y n. Cabe señalar que esta tensión depende de los materiales de construcción de la unión p-n, así como sus características del entorno tales como la temperatura, generando una relación inversa entre la anchura de la barrera y el cambio en la temperatura. En la polarización inversa, cuando un diodo se encuentra en corte, la corriente alcanza un valor relativamente bajo (microamperes) y se mantiene uniforme con los incrementos de la diferencia de potencial. Así mismo, se observa en la polarización inversa la zona de ruptura, en la cual al sobrepasar un límite de voltaje inverso el material llega a la destrucción y en vez de continuar con el bloque del estado de corte, este dispositivo comienza a conducir la corriente inversa [46-48].

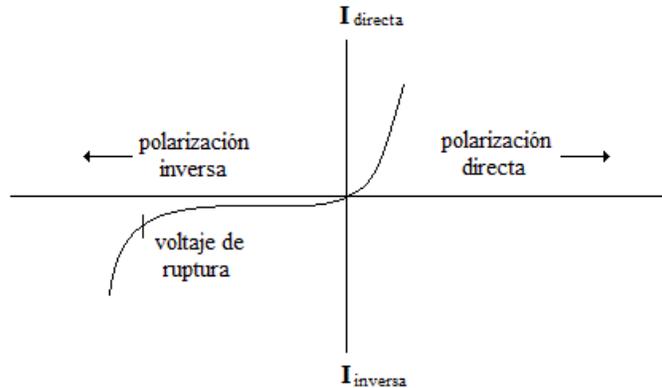


Figura 1.6 Curva característica de un diodo semiconductor.

1.5 Contactos Eléctricos

Es bien sabido que la calidad de los contactos de metal-semiconductor juega un papel importante en la construcción de dispositivos electrónicos, debido a que existe una relación de la eficiencia, la velocidad de respuesta y el rendimiento; factores dependientes de esta unión. Para la fabricación de un dispositivo electrónico basado en semiconductores, para lograr transporte de carga a través de los circuitos de almacenamiento o procesamiento de la energía eléctrica, los contactos óhmicos son esenciales para lograr un rendimiento efectivo en términos de la baja disipación de potencia en el contacto, la conducción bidireccional, y la linealidad de la curva de corriente-voltaje. Por lo tanto, es esencial obtener una mejor comprensión de las propiedades físicas y eléctricas de las uniones entre semiconductores y los metales de contacto, para que puedan desarrollarse tecnologías para preparar contactos óhmicos eficientes [49-51].

1.5.1 Unión de Schottky

El concepto de barrera Schottky se refiere a la unión entre un semiconductor y un metal, en la cual se produce un voltaje umbral producido por una barrera dieléctrica formada entre la interfaz de los materiales metal-semiconductor (figura 1.7). Entonces, se refiere a un contacto que permite que la corriente fluya en una dirección, pero bloquea la otra dirección.

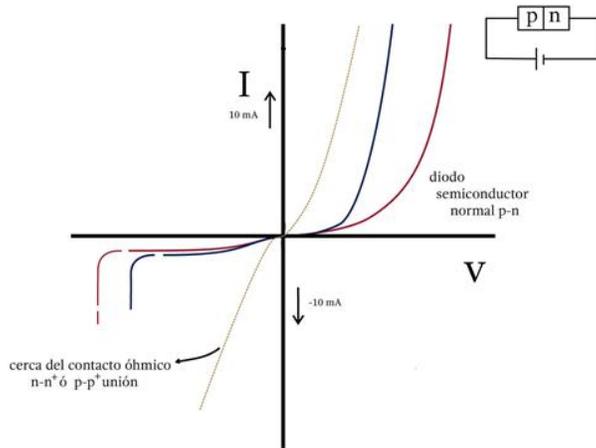


Figura 1.7 Gráfica del funcionamiento de la unión Schottky.

1.5.2 Contacto Óhmico

Como su nombre indica, es óhmico, lo que significa que es resistivo, por lo que la corriente es proporcional al voltaje, generando una curva lineal bidireccional y de baja resistencia (figura 1.8) [52].

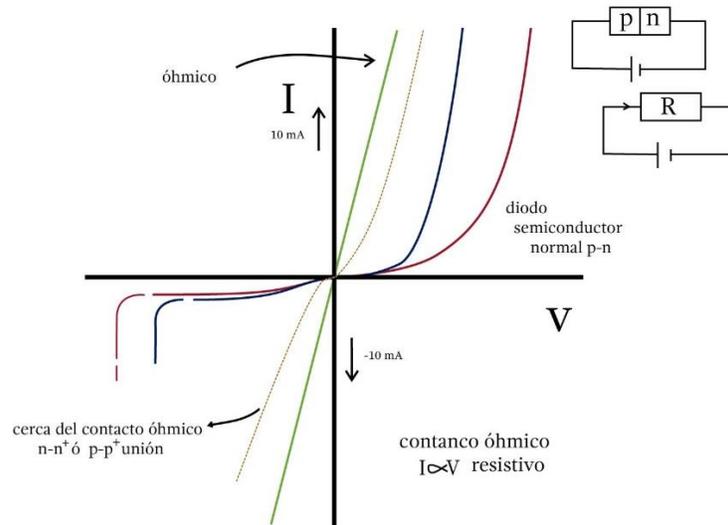


Figura 1.8 Gráfica del funcionamiento de la unión óhmica en comparación con unión Schottky.

1.6 Óxidos Metálicos

En la actualidad uno de los desafíos que enfrenta la comunidad científica está enfocado en la síntesis y fabricación de nuevos materiales para abordar la crisis energética y ambiental que permita avanzar hacia el desarrollo de una sociedad sostenible. Por lo tanto, se busca que estos materiales sean amigables con el medio ambiente, tanto en su proceso de fabricación, como durante su vida útil. Así mismo, deben ser de bajo costo, abundantes en la naturaleza y fáciles de producir; es decir, que no requieran estándares tecnológicos altos [53]. Por esto, la síntesis de óxidos metálicos semiconductores con una estructura y morfología controladas para emular el comportamiento de los dispositivos electrónicos actuales es de gran importancia, debido a que en su mayoría se encuentran concentrados en el silicio y el germanio [54].

Las propiedades eléctricas y ópticas de estos óxidos semiconductores dependen en gran medida de su composición, estructura cristalina y morfología; y que comúnmente están relacionadas con las condiciones de fabricación. Además, la presencia de defectos dentro de la estructura de los óxidos metálicos semiconductores ha sido un tema de interés en épocas recientes, debido a que dichos defectos pueden modificar su conductividad eléctrica. Entre varios tipos de defectos, se ha demostrado que las vacancias de oxígeno mejoran la actividad superficial de los dispositivos y sensores basados en la tecnología metal-óxido-semiconductor (MOS), alterando sus propiedades electrónicas y químicas de la superficie. Existen diferentes métodos para la fabricación nanoestructurada de óxidos metálicos, por ejemplo; depósito en fase líquida y vapor, depósito por láser pulsado, sol-gel, depósito electroquímico, pulverización química-física en fase de vapor, entre otros, en los que se pueden obtener una variedad de morfologías [53].

1.6.1 Óxido de cobre

Las fases cristalinas más comunes del óxido de cobre son: CuO (también conocido como óxido de cobre (II) u óxido cúprico), componente principal del mineral Tenorita. Tiene una estructura cristalina monoclinica y es un semiconductor tipo-p, con un intervalo de banda prohibida de 1.3-2.1 eV. El Cu₂O, también denominado óxido de cobre (I) u óxido cuproso,

es el componente principal del mineral conocido como cuprita; presenta una estructura cristalina cúbica, es un semiconductor directo de tipo-p y exhibe una banda prohibida de 2.1–2.6 eV. El CuO se ha utilizado como catalizador heterogéneo, en sensores de gas, superconductores, interruptores ópticos, como electrodo en baterías de iones de litio y emisores de campo, mientras que el Cu₂O ha sido empleado en celdas solares, fotocátalisis, dispositivos electrónicos y de aplicaciones magnéticas.

1.6.1.1 Oxido Cúprico (CuO)

El óxido de cobre es un semiconductor natural de tipo-p y se ha estudiado durante mucho tiempo desde el descubrimiento de sus propiedades rectificadoras por Grondahl *et al* [55]. Entre sus ventajas se encuentran su abundancia, cuenta con un bajo costo de purificación, tiene baja toxicidad y es manipulable en condiciones de laboratorio. Su conductividad tipo-p se ha atribuido a los defectos estructurales como las vacancias de cobre dentro de la red cristalina, por lo que su falta de estequiometría determina la concentración de portadores dentro del material. El CuO cuenta con una estructura monoclinica con una simetría C₂/c y las siguientes constantes de red: $a = 4.69 \text{ \AA}$, $b = 3.42 \text{ \AA}$, $c = 5.13 \text{ \AA}$. Tiene una banda prohibida en un rango de energía de 1.21 a 1.51 eV. Como material semiconductor se ha reportado que la resistividad del CuO es de aproximadamente $5 \times 10^7 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. El átomo de cobre está coordinado por cuatro átomos de oxígeno en una configuración aproximadamente cuadrangular plana. En la figura 1.9 se puede observar su estructura cristalina [56].

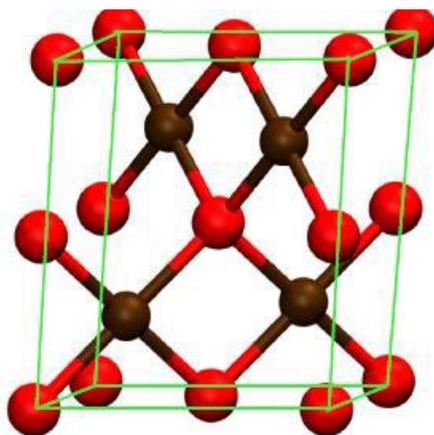


Figura 1.9. Estructura monoclinica centrada en el cuerpo.

El CuO es un material que tiene las ventajas de una buena estabilidad térmica, baja preparación, bajo costo y alto coeficiente de absorción en la región visible, por lo que es posible su uso en láseres, detectores y capas absorbentes de celdas solares. El crecimiento bien controlado de películas delgadas de CuO es el principal desafío para la fabricación de dispositivos. Las técnicas de deposición y las condiciones optimizadas, así como la selección de las materias primas, juegan un papel vital en sus propiedades eléctricas. En la literatura, diferentes técnicas como la epitaxia de haces moleculares (MBE), deposición electroquímica, deposición química de vapor (CVD), deposición física de vapor (PVD), pulverización catódica, oxidación térmica, se han reportado para la fabricación de películas delgadas de CuO para diferentes aplicaciones [57]. Las muestras de CuO sintetizadas por oxidación térmica se han mostrado muy prometedoras para sensores electroquímicos debido a su gran área superficial, estabilidad a largo plazo (asociada con alta cristalinidad y posibilidad de desarrollar chips o microsensores integrados) y rápida respuesta. El CuO se utiliza como semiconductor para dispositivos electrónicos; es un material utilizado como fotocatalizador, se utiliza como sensor de gas, para el desarrollo de superconductores de alta temperatura, conductores transparentes, almacenamiento magnético, fotoelectroquímico células, etc. Al mismo tiempo cuenta con propiedades antibacterianas de manera natural [58].

1.6.2 Oxido Zinc (ZnO)

El ZnO es un material semiconductor que de forma natural exhibe una conductividad eléctrica de tipo-n, ampliamente utilizado para detección de gases, en optoelectrónica y aplicaciones electrónicas [52]. El ZnO cuenta con una banda prohibida amplia (3.2 eV) y una alta energía de unión al excitón (60 meV). Los dispositivos basados en ZnO pueden operar a temperaturas más altas a diferencia del silicio, que opera principalmente a temperatura ambiente. El ZnO es químicamente estable, no tóxico, y es muy fácil de replicar en el proceso de fabricación. El ZnO está disponible en tres tipos de estructuras cristalinas, hexagonal wurtzita (figura 1.10), blenda de zinc y sal de roca. La simetría de wurtzita es una fase termodinámicamente estable en condiciones ambientales. La estructura wurtzita del óxido de zinc es hexagonal con parámetros de red $a = 0.3296$ y $c = 0.52065$ nm. El ZnO también tiene las superficies polares, mientras que el plano basal es la superficie polar común. Los iones

con carga opuesta dan carga positiva, y superficies de Zn+(0001) y O-(0001) con carga negativa. La presencia de superficies de carga opuesta presenta momento dipolar, polarización espontánea a lo largo del eje c, así como divergencia de energía superficial [59].

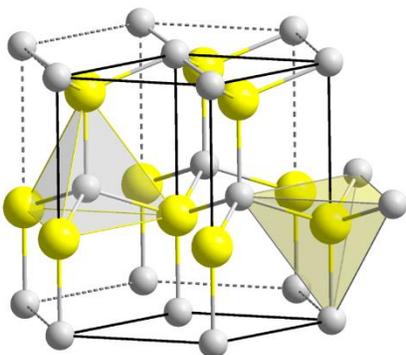


Figura 1.10. Estructura wurtzita hexagonal.

Este material ha llamado la atención en las comunidades científicas y tecnológicas debido a su aplicación en varios dispositivos como transistores de efecto de campo, diodos de heterounión y Schottky, sensores y celdas solares. Entre estos dispositivos, los diodos de barrera Schottky de semiconductores metálicos basados en películas de ZnO son componentes básicos de dispositivos electrónicos. La síntesis controlada de las nanoestructuras con diferentes tamaños y morfologías de ZnO ha sido de gran interés y conduce a aplicaciones novedosas tales como nanosensores, nanoceldas, nanodetectores, entre otros [60]. El ZnO se puede obtener con diferentes nanoestructuras o como una película delgada. Todas estas propiedades han permitido que el óxido de zinc desempeñe un papel importante en la producción de una amplia variedad de dispositivos, como diodo emisor de luz, sensor ultravioleta, fotocatalizador, celda solar, sensor de gas y fotodetector de perovskita [61]. Para su síntesis existen muchos métodos para la deposición como son: Sol-Gel, PLD, CVD, pulverización catódica, y evaporación térmica. La evaporación térmica es fácil de controlar ya que solo se controlan los parámetros de sedimentación y el tiempo de depósito [62]. Aunque la comunidad científica considera al ZnO como un semiconductor relevante para posibles aplicaciones opto/electrónicas/bioquímicas, tales aplicaciones son marginales en comparación con los otros usos generalizados del ZnO. Desde al menos dos

milenios a.c.; en el antiguo Egipto y más tarde en Roma, el ZnO se ha utilizado en ungüentos para el tratamiento de afecciones adversas de la piel. El mineral de ZnO se usó en la producción de latón en Europa y, lo que es más importante, en Asia central y oriental desde la Edad Media. Con nuevos desarrollos en la producción de ZnO, su aplicación en la industria del caucho ganó relevancia como un activador del acelerador de vulcanización durante la producción de neumáticos. Hoy, entre el 50% y el 60% del ZnO es utilizado en la industria del caucho, seguido de usos en la industria cerámica, fabricación de hormigón, ungüentos para la piel y cremas de protección solar, alimentos (como fuente de zinc) y pigmentos con solo una pequeña porción del uso relacionado con el estudio de sus propiedades funcionales [63].

1.7 Heterounión

La introducción de hetero-estructuras también es una forma eficaz de generar aplicaciones en la electrónica de los dispositivos. Como ejemplo se encuentran dispositivos para la detección de gases, rectificación y amplificación de señales. Existen algunos trabajos sobre diodos de heterounión p-n basados en CuO y ZnO, donde utilizan diferentes técnicas para el depósito de una de las capas semiconductoras, mientras que solo muy pocos trabajos reportan el proceso y preparación de la heterounión de los semiconductores de tipo-p y tipo-n. En un trabajo publicado por Mridha *et al* [64], se fabricó una heterounión de CuO/ZnO mediante el método de revestimiento por inmersión a diferentes temperaturas. Kus *et al* [65] estudiaron la heterounión de CuO/ZnO obtenida por el mismo método.

1.8 Técnicas de obtención

1.8.1 Oxidación térmica

Termodinámicamente todos los metales tienen una tendencia natural a oxidarse, por lo que la implementación de dicho proceso como una técnica permite controlar el crecimiento y la morfología superficial de los materiales oxidados, formando materiales con diversas estructuras cristalinas y características morfológicas, las cuales modulan las propiedades

ópticas, electrónicas y magnéticas de los materiales oxidados. El tratamiento térmico permite una transferencia de electrones entre un metal y el oxígeno; cuando un metal se calienta en atmósfera o ambiente oxidante, el metal absorbe el componente gaseoso lo que hace que sus electrones se exciten y favorezcan el intercambio con los electrones excitados del gas; lo que provoca que se forme la capa de óxido, la cual permite el movimiento iónico a través de la superficie. Una vez que se ha llevado a cabo la transferencia de electrones, la red cristalina del metal se modifica ocasionando con esto cambios en sus propiedades eléctricas, físicas y químicas. La oxidación térmica es una de las técnicas más simples para sintetizar óxidos metálicos, generando una variedad de morfologías, por ejemplo, nanoestructuras de óxidos metálicos como nanocables, nanoagujas y nanohojas, que pueden implementarse en dispositivos electrónicos. El proceso de oxidación de las películas metálicas influye directamente en sus propiedades eléctricas, esto debido a los defectos estructurales que provocan la oxidación térmica en los metales.

1.8.2 Evaporación térmica

La evaporación térmica se produce cuando un material fuente o blanco metálico se calienta por encima de su punto de fusión dentro de una cámara de vacío, lo que produce que los átomos evaporados por la alta temperatura se desplacen en línea recta debido al camino libre medio creado por el vacío y las paredes de la cámara, y finalmente se depositan en obleas o sustratos colocados en una zona de menor temperatura (figura 1.11). El blanco metálico puede fundirse mediante calentamiento por resistencia, calentamiento por RF o por un haz de electrones enfocado. En los hornos convencionales la evaporación del metal es realizada por calentamiento resistivo y generalmente se denomina evaporación térmica. Históricamente, la evaporación térmica se ha usado ampliamente en la síntesis y aplicación de los circuitos integrados; actualmente se ha reemplazado por la técnica de pulverización catódica para fabricación de circuitos de integración de ultra gran escala.

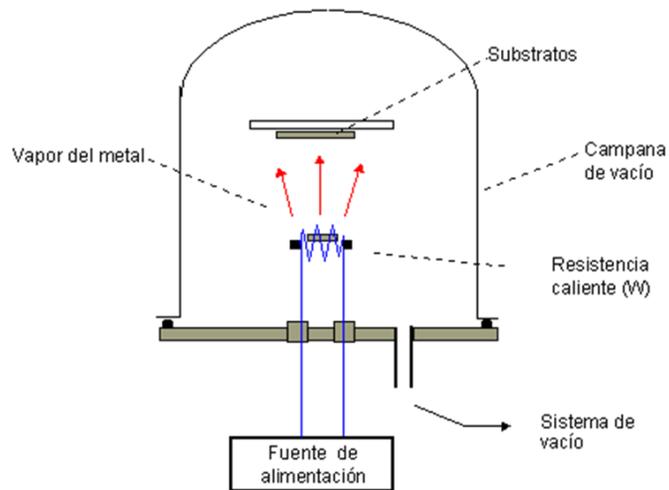


Figura 1.11. Esquema del sistema de evaporación térmica.

1.9 Técnicas de Caracterización

1.9.1 Difracción de Rayos-X

Es una técnica para el análisis estructural de los materiales (no destructiva) para determinar su cristalinidad. Se basa en la radiación y difracción de ondas electromagnéticas denominadas rayos-X. Las ondas electromagnéticas utilizadas para esta técnica son las radiaciones electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz visible, pero con una longitud de onda mucho más corta, las cuales rondan entre 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 \AA).

La forma de producción de estas ondas electromagnéticas (rayos-X), se realiza a través de fuentes de potencia en modo corriente dentro de reactores al vacío, donde, aplicando una corriente eléctrica muy alta se produce el calentamiento de un filamento considerado como el cátodo del reactor; el cual genera electrones libres al inducir una corriente a través del filamento. Se cuenta a su vez con una fuente de alimentación de alto voltaje que al conectarla a un blanco metálico considerado como el ánodo, acelera los electrones liberados producidos por el efecto termoiónico, que al incidir en el cátodo produce los rayos-X con una longitud de onda característica. Los rayos-X son difractados de manera diferente para cada material, dependiendo de que átomos componen la red cristalina y como están ordenados. Los fundamentos de la técnica de difracción de rayos-X (DRX) provienen de las estructuras tridimensionales de las redes cristalinas de los materiales. Las redes cristalinas están

formadas por planos reticulares regularmente separados con diversas orientaciones. La posición y orientación de los planos respecto a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices de Miller “h, k y l”. La distancia entre dos planos “d” consecutivos de una misma familia se denomina distancia interplanar. Cuando una onda de rayos-X incide o interactúa con estos planos, una parte impacta sobre la estructura y los electrones son dispersados, refractados y/o difractados. La difracción ocurre debido a que las longitudes de onda de algunos rayos-X tienden a ser iguales a la distancia entre planos de los átomos en la red cristalina.

Los difractómetros son equipos tecnológicamente robustos y de gran precisión, los cuales cuentan con una fuente de rayos-X y un detector como sensor, el cual interpreta la difracción dependiendo de la cristalinidad del material estudiado; el equipo permite la obtención de difractogramas relacionados a la intensidad de la difracción de las ondas de rayos-X y los grados de inclinación de difracción a los cuales se hace incidir la fuente de rayos-X, así como la misma dimensión en grados para el receptor detector; que define de este modo la sumatoria de los dos ángulos conocidos como dos theta. Cuando los rayos-X inciden sobre una muestra son difractados, los planos de átomos pueden ser determinados aplicando la Ley de Bragg; en esta ley se relaciona la longitud de onda de radiación electromagnética respecto al ángulo de difracción y a la distancia entre los planos de átomos en una muestra cristalina. La ley de Bragg de la difracción permite obtener los valores de los espaciados de los planos reticulares. Esto establece que los rayos-X se reflejan sobre los planos reticulares de los cristales según un ángulo que depende del espaciado $d(hkl)$ como se muestra en la ecuación siguiente.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

donde :

n es igual 1, 2, 3orden de reflexión.

λ es la longitud de onda de los rayos-X

d_{hkl} es la distancia interplanar en A° del conjunto de planos hkl

θ es ángulo de haz incidente o reflejado

Cuando los rayos-X incidentes pasan por la muestra, durante el proceso del escaneo son difractados y estos producen una interferencia constructiva, en la cual cada difracción

generará un pico en el difractograma. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos-X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

1.9.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización de materiales que permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. Permite la observación y caracterización superficial de los materiales, dando información morfológica y de composición química rápida y eficiente del material analizado. El comportamiento de los electrones frente a los campos eléctricos y magnéticos es similar al de la luz visible en espejos y lentes. Si el haz de electrones es acelerado por un alto potencial eléctrico (25.000 V) constituye la fuente de radiación para un microscopio electrónico de barrido (SEM). La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie, se pueden analizar materiales como metales, polímeros, minerales, fibras, películas, orgánicos, etc. Se utiliza para la caracterización morfológica de materiales, para identificación, análisis de fases y transiciones de fases en diversos materiales tales como los semiconductores, polímeros, minerales etc., identificación el tipo de degradación: fatiga, corrosión, etc., así como la valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos morfológicos en las superficies de los materiales.

1.9.3 Efecto Hall

Esta técnica consiste en la detección del fenómeno que ocurre cuando en un conductor por el que circula una corriente eléctrica, se somete a un campo magnético (B) perpendicular a la dirección de la corriente circulante, lo que origina una separación espacial entre las cargas que genera un potencial eléctrico transversal denominado tensión o Voltaje de Hall (V_H). Si una corriente eléctrica fluye a través de un conductor situado dentro de un campo magnético, este campo ejerce una fuerza transversal sobre los portadores de cargas móviles, que tienden a empujarlas hacia un extremo del conductor. Es en este momento cuando actúa una fuerza magnética conocida como Fuerza de Lorentz, perpendicular tanto al campo magnético producido por el paso de la corriente como al campo eléctrico; y su sentido se establece con

la regla de la mano derecha. La fuerza magnética provocará que los portadores de carga libres se acumulen en la parte superior. De ello se obtiene entonces un potencial eléctrico negativo en donde se acumula la mayor cantidad de electrones, mientras que la ausencia de ellos será un potencial positivo. Entonces se forma el campo magnético de hall y un voltaje (V_H) entre las terminales de medición. En este sistema se considera que la velocidad de cambio permanece constante y del campo eléctrico de hall surgirá la fuerza eléctrica de hall que irá en dirección opuesta a la fuerza magnética, pero con la misma intensidad.

Las mediciones de Efecto Hall son importantes para la caracterización de los materiales semiconductores, con las cuales se obtiene información acerca de la densidad de portadores de carga, la movilidad y el tipo de conductividad eléctrica.

1.9.4 Medición de corriente-voltaje (I-V)

La caracterización de I-V es un método para evaluar la corriente que circula por un dispositivo cuando se realiza un barrido de voltaje. En el área de los dispositivos semiconductores, este método es comúnmente usado para la caracterización de homouniones y heterouniones. Por ejemplo, la técnica I-V permite evaluar si existe un fenómeno lineal o de rectificación entre dos capas de semiconductor. El tipo de gráfica que se obtiene determina, por ejemplo, si un dispositivo semiconductor de unión p-n puede usarse en circuitos electrónicos como rectificador de señales de corriente alterna. Por otra parte, para el caso de las heterouniones, la gráfica que se obtiene de una curva de IV obtenida de una medición a un contacto metal/semiconductor, permite definir si un tipo de metal es adecuado para usarse en la fabricación de un dispositivo electrónico de dos o más capas de semiconductores.

Capítulo 2.-Materiales y Métodos

El proceso de fabricación de la heterounión p-CuO/n-ZnO se dividió en tres etapas: la obtención de CuO (tipo-p), la obtención de ZnO (tipo-n), y el desarrollo de la heterounión de p-CuO/n-ZnO. En las figuras 2.1 y 2.2 se presentan los diagramas correspondientes, los cuales se explicarán en las siguientes secciones.

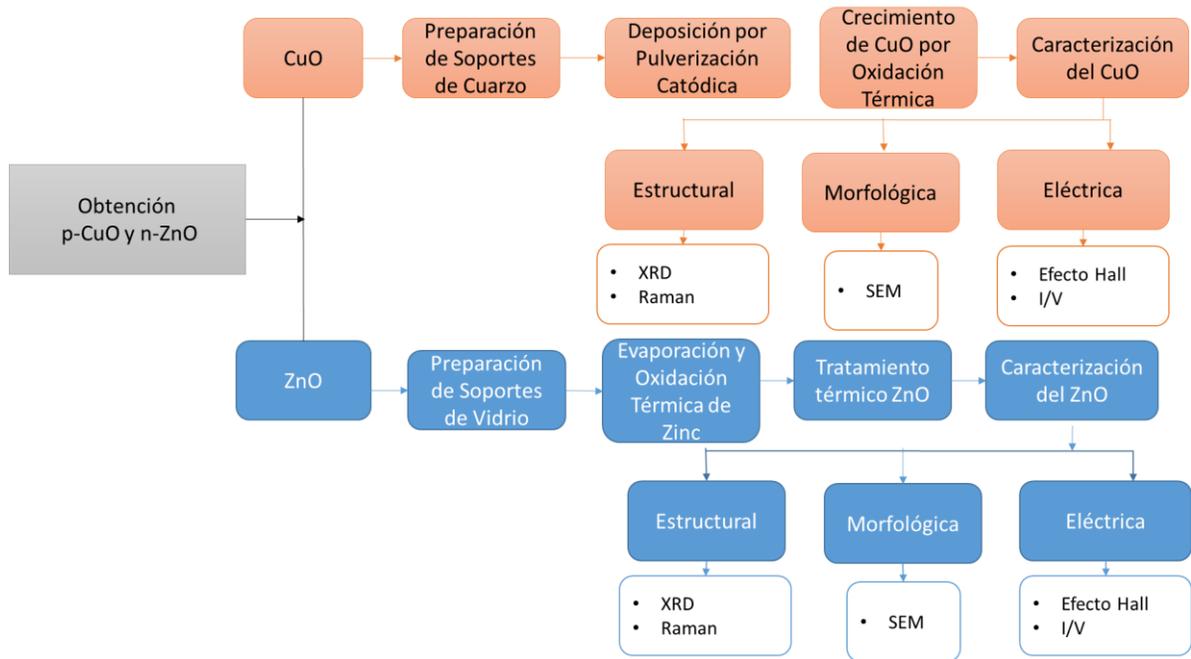


Figura 2.1 Diagrama del proceso de obtención de CuO (tipo-p) y ZnO (tipo-n).

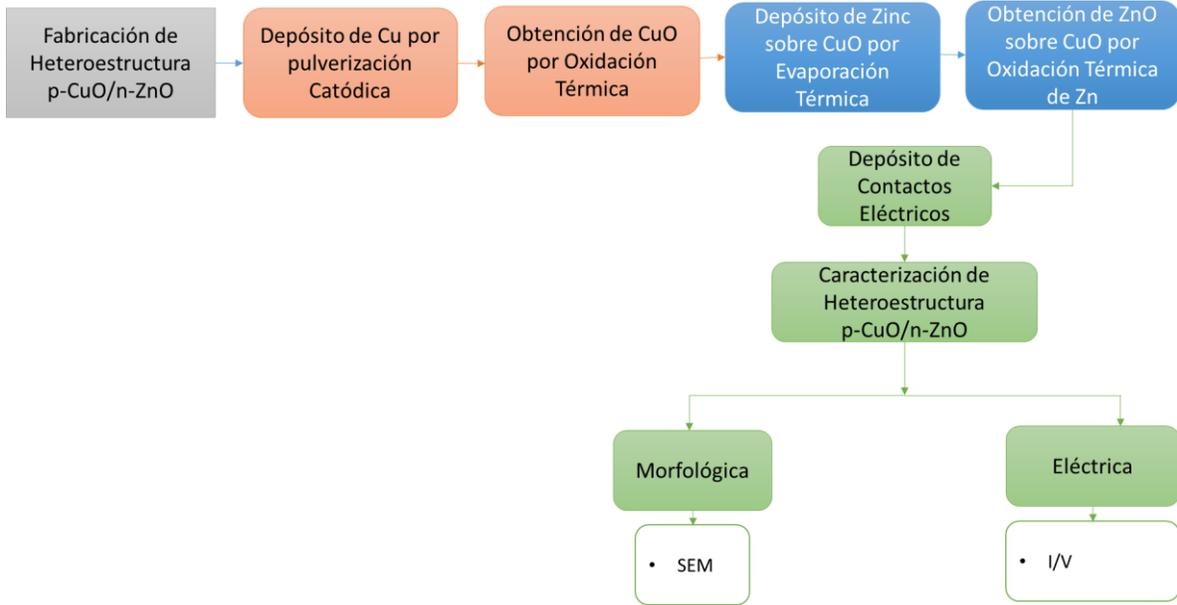


Figura 2.2 Diagrama del proceso de obtención de la heterounión de CuO-p/ZnO-n.

2.1 Obtención de óxido cúprico (CuO) por oxidación térmica de láminas de cobre

Durante la primera etapa del proyecto de tesis, el semiconductor CuO tipo-p se obtuvo a través de la oxidación térmica de láminas comerciales de cobre. Este proceso incluyó el dimensionamiento y adelgazamiento a través de una solución decapante, limpieza general, limpieza específica de grasas y óxido nativo, y el proceso de oxidación térmica (figura 2.3) [66].

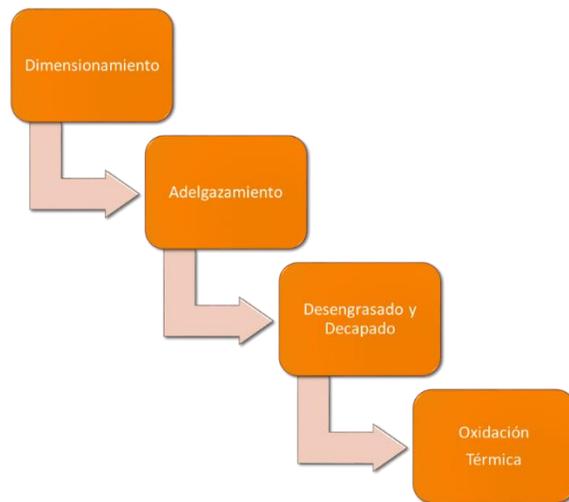


Figura 2.3 Diagrama del proceso de obtención de CuO usando láminas comerciales de cobre.

2.1.1 Dimensionamiento de los sustratos

Se usaron láminas de cobre comercial de calibre 30 (pureza del 99.95 %), con espesor aproximado de 300-350 μm (figura 2.4a). Las láminas se cortaron para obtener sustratos con dimensiones de 20 mm x 20 mm, usando un dremel con disco de corte de diamante; posteriormente se enderezaron con un mazo de goma (figura 2.4b).



Figura 2.4 a) Placa de cobre comercial usada para la fabricación de los sustratos b) Lamina dimensionada previo al adelgazamiento.

2.1.2 Adelgazamiento de los sustratos de cobre

Los sustratos de cobre se adelgazaron de 300 μm a 100-120 μm en una solución decapante 1:2 de agua destilada y cloruro férrico, usando un sistema mecatrónico desarrollado para generar bamboleo de los sustratos durante la inmersión (figura 2.5).



Figura 2.5 Diagrama del proceso de adelgazamiento de láminas de cobre.

El proceso de adelgazamiento de las láminas se dividió en diferentes fases. Primero se dimensionaron las láminas de cobre y se colocó cinta adherente en una de las caras, para garantizar el decapado controlado y evitar el desgaste por ambos lados; por lo cual se fijaron al recipiente del sistema de bamboleo las láminas exponiendo el material en una sola de las caras (figura 2.6).



Figura 2.6 Montaje de láminas en recipiente del sistema de bamboleo.

Una vez fijadas las láminas de cobre en el recipiente, se vertió una solución de cloruro férrico (ClFe_3) y agua destilada (H_2O), con una relación 2:1 (figura 2.7), y se dejó en agitación continua (30 rpm), para lograr el adelgazamiento de las láminas en un promedio de tiempo de 2 h.



Figura 2.7. Aplicación de la solución sobre las láminas de cobre.

En estas condiciones de concentración de solución y tiempo de agitación de 2h, se obtuvieron laminas con un espesor de 100 a 150 μm (figura 2.8).



Figura 2.8 Espesores obtenidos después del proceso de adelgazamiento.

Continuando el proceso de dimensionamiento, se secaron las láminas adelgazadas con una pistola de aire caliente y se enjuagaron con agua destilada; estas láminas de cobre fueron recortadas para reducir su área superficial de 2 cm² a 1 cm² (figura 2.9).



Figura 2.9 Láminas de cobre adelgazadas.

2.1.3 Limpieza de los sustratos

Una vez acondicionados los sustratos se realizó la limpieza de estos para eliminar residuos orgánicos e inorgánicos que pueda poseer de los procesos anteriores. Para ello la limpieza se compuso de dos etapas (figura 2.10).

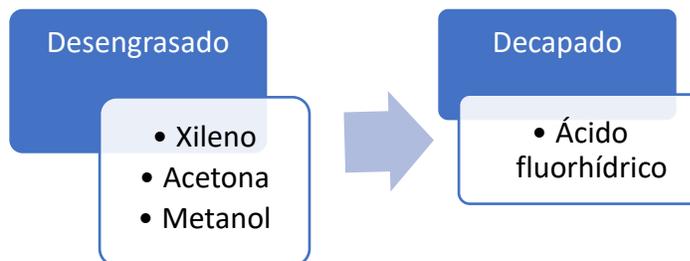


Figura 2.10 Diagrama del proceso de limpieza de los sustratos.

2.1.3.1 Desengrasado de sustratos

Los sustratos de cobre se colocaron dentro de un vaso de precipitados de 50 ml de vidrio, en el cual se agregaron 20 ml de xileno $C_6H_4(CH_3)_2$, y se agitaron en una cuba ultrasónica por 10 minutos, a una velocidad de 50 rpm para eliminar residuos orgánicos. Terminado el tiempo, el residuo de xileno se depositó en un recipiente de desechos orgánicos y se repitieron los mismos pasos con acetona para remover los residuos inorgánicos de la superficie de los sustratos. Se aplicó el mismo procedimiento usando metanol para remover residuos de xileno y acetona (figura 2.11).

2.1.3.2 Decapado de sustratos

Esta fase del proceso sirvió para eliminar el óxido nativo formado en la superficie de los sustratos, también llamada capa pasivante. Se lavaron los sustratos con ácido fluorhídrico en un vaso de precipitados de plástico para remover el óxido nativo (ver Figura 2.11).

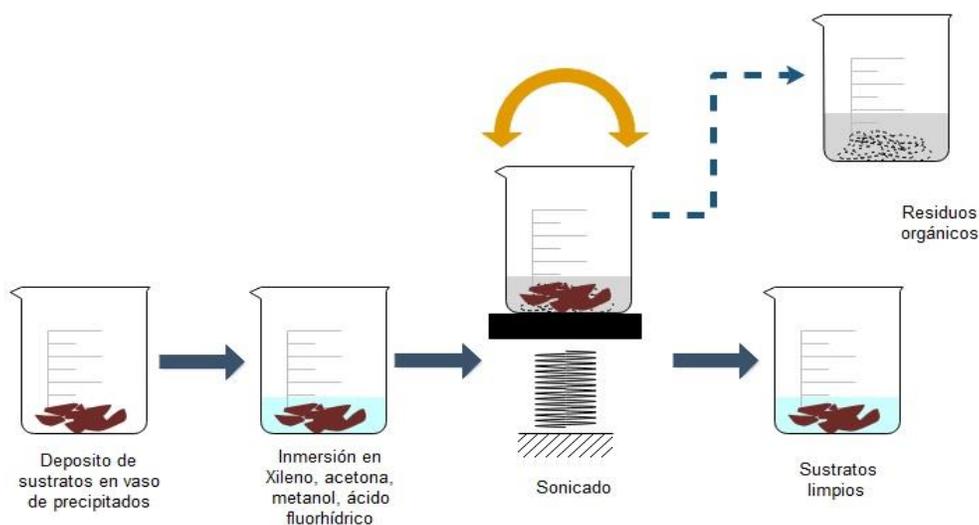


Figura 2.11. Proceso de limpieza de los sustratos.

2.1.4 Proceso de Obtención del Oxido de Cobre

La obtención del Oxido Cúprico (CuO) en la superficie de las láminas se llevó a cabo por oxidación térmica en un horno de tubo horizontal de alta temperatura (CMOD-HAT-1100D25).

2.1.4.1 Condiciones y Equipo para el Proceso de Oxidación

A continuación, se mencionan las condiciones iniciales de equipo y de operación de trabajo para obtención del proceso de oxidación

- Sustrato = Láminas de Cobre (Cu) comerciales a 300 μm y adelgazadas a 100 μm
- Tubo de cuarzo = (65 cm \times \varnothing = 1.5 cm)
- Canoa de Cuarzo = Fragmento de Cuarzo cóncavo (0.8 mm \times 5 mm \times 0.1 mm)
- Horno de alta temperatura CMOD-HAT-1100D25 = (40 cm \times 20 cm \times 20 cm)
- Temperatura inicial $T_{\text{inicial}} = 500^{\circ}\text{C}$ (Pre calentamiento)
- Temperatura de Oxidación $T_{\text{oxidación}} = 1000^{\circ}\text{C}$
- Atmosfera Flujo de Aire 200 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto)
- Tiempo de Oxidación $t = 48$ horas.
- Enfriado natural

2.1.4.2 Oxidación Térmica

2.1.4.2.1 Etapa de montaje.

En la etapa de montaje, se utilizó un tubo de cuarzo seccionado por tres marcas que indican como debió situarse dentro del horno.

- El tubo se seccionó con 3 marcas a lo largo para situar los sustratos de cobre en el centro del horno donde se concentra la zona plana del horno resistivo.
- La primera marca se encontraba a 7cm de uno de los extremos del tubo de cuarzo, la siguiente marca a 20 cm de la primera y la tercera marca se encontraban a 20 cm entre

ellas, garantizando una simetría del seccionamiento del tubo para el proceso de oxidación (figura 2.12).

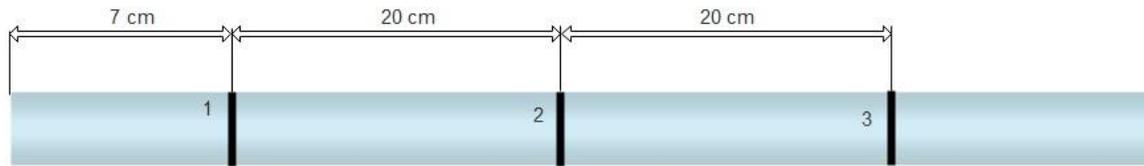


Figura 2.12. Marcas del tubo de cuarzo para montaje en la oxidación.

2.1.4.2.2 Conexión del Sistema de Oxidación con Flujo de Aire.

En esta fase se colocó una tapa de teflón en el extremo cercano a la 1ª marca (figura 2.13), a esta tapa para la conexión de una manguera para suministro del gas de arrastre, gracias a un compresor de aire comercial y controlado por un flujómetro a 200 sccm para crear un ambiente oxidante dentro del tubo de reacción. Se colocaron los sustratos de cobre sobre una canoa de cuarzo como sustrato para trasladar las muestras al centro del horno.

- Las marcas (1) y (3) indican el límite de las paredes del horno resistivo, por lo que, al colocar la canoa de cuarzo entre estas, como se muestra en la figura 13, los sustratos quedaron situados al centro dentro de la zona plana del horno donde la temperatura fue de 1000 °C.

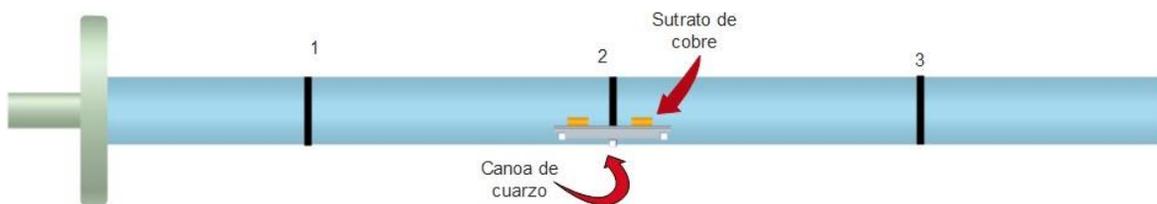


Figura 2.13 Vista de la sección transversal del tubo de cuarzo donde se observa la ubicación de la canoa de cuarzo.

Como condiciones iniciales para el proceso, se conectaron las mangueras a la tapa acoplada y se hizo fluir aire saturando la cámara de reacción por 2 minutos, previo a introducir el tubo de reacción al horno (el flujo debe permanecer continuo hasta terminar el proceso de

oxidación), el horno se precalentaba a 500 °C y una vez colocada las muestras se programaba el controlador a una temperatura de 1000°C (figura 2.14) y se colocaba la tapa contraria al tubo para cerrar y contener el ambiente oxidante dentro de la cámara de reacción.



Figura 2.14 Esquema del sistema de oxidación con flujo de aire.

Una vez finalizado el lapso de 48 horas sin interrumpir el proceso de oxidación, se apagó el horno manteniendo el flujo de aire continuo, dejando enfriar las muestras hasta llegar a temperatura ambiente y con eso evitar un choque térmico sobre las muestras.

2.2 Obtención de óxido cúprico (CuO) por pulverización catódica.

Durante la segunda etapa del proyecto de tesis, el semiconductor CuO tipo-p se obtuvo a través de la técnica de oxidación térmica de películas delgadas obtenidas por pulverización catódica con el equipo Agar Auto Sputter Coater. Este proceso se describe en el diagrama siguiente, donde se incluyó la preparación de los sustratos de cuarzo, dimensionamiento, limpieza general, limpieza específica de grasas y óxido nativo, la deposición de cobre por pulverización catódica y el proceso de obtención termina con la oxidación térmica del material depositado (figura 2.15) [66, 67].

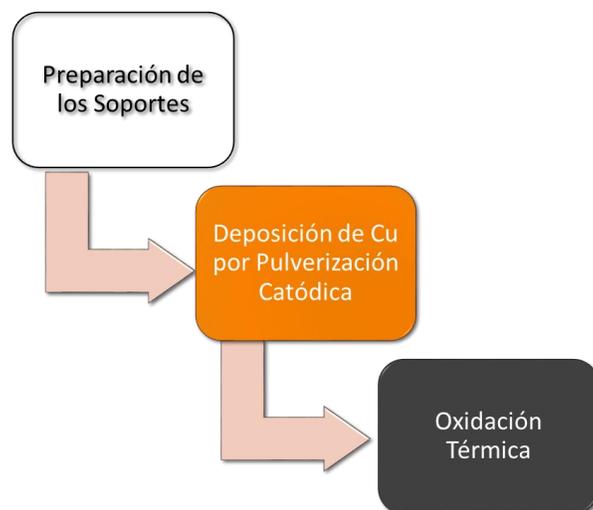


Figura 2.15 Diagrama del proceso de obtención de CuO por pulverización catódica.

2.2.1 Preparación de los Sustratos

Se utilizaron sustratos de cuarzo de 10 x 10 mm. La preparación de los sustratos fue en tres pasos con diferentes soluciones para eliminar la grasa pesada y el polvo.

Los sustratos fueron limpiados y desengrasados para eliminar residuos orgánicos e inorgánicos que puedan poseer los sustratos. Para ello se sometieron a diferentes etapas para su preparación con solventes tales como:

- Xileno $C_6H_4(CH_3)_2$: para eliminar residuos orgánicos de las muestras.
- Acetona $(CH_3)_2CO$: para remover residuos inorgánicos de los sustratos.
- Metanol CH_3OH : empleado para remover los residuos de xileno y acetona en los sustratos.

Los sustratos de cuarzo fueron depositados dentro de un vaso de precipitados de 50 ml de vidrio, en el cual se agregan 20 ml de xileno para posteriormente sonicar por 10 minutos. Terminado el tiempo, el residuo de xileno fue depositado en un recipiente de desechos orgánicos. Se repitieron los mismos pasos con la acetona y metanol, respetando el orden respectivo.

2.2.2 Deposición de óxido de cobre por pulverización catódica

2.2.2.1 Construcción de blanco de Cu para equipo de pulverización catódica

Se construyó un blanco de Cu para el equipo de pulverización catódica Agar Auto Sputter Coater, partiendo de láminas comerciales de cobre con espesor de 300 μm y pureza del 99.99%. Las láminas de Cu se adelgazaron a 100 μm mediante oscilación mecánica en una solución en volumen 2:1 de una mezcla de cloruro férrico y agua destilada; la solución se agitó durante dos horas en oscilación controlada. Después de eso, el blanco pasó por un proceso de lavado y decapado del óxido nativo, el cual se eliminó mediante sonicación de la lámina de Cu, usando una solución que contenía una mezcla en volumen 10: 1 de agua destilada y ácido fluorhídrico. El blanco de Cu fue cortado y acondicionado a las dimensiones $\text{Ø} = 57 \text{ mm}$ y 100 μm de espesor (figura 2.16).



Figura 2.16 Construcción de blanco de Cu para equipo de pulverización catódica

2.2.2.2 Condiciones para el depósito del óxido de cobre

Se utilizó el equipo Agar Auto Sputter Coater AGB7341 (figura 2.17a). Las condiciones para el depósito del óxido de cobre fueron: 30 mA de corriente, 0.1 mbar de presión de vacío, en atmósfera ambiente, así como tiempos de depósito de 30, 45, 60, 75 y 90 minutos (en sesiones de 5 minutos), así como una distancia del blanco a los sustratos de 5 mm. A continuación se muestra el equipo de pulverización catódica utilizado, y el montaje del blanco de Cu con 99.95% de pureza (figura 2.17b) [68].

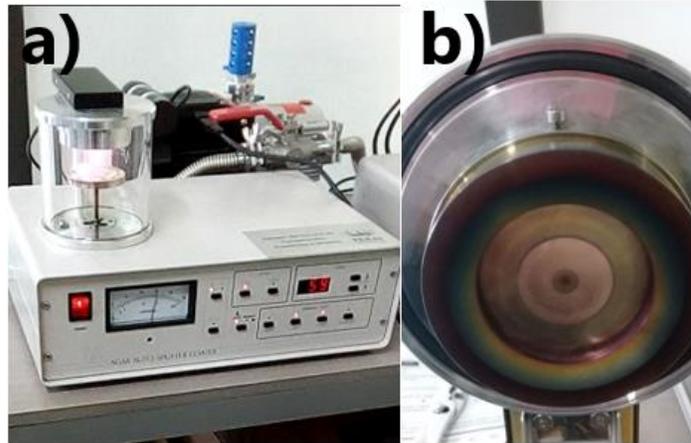


Figura 2.17. a) Equipo de pulverización catódica, Agar Auto Sputter Coater AGB734, b) ubicación del blanco Cu en el sistema de pulverización catódica.

2.2.3 Proceso de oxidación

La obtención del óxido cúprico (CuO) por oxidación térmica se realizó en un horno de tubo horizontal de alta temperatura (CMOD-HAT-1100D25), utilizando atmósfera ambiente con flujo de aire a 600 sccm.

2.2.3.1 Condiciones y equipo para el proceso de oxidación

A continuación, se mencionan las condiciones de equipo y de operación de trabajo para obtención del proceso de oxidación

- Sustrato =Sustratos de cuarzo con óxido de cobre (Cu_2O) depositado a diferentes tiempos con pulverización catódica.
- Tubo de cuarzo con dimensiones de $65 \text{ cm} \times \varnothing = 1.5 \text{ cm}$.
- Canoa de cuarzo = fragmento de cuarzo cóncavo ($0.8 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$).
- Horno de alta temperatura CMOD-HAT-1100D25 con dimensiones de $40 \text{ cm} \times 20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$.
- Temperatura inicial para el proceso de oxidación $T_{\text{inicial}} = 500^\circ\text{C}$ (precalentamiento)
- Temperatura de oxidación $T_{\text{oxidación}} = 1000^\circ\text{C}$.
- Atmosfera de flujo de aire 200 sccm.
- Tiempo de oxidación $t = 24 \text{ horas}$.

- Enfriado natural.

2.2.3.2 Proceso de oxidación de películas de Cu_2O depositadas por pulverización catódica

2.2.3.2.1 Etapa de montaje.

En la etapa de montaje, se utilizó un tubo de cuarzo seccionado por tres marcas que indicaban cómo debe situarse dentro del horno. El tubo se seccionó con 3 marcas a lo largo para situar los sustratos de cobre en el centro del horno donde se concentra la zona plana del horno resistivo. La primera marca se encuentra a 7cm de uno de los extremos del tubo de cuarzo, la siguiente marca a 20 cm de la primera y la tercera marca se encuentra a 20 cm la última marca, garantizando una simetría del seccionamiento del tubo para el proceso de oxidación (figura 2.18).

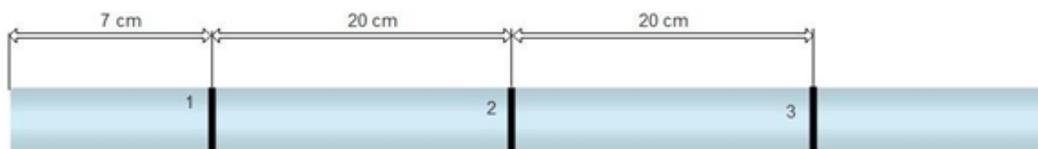


Figura 2.18. Marcas del tubo de cuarzo para montaje en la oxidación.

2.2.3.2.2 Conexión del sistema de oxidación con flujo de aire

Se colocó una tapa de teflón en el extremo cercano a la 1ª marca (figura 2.19); a esta tapa se le conectó una manguera para suministro del gas de arrastre, suministrado por un compresor de aire comercial y controlado por un flujómetro a 200 sccm para crear un ambiente oxidante dentro del tubo de reacción. Se colocaron los sustratos de cobre sobre la canoa de cuarzo como sustrato para las muestras y se introdujo la canoa dentro del tubo con la ayuda de una varilla de acero inoxidable (figura 2.18). Las marcas (1) y (3) indican el límite de las paredes del horno resistivo, por lo que, al colocar la canoa de cuarzo entre estas, como se muestra en la figura 2.19, los sustratos quedaron situados al centro del horno donde la temperatura es lo suficientemente alta para iniciar el proceso de oxidación (1000 °C).

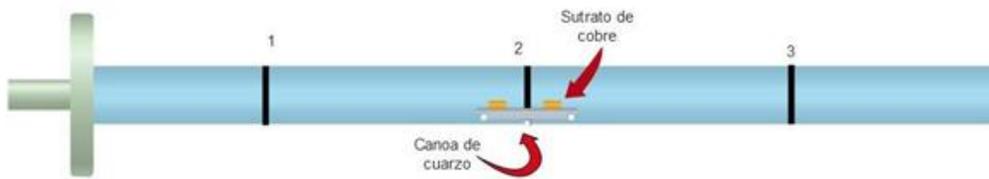


Figura 2.19 Esquema de la posición de la canoa de cuarzo en el tubo de cuarzo.

Se conectó una manguera a la tapa acoplada y se hace fluir aire sobre la cámara de reacción (tubo de cuarzo) por 2 minutos, antes de introducir el tubo al horno (el flujo debe permanecer continuo hasta terminar el proceso de oxidación), el horno se precalentó a 500 °C y una vez colocadas las muestras se programó a una temperatura de 1000°C (figura 2.20) y se colocó la tapa contraria al tubo para cerrar y contener el ambiente oxidante dentro de la cámara de reacción.



Figura 2.20 Sistema de oxidación con flujo de aire. Se puede observar el compresor de aire. Una vez finalizado el lapso de 24 horas sin interrumpir el proceso de oxidación, se apagó el horno y se mantuvo el flujo de aire, dejando enfriar las muestras hasta llegar a temperatura ambiente.

2.3 Obtención de óxido de zinc (ZnO)

La obtención de ZnO se realizó a través de dos técnicas; evaporación y oxidación térmica. Este procedimiento es una metodología para el depósito de capas Zn sobre sustratos de alúmina o sustratos de vidrio. Las etapas principales se observan en la figura 2.21.

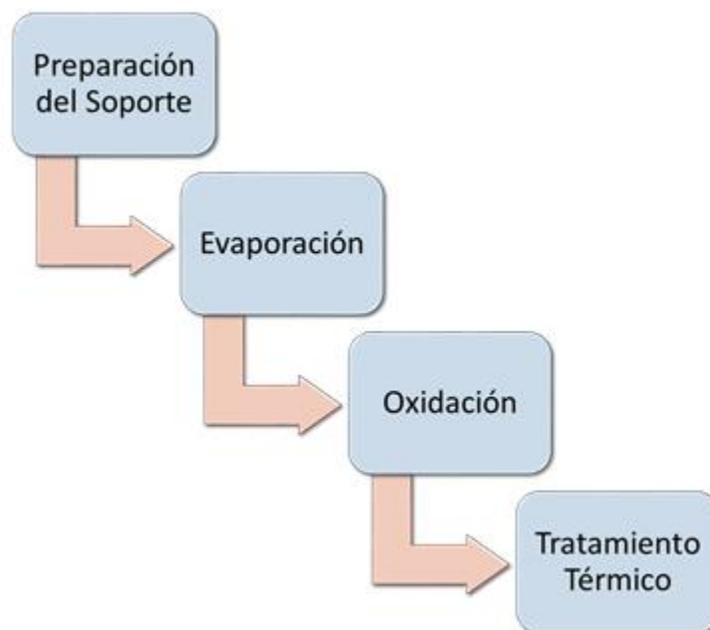


Figura 2.21 Diagrama del proceso de obtención de ZnO.

2.3.1 Preparación de los Sustratos

Se utilizaron sustratos de alúmina con dimensiones de 10 x 10 mm y de vidrio de dimensión 10 x 20 mm como base para la deposición del Zn metálico. Los sustratos fueron limpiados y desengrasados para eliminar residuos orgánicos e inorgánicos. Para ello se prepararon usando los siguientes reactivos:

- Xileno $C_6H_4(CH_3)_2$: para eliminar residuos orgánicos de los sustratos.
- Acetona $(CH_3)_2CO$: para remover residuos inorgánicos de los sustratos.
- Metanol CH_3OH : empleado para remover residuos de xileno y acetona en los sustratos.

Los sustratos de alúmina o vidrio son depositados dentro de un vaso de precipitados de 50 ml de vidrio, en el cual se agregan 20 ml de xileno para sonicarlos por 10 minutos. El residuo

de xileno fue depositado en un recipiente de desechos orgánicos. Se repiten los mismos pasos con la acetona y metanol.

2.3.2 Evaporación Térmica Zn

La técnica consiste en depositar una película delgada de Zn metálico sobre los sustratos de alúmina o vidrio, utilizando flujo de Argón como gas de arrastre. A continuación, se mencionan las condiciones de trabajo y los pasos que se siguieron en la etapa de montaje y proceso de deposición.

2.3.2.1 Condiciones y Equipo para el Proceso de Evaporación

- Tubo de cuarzo = (65 cm × Ø = 1.5 cm)
- Canoa de Cuarzo = Fragmento de Cuarzo cóncavo (0.8 mm × 5 × 0.1 mm)
- Horno de alta temperatura CMOD-HAT-1100D25 = (40 cm × 20 cm × 20 cm)
- Blanco de Barra Zn comercial en forma de limadura = 0.50g de viruta.
- Temperatura de precalentamiento de Horno $T_0^\circ = 500^\circ\text{C}$
- Temperatura de evaporación $T_1^\circ = 800^\circ\text{C}$
- Flujo de Gas de arrastre 600 sccm de Argón.
- Tiempo de evaporación $t = 40$ min.
- Sustratos = Alúmina (Al_2O_3) y Vidrio

2.3.2.2 Etapa de montaje.

En la etapa de montaje se usó un tubo de cuarzo seccionado por cuatro marcas que indican cómo debe situarse la cámara de reacción dentro del horno. El tubo cuenta con 4 marcas a lo largo para situar tanto el blanco (canao con virutas de Zn) como a los sustratos de los sustratos. La primera marca se encuentra a 7 cm de uno de los extremos, la siguiente a 40 cm de la primera; la tercera marca se encuentra a 3.5 cm del extremo contrario y la cuarta marca a solo 1 cm de esta (figura 2.22).



Figura 2.22. Vista de la sección transversal del tubo de cuarzo donde se observan las marcas para montaje de los blancos y de los sustratos.

2.3.2.3 Conexión del sistema de evaporación.

Se colocó una tapa de teflón en el extremo cercano a la 1ª marca; a esta tapa se le conecta una manguera para suministro del gas de arrastre. El diagrama siguiente muestra el sistema de evaporación, donde se puede ver las conexiones hidráulicas desde el tanque de argón hasta el horno (figura 2.23).

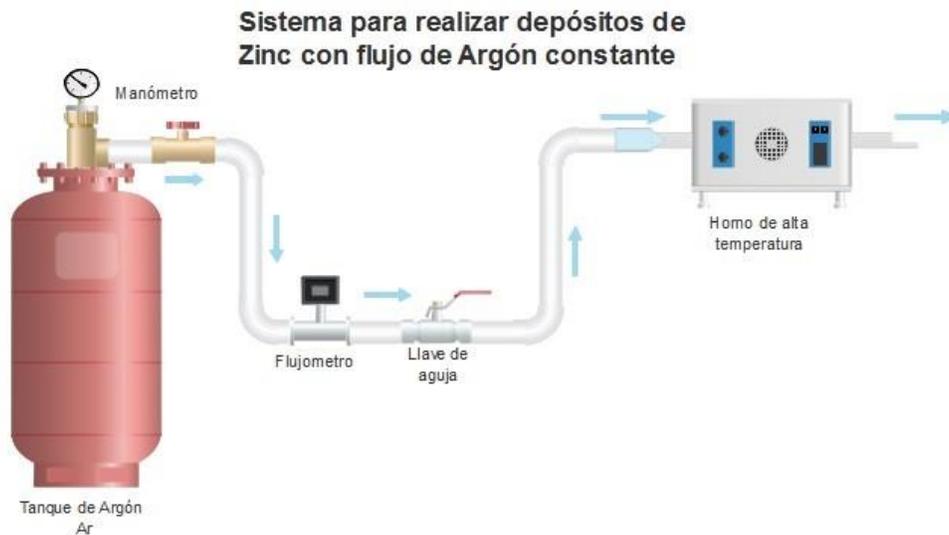


Figura 2.23 Sistema de evaporación con flujo de argón.

2.3.2.4 Montaje de blanco de Zn metálico y sustratos de sustratos.

El horno se precalentó a 500 °C. Posteriormente el blanco de Zn se introdujo dentro del tubo de reacción sobre una canoa de cuarzo en forma de viruta entre la 1ª y 2ª marca, con ayuda de una varilla de acero inoxidable. Las marcas (1) y (2) indican el límite de las paredes del horno resistivo, por lo que, al situar al blanco de Zn entre estas, la temperatura fue lo suficientemente alta para evaporar las virutas (800 °C) (figura 2.24).

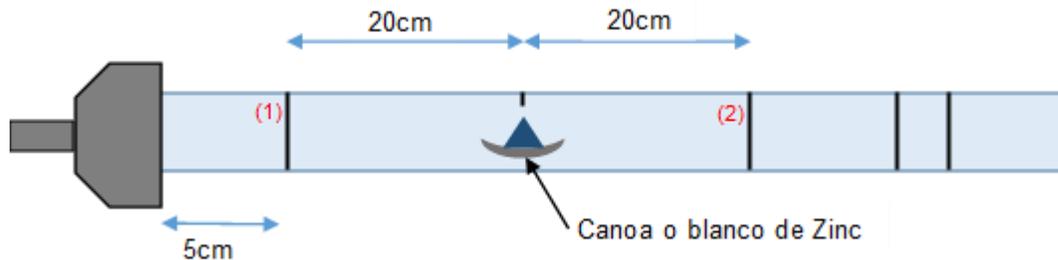


Figura 2.24 Esquema de la sección transversal del horno tubular, donde se muestra la canoa de cuarzo con blanco de Zn.

A continuación, se colocaron los sustratos de alúmina para depósito, donde se encuentran las marcas (3) y (4) a 25 cm del blanco, en una zona más fría (165-185 °C). Se conectó una manguera a la tapa acoplada y se hizo fluir argón a través del tubo por 2 minutos, antes de introducirlo al horno (figura 2.25).

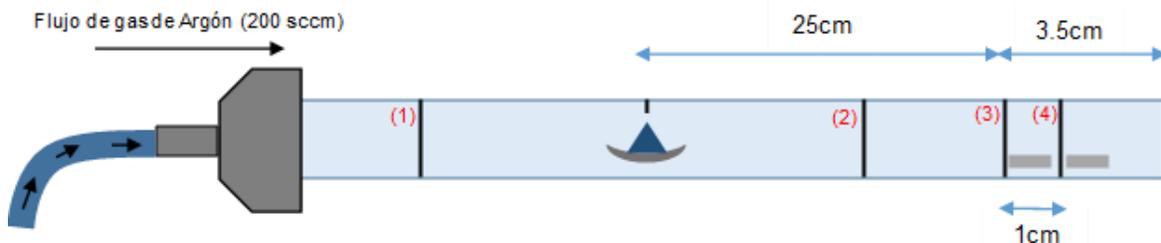


Figura 2.25 Esquema de la sección transversal del tubo de cuarzo donde se muestra la ubicación de los sustratos donde se deposita el polvo evaporado de Zn.

Una vez saturada la cámara con el flujo de argón, se introdujo el tubo con el blanco y los sustratos al horno, cuidando que estos permanezcan en la misma posición. Posteriormente se programó el controlador a 800 °C; se cronometró un tiempo de 40 minutos para el proceso y se incorporó la tapa del extremo contrario (figura 2.26).

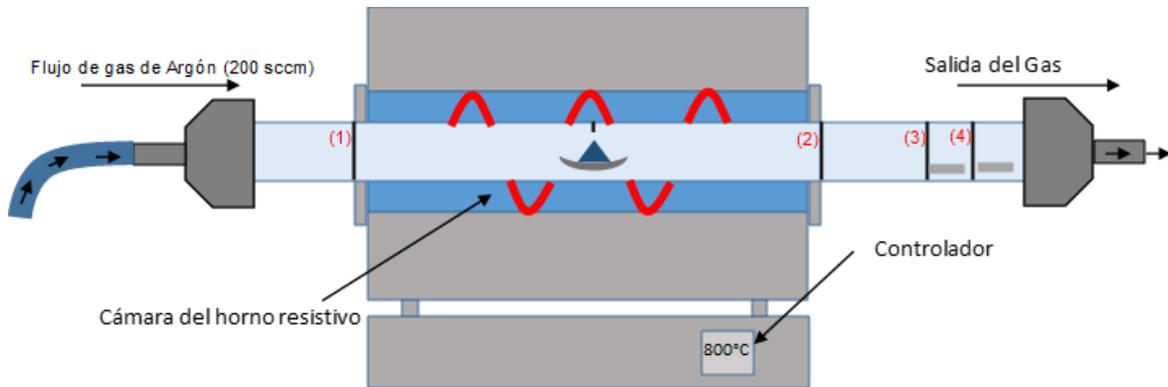


Figura 2.26 Esquema de la sección transversal del horno tubular para el proceso de evaporación.

Después de que el proceso terminó, se retiró la tapa por donde sale el gas de arrastre y se retiró el tubo del horno para poder sacar las muestras. Al finalizar el proceso, el blanco de Zn se evaporó completamente y se pudo observar el depósito de Zn metálico a partir de los 17 cm hasta el final del tubo y las muestras quedan depositadas en la zona más fría de la cámara (figura 2.27).

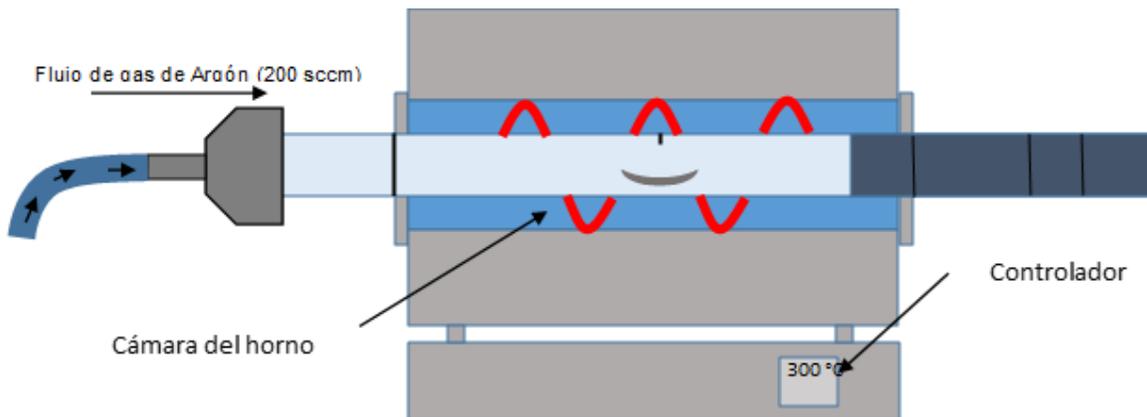


Figura 2.27 Esquema de la sección transversal del horno tubular donde se ilustra en color azul marino la zona de deposición de Zn metálico después del proceso de evaporación térmica.

2.3.3 Oxidación térmica del Zn metálico

Para la oxidación térmica de Zn, como reactor se usó un tubo de vidrio de 650 mm de longitud con un diámetro de 16 mm y un espesor de 1 mm. Antes de iniciar con el proceso de oxidación, se dimensionó el tubo de vidrio donde se introdujeron los sustratos. Como primer

paso se introdujo el tubo a una distancia de 5 cm del borde del horno, como se muestra en la figura 2.28. Posteriormente se marcó el extremo opuesto al borde del horno y se retiró el tubo de vidrio. Se marcó la mitad entre las dos marcas, en ese sitio se alojó el sustrato de sustrato con el depósito de Zn previamente evaporado. Estas marcas se hicieron para garantizar que el sustrato se localizara justo en el centro del horno.

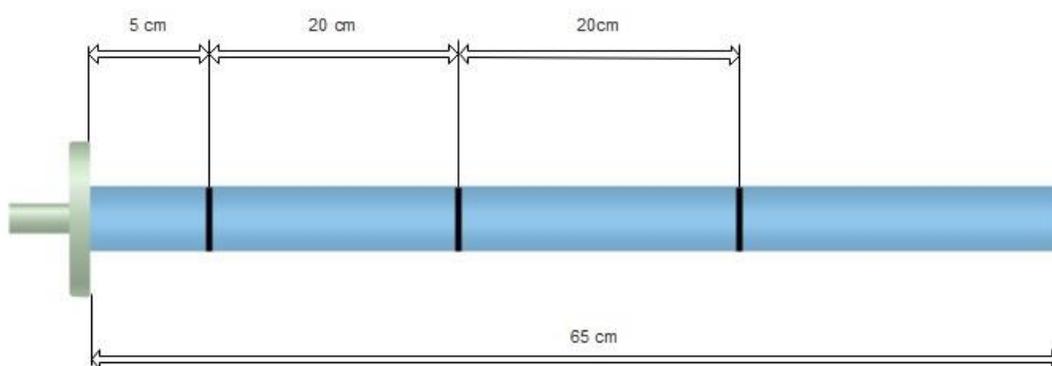


Figura 2.28. Esquema que muestra el dimensionamiento del tubo de vidrio.

Posteriormente, se introdujo el sustrato con depósito de Zn en la marca del centro, como se muestra en la figura 29. Para introducir el sustrato sin dañar el depósito se usó una espátula de acero inoxidable hasta la marca central del horno.

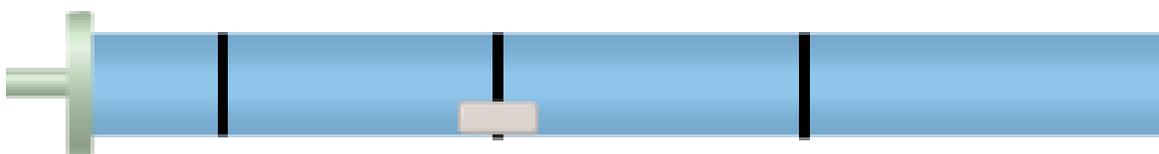


Figura 2.29. Tubo de vidrio con sustrato para el depósito de las muestras de Zn metálico.

Una vez colocado el sustrato en el interior del horno, el tubo de vidrio se conectó a una manguera que suministra un flujo de aire constante de 200 sccm, como se muestra en la figura 2.30.

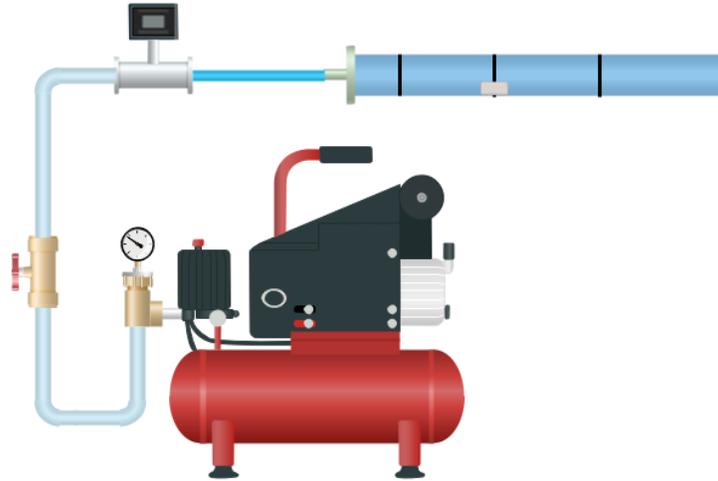


Figura 2.30 Esquema de la conexión del compresor de aire al tubo de vidrio.

La temperatura de precalentamiento del horno fue de 500°C con flujo de aire constante a 200 sccm. Una vez cumplidas estas condiciones, se introdujo el tubo dentro del horno para el tratamiento térmico por un tiempo de 2 horas. El enfriamiento de las muestras fue natural.

2.4 Depósito de contactos metal-semiconductor-metal

Para la caracterización eléctrica, se colocaron contactos eléctricos metálicos en los extremos de las muestras de los semiconductores obtenidos bajo los procesos antes descritos, cada material fue evaluado con la medición de efecto Hall y su excitación bidireccional en corriente voltaje I-V. A continuación, se describe un diagrama del proceso de deposición de contactos eléctricos a los materiales semiconductores CuO y ZnO (figura 2.31).

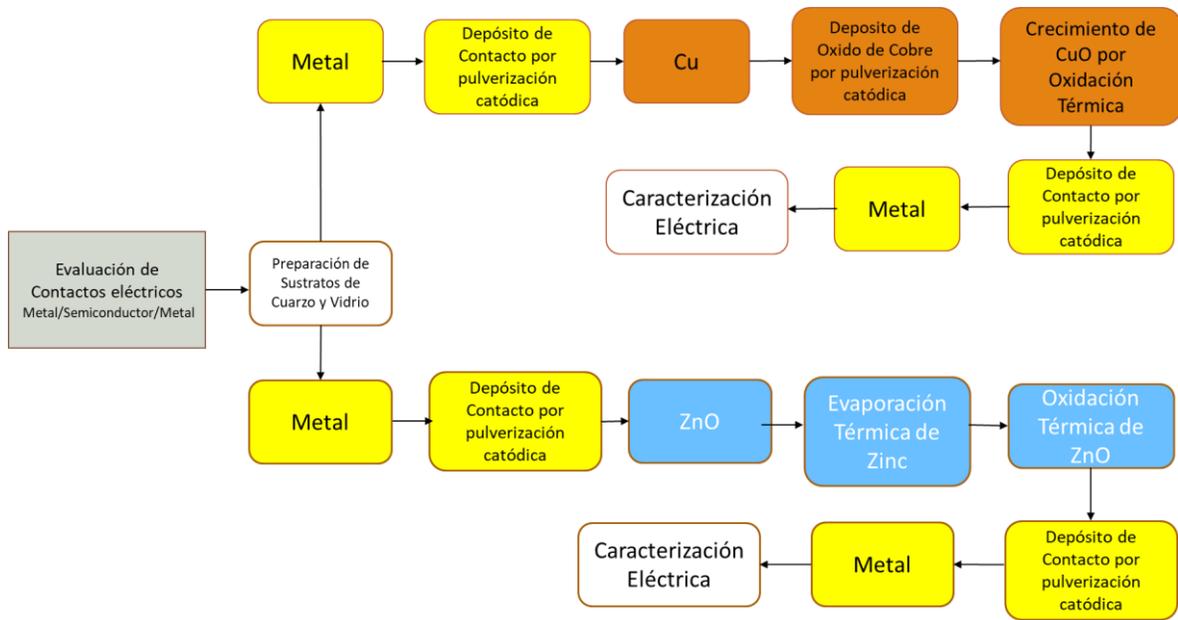


Figura 2.31. Diagrama del proceso de Proceso de deposición de contactos metal-semiconductor-metal.

2.4.1 Depósito de contactos metálicos por pulverización catódica

Se adquirieron blancos comerciales de Au, Pt y Ag con espesores de 100 μm y un diámetro de $\varnothing = 57$ mm (figura 2.32), utilizando el equipo de decoración Agar Auto Sputter Coater, donde se evaluaron los crecimientos de láminas delgadas del metal depositado por pulverización catódica, controlando los tiempos de depósito hasta alcanzar una baja resistencia y en consecuencia garantizar una capa continua que forme un contacto óhmico con el semiconductor a evaluar.



Figura 2.32 Blancos metálicos para contactos eléctricos de Plata, Platino y Oro.

2.4.2 Condiciones para el depósito de contactos metálicos

Se utilizó el equipo de pulverización catódica Agar Auto Sputter Coater AGB734. Las condiciones para el depósito de los contactos fueron, 30 mA de corriente, 0.1 mbar de presión de vacío en atmósfera ambiente; distancia del blanco a los sustratos de 20 mm; tiempo de depósito de 10 a 15 minutos hasta alcanzar una resistencia de 3-5 ohms. A continuación, se muestra una descripción gráfica de la condición para evaluación de los contactos eléctricos de los metales antes descritos y el semiconductor CuO (figura 2.33).

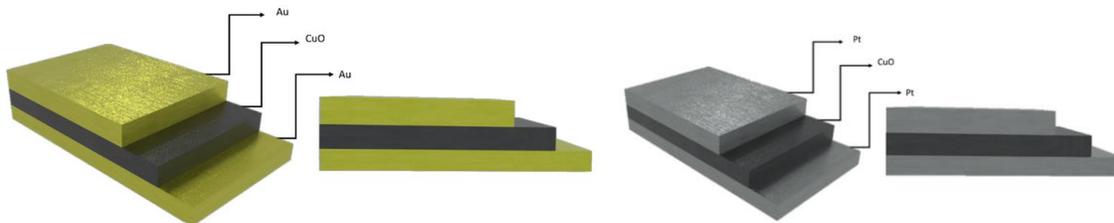


Figura 2.33 a) Diagrama esquemático contactos eléctricos Au/CuO/Au y Pt/CuO/Pt.

2.5 Proceso de obtención de la heterounión Metal/CuO/ZnO/Metal

El proceso para formar la heterounión parte de conjuntar los tres procesos antes descritos en las secciones 2.2 y 2.3. Inicialmente se depositó el CuO por pulverización catódica y oxidación térmica; posteriormente con las técnicas de evaporación y oxidación térmica se

depositó el ZnO, para finalmente depositar los contactos metálicos en los extremos de las muestras, como se presenta en el diagrama siguiente (figura 2.34) [69].

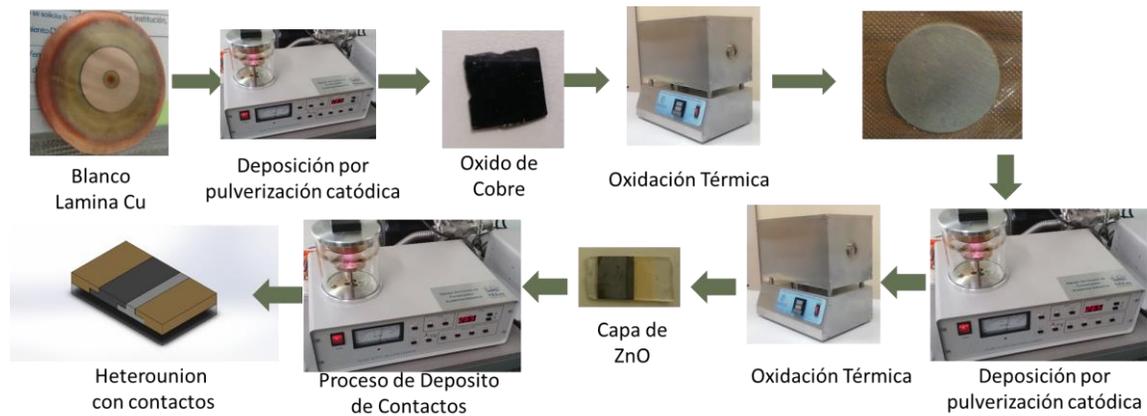


Figura 2.34 Diagrama esquemático contactos eléctricos Au/CuO/Au.

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Caracterización estructural por difracción de rayos-X.

Para las mediciones de las muestras de CuO y ZnO se usó un difractómetro de rayos-X (XRD, Bruker D8 discover), bajo las siguientes condiciones; radiación de $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 \AA), voltaje: 40 Kv, corriente: 40 mA, con estos parámetros de voltaje y corriente, el equipo funciona a una potencia de 1600 W. Los parámetros de medición fueron los siguientes: 2θ : 20-80 °; el paso de medición de 0.0200° , con un tiempo de incidencia de 8s por cada paso.

2.6.2 Caracterización por espectroscopía Raman

Para realizar estas mediciones se usó un lente a 100x con una potencia de laser de 1%. Durante el proceso de calibración del equipo, se cambió el lente a 50x y se aumentó la potencia del láser a 10%. El rango de medición fue de 50-1000 nm con un tiempo de adquisición de 5s.

2.6.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se usó el equipo MEB (SEM, JEOL JSM-6510LV). Las mediciones obtenidas se realizaron a una distancia de 10 mm y con un haz de electrones de 20 kV; una distancia de trabajo (WD) de 12 mm, mencionando que los parámetros de enfoque, contraste y brillo se usaron en modo automático.

2.6.4 Medición por efecto Hall

Para la medición del tipo de conductividad y concentración de portadores, se usó el equipo Hall effect measurement system (modelo HMS-500) en donde los parámetros a controlar son la temperatura en la cámara de medición (por lo general se opera a temperatura ambiente). La capa de depósito fue de 10 μm , la corriente se limitó a 20.00 μA .

2.6.5 Caracterización de corriente-voltaje (I-V)

Para la caracterización eléctrica por I-V se usó una fuente KEITHLEY 2450 con la cual se hizo un barrido de voltaje en un rango de -1:2 volts, con un paso de 10 mV y un límite de corriente de 500mA.

Capítulo 3.-Resultados y discusión

3.1 Películas de CuO

3.1.1 Caracterización del blanco de Cu

En la siguiente sección se presenta el análisis realizado al blanco de Cu utilizado en el sistema de pulverización catódica para el depósito de películas basadas en cobre, durante la primera etapa de obtención de películas de CuO.

3.1.1.1 Difracción de rayos-X (DRX)

En la figura 3.1 se muestra el difractograma de rayos-X que corresponde al blanco de cobre usado en el sistema de pulverización catódica, para el depósito de películas basadas en cobre, durante la primera etapa de fabricación de películas de óxido cúprico (CuO). Se observan tres picos situados en $2\theta = 43.27$, 50.46 y 74.33 °, los cuales corresponden a los planos cristalinos (111), (200), y (220), respectivamente, de la estructura cristalina de Cu, de acuerdo con la ficha de difracción de polvos 00-004-0836. Lo agudo (ancho) de los picos da cuenta de una buena calidad cristalina del blanco. Como se observa en la figura, el pico situado en $2\theta = 50.46$ ° es el más intenso, lo que indica que el mayor número de cristales se encuentran orientados en la dirección del plano correspondiente. No se encontraron picos relacionados a alguna fase de óxido de cobre. Aunque existe la posibilidad de que en la superficie del blanco se forme un óxido nativo, este no posee una estructura cristalina que pueda ser detectada dentro de los límites de detección del equipo de DRX.

Se ha reportado recientemente que durante la caracterización por espectroscopía por dispersión de electrones solo se encuentra el elemento Cu en la superficie de láminas de Cu comercial [66]. De hecho, aun cuando el Cu se somete a un tratamiento térmico a temperaturas de 100 o 150 °C, no se observan picos de DRX correspondientes a alguna fase del óxido de cobre. De acuerdo con los resultados presentados, la superficie del Cu se ubica como adecuada para su uso como blanco en el proceso de pulverización catódica; sin embargo, la preparación de la superficie de blancos de elaboración casera puede

complementarse con otros métodos para mejorar la pureza del elemento a evaporar. Por ejemplo, otros investigadores han usado técnicas de remoción de impurezas tales como plasma con argón para limpieza de la superficie del cobre metálico [70].

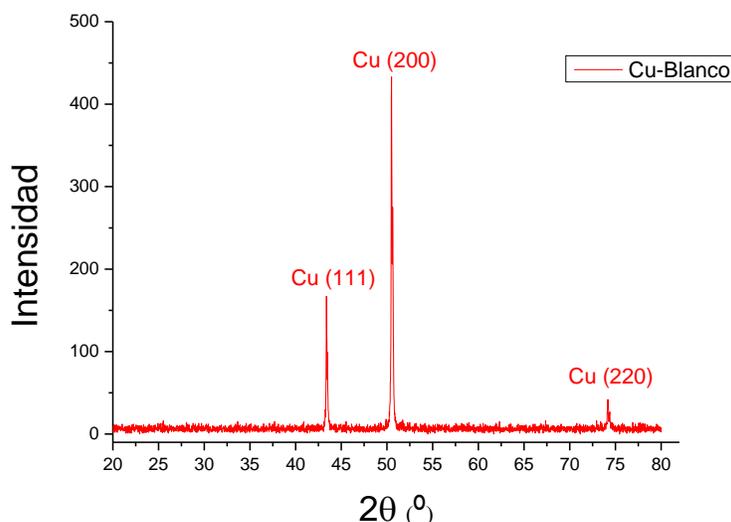


Figura 3.1.- Difractograma de rayos-X del blanco de cobre usado en el sistema de pulverización catódica, como parte de la primera etapa de la fabricación de películas de óxido cúprico (CuO).

3.1.2 Caracterización de las muestras de óxido de cobre obtenidas por pulverización catódica

3.1.2.1 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de electrones

En la figura 3.2a se presenta la fotografía de la muestra obtenida sobre la superficie del sustrato de vidrio, después de la pulverización catódica del blanco de Cu durante 75 min. La superficie se observa homogénea y con un tono gris, el cual es característico de muestras de CuO, como se ha reportado previamente [66]. La imagen obtenida usando la microscopía electrónica de barrido muestra una superficie regular, cuya rugosidad a la escala de magnificación se observa por la presencia de “tiras”, que pudieran ser parte de un desprendimiento parcial de material sobre la superficie (figura 3b).

Se ha reportado previamente que se pueden obtener películas puras de Cu usando sputtering, aunque esto se logra incrementando la presión de vacío y usando un blanco con pureza de 99.999 % [71].

El espectro de espectroscopía por dispersión de electrones (EDS) muestra que la composición en la superficie de la muestra está conformada por Cu y oxígeno, lo que sugiere la formación de un óxido de cobre en la superficie (figura 3c).

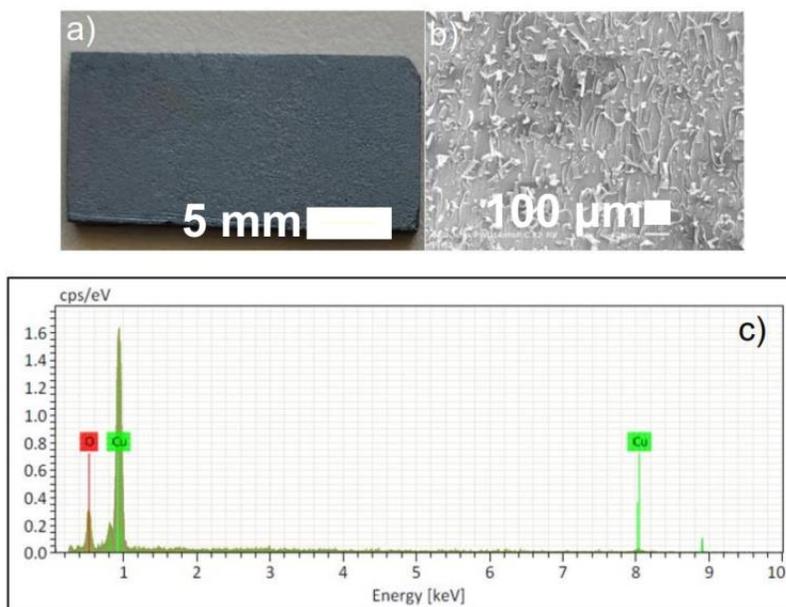


Figura 3.2 Imágenes de la superficie y medición de elementos de la muestra obtenida sobre la superficie del sustrato de vidrio, a partir de la pulverización catódica del blanco de Cu durante 75 min. a) Fotografía, b) Imagen MEB, y c) Espectro de EDS.

3.1.2.2 Difracción de rayos-X

En la figura 3.3 se muestra el difractograma de DRX de las muestras obtenidas por pulverización catódica del blanco de Cu durante 75 min. Se observan seis picos situados en $2\theta = 30.12, 37.10, 43.04, 62.12, 74.06,$ y 78.08° , los cuales corresponden a los planos cristalinos (110), (111), (200), (220), (311), y (222) respectivamente, de la estructura cristalina del óxido de cobre en su fase de óxido cuproso (Cu_2O), de acuerdo con la ficha de difracción de polvos 00-005-0667. A diferencia de los picos obtenidos en el difractograma

de DRX del blanco de Cu, el ancho de los picos es mayor, lo que sugiere que la calidad cristalina de la película obtenida sobre el sustrato no es alta.

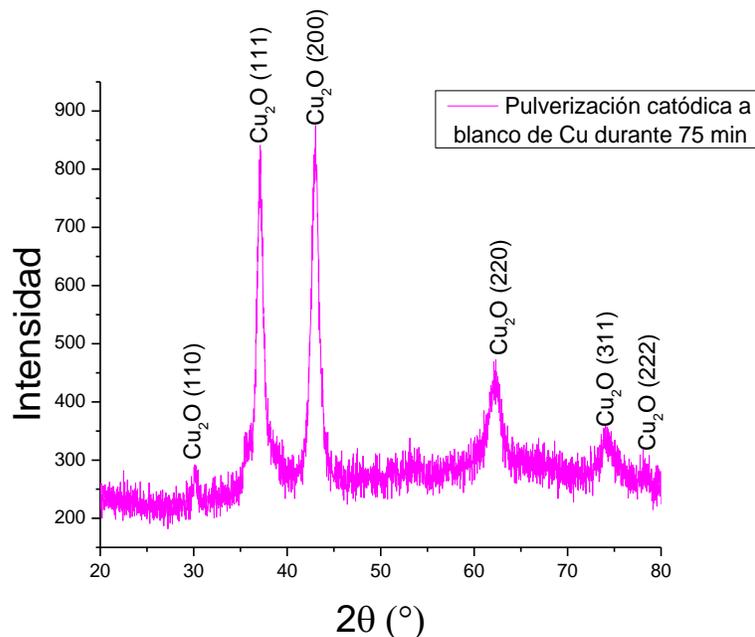


Figura 3.3 Difractograma de DRX de las películas obtenidas por pulverización catódica del blanco de Cu en ambiente de aire, sobre sustratos de vidrio.

Aunque se esperaba que los picos de difracción correspondieran al metal cobre, el uso de aire como gas reactivo dentro del sistema de pulverización catódica y el relativo bajo vacío usado en dicho proceso, sugieren tres posibles rutas para la formación del óxido cuproso:

- 1) Debido a que el proceso se mantuvo en ambiente de aire, la superficie del blanco de Cu se oxida; por tanto, la evaporación se produce en su superficie removiendo moléculas de Cu_2O , las cuales se transportan hasta la superficie del sustrato de vidrio.
- 2) Durante el transporte de los átomos de cobre desde el blanco hasta el sustrato, estos pueden formar enlaces con el oxígeno presente en el ambiente, formando moléculas de óxido de cobre que se transportan y depositan sobre el sustrato de vidrio. Esta propuesta puede tener validez si se toma en cuenta que la trayectoria libre media de los átomos de cobre es baja debido al bajo vacío que existe en el reactor mientras el proceso se lleva a cabo.

- 3) La tercera ruta de formación se origina una vez que los átomos de cobre arriban al sustrato y forman la película de cobre; el oxígeno presente en el ambiente puede formar enlaces para formar la estructura de Cu_2O . En los reportes encontrados en la literatura, existen pocas o casi nulas propuestas de deposición de películas basadas en cobre usando el método aquí propuesto. De hecho, el uso de oxígeno durante diferentes procesos de pulverización catódica reactiva se realiza en ambientes controlados, para lograr una estequiometría en particular [67]. Por ejemplo, Shukor *et al* encontraron una calidad cristalina similar a la reportada aquí, en películas de Cu_2O obtenidas por pulverización catódica y en un ambiente de Ar: O_2 [72].

3.1.2.3 Espectroscopía Raman

La figura 3.4 presenta el espectro Raman de las películas obtenidas por pulverización catódica del blanco de Cu en ambiente de aire, sobre sustratos de vidrio. Se observan bandas de dispersión, centradas en 286, 611, y 1116 cm^{-1} , los cuales corresponde a los modos Raman de CuO [66]. La aparición de estas bandas se ha asociado previamente a la presencia de una capa pasivante de CuO presente en la superficie del Cu_2O . Debido a que la espectroscopía Raman es una técnica altamente sensible a la superficie y en base a trabajos previos en donde se analiza la estructura en función del espesor usando este método, se sugiere que la capa de la superficie corresponde a CuO [73]. Tanto las técnicas de DRX como la espectroscopía Raman indican que las películas depositadas mediante pulverización catódica en ambiente de aire corresponden a óxido de cobre. Si bien ambas técnicas son complementarias, se diferencia que la estructura de CuO observada en espectroscopía Raman no se observa en los resultados de DRX debido a que no hay una estructura cristalina de CuO en estas películas.

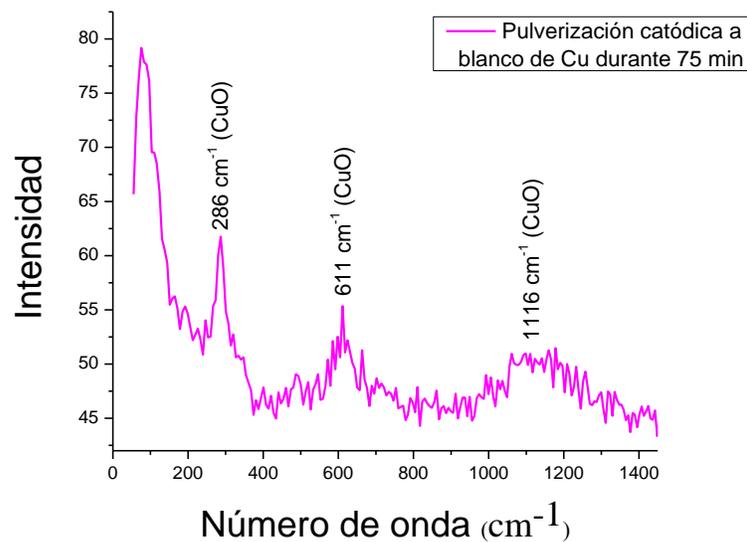


Figura 3.4 Espectro Raman de las películas obtenidas por pulverización catódica del blanco de Cu en ambiente de aire, sobre sustratos de vidrio.

3.1.3 Caracterización de CuO obtenido mediante tratamiento térmico de las películas depositadas mediante pulverización catódica

3.1.3.1 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de electrones

La figura 3.5a muestra la micrografía de MEB de la película de Cu₂O tratada térmicamente a 1000 °C por 24 h. La superficie se observa homogénea con la presencia de granos con tamaño de alrededor de 100 μm. El espectro de EDS confirma la composición de Cu y O, encontrando un pico de silicio, correspondiente al sustrato de vidrio (figura 3.5b).

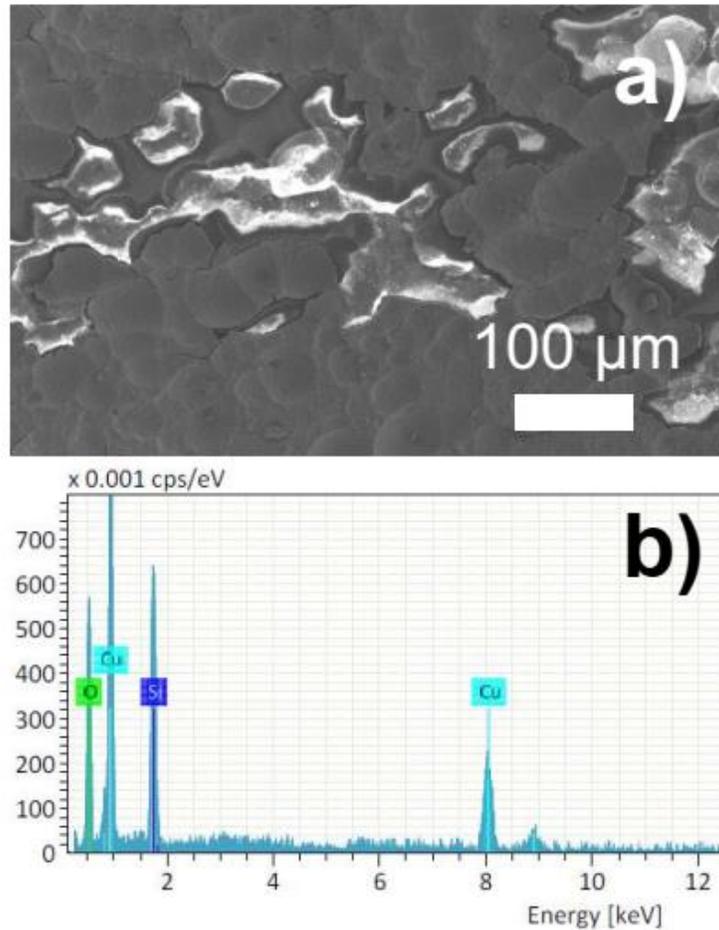


Figura 3.5. a) Micrografía de MEB de la película de Cu₂O tratada térmicamente a 1000 °C por 24 h. b) Espectro de EDS correspondiente a la muestra del inciso a).

3.1.3.2 Difracción de rayos-X

La figura 3.6 muestra el difractograma de DRX de la película de Cu₂O tratada térmicamente a 1000 °C por 24 h. Se encuentran picos en $2\Theta = 32.5, 35.49, 38.62, 48.77, 53.53, 56.67, 58.05, 61.67, 68.07, 72.32, 75.09^\circ$, los cuales corresponden a los planos (-110),(002),(111),(-202),(020), (202),(-113),(-311),(-220),(311),(004), respectivamente, de la estructura cristalina de CuO de acuerdo con la ficha de difracción de polvos 00-045-0937. No se encontraron picos de Cu, de Cu₂O o de otra fase, lo que indica que la película se ha transformado completamente en CuO. Tampoco se observa un pico mucho más intenso en comparación a otros, lo que sugiere que no hay una orientación preferencial de la película de

CuO. La literatura en relación a la estructura de CuO obtenido por oxidación térmica es escasa, y la mayoría de los trabajos previos muestran como en este reporte, estructuras policristalinas sin textura definida.

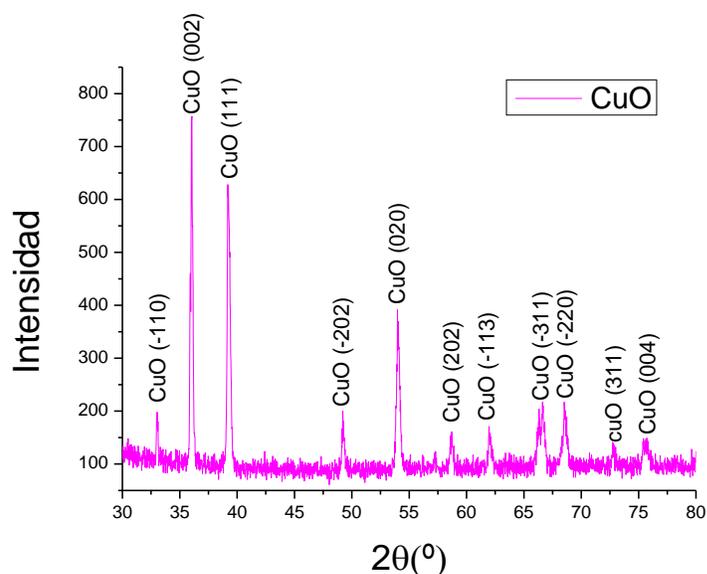


Figura 3.6 Difractograma de DRX de la la película de Cu₂O tratada térmicamente a 1000 °C por 24 h.

3.1.3.3 Espectroscopía Raman

La figura 3.7 muestra el espectro Raman de la película de Cu₂O tratada térmicamente a 1000 °C por 24 h. Se observan tres bandas con picos en 306, 354 y 637 cm⁻¹, los cuales corresponden a las bandas Raman de la fase de CuO. Aunque estas bandas se observaron en el espectro Raman de la muestra obtenida después del proceso de pulverización catódica, para este espectro las bandas se observan más agudas, lo que da cuenta que la calidad cristalina de la película ha mejorado. Por ejemplo, el ancho a la altura media del pico (FWHM) de la banda centrada a 637 cm⁻¹ se redujo de 75.98 a 12.95 después que la muestra obtenida por pulverización catódica se trató térmicamente bajo las condiciones descritas.

Por otra parte, se observa un corrimiento hacia números de onda mayores en la posición de los picos, lo que sugiere un incremento en el tamaño de cristal. Por ejemplo, la banda de dispersión Raman para la muestra obtenida por pulverización catódica en 286 cm⁻¹ se encontró en 306 cm⁻¹ para la muestra tratada térmicamente.

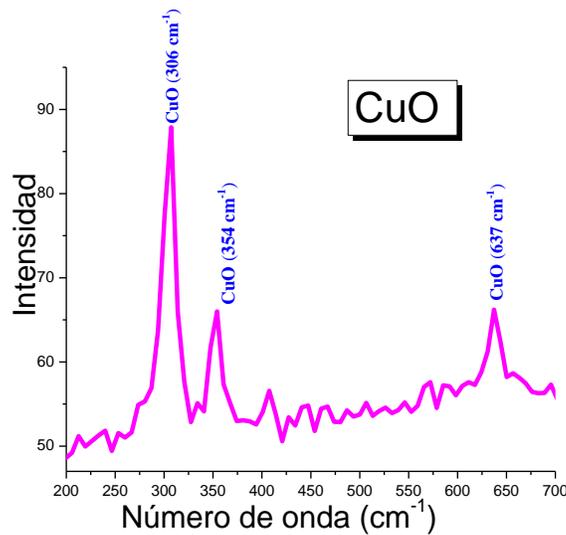


Figura 3.7 Espectro Raman de la película de Cu_2O tratada térmicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

3.1.3.3 Caracterización eléctrica por corriente-voltaje de las películas de CuO

Una vez que se obtuvieron las películas de CuO utilizando las técnicas de pulverización catódica y tratamiento térmico, se caracterizaron eléctricamente utilizando la técnica de corriente-voltaje y de efecto Hall, para medir el tipo de conductividad y la concentración de portadores. Además, se evaluó el tipo de contacto eléctrico que se forma entre los tres metales explorados (Pt, Au y Ag) y el CuO.

La técnica de efecto Hall se usó para definir el tipo de conductividad eléctrica, medir la concentración de portadores y la resistividad de las películas de CuO. Los datos se mencionan a continuación: la conductividad eléctrica se encontró del tipo-p, lo que muestra que el portador mayoritario en el CuO es el hueco. La concentración de portadores fue de $2.04 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, y la resistividad eléctrica de $1.44 \times 10^3\text{ ohm}\cdot\text{cm}$.

La figura 3.8 muestra las curvas de corriente-voltaje de los contactos eléctricos de Pt/CuO/Pt, Au/CuO/Au, and Ag/CuO/Ag. Se observa que las tres curvas son lineales en ambas direcciones de polarización (polarización directa e inversa), lo cual indica que los tres metales forman contactos óhmicos con el CuO.

Existen tres mecanismos de transporte de carga a través de la interface entre los metales y los semiconductores:

- 1) El primero es emisión termoiónica, el cual se produce cuando la concentración de portadores en el semiconductor es baja. En este mecanismo los portadores de carga tienen que superar la barrera de energía formada entre el metal y el semiconductor.
- 2) El segundo es emisión de campo, el cual se produce cuando la concentración de portadores es muy alta, lo que permite un efecto de tunelamiento de la carga a través de la barrera energética formada entre el metal y el semiconductor.
- 3) El tercer mecanismo es emisión termoiónica-emisión de campo. Este mecanismo se produce en concentraciones de portadores intermedias y se asume que existe un efecto combinado en el transporte de carga, considerando los dos efectos anteriores.

El parámetro de Padovani-Stratton (E_{00}), también conocido como el parámetro de tunelamiento permite identificar el tipo de mecanismo de transporte de carga que se produce entre un metal y un semiconductor. Se define como en la ecuación 1 [74]:

$$E_{00} = (q\hbar/2)\sqrt{N_a/m^*\epsilon} \quad , \quad \text{ec. (1)}$$

donde,

q es la carga del electrón y \hbar es la constante reducida de Planck. Para el CuO, la masa efectiva $m^*=7.9m_0$ (masa en reposo), la permitividad relativa $\epsilon=10.5\epsilon_0$ (permitividad en el vacío), y de las mediciones de efecto Hall, la concentración de aceptores $N_a = 2.04 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

El valor del parámetro de E_{00} para las películas de CuO fue de $E_{00} = 0.29 \text{meV}$, lo cual indica que el mecanismo que domina el transporte de carga entre la unión metal/CuO es emisión termoiónica debido al bajo nivel de dopado de las películas de CuO (la energía térmica es mucho mayor que E_{00} ($E_{00} \ll kT$)). Por tanto, la altura de la barrera de energía (barrera Schottky (ϕ_{Bp})), entre cualquiera de los metales usados y el CuO controla el transporte de carga a través de la unión. Esto sugiere que no existe la posibilidad de que los portadores de carga puedan atravesar la unión por efecto túnel. De hecho, se ha reportado

previamente que la concentración de aceptores mínima para que se produzca tunelamiento entre el CuO y algún metal es de alrededor de 10^{19} cm^{-3} [74].

Se conoce que en el modelo de emisión termoiónica ϕ_{Bp} debe tener un valor lo mínimo posible, o incluso negativo para obtener un buen contacto óhmico entre un metal y un semiconductor. El valor teórico de ϕ_{Bp} para un contacto metal semiconductor se define mediante el modelo de Schottky-Mott model, como en la ecuación 2 [75]:

$$\phi_{Bp} = (E_{gCuO} + \chi_{CuO}) - \phi_m, \quad \text{ec. 2}$$

donde,

E_{gCuO} es el bandgap del CuO, χ_{CuO} es la afinidad electrónica del CuO (4.07 eV[76]), y ϕ_m es la función de trabajo del metal. El valor de ϕ_{Bp} calculado para los metales Pt, Au, y Ag utilizando la correspondiente ϕ_m [77], se presentan en la tabla 1.

Tabla 2.- Función de trabajo (ϕ_m), altura de la barrera Schottky (ϕ_{Bp}), y resistencia de contacto específica (R_c), correspondientes a los metales Pt, Au, y Ag, empleados para formar contactos óhmicos con el CuO.

Metal	Función de trabajo del metal ϕ_{metal} (eV)	Barrera Schottky ϕ_{Bp} (eV)	Resistencia de contacto específica R_c (ohm*cm ²)
Pt	5.7	-0.30	3.11×10^{-5}
Au	5.1	0.30	3.11×10^{-5}
Ag	4.26	1.14	3.33×10^9

La resistencia de contacto (R_c) específica es una figura de mérito del contacto óhmico entre un metal y el semiconductor, y es función de ϕ_{Bp} . El valor de R_c en el modelo de emisión termoiónica se define como en la ecuación 3 [75]:

$$R_c = \left(\frac{k}{qA^*T} \right) \exp \left(\frac{\phi_{Bp}}{kT} \right), \quad \text{ec. 3}$$

donde, k es la constante de Boltzmann, A^* es la constante de Richardson (para el CuO es $949.36 \text{ Acm}^{-2}\text{k}^{-2}$ [78]), y T es la temperatura ambiente (300 K), R_c para los contactos óhmicos de Pt/CuO, Au/CuO, y Ag/CuO se encuentran en la tabla 1. El valor de R_c para los contactos de Pt/CuO y el de Au/CuO es el mismo debido a que la magnitud de Φ_{Bp} es igual para ambos contactos. No obstante, la pendiente del contacto de Au/CuO es ligeramente más alto que para el contacto de Pt/CuO, lo cual indica que el Au es el mejor metal para formar contactos óhmicos con el CuO. Yatskiv *et al* depositaron contactos de Au en películas de CuO por medio de la técnica de evaporación térmica [79]. Ellos obtuvieron un contacto óhmico de Au/CuO; sin embargo, debido a que la pendiente de la curva de corriente-voltaje que reportaron es de menor valor que la mostrada en el presente trabajo, la resistividad es más alta.

Aunque el bandgap del CuO es relativamente bajo en comparación con muchos semiconductores, los valores de χ_{CuO} y Φ_{Ag} son comparables; por tanto, el valor de Φ_{Bp} para el contacto de Ag/CuO es alto. Esto implica que el valor de su R_c sea muy alto debido a la dependencia exponencial que tiene este parámetro con el de Φ_{Bp} . De hecho, la pendiente de la curva de corriente-voltaje del contacto de Ag/CuO fue la que tuvo menor valor dentro de los metales estudiados, lo que indica que, aunque el contacto de Ag/CuO fue óhmico, es el más resistivo.

En el modelo de emisión termiónica, el contacto entre un metal y semiconductor para semiconductores tipo-p con bajo nivel de dopado, es rectificante si $\Phi_m < \Phi_{CuO}$. Por otra parte, este se convierte en óhmico si $\Phi_m > \Phi_{CuO}$. La función de trabajo de las películas de CuO (Φ_{CuO}) fue calculada mediante la ecuación 4:

$$\Phi_{CuO} = \chi_{CuO} + (E_{gCuO} - \delta_p) \quad \text{ec. 4}$$

donde,

δ_p es la distancia energética entre el nivel de Fermi (E_f) y el máximo de la banda de valencia (E_v), ($\delta_p = E_f - E_v$) [69]. δ_p se calculó utilizando la expresión para encontrar la concentración de aceptores, la cual se expresa en la ecuación 5:

$$N_a = 2 (2\pi m^* kT/h^2)^{3/2} \exp(\delta_p/kT), \quad \text{ec. 5}$$

donde, h es la constante de Planck. A partir del valor de la concentración de aceptores obtenida de la caracterización por efecto Hall ($N_a = 2.04 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), el valor de $\delta_p = 0.26 \text{ eV}$. Esto permitió calcular el valor de la función de trabajo del CuO como $\phi_{CuO} = 5.14 \text{ eV}$.

De estos cálculos se puede deducir que la condición para la formación de un contacto óhmico se cumple para el metal Pt debido a que $\phi_{Pt} > \phi_{CuO}$. Esto es, cuando se produce el contacto entre el Pt y el CuO, el alineamiento de los niveles de Fermi debería inducir la acumulación de huecos en la superficie del CuO. De esta forma los huecos pueden ser fácilmente arrastrados por el campo eléctrico en ambas condiciones de polarización [80]. Debido a la similitud en la magnitud de los valores de ϕ_{CuO} y ϕ_{Au} , es difícil determinar teóricamente si la condición para la formación del contacto óhmico se cumple para este metal.

Finalmente, el contacto de Ag/CuO se esperaba rectificante debido a que la magnitud de la función de trabajo del Ag es menor que la del CuO ($\phi_{Ag} < \phi_{CuO}$). La formación de un contacto óhmico metal/semiconductor tipo-p usando metales con funciones de trabajo menores que la del semiconductor ha sido reportado en trabajos anteriores [81]. Los autores referenciados atribuyeron este comportamiento al fenómeno conocido como “fijación del nivel de Fermi”, donde el transporte de carga a través de la unión metal/semiconductor tipo-p se asume independiente de la altura de la barrera Schottky (ϕ_{Bp}). Este fenómeno es inducido por defectos superficiales, los cuales se encuentran comúnmente en la interfaz de óxidos, incluyendo a los semiconductores [82].

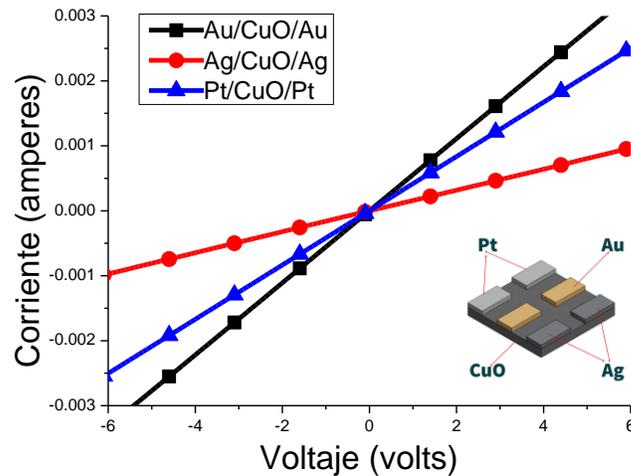


Figura 3.8 Curva de corriente-voltaje de los contactos óhmicos, formados entre Pt/CuO, Au/CuO and Ag/CuO.

3.2 Películas de ZnO obtenidas por evaporación y oxidación térmicas de Zn

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3.9 se presenta la caracterización morfológica de las películas de ZnO obtenidas mediante los procesos de evaporación y oxidación térmicas. En la figura 3.9a se puede ubicar que la película de ZnO presenta una superficie rugosa compuesta por aglomerados de partículas. Si bien la muestra se sometió a oxidación térmica a 500 °C durante 2 horas, la morfología de la película se observa característica de polvos. En la figura 3.9b se observa la vista de la sección transversal de la película de ZnO. La irregularidad de la superficie da como resultado que el espesor de la película no sea uniforme, mostrando espesores entre 5 y 20 μm . El ZnO es un material que se conoce exhibe una gran cantidad de morfologías; por lo observado en estas figuras, se puede aproximar a que la geometría que exhiben las partículas es de micro-alambres.

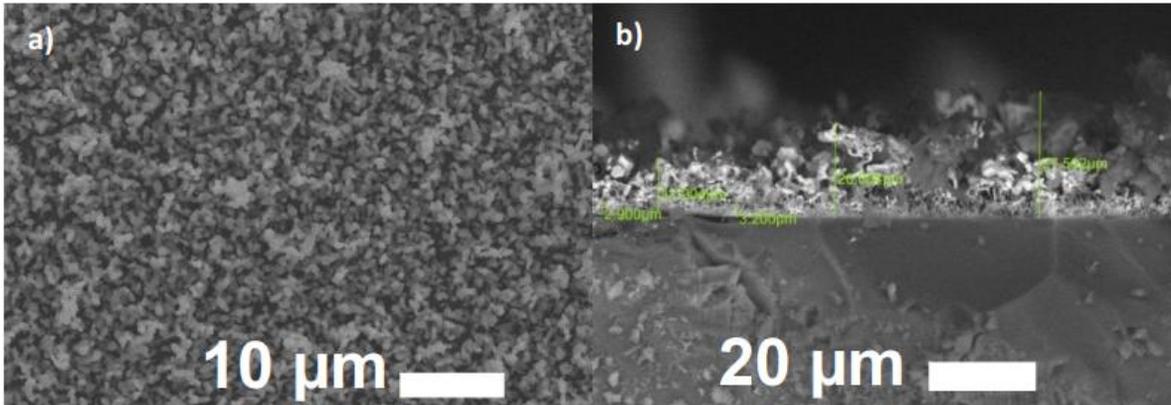


Figura 3.9 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la película de ZnO. a) vista de arriba, b) vista de la sección transversal.

3.2.2 Difracción de rayos-X

La figura 3.10 muestra el difractograma de rayos-X de la película de ZnO obtenida mediante oxidación térmica de las películas de Zn. Se observan nueve picos de difracción, centrados en $2\theta = 31.80, 34.47, 36.29, 47.60, 56.60, 62.88, 66.40, 68.00$ y 69.12° , los cuales corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) de la estructura wurtzita del ZnO (JCPDS 00-036-1451). Este resultado confirma que después de oxidar las películas de Zn durante 2 h, se transforman completamente en ZnO. Los picos de difracción se encontraron agudos e intensos, lo que sugirió que se obtuvieron películas puras de ZnO de buena calidad cristalina.

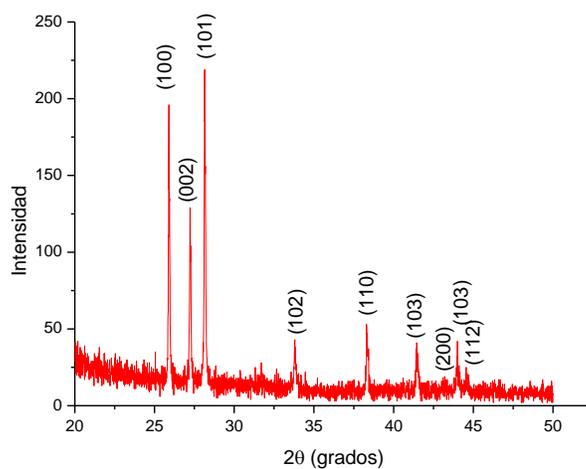


Figura 3.10 Difractograma de rayos-X de las películas de ZnO obtenidas por oxidación térmica de películas de Zn durante 2 h a 500 °C.

3.2.3 Caracterización por corriente-voltaje de las películas de ZnO

La caracterización de corriente voltaje se realizó a la película de ZnO, a la cual se le depositaron contactos de Au. El objetivo de esta medición fue evaluar si entre el metal y el ZnO se formaba un contacto óhmico, el cual representa una ruta de conducción bidireccional (polarización directa y polarización inversa), simétrica y de baja resistencia. La medición se realizó de -20 a 20 V, con pasos de 10 mV y una corriente límite de 500 mA. Las películas de ZnO solo se caracterizaron con el contacto de Au debido a que este tipo de contacto eléctrico se ha estudiado previamente y se conoce que forma un contacto óhmico. Un punto de interés es que la mayoría de los contactos de Au se depositan sobre el ZnO usando la técnica de evaporación térmica. En este caso se usó el equipo de pulverización catódica que se emplea principalmente para recubrimiento de muestras que se caracterizan en microscopía electrónica de barrido.

La figura 3.11 muestra la curva de corriente-voltaje de la estructura Au/ZnO/Au. La pendiente de la curva se observa constante en ambas direcciones de polarización, lo que sugiere que la conducción de corriente es bidireccional y simétrica. El valor de la resistencia fue de $R=1.10636 \text{ M}\Omega$ calculada a partir de la pendiente de la curva. Este resultado confirma

que se puede formar un contacto óhmico entre el Au y las películas de ZnO obtenidas en el presente trabajo.

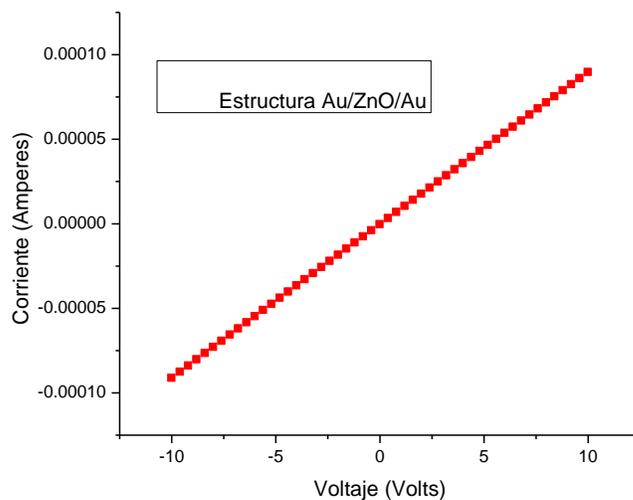


Figura 3.11 Curva de corriente-voltaje de la estructura Au/ZnO/Au.

3.2.4 Caracterización eléctrica de las películas de ZnO por efecto Hall

La conductividad de las películas de ZnO se encontró de tipo-n y la concentración de portadores fue de $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Además, la resistividad eléctrica fue de $1.65 \times 10^2 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$. Esto se traduce en que el ZnO presenta un comportamiento tipo-n, lo que lo hace adecuado para ser usado como una de las dos capas de la heterounión p-n.

3.3 Heterounión de CuO-p/ZnO-n

3.3.1 Caracterización estructural del CuO

Una vez que se estableció el proceso para obtener los semiconductores tipo-p y tipo-n por separado a partir de la caracterización estructural y eléctrica, se procedió a fabricar la heterounión de CuO-p/ZnO-n. Los contactos elaborados para obtener una respuesta de tipo óhmico, tanto en CuO como en el ZnO, fueron Au y Pt. Debido a que la secuencia

experimental implicó depositar la película de ZnO sobre la de CuO, y teniendo en cuenta que para obtener la película de ZnO se usaron temperaturas de 800 y 500 °C, se realizó caracterización estructural por difracción de rayos-X de la heterounión de CuO-p/ZnO-n para observar una posible transición de fase de la estructura de CuO (figura 3.12). Se observan picos correspondientes a las estructuras de ZnO, Au y CuO. Sin embargo, no se encontraron picos correspondientes a la fase de Cu₂O, lo que indica que aún con el tratamiento térmico indirecto al que fue expuesta la película de CuO, no se provocó una transición de fase en su estructura. Los picos de Au corresponden a los contactos metálicos de la heterounión.

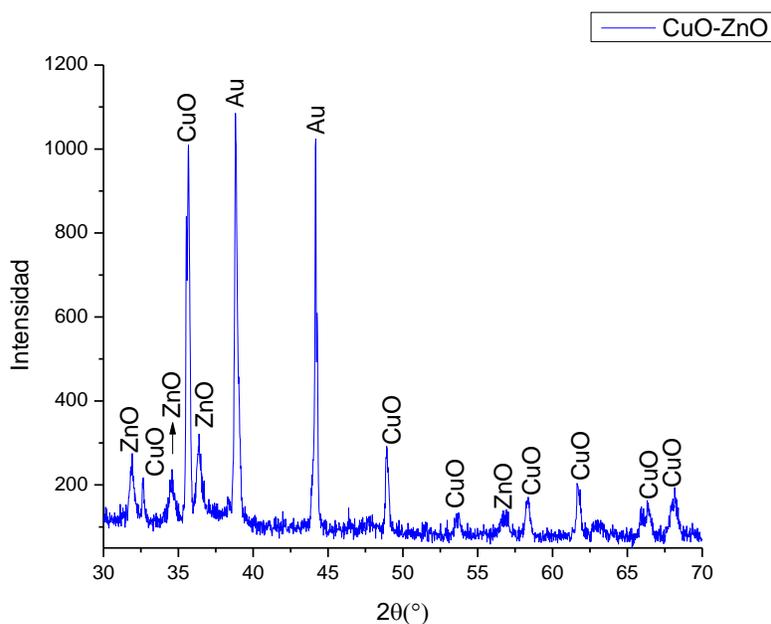


Figura 3.12 Difractograma de rayos-X de la heterounión de CuO-p/ZnO-n.

El espectro Raman de la película de CuO una vez que la heterounión se formó se presenta en la figura 3.13. Se observan tres bandas de dispersión 295, 340 y 627 cm^{-1} , las cuales corresponden a los modos de vibración Raman característicos de la estructura de CuO. En comparación a la medición que se realizó a la película de CuO previo a la formación de la heterounión se observa un corrimiento a números de onda menores, la relación entre las intensidades de las bandas se mantiene; además, no se observaron picos asociados a otra fase de óxido de cobre, lo que indica que la estructura de CuO no se modifica aún después de los tratamientos térmicos y procesos realizados para la deposición del ZnO sobre CuO.

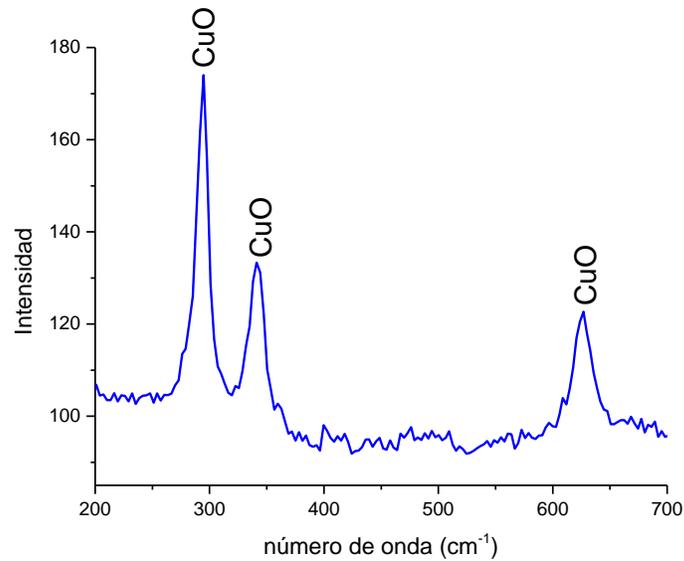


Figura 3.13 Espectro Raman de la capa de CuO una vez que se formó la heterounión de CuO-p/ZnO-n.

3.3.2 Mediciones de corriente-voltaje de la heterounión

En la figura 3.14 se presenta la curva I-V de la heterounión de CuO-P/ZnO-n, la cual se formó usando CuO obtenido por oxidación térmica de cobre. Dentro del rango de medición se observa una curva que no es lineal durante la polarización directa de la heterounión, lo que sugiere que existe un punto o umbral alrededor de los 6 V, donde la pendiente de la curva de I-V se incrementa, indicando una reducción en la resistencia eléctrica de la unión. Este resultado sugiere un comportamiento semejante al de un diodo de unión p-n, donde existe un voltaje de activación o “encendido”, en el cual los portadores de carga pueden atravesar con mayor facilidad la unión p-n debido a la reducción de la barrera de potencial, originada por el incremento en el campo eléctrico [69]. Sin embargo, también se debe mencionar que el cambio de la pendiente de la curva I-V no es abrupto para justificar un cambio en el régimen de conducción. Además, los niveles de corriente dentro del rango estudiado se encuentran en microamperes, lo que sugiere que, en comparación a diodos comerciales tales como el de

silicio, su aplicación potencial se ve limitada por el bajo manejo de potencia del dispositivo. Recientemente se ha encontrado que se puede formar una heterounión de CuO-p/ZnO-n usando un procedimiento similar, aunque el CuO se obtiene por oxidación térmica, en lugar del presente reporte, en el cual se obtuvo mediante la combinación de pulverización catódica y tratamiento térmico [69]. Como dato adicional, la concentración de portadores para las películas de CuO en el trabajo referido, es de cuatro órdenes de magnitud por debajo de la aquí reportada, y los contactos eléctricos que se usaron fueron con el metal Ag.

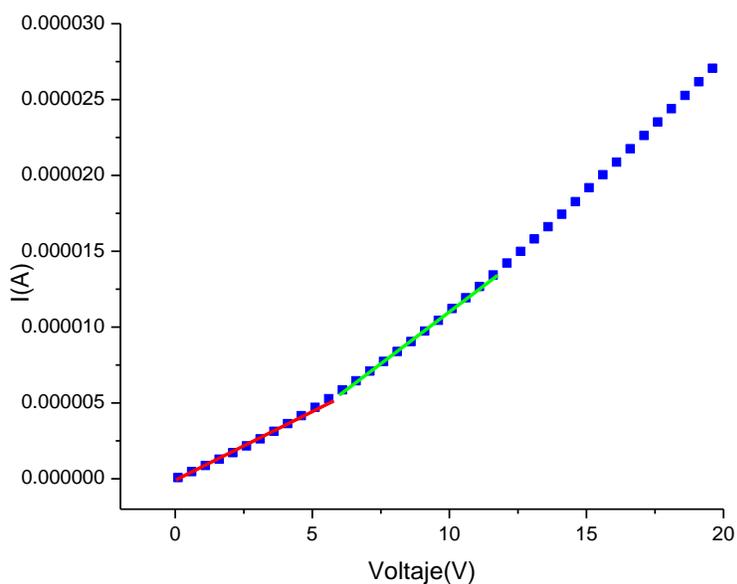


Figura 3.14 Curva I-V de la heterounión de CuO-p/ZnO-n. El CuO se obtuvo mediante oxidación térmica de cobre.

Conclusiones

En este trabajo se fabricaron las heterouniones de CuO-p/ZnO-n combinando las técnicas de evaporación térmica, oxidación térmica y pulverización catódica. En términos de los experimentos, se combinaron las diferentes técnicas de obtención tanto para obtener cada semiconductor, como para depositar los contactos eléctricos. Las conclusiones principales se mencionan a continuación:

-Se obtuvieron películas de ZnO puras y de alta calidad, usando las técnicas de evaporación y oxidación térmicas. Si bien, el ZnO es un semiconductor previamente estudiado en otros trabajos, el proceso de evaporación térmica de Zn a presión atmosférica permitió obtener películas puras y cristalinas de Zn, lo cual se comprobó por la técnica de DRX.

-Se determinó que el CuO obtenido por la técnica de oxidación térmica es adecuado para la formación de la heterounión de CuO-p/ZnO-n. Inicialmente se había descartado su uso debido a que se conoce que el espesor del CuO después de la oxidación térmica de Cu es de unos cuantos micrómetros, lo que dificulta la medición de I-V a través de la estructura. Sin embargo, debido a que la medición de I-V fue sobre la superficie, el espesor no tuvo un efecto que modificara el comportamiento eléctrico del CuO.

-Se obtuvieron películas de CuO por medio de las técnicas de pulverización catódica y tratamiento térmico. La caracterización por DRX mostró que después del tratamiento térmico de las películas de Cu₂O, la fase que prevalece es la de CuO, lo que demostró que se pueden obtener películas puras y de alta calidad de CuO.

-La medición eléctrica por efecto Hall indicó que las películas de CuO obtenidas usando la técnica de pulverización catódica, exhiben una conductividad tipo-p, lo que en relación con las películas de CuO obtenidas por oxidación térmica muestra que independientemente de la técnica de obtención, el CuO exhibe de manera natural dicha conductividad.

-Dentro de las mediciones de I-V del contacto eléctrico de las películas de CuO, se encontró que los tres contactos usados (Au, Ag y Pt) forman contactos ohmicos con el CuO. Particularmente, el Au fue el metal con mejor desempeño en relación con la disipación de potencia a través del contacto eléctrico.

-Se demostró que el mecanismo de transporte de corriente a través de la unión metal/CuO es conducción termiónica, el cual se obtuvo mediante el cálculo del parámetro de Padovani-

Stratton. Dicho mecanismo de conducción fue condicionado por la relativa baja concentración de portadores que se encontró en las películas de CuO.

-La heterounión formada por el CuO obtenido por oxidación térmica y el ZnO obtenido por evaporación y oxidación térmicas, mostró un comportamiento semejante al de un diodo comercial; donde existe un voltaje de umbral para la conducción de corriente en polarización. Sin embargo, el cambio en la pendiente no es representativo, y de hecho, se origina después de los 5 V, a diferencia de los diodos comerciales.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo para el desarrollo del trabajo de tesis al proyecto: Ciencia Básica CONACyT A1-S-33899 “Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de nano islas de cobre y oro sometidas a tratamientos térmicos”.

Referencias

- [1] J. M. Teijón, J. A. García, Y. Jiménez, I. Guerrero, La Química en Problemas, 2ª ed. Ciudad de México, México: Alfaomega, 2017.
- [2] A. Mercado Mercado, M. Martínez Facio, F. Favilo Flores, A. García Moya, "Historia y Evolución de la Industria de los Semiconductores y la Integración de México en el Sector," *European Scientific Journal*, vol. 12, no. 18, pp. 65-78, Jun. 2016, available: <http://dx.doi.org/10.19044/esj.2016.v12n18p65>
- [3] <https://www.uopeople.edu/blog/society-too-dependent-on-technology/>
- [4] Sida Feng, Christopher L. Magee, Technological development of key domains in electric vehicles: Improvement rates, technology trajectories and key assignees, *Applied Energy*, Volume 260, 2020.
- [5] Sze, S. M. (1985). *Semiconductor devices, physics and technology*. New York: Wiley.
- [6] hapter 6 - Progress of the Semiconductor and Silicon Industries – Growing Semiconductor Markets and Production Areas, Editor(s): Toshiro Doi, Ioan D. Marinescu, Syuhei Kurokawa, *Advances in CMP Polishing Technologies*, William Andrew Publishing, 2012, Pages 297-304,
- [7] Tran, T. H., & Nguyen, V. T. (2014). Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review. *International Scholarly Research Notices*.
- [8] Masudy-Panah, S., Kakran, M., Lim, Y.-F., Chua, C. S., Tan, H. R., & Dalapati, G. K. (2016). Graphene nanoparticle incorporated CuO thin film for solar cell application. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*.

- [9] Rezaie, A. B., Montazer, M., & Rad, M. M. (2017). A cleaner route for nanocolouration of wool fabric via green assembling of cupric oxide nanoparticles along with antibacterial and UV protection properties. *Journal of Cleaner Production*.
- [10] Jacukowicz-Sobala, I., Ociński, D., Mazur, P., Stanisławska, E., & Kociołek-Balawejder, E. (2018). Evaluation of hybrid anion exchanger containing cupric oxide for As(III) removal from water. *Journal of Hazardous Materials*.
- [11] Safaei, M., & Taran, M. (2017). Optimized synthesis, characterization, and antibacterial activity of an alginate-cupric oxide bionanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*.
- [12] Thiagarajan K, Theerthagiri J, Senthil R A and Madhavan J 2017 *J. Mater. Sci.: Mater. Electro.* 28 17354–62.
- [13] Thiagarajan K, Theerthagiri J, Senthil R A, Arunachalam P, Madhavan J and Ghanem M A 2018 *J. Solid State Electrochem.* 22 527–36.
- [14] Theerthagiri J, Thiagarajan K, Senthilkumar B, Khan Z, Senthil R A, Arunachalam P and Ashokkumar M 2017, *ChemistrySelect* 2 201–10.
- [15] Ghanem M A, Arunachalam P, Amer M S and Al-Mayouf A M 2018 *Mater. Chem. Phys.* 213 56–66.
- [16] Basanth S. Kalanoor, Hyungtak Seo, Shankara S. Kalanur, Recent developments in photoelectrochemical water-splitting using WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanode: A review, *Materials Science for Energy Technologies*, Volume 1, Issue 1, 2018, Pages 49-62.
- [17] Chengjun Dong, Rongjun Zhao, Lijia Yao, Yan Ran, Xu Zhang, Yude Wang, A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 820, 2020.

- [18] Neamen, D. A. (2003). *Semiconductor physics and devices: basic principles*. McGraw-hill.
- [19] Sze, S. M. (2008). *Semiconductor devices: physics and technology*. John wiley & sons.
- [20] Mishra, U. K., & Singh, J. (2008). *Semiconductor device physics and design* (Vol. 83). Dordrecht: Springer.
- [21] Yu, X., Marks, T. & Facchetti, A. Metal oxides for optoelectronic applications. *Nature Mater* 15, 383–396 (2016). <https://doi.org/10.1038/nmat4599>
- [22] Ogale, S. B., Venkatesan, T. V., & Blamire, M. (Eds.). (2013). *Functional metal oxides: new science and novel applications*. John Wiley & Sons.
- [23] Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi chemical society*, 19(5), 462-464.
- [24] Wang, Z., Nayak, P. K., Caraveo-Frescas, J. A., & Alshareef, H. N. (2016). Recent developments in p-Type oxide semiconductor materials and devices. *Advanced Materials*, 28(20), 3831-3892.
- [25] Liu, L., Mei, Z., Tang, A., Azarov, A., Kuznetsov, A., Xue, Q. K., & Du, X. (2016). Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO. *Physical Review B*, 93(23), 235305.
- [26] Han, J., Chang, J., Wei, R., Ning, X., Li, J., Li, Z., ... & Yang, Y. (2018). Mechanistic investigation on tuning the conductivity type of cuprous oxide (Cu₂O) thin films via deposition potential. *international journal of hydrogen energy*, 43(30), 13764-13777.

- [27] Wei, N, Cui, H, Wang, C, et al. Bi₂O₃ nanoparticles incorporated porous TiO₂ films as an effective p-n junction with enhanced photocatalytic activity. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017; 100: 1339– 1349. doi:10.1111/jace.14667
- [28] Peidong Wu, Zhifeng Liu, Dong Chen, Miao Zhou, Jindong Wei, Flake-like NiO/WO₃ p-n heterojunction photocathode for photoelectrochemical water splitting, *Applied Surface Science*, Volume 440, 2018, Pages 1101-1106.
- [29] Rzaij JM, Ibrahim IM, Alalousi MA, Habubi NF. *Optik* 2018;172:117.
- [30] López R, Viguera-Santiago E, Vilchis-Nestor AR, Castrejón-Sánchez VH, Camacho-López MA, Torres-Gómez N. *Results Phys* 2017;7:1818.
- [31] Sham Lal M, Lavanya T, Ramaprabhu S, Beilstein J *Nanotechnol* 10; 2019: 781.
- [32] Steiger P, Zhang J, Harrabi K, Hussein IA, Downing JM, McLachlan MA. *Thin Solid Films* 2018;645:417.
- [33] Rokhmat M, Wibowo E, Sutisna, Khairurrijal, Abdullah M. *Proc Eng* 2017;170:72.
- [34] Tavakoli MM, Tavakoli R, Nourbakhsh Z, Waleed A, Virk US, Fan Z. *Adv Mater Interfaces* 2016;3:1500790.
- [35] Lu D, Zelekew OA, Abay AK, Huang Q, Chen X, Zheng Y. *RSC Adv* 2019;9:2018.
- [36] Ong CB, Ng LY, Mohammad AW. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;81:536.
- [37] Zhao, S., Shen, Y., Hao, F., Kang, C., Cui, B., Wei, D., & Meng, F. (2021). P-n junctions based on CuO-decorated ZnO nanowires for ethanol sensing application. *Applied Surface Science*, 538, 148140.

- [38] Haddad, M., Belhadi, A., Boudjellal, L., & Trari, M. (2021). Photocatalytic hydrogen production on the hetero-junction CuO/ZnO. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(75), 37556-37563.
- [39] Ji, Y., Jung, U., Xian, Z., Kim, D., Yu, J., & Park, J. (2020). Ultraviolet photodetectors using hollow p-CuO nanospheres/n-ZnO nanorods with a p-n junction structure. *Sensors and Actuators A: Physical*, 304, 111876.
- [40] Jayakrishnan, R., Anand, A. M., & Nair, V. G. (2020). Flexible CuO–ZnO nano-bulk junction with photovoltaic response. *Materials Research Express*, 6(12), 1250d9.
- [41] Floyd, T. L. (2008). *Dispositivos electrónicos*. Pearson Educación.
- [42] Seeger, K. (2013). *Semiconductor physics*. Springer Science & Business Media.
- [43] Böer, K. W., & Pohl, U. W. (2023). *Semiconductor physics*. Springer Nature.
- [44] Martínez-Saucedo, G., Castanedo-Pérez, R., Torres-Delgado, G., Márquez-Marín, J., & Zelaya-Ángel, O. (2019). Cuprous oxide/cadmium stannate heterojunction diodes obtained by dip-coating method. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 153-159.
- [45] Beléndez, A., Pastor Antón, C., & Martín García, A. (1992). *Temas de Física para Ingeniería: El diodo de unión*. Fundamentos Físicos de la Informática.
- [46] Rashid, M. H. (2004). *Electrónica de potencia: circuitos, dispositivos y aplicaciones*. Pearson Educación.
- [47] Malvino, A. P., & Bates, D. J. (1991). *Principios de electrónica* (Vol. 2, p. 34). McGraw-Hill.

- [48] Büyükbaş Uluşan, A., Tataroğlu, A., Azizian-Kalandaragh, Y., & Altındal, Ş. (2018). On the conduction mechanisms of Au/(Cu₂O–CuO–PVA)/n-Si (MPS) Schottky barrier diodes (SBDs) using current–voltage–temperature (I–V–T) characteristics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(1), 159-170
- [49] Zhu, J., Xiong, J., Cheng, G., Li, W., & Dou, S. (2019). Promoting solar-to-hydrogen evolution on Schottky interface with mesoporous TiO₂-Cu hybrid nanostructures. *Journal of colloid and interface science*, 545, 116-127.
- [50] Wang, X., & Cho, H. J. (2018). Morphologies and electrical properties of multiple CuO nanowire-based device controlled by electroplating and thermal oxidation process. *Microsystem Technologies*, 24(6), 2719-2726.
- [51] Caglar, Y., Caglar, M., & Ilican, S. (2018). XRD, SEM, XPS studies of Sb doped ZnO films and electrical properties of its based Schottky diodes. *Optik*, 164, 424-432
- [52] Yadav, A. B., & Sannakashappanavar, B. S. (2019). True Ohmic contact on RF sputtered ZnO thin film by using the nonalloy Ti/Au metallization scheme. *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 701-709.
- [53] Tamayo, K., Lopera, W., Reyes, D., Gómez, M., Marín, L., Gross, K., & Amaya, C. (2022). Influencia del tratamiento térmico en las propiedades estructurales y ópticas de nanoestructuras basadas en óxidos de cobre. *Ingeniería y competitividad*, 24(1), e21611349.
- [54] Ansari, F., Sheibani, S., & Fernández-García, M. (2019). Characterization and performance of Cu₂O nanostructures on Cu wire photocatalyst synthesized in-situ by chemical and thermal oxidation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(14), 13675-13689.
- [55] Grondahl, L. O. (1933). The copper-cuprous-oxide rectifier and photoelectric cell. *Reviews of Modern Physics*, 5(2), 141.

- [56] Zainul, R., Oktavia, B., Dewata, I., & Efendi, J. (2018, April). Thermal and Surface Evaluation on The Process of Forming a Cu₂O/CuO Semiconductor Photocatalyst on a Thin Copper Plate. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 335, No. 1, p. 012039). IOP Publishing.
- [57] Raghavendra, P. V., Bhat, J. S., & Deshpande, N. G. (2018). Visible light sensitive cupric oxide metal-semiconductor-metal photodetectors. *Superlattices and Microstructures*, 113, 754-760.
- [58] Mahmoodi, A., Solaymani, S., Amini, M., Nezafat, N. B., & Ghoranneviss, M. (2018). Structural, morphological and antibacterial characterization of CuO nanowires. *Silicon*, 10(4), 1427-1431.
- [59] Bagga, S., Akhtar, J., & Mishra, S. (2018, July). Synthesis and applications of ZnO nanowire: A review. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1989, No. 1, p. 020004). AIP Publishing LLC.
- [60] Alsultany, F. H., Hassan, Z., Ahmed, N. M., Elafadill, N. G., & Abd, H. R. (2018). Effects of ZnO seed layer thickness on catalyst-free growth of ZnO nanostructures for enhanced UV photoresponse. *Optics & Laser Technology*, 98, 344-353
- [61] Erdogan, N. H., Kutlu, T., Sedefoglu, N., & Kavak, H. (2021). Effect of Na doping on microstructures, optical and electrical properties of ZnO thin films grown by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 881, 160554.
- [62] Ali, R. S., Sharba, K. S., Jabbar, A. M., Chiad, S. S., Abass, K. H., & Habubi, N. F. (2020). Characterization of ZnO thin film/p-Si fabricated by vacuum evaporation method for solar cell applications. *NeuroQuantology*, 18(1), 26.
- [63] Borysiewicz, M. A. (2019). ZnO as a functional material, a review. *Crystals*, 9(10), 505.

- [64] S. Mridha, D. Basak, Investigation of a p-CuO/n-ZnO thin film heterojunction for H₂ gas-sensor applications, *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 928–932.
- [65] Kuş, F. Ö., Serin, T., & Serin, N. (2009). Current transport mechanisms of n-ZnO/p-CuO heterojunctions. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 11(11), 1855.
- [66] Castrejón-Sánchez, V. H., Solis, A. C., López, R., Encarnación-Gomez, C., Morales, F. M., Vargas, O. S., Mastache-Mastache, J. E., & Sánchez, G. V. (2019). Thermal oxidation of copper over a broad temperature range: Towards the formation of cupric oxide (CuO). *Materials Research Express*, 6(7), [075909].
- [67] Jeung Sun Ahn, Ramchandra Pode, Kwang Bae Lee, Stoichiometric p-type Cu₂O thin films prepared by reactive sputtering with facing target, *Thin Solid Films*, Volume 623, 2017, Pages 121-126,
- [68] Mastache, J. E. M., López, R., Santiago, E. V., & Vargas, O. S. (2023). Platinum (Pt), Gold (Au), and silver (Ag) ohmic contacts to cupric oxide (CuO) films deposited by air-based sputtering and thermal annealing. *Results in Physics*, 106292.
- [69] López, R., Villa-Sánchez, G., de la Cruz, I. V., Encarnacion-Gomez, C., Castrejón-Sánchez, V. H., Coyopol, A., ... & Leyva-Porras, C. (2021). Cupric oxide (CuO)/zinc oxide (ZnO) heterojunction diode with low turn-on voltage. *Results in Physics*, 22, 103891.
- [70] Yi, C. X., Wang, S. K., XU, X. B., Tian, Y. F., & Bao, M. D. (2023). Study on plasma cleaning of surface contaminants on pure copper. *Materials Research Express*, 10(1), 016506.
- [71] Foadi, F., ten Brink, G. H., Mohammadizadeh, M. R., & Palasantzas, G. (2019). Roughness dependent wettability of sputtered copper thin films: The effect of the local surface slope. *Journal of Applied Physics*, 125(24), 244307.

[72] Shukor, A. H., Alhattab, H. A., & Takano, I. (2020). Electrical and optical properties of copper oxide thin films prepared by DC magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 38(1), 012803.

[73] Almazán, C., Viguera Santiago, E., López, R., Hernández López, S., Castrejón Sánchez, V. H., Esparza, A., & Gómez, C. E. (2021). Cu₄O₃ thin films deposited by non-reactive rf-magnetron sputtering from a copper oxide target. *Revista mexicana de física*, 67(3), 495-499.

[74] Jonas Deuermeier, Hongjun Liu, Laetitia Rapenne, Tomás Calmeiro, Gilles Renou, Rodrigo Martins, David Muñoz-Rojas, and Elvira Fortunato , "Visualization of nanocrystalline CuO in the grain boundaries of Cu₂O thin films and effect on band bending and film resistivity", *APL Materials* 6, 096103 (2018).

[75] Lingqin Huang, Mali Xia, Xiaogang Gu, A critical review of theory and progress in Ohmic contacts to p-type SiC, *Journal of Crystal Growth*, Volume 531, 2020, 125353,
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125353>

[76] F. P. Koffyberg and F. A. Benko , "A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO", *Journal of Applied Physics* 53, 1173-1177 (1982).
<https://doi.org/10.1063/1.330567>

[77] Herbert B. Michaelson , "The work function of the elements and its periodicity", *Journal of Applied Physics* 48, 4729-4733 (1977).
<https://doi.org/10.1063/1.323539>

[78] Ot, Hakan and Serin, Tülay, The Electrical Characterization of FTO/TiO₂/CuO Diode Fabricated by DC Magnetron Sputtering Method.
<http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3980024>

[79] R. Yatskiv, S. Tiagulskiy, J. Grym, J. Vaniš, N. Bašínová, P. Horak, A. Torrasi, G. Ceccio, J. Vacik, M. Vrňata, Optical and electrical characterization of CuO/ZnO heterojunctions, Thin Solid Films, Volume 693, 2020,137656

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137656>

[80] Stephen J. Fonash, Chapter Three - Structures, Materials, and Scale, Editor(s): Stephen J. Fonash, Solar Cell Device Physics (Second Edition), Academic Press, 2010, Pages 67-120,

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374774-7.00003-0>.

[81] R. R. Lieten, S. Degroote, M. Kuijk, and G. Borghs , "Ohmic contact formation on *n*-type Ge", Appl. Phys. Lett. 92, 022106 (2008).

<https://doi.org/10.1063/1.2831918>.

[82] Morasch, J., Wardenga, H.F., Jaegermann, W. and Klein, A. (2016), Influence of grain boundaries and interfaces on the electronic structure of polycrystalline CuO thin films. Phys. Status Solidi A, 213: 1615-1624.

<https://doi.org/10.1002/pssa.201533018>