

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

CICESE© 2024. Todos los derechos reservados

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

Síntesis de películas delgadas de ZnO tipo p depositadas por ablación láser reactiva, para la fabricación de microdiodos y microtransistores.

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Angel Regalado Contreras

Ensenada, Baja California, México
2024

Tesis defendida por
Angel Regalado Contreras

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Wencel José De la Cruz Hernández

Director de tesis

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez

Dra. María del Carmen Maya Sánchez

Dra. Eunice Vargas Viveros

Dr. Manuel Ángel Quevedo López



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Angel Regalado Contreras** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias.

Síntesis de películas delgadas de ZnO:N tipo p depositadas por ablación láser reactiva, para la fabricación de microdiodos y microtransistores.

Resumen aprobado por:

Dr. Wencel José De la Cruz Hernández
Director de tesis

En el presente trabajo se investigó la síntesis de películas delgadas de ZnO dopadas con nitrógeno (ZnO:N) mediante la técnica de depósito por láser pulsado, a temperatura ambiente. Para lograr la conductividad tipo p se realizaron 3 etapas de investigación. Primero se realizó una serie de películas delgadas de ZnO y se estudiaron sus propiedades. Posteriormente se depositó una serie de películas delgadas de ZnO:N tipo n y se determinó ajustar los parámetros de depósito. Finalmente, se logró obtener la conductividad tipo p en películas delgadas de ZnO:N, a temperatura ambiente, sin necesidad de recocido. Se controló con precisión la incorporación de oxígeno y nitrógeno, ajustando los flujos de N_2 y O_2 . Esto permitió obtener películas tipo p sin necesidad de recocido, que sistemáticamente exhibieron relaciones atómicas O/Zn entre 1 y 1.1 con un 2% at de nitrógeno. Al final del estudio se midieron muestras anecdóticas de ZnO:N que exhibieron conductividad tipo p hasta 20 meses después de depositadas. No obstante, el monitoreo preciso de la estabilidad química y eléctrica se realizó en un periodo de 9 meses. Se investigaron las propiedades químicas, eléctricas, morfológicas, luminiscentes, ópticas y estructurales de las películas delgadas de ZnO:N tipo p. Finalmente, se garantizó la reproducibilidad y la conductividad tipo p, al depositar películas delgadas de ZnO:N tipo p, sobre vidrio, SiO_2 térmico (oxidado en oblea de silicio), cuarzo, silicio, poliamida y Al_2O_3 (depositado sobre obleas de silicio). Se realizaron estudios de procesamiento por fotolitografía en las películas delgadas de ZnO:N tipo p, para fabricación de patrones micrométricos. Se obtuvo un control fino en la tasa de depósito y la tasa de decapado del material. También, se analizó la homogeneidad de los espesores en sustratos con dimensiones similares a las de los sustratos para la fabricación de dispositivos. Finalmente, se produjeron patrones micrométricos, de excelente definición y de paredes suaves. Se usaron las películas delgadas de ZnO:N tipo p para fabricar diodos de homounión, utilizando fotolitografía, que mostraron estabilidad, con un voltaje de umbral de 1.04 V inicialmente y 1.09 V tras nueve meses de envejecimiento. También, se fabricaron diodos sobre poliamida, que fueron sometidos hasta 10,000 ciclos de flexión mecánica, a diferentes radios de curvatura, demostrando un desempeño similar a los diodos fabricados sobre vidrio. Finalmente, se fabricaron transistores de películas delgadas sobre vidrio. Aunque el desempeño de los transistores fue pobre, se verificó la conductividad tipo p del canal y se obtuvo regulación por efecto de campo eléctrico. De esta investigación se concluye que las películas ZnO:N tipo p depositadas son prometedoras para la fabricación de diversos dispositivos electrónicos en el campo de electrónica flexible y transparente.

Palabras clave: Semiconductores, ZnO:N, conductividad tipo p, películas delgadas, microfabricación, diodos, transistores

Abstract of the thesis presented by **Angel Regalado Contreras** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Nanosciences.

Synthesis of p-type ZnO:N thin films deposited by reactive laser ablation for the fabrication of microdiodes and microtransistors

Abstract approved by:

PhD. Wencel José De la Cruz Hernandez
Thesis Director

In present work, the synthesis of nitrogen-doped ZnO thin films (ZnO:N) was investigated using the pulsed laser deposition technique at room temperature. To achieve p-type conductivity, three stages of research were conducted. First, a series of ZnO thin films was deposited, and their properties were studied. Subsequently, a series of n-type ZnO:N films was deposited, and deposition parameters were adjusted. Finally, p-type conductivity was achieved in ZnO:N thin films at room temperature without the need of annealing. The incorporation of oxygen and nitrogen into the films was precisely controlled just by adjusting N₂ and O₂ flows. The p-type films had O/Zn ratios between 1 and 1.1, with 2% at. of nitrogen. At the end of the study, anecdotal witnesses of ZnO:N samples showed p-type conductivity up to 20 months after deposition. However, a precise monitoring of chemical and electrical stability was conducted and confirmed after 9 months. The chemical, electrical, morphological, luminescent, optical, and structural properties of the p-type ZnO:N thin films were investigated. Finally, reproducibility and p-type conductivity were verified by depositing p-type ZnO:N films on glass, thermal SiO₂ (oxidized on silicon wafers), quartz, silicon, polyamide, and Al₂O₃ (deposited on silicon wafers). Studies were conducted on the processing of p-type ZnO films for micro patterning fabrication. Growth rate and etching rate fine control were obtained. The homogeneity of thicknesses was also analyzed on substrates with similar dimensions to those used in device fabrication. Finally, micrometric patterns were produced using the p-ZnO:N thin films, with excellent definition and smooth walls. The p-type ZnO thin films were used to fabricate homojunction diodes using photolithography, showing stability with an initial threshold voltage of 1.04 V and a threshold voltage of 1.09 V after nine months of aging. Diodes were also fabricated on polyamide, subjected to up to 10,000 mechanical bending cycles, at different curvature radius, demonstrating similar performance to diodes fabricated on glass. Finally, thin-film transistors were fabricated on glass. Although the performance of the transistors was poor, the p-type conductivity of the channel was verified, and field effect amplification was demonstrated. From this research, it can be concluded that the p-type ZnO:N films deposited here are promising for the fabrication of electronic devices in the field of flexible and transparent electronics.

Keywords: Semiconductors, ZnO:N, p-type conductivity, thin films, microfabrication, diodes, transistors

Dedicatoria

“Los doctores y ulemas, ¡oh rey de los árabes!, no ignoran que la Matemática surgió con el despertar del alma humana. Pero no surgió con fines utilitarios. Fue el ansia de resolver el misterio del Universo lo que dio a esta ciencia su primer impulso. Su verdadero desarrollo resultó, pues, ante todo del esfuerzo de penetrar y comprender lo Infinito. Y aún hoy, después de haber pasado siglos intentando en vano apartar el pesado velo de la ignorancia, es la búsqueda del Infinito lo que nos hace avanzar.

El progreso material de los hombres depende de las investigaciones abstractas o científicas del presente, y será a los hombres de ciencia, que trabajan para fines puramente científicos sin pensar en la aplicación práctica de sus doctrinas, a quienes deberá la Humanidad su desarrollo material en tiempos futuros. — Beremiz hizo una pequeña pausa, y prosiguió luego con espiritual sonrisa:

—Cuando el matemático efectúa sus cálculos o busca nuevas relaciones entre los números, no busca la verdad para fines utilitarios. Cultivar la ciencia por su utilidad práctica, inmediata, es desvirtuar el alma de la propia ciencia. La teoría estudiada hoy, y que nos parece inútil, tendrá quizá proyecciones inimaginadas en un futuro. ¿Quién podrá imaginar ese enigma, a través de los siglos? ¿Quién podrá resolver la gran incógnita de los tiempos venideros desde la ecuación del presente? ¡Sólo Allah sabe la verdad! Y es posible que las investigaciones teóricas de hoy proporcionen dentro de mil o dos mil años, recursos preciosos para la práctica.

Conviene no olvidar que la Matemática, aparte de su objetivo de resolver problemas, calcular áreas y medir volúmenes, tiene finalidades mucho más elevadas. Por tener tan alto valor en el desarrollo de la inteligencia y del raciocinio, la Matemática es uno de los caminos más seguros para llevar al hombre a sentir el poder del pensamiento, la magia del espíritu. La Matemática es, en fin, una de las verdades eternas, y como tal, lleva a la elevación del espíritu, a la misma elevación que sentimos al contemplar los grandes espectáculos de la Naturaleza, a través de los cuales sentimos la presencia de Allah, eterno y omnipotente. Hay pues ¡oh ilustre visir Nahum-Ibn-Nahum! como ya dije, un pequeño error por vuestra parte.

Cuento los versos de un poema, calculo la altura de una estrella, cuento el número de franjas de un vestido, mido el área de un país o la fuerza de un torrente, aplico en fin las fórmulas algebraicas y los principios geométricos, sin ocuparme del lucro que pueda resultar de mis cálculos y estudios. Sin el sueño y la fantasía, la ciencia se envilece. Es ciencia muerta. ¡Uassalam! —”

El hombre que calculaba- Malba Tahan. Fragmento

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, Baja California. Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México. Al proyecto CONAHCyT No. 194758. Al proyecto DGAPA-UNAM No. IT101021. Al proyecto Laboratorio Nacional de Nanofabricación (CNYN-CONAHCyT). Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por la beca de manutención para estudios de posgrado, otorgada bajo el CVU número 843112.

Al Dr. Wencil José de la Cruz Hernández, por fungir como mi mentor científico durante todos mis estudios de posgrado; por guiarme con expertiz y pericia hacia los experimentos óptimos y advertirme paciente y constantemente de los experimentos potencialmente improductivos, aún sabiendo que yo de todas formas los haría. Al Dr. Mario Humberto Farías Sánchez, a la Dra. María del Carmen Maya Sánchez, a la Dra. Eunice Vargas Viveros, y al Dr. Manuel Ángel Quevedo López, por su tiempo para reuniones de avances, comentarios constructivos, y demás aportaciones significativas que contribuyeron a llevar a buen término el desarrollo del presente trabajo.

Al personal del CNYN que brinda soporte técnico en la Unidad de Nanofabricación. Al Dr. Felipe Castellón, Dr. Harvi Castillo, a la Dra. Noemí Abundiz y a la M.I. Irene Barberena, por su apoyo técnico en dichas instalaciones, cruciales para el desarrollo de mi proyecto doctoral.

A Ana Luisa, Angélica, Arturo, D.P., Cristian, Emilio, Ferney, Jared, Josh, la Moño, Mario, Miguel, Minelly, Paul y Santi, quienes directa e indirectamente aportaron al desarrollo del presente trabajo con sus experimentos, comentarios, y apoyo durante su estadía en el grupo de investigación científica NANODID, del que formé parte.

Por último, pero igual de importante, a los mexicanos que pagan impuestos, por subsidiar (quizás involuntariamente) mi beca de doctorado, la creación y mantenimiento mismo de las instituciones involucradas, así como los proyectos de investigación de las mismas. Financiando también todos aquellos bienes públicos que hacen posible la existencia y desarrollo de la ciencia en México. Tú también pagas impuestos; este trabajo también fue posible gracias a ti. :)

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	5
1.1.1. ZnO de conductividad tipo p.....	6
1.2. Hipótesis	10
1.3. Objetivos.....	11
1.3.1. Objetivo general.....	11
1.3.2. Objetivos específicos.....	11
Capítulo 2. Metodología	12
2.1. Depósito de películas delgadas de ZnO tipo n y tipo p.....	12
2.2. Caracterización de películas delgadas de ZnO tipo n y tipo p	14
2.3. Depósito de películas delgadas para fabricación de dispositivos.....	15
2.4. Fabricación de microdispositivos.....	16
2.5. Mediciones eléctricas de los dispositivos.....	18
Capítulo 3. Resultados y discusiones	19
3.1. Síntesis de películas delgadas de ZnO tipo n.....	19

3.1.1. Propiedades químicas	19
3.1.2. Propiedades eléctricas	24
3.1.3. Propiedades luminiscentes	26
3.1.4. Propiedades morfológicas.....	28
3.2. Síntesis de películas delgadas de ZnO:N tipo n	30
3.2.1. Propiedades químicas	30
3.2.2. Propiedades eléctricas	34
3.3. Películas delgadas de ZnO:N tipo p	37
3.3.1. Propiedades químicas	37
3.3.2. Propiedades eléctricas	38
3.3.3. Propiedades luminiscentes	39
3.3.4. Morfología superficial, transmitancia y estructura cristalina	41
3.4. Estabilidad de las películas delgadas de ZnO:N tipo p.....	43
3.4.1. Estabilidad química	43
3.4.2. Estabilidad eléctrica	45
3.5. Depósito de películas delgadas de ZnO:N tipo p en diferentes sustratos.....	46
3.5.1. Propiedades químicas	46
3.5.2. Propiedades eléctricas	48
3.5.3. Propiedades luminiscentes	50
3.5.4. Morfología de la superficie	54
3.6. Sobre la conductividad en las películas de ZnO tipo n y ZnO:N tipo p	55
3.7. Procesamiento de las películas delgadas de ZnO:N tipo p para la fabricación de dispositivos ..	59
3.8. Fabricación de diodos de homounión p-n mediante fotolitografía	62
3.8.1. Fabricación sobre vidrio.....	64
3.8.2. Fabricación sobre poliamida	66
3.9. Fabricación de transistores de películas delgadas	75

Capítulo 4. Conclusiones	81
Literatura citada	83
Anexos	90

Lista de figuras

Figura	Página
Figura 1. Curvas IV de los únicos dos reportes de TFTs basados en películas delgadas de ZnO de conductividad tipo p. La curva del lado izquierdo fue reportada por Chiang (Wager, 2008) y la del lado derecho, por Lee y Lin (2014).....	10
Figura 2. Espectros de XPS-BR de las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes presiones de O ₂	20
Figura 3. Espectros XPS-AR normalizados del O 1s en las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes presiones. Los cuadros son los datos puros de la medición, y las líneas sólidas son los ajustes gaussianos.....	21
Figura 4. Gráfico semilogarítmico de la CAR en las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes presiones de trabajo.	23
Figura 5. Propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO tipo n depositadas a diferentes presiones de trabajo.	25
Figura 6. Espectros de CL de películas seleccionadas de ZnO.....	26
Figura 7. Morfología de la superficie de películas delgadas de ZnO:N, obtenidas por SEM de las muestras: (a) ZN1, (b) ZN2, (c) ZN4, (d) ZN7; y (e) detectada por AFM de la muestra ZN2.	29
Figura 8. Mediciones XPS-BR de películas delgadas de ZnO:N depositadas a diferentes relaciones de flujo de N ₂ /O ₂	31
Figura 9. Espectros XPS-AR de N 1s en películas delgadas de ZnO:N depositadas a diferentes relaciones de flujo de N ₂ /O ₂ . Los cuadros son los datos crudos y las líneas a los ajustes gaussianos.	32
Figura 10. CAR calculada a partir de las mediciones XPS-AR de O 1s, Zn 2p _{3/2} y N 1s de las películas delgadas de ZnO:N depositadas a diferentes relaciones de flujo de N ₂ /O ₂ . Cada línea vertical indica una muestra distinta.	33
Figura 11. Propiedades eléctricas de películas delgadas de ZnO:N tipo n con diferentes incorporaciones de N. La película ZN6 (no dopada) se incluyó como referencia. Cada línea vertical punteada indica una muestra distinta.	35
Figura 12. Espectro <i>in situ</i> de XPS-BR característico de una película de ZnO:N tipo p.	37
Figura 13. Espectros normalizados de CL de cuatro películas delgadas de ZnO:N tipo p.....	40
Figura 14. Morfología superficial por SEM de las muestras a) ZP1, b) ZP2, c) ZP3, d) ZP4, y por AFM de la muestra e) ZP1.....	42
Figura 15. a) Espectro de transmitancia UV-VIS y b) patrón de DRX, de la muestra ZP1	43

- Figura 16. Espectros XPS-AR normalizados de a) O 1s, b) N 1s y c) Zn 2p_{3/2} en la película ZP1 medidos *in situ* (color morado) y *ex situ* (color verde) nueve meses después de su depósito. Los cuadros son los datos, las líneas el ajuste. 44
- Figura 17. Esquema de la película delgada de ZnO:N tipo p. a) inmediatamente después de depositada, y b) después de 9 meses de envejecimiento..... 45
- Figura 18. Espectros de XPS-AR de las ventanas de a) Zn 2p, b) O 1s y c) N 1s, de las películas delgadas de ZnO:N tipo p, depositadas sobre vidrio, SiO₂ térmico, silicio, poliamida, cuarzo y Al₂O₃ 47
- Figura 19. Propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO:N tipo p, depositadas sobre diferentes sustratos. Los cuadros indican la concentración de portadores, los triángulos la resistividad y los círculos la movilidad. 49
- Figura 20. a) Espectros de CL normalizados de las películas delgadas de ZnO:N depositadas sobre diferentes sustratos. Los cuadrados son los datos sin procesar y las líneas sólidas la señal suavizada. b) Señales de CL en cuentas absolutas, medidas a diferentes voltajes y c) deconvolución de la señal de CL de la película ZnO:N sobre cuarzo medida a 15 kV. 51
- Figura 21. Imágenes SEM de la superficie de películas delgadas de ZnO:N depositadas sobre: a) Cuarzo, b) Al₂O₃, c) SiO₂ térmico, d) Poliamida, e) vidrio y f) silicio. Las líneas y círculos dibujados sobre las imágenes señalan defectos morfológicos. 54
- Figura 22. Espectros de XPS-AR normalizados de la ventana de Zn 3d en las películas delgadas de ZnO tipo n (línea naranja) y ZnO:N tipo p (línea azul). 56
- Figura 23. Diagrama de niveles de energía para películas delgadas de a) ZnO tipo n depositado sobre vidrio, b) ZnO:N tipo p depositado sobre vidrio, y ZnO:N tipo p depositado sobre cuarzo. 59
- Figura 24. a) Tasa de crecimiento y tasa de decaído de las películas delgadas de ZnO:N tipo p, b) Perfil de contorno de espesores a partir de mediciones de elipsometría espectroscópica (EE), c) fotografía de la pluma de ablación del sistema de depósito empleado en el presente trabajo y (d) micro estructuras de ZnO:N fabricadas por FL. 60
- Figura 25. Diagrama de bandas de energía de la homounión p-ZnO/n-ZnO flexible. E_C: Energía mínima de la Banda de Conducción, E_V: Energía máxima de la Banda de Valencia, E_F: Nivel de Fermi, E_{AL}: Energía del Nivel Aceptor, E_{DL}: Energía del Nivel Donante, E_g: Ancho de banda de Energía prohibida. 63
- Figura 26. Curvas IV del diodo de homounión n-ZnO/p-ZnO:N fabricado sobre vidrio al aplicar una polarización simétrica. Se muestran las mediciones inmediatamente después de la fabricación y después de 9 meses de envejecimiento. 65
- Figura 27. Gráfico semilogarítmico de la corriente-voltage de los diodos fabricados sobre poliamida después de ciclos de flexión a diferentes radios de curvatura (R_C): a) 7 mm, b) 11 mm y c) 15 mm. 67
- Figura 28. a) gráficos de las relaciones I_D/I_R y e) gráfico de los valores de V_{th} de los diodos después de varios ciclos de flexión a radios de curvatura específicos. 68

- Figura 29. Resistencia de la línea de transmisión (R_{TL}) y su resistividad equivalente, medidos sin haberlos flexionado y después de 10, 100, 1000 y 10,000 ciclos de flexión..... 70
- Figura 30. a) Circuito eléctrico de un diodo arbitrario polarizado, b) modelo de un diodo ideal en polarización directa, y c) modelo eléctrico realista del diodo reportado en este trabajo, en polarización directa..... 72
- Figura 31. Curvas señal-tiempo. a) Voltaje de corriente alterna de entrada aplicado a través del diodo. b) Voltaje de salida del diodo. Cada color representa una amplitud de voltaje diferente. 73
- Figura 32. Gráficas I_{DS} vs V_{DS} de 3 diferentes TFTs de ZnO:N de canal p. V_{GS} se varió de 0 a -20 V en pasos de -5 V y de 0 a -16 en pasos de -4V, con dimensiones del canal, Ancho (W) y Largo (L) (en μm): (a) 160/60, (b) 140/80, (c) 120/60. 77
- Figura 33. Ilustración de cortes transversales de los TFTs fabricados, con los respectivos defectos de fabricación propuestos: a) corte en eje Y, con la interfaz de Al_2O_3 remanente, encerrada en un cuadro punteado. b) corte en eje X, con corriente túnel ilustrada con líneas rojas, e interfaz de ZnO:N altamente resistiva, ilustrada en el cuadro naranja oscuro en la zona de contacto con los electrodos de fuente y drenador. 79
- Figura 34. 1) Vidrio limpio. 2) Vidrio con película delgada depositada. 3) Muestra con deposito de fotoresina. 4) Exposición del patrón a transferir. 5) Inmersión para revelado de la fotoresina. 6) Patrón después de haber sido revelado. 7) Inmersión para decapado. 8) Muestra con micropatrón después de haber sido decapada. 9)Muestra final con micropatrones..... 90
- Figura 35. 1) Vidrio limpio. 2) Fabricación de compuerta. 3) Deposito del dieléctrico. 4) Depósito del semiconductor. 5) Delimitación de largo y ancho de canal. 6) Recubrimiento con parileno. 7) Delimitación de dikensiones del parileno. 8) Abrir vías a la compuerta y al semiconductor. 9) Patrón *Lift-off* para contactos. 10) Muestra final después de depósito de contactos y lavado de fotoresina residual. 91
- Figura 36. 1) Transferencia de patrón para Lift-Off de semiconductores. 2) Depósito in-situ de semiconductores. 3) Recubrimiento con parileno. 4)Abrir vías al semiconductor 2. 5)Depósito de película delgada de contacto superior. 6) Delimitación de la línea de transmisión mediante fotolitografía. 92
- Figura 37. Mediciones IV de los diodos flexionados a 7 mm de radio de curvatura 93
- Figura 38. Mediciones IV de los diodos flexionados a 11 mm de radio de curvatura 93
- Figura 39. Mediciones IV de los diodos flexionados a 15 mm de radio de curvatura 94

Lista de tablas

Tabla	Página
Tabla 1. Especies dopantes usadas en reportes experimentales de ZnO tipo p.	7
Tabla 2. Sustratos y su preparación previa al depósito de las películas delgadas de ZnO:N tipo p.	13
Tabla 3. Etiquetas, flujos de O ₂ y presiones de trabajo de depósito de las películas delgadas de ZnO	13
Tabla 4. Etiquetas, y flujos de N ₂ y O ₂ de las películas delgadas de ZnO:N depositadas a 15 mTorr de presión trabajo	14
Tabla 5. CAR de las películas delgadas representativas de ZnO:N tipo p	38
Tabla 6. Propiedades eléctricas de películas delgadas representativas de ZnO:N tipo p	38
Tabla 7. CAR del Zn, O y N en las películas delgadas de ZnO:N depositadas sobre diferentes sustratos.	48
Tabla 8. FWHM y precisión del ajuste en la deconvolución de la señal luminiscente de la película de ZnO:N sobre cuarzo medida a 15 kV	53
Tabla 9. Parámetros del diodo flexible, después de ser sometido a diferentes ciclos de flexión, deducidos de su modelo de circuito eléctrico divisor de tensión	72
Tabla 10. Parámetros de desempeño eléctrico ideales estimados a partir del modelo de ley cuadrática (Borkan y Weimmer, 1963)	76
Tabla 11. Datos de estimaciones y mediciones de acuerdo con el modelo resistivo propuesto de acuerdo al esquema de defectos de la Figura 33 b), asumiendo V _{DS} como independiente respecto de V _{GS}	80

Capítulo 1. Introducción

Supóngase que una especie inteligente de origen extraterrestre visita la tierra cada 100 años para estudiar a detalle la vida en nuestro planeta. Si su última visita hubiera sido en 1924 y volvieran en 2024, se harían varios cuestionamientos ¿Cómo es que estos seres primitivos que no eran capaces de volar en su propio cielo ahora planean llegar a Marte? ¿Cómo es que en menos de 100 años esta especie esencialmente carente de tecnología ahora es capaz de enviar ondas de radio al espacio? Y entonces, bien pronto lo notarían: ¡Vaya! ¡Los seres humanos por fin descubrieron los semiconductores!

Según una definición formal, de libro de texto, un material semiconductor es un material cuyo ancho de banda de energía prohibida E_g está entre 0 y 3 eV (Yu y Cardona, 2010). Sin embargo, tal definición ignora algunos aspectos importantes de dichos materiales. Se presenta entonces una analogía imperfecta.

Una forma general de clasificar a las personas es según las decisiones que toman. Las personas de “sí”, las personas de “no”, y las personas “quizás”. Las primeras dirán que sí ante casi cualquier propuesta, invitación, o experiencia. Las segundas harán exactamente lo contrario: no importa lo que pase, su rostro de antemano expresa negación. Y las últimas son la clase de personas que piensan mucho, meditan, razonan y, al final, toman una decisión; a veces dirán que sí, a veces que no. Sus decisiones dependen de su humor, del entorno y, en fin, de muchas variables. En los materiales hay algo de esa estructura.

De acuerdo con su relación con el fenómeno eléctrico, los materiales pueden clasificarse de forma general en: conductores, aislantes y semiconductores. En los primeros, es sumamente fácil hacer circular una corriente eléctrica. En los segundos, es extremadamente difícil (por no decir imposible). Y en los terceros, depende. Los materiales semiconductores tienen propiedades “híbridas” entre conductores y aislantes. Así mismo, dependiendo de su estado interno, así como del “entorno”, es decir, de sus propiedades intrínsecas y de qué materiales existen a su alrededor, dicha conductividad se puede modular. Ese hecho tan simple revolucionó la tecnología moderna.

Los grupos humanos en donde existen solo personas “sí”, o solo personas “no” son disfuncionales. Se necesitan personas “quizás” para lograr armonía. Así mismo, solo con conductores, o aislantes, no se pueden fabricar dispositivos sofisticados. Se necesitan semiconductores para fabricar dispositivos electrónicos, que son la esencia de la tecnología contemporánea. Cualquiera que sea la función de un material semiconductor, se puede controlar y modular. Debido a que los semiconductores se pueden

sintetizar en estado sólido, es relativamente sencillo integrarlo con otros materiales, fabricando, así, dispositivos. Los aislantes y conductores coadyuvan a extraer el máximo potencial de los semiconductores, contribuyendo al control de sus propiedades, en tiempo real y en atención al diseño del dispositivo.

Los primeros materiales semiconductores estudiados fueron el silicio y el germanio. Pero en realidad, el suficiente grado de pureza de dichos materiales empezó a surgir en la década de 1940. Antes de eso, había muy pocos especímenes de materiales semiconductores (y técnicas para sintetizarlos) de la calidad suficiente para poder ser usados en dispositivos electrónicos. Con la llegada de los primeros dispositivos electrónicos, su refinamiento se potenció vertiginosamente. El transistor fue uno de los primeros inventos basados en semiconductores que impulsó la investigación en ese campo.

Un transistor es un dispositivo electrónico de tres terminales, de estado sólido, cuya función es regular la corriente eléctrica. Está compuesto de materiales semiconductores, conductores y aislantes. El primer transistor jamás creado se materializó en diciembre de 1947, en los laboratorios Bell, gracias a los esfuerzos conjuntos de John Bardeen, Walter Brattain y William Shokley. En 1959, Bardeen, Brattain y Shokley, recibieron el premio nobel de física por “por sus investigaciones en semiconductores y por el descubrimiento del efecto transistor”.

En la historia del sapiens se han generado millones de inventos y herramientas. Sin embargo, la inmensa mayoría de los más importantes logros científicos y técnicos han surgido solo en los últimos 77 años de historia, más que en sus 150,000 años previos de existencia. El momento apoteósico del desarrollo tecnológico humano, sobrevino y fue posible únicamente después del nacimiento del transistor. No es coincidencia. La computadora que llevó a los estadounidenses a la luna tenía 2,800 circuitos integrados, con unos 20,000 transistores. Hoy, un celular promedio contiene un procesador con miles de millones de transistores. Que la historia del transistor quede grabada en placas de ²⁰⁹Bismuto, como el dispositivo que cambió la historia de la tecnología y, por lo tanto, el rumbo de la especie humana.

De los diferentes tipos de transistores, uno de los más importantes es el transistor de películas delgadas, mejor conocido como TFT, por sus siglas en inglés de *Thin Film Transistor*. Fue fabricado por primera vez por Weimer en 1962, quien fue quizás quien mejor vislumbró sus potencialidades y aplicaciones, sobre todo en semiconductores de ancho de banda prohibida amplia, o WBS (por las siglas en inglés de *Wide Bangap Semiconductor*). El TFT consta de tres terminales: fuente, drenador y compuerta. Idealmente, el TFT es un interruptor eléctrico accionado por la compuerta.

El TFT regula la corriente que circula entre la fuente y el drenador, a través del semiconductor. Esto, por efecto de campo eléctrico que se genera en el aislante, con un voltaje aplicado entre la compuerta y la fuente (Brotherton, 2013). Actualmente los TFTs se usan ya en varias aplicaciones comerciales, siendo quizás la más conocida, la configuración y activación de píxeles en pantallas OLED (Del inglés *Organic Light Emitting Diode*, que significa diodo orgánico emisor de luz).

Justamente, el diodo es otro de los dispositivos fundamentales basados en semiconductores del mundo moderno. Un diodo es un dispositivo electrónico de dos terminales, de estado sólido, cuya función, idealmente, es permitir el paso de la corriente eléctrica en una dirección y bloquearla en la otra. Hay diferentes tipos de diodos, siendo el diodo de unión p-n uno de los más importantes, que consiste en la unión de un material semiconductor de tipo p, con otro material semiconductor de tipo n. Cuando se aplica un voltaje suficientemente grande entre las terminales, se excitan los electrones en el semiconductor y circula una corriente a través del diodo en un solo sentido.

Los electrones en los semiconductores deben ser excitados y, de acuerdo a la teoría de bandas, están en la banda de valencia y el fenómeno de la electricidad ocurre solo cuando son promovidos a un nivel de energía mayor, en la banda de conducción. Dichas bandas están separadas por una brecha energética, conocida como brecha de energía prohibida (E_g , del inglés *Energy Gap*). Cuando un electrón es promovido de la banda de valencia a la banda de conducción, se genera un estado desocupado, equivalente a una “partícula” de carga positiva, denominada hueco. Electrones de carga negativa y huecos de carga positiva se conocen como portadores de carga (Grundmann, 2016).

Así, unas de las propiedades que se pueden modular en los semiconductores es su conductividad. Se denominan tipo p, si los portadores mayoritarios de carga son los huecos, y tipo n si son los electrones. Además, los semiconductores son intrínsecos cuando son química y estructuralmente prístinos. Son extrínsecos si sus propiedades se modifican incorporando átomos de otras especies químicas, o si se producen cambios a la red cristalina para tal efecto, lo que se denomina dopaje (Sirdeshmukh et al., 2014).

Gran parte de la investigación en los materiales semiconductores ha ido en sinergia con el desarrollo de diodos y transistores. Estos dispositivos suelen ser “bloques de construcción” con los cuales se van fabricando dispositivos cada vez más complejos, con funciones distintas. Debido a que se pueden interconectar hasta miles de millones de estos dispositivos (tecnología llamada VLSI, del inglés *Very Large Scale Integration*), es crucial que cada elemento exhiba la mejor relación de costo-beneficio, en funciones complejas.

El factor económico es clave. En un entorno geopolítico hostil, la disponibilidad metalúrgica, así como la capacidad de producción de semiconductores parecen ser un asunto, incluso, de seguridad nacional. El ejemplo más reciente de lo anterior son las tensiones entre Estados Unidos de América (EUA) y la República Popular China, que comenzaron después de la pandemia de COVID 19, cuyo eje central es la fabricación y exportación de dispositivos basados en semiconductores, así como de minerales estratégicos para dichos desarrollos, como el galio.

Debido a dichas tensiones, una de las directrices de EUA para posicionarse como líder indiscutible del mercado, es el fenómeno de relocalización de empresas de manufactura, denominado en inglés como *nearshoring*. Algunas empresas norteamericanas, cuyas operaciones se habían asentado en la República Popular China, buscan ahora establecer operaciones en otros países. Este fenómeno podría ser enormemente benéfico para México, ya que es el país vecino más próximo a EUA y con mayor potencial de albergar empresas de tal envergadura.

México no forma parte de las cadenas de valor más lucrativas en la industria de semiconductores. Hoy su participación se ciñe a etapas finales de desarrollo, en la manufactura o ensamblaje de productos finales para su posterior exportación, como en la industria automotriz. La oportunidad de formar alianzas estratégicas parece ser importante.

Actualmente en el mundo, el Silicio, el Germanio, el Nitruro de Galio y el Arseniuro de Galio son algunos de los materiales semiconductores claves para el desarrollo de los dispositivos electrónicos de alto desempeño. Y la verdad sea dicha, el silicio seguirá siendo el material dominante al menos durante varias décadas más, porque es abundante y barato. No obstante, hay aplicaciones emergentes en las que se intenta integrar varias de las propiedades del material en un mismo dispositivo funcional. Es aquí donde entran en juego los óxidos metálicos semiconductores (OMS). (Sirdeshmukh et al, 2014).

Los OMS presentan buenas propiedades eléctricas y preservan las mismas incluso siendo amorfos o ante deformaciones mecánicas. También poseen alta estabilidad química, resistencia a la corrosión, alta transmitancia en el espectro de luz visible y es posible sintetizarlos a bajas temperaturas, entre otras ventajas. (Kamiya y Hosono, 2010). Estas características permiten que se puedan fabricar dispositivos basados en OMS sobre sustratos transparentes y amorfos como vidrios, o hasta flexibles, como el PET u otros polímeros.

La principal función del sustrato es como soporte mecánico, aunque evidentemente también juega un rol

en las propiedades eléctricas y estructurales del semiconductor. Lo anterior ha generado un campo de estudio en la electrónica, conocido como electrónica flexible y transparente (EFT). Uno de los materiales emblemáticos en este campo, es el óxido de zinc (ZnO).

1.1 Antecedentes

El óxido de zinc ha sido ampliamente estudiado en las últimas décadas debido a que posee propiedades físicas sobresalientes que lo hacen adecuado y potencialmente rentable para la fabricación de electrodos transparentes, dispositivos electrónicos y sensores. El ZnO se considera un semiconductor de banda prohibida ancha o WBS (del inglés *Wide Bandgap Semiconductor*), pues posee un $E_g = 3.3$ eV. También es posible modular algunas de las propiedades físicas del ZnO, como las eléctricas y ópticas, mediante la modificación de los parámetros de depósito, incorporación de dopantes o a través de tratamientos térmicos post-depósito (Fan et al., 2013).

Actualmente, ha quedado bien establecido que el dopaje es la única alternativa para obtener ZnO tipo p. Entre las diferentes especies que han sido estudiadas, tales como: fósforo, litio, plata, cobre y otras, es notable el caso del nitrógeno (N) que permite obtener películas tipo p con propiedades eléctricas óptimas, por ejemplo, con concentraciones de huecos de $8.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (Bian et al., 2004). El bajo costo del ZnO y la alta abundancia relativa del N con respecto a otras especies, permitiría escalabilidad industrial a largo plazo.

Desde la primera síntesis exitosa de ZnO tipo p dopado con nitrógeno (ZnO:N) realizada por Minegishi y hasta nuestros días, casi todas las investigaciones ulteriores han utilizado procesos de depósito o post-depósito a temperaturas superiores a 400 °C, lo cual es incompatible con la EFT. En este campo, el depósito y el post-procesamiento a bajas temperaturas (inferiores a 200 °C) son obligatorios para evitar daños en sustratos flexibles típicos como PDMS, PMMA, PET o POLIAMIDA (Wang et al., 2021).

Algunos trabajos excepcionales reportan el depósito de películas delgadas de ZnO:N de tipo p mediante un proceso de depósito a bajas temperaturas, como el depósito por capas atómicas a 100 °C (Kang et al., 2022). Pero, ésta podría ser aún una temperatura demasiado alta para algunos sustratos flexibles. Rutas para obtener ZnO:N de tipo p reproducible y estable, así como con métodos de depósitos a temperaturas que no dañen el sustrato, son uno de los objetivos a lograr en el campo de la electrónica flexible basada en ZnO.

1.1.1. ZnO de conductividad tipo p

Dopar al ZnO para que adquiriera una conductividad tipo p es más complicado que doparlo para producir su conductividad tipo n. Al intentar incorporar dopantes que introduzcan estados aceptores de frontera de banda de valencia en el ZnO surgen 3 problemas fundamentales según Fan et al. (2013): que la especie dopante no conlleve a conductividad tipo p, que el compuesto no sea estable a través del tiempo, y/o que el material no sea reproducible. La primera dificultad estriba en el efecto de autocompensación eléctrica cuando se trata de introducir alguna impureza, ya que, algunos defectos nativos de la red, responsables de la conductividad intrínseca tipo n, pueden neutralizar eléctricamente las impurezas, evitando la conductividad tipo p.

Janotti y Van de Walle (2006) estudiaron el dopaje del ZnO mediante cálculos de primeros principios. Ellos señalan que las vacancias de Oxígeno (V_O) actúan como donadores profundos y pueden llegar a neutralizar los efectos de dopaje tipo p. Ellos también señalan que el hidrógeno sustitucional de oxígeno (H_O) tiene bajas energías de formación, por lo que se considera como el principal donante de frontera que contribuye a la conductividad tipo n. No es sencillo deshacerse del hidrógeno en técnicas de depósito que utilizan sistemas de vacío, por lo que para el dopaje del ZnO deben, por lo menos, considerarse los posibles efectos del H_O , dependiendo de las condiciones experimentales de depósito.

El problema de la estabilidad del material está relacionado, principalmente, con las condiciones de síntesis y con tratamientos térmicos del material. Es posible que bajo determinados parámetros experimentales se logre “activar” la impureza dopante y el compuesto permanezca estable un tiempo. Empero, el material debe operar a condiciones termodinámicas estándar, por lo que, eventualmente, se tiende al equilibrio del nuevo ambiente y se pierde el carácter de conductividad tipo p. Lin et al. (2008) reportan una estabilidad eléctrica de 9 meses, para ZnO dopado con Na. Hasta donde se ha podido investigar, la máxima estabilidad reportada en películas delgadas de ZnO tipo p es de 36 meses en ZnO dopado con nitrógeno y plata, reportado por el grupo de Avelar-Muñoz et al. (2024).

La cuestión de la reproducibilidad puede analizarse desde diferentes aristas, aunque Fan et al. (2013) hacen hincapié en el problema de la caracterización. La mayoría de los reportes de ZnO tipo p, determinan las características eléctricas mediante la técnica de Van der Pauw, que, sin las consideraciones experimentales pertinentes, puede conducir a valores imprecisos en varios órdenes de magnitud o, incluso, a errores respecto del tipo de portadores mayoritarios (electrones o huecos) (Bierwagen, 2008). Por lo tanto, deben emplearse caracterizaciones complementarias que revelen el estado electrónico del

material, sustentando el argumento de haber logrado sintetizar ZnO tipo p, sea cual sea la especie dopante. O en su defecto, corroborar la conductividad tipo p mediante la fabricación de dispositivos electrónicos.

Tabla 1. Especies dopantes usadas en reportes experimentales de ZnO tipo p.

Año	Autor	Dopante(s)	Uso	Comentarios relevantes del experimento
2000	Ryu et al.	As	-	PLD (Blanco ZnO), 400 °C y 450 °C de temperatura de depósito
2001	Guo et al.	N	LED	PLD asistido con plasma, 400 °C Temperatura de Tratamiento Térmico (TTT)
2009	Fang et al.	P	LED	Hidrotermal, nanovarillas, 800 °C TTT
2010	Wang et al.	Na	-	Baño químico, 950 °C TTT, micro hilos.
2015	Duan et al.	Ag/N	Homounión	Baño químico, nanovarillas p sobre ZnO-n, 500 °C TTT
2015	Stehr et al.	N	-	Baño químico, TTT a 950°C a 20 Torr, nanohilos
2020	Huang et al.	Li	Fotodiodo	Baño químico, nanovarillas sobre AZO, 550 °C TTT
2020	Guan et al.	K	Homounión	Sputtering (blanco ZnO), tratamiento con KNO ₃ a 400 °C
2020	Huo et al.	Sb	Piezoeléctrico	Baño químico a 95 °C sobre PET. Cuestionable.
2022	Zhao et al.	Al/N	Celda solar	Inconsistente. Los detalles sobre síntesis y caracterización son incipientes.
2022	Rahman et al.	Ag/Li	-	La conductividad tipo p se dedujo de fotoconductividad y cálculos; no se midió directamente.
2023	Liu et al.	Sb	-	Depósito a 1100 °C.

A pesar de las dificultades, a la fecha se ha reportado la síntesis de películas delgadas de ZnO tipo p, con varias especies dopantes (Yang et al., 2023). Algunos grupos incluso han fabricado dispositivos funcionales usando ZnO tipo p. Además de los ya mencionados, en la Tabla 1 se muestran algunos de los trabajos donde se reporta la obtención de películas delgadas de ZnO de conductividad tipo p, para ilustrar la variedad de aproximaciones experimentales con las que se ha investigado dicho problema mediante el dopaje.

De los reportes presentados en la Tabla 1 se puede observar que son varias las especies con las que es posible obtener ZnO tipo p. Aunque, para efectos del presente, es preciso ahondar en el caso del nitrógeno. En primer lugar, es evidente que para dopar a un material con otra especie se requiere una fuente que suministre dicha especie, por algún método físico o químico.

Para el caso del ZnO:N, Yanfa *et al.* (2001) estimaron potenciales químicos de formación requeridos para la incorporación de nitrógeno sustitucional del oxígeno (N_o) en la red del ZnO, asumiendo como fuentes NO_2 , N_2O , N_2 y NO . Determinaron que, para el NO y el NO_2 los potenciales químicos de formación son menores, y en principio, son más eficientes como fuente de suministro de N. A ese respecto, hay que precisar que dichos cálculos se realizan asumiendo un ambiente termodinámico ideal, es decir, a 0 K y con solo una celda unitaria de ZnO en la proximidad de una molécula de especie suministrada. Por lo tanto, los valores obtenidos pudieran ser considerablemente distintos en condiciones reales, es decir, con temperaturas alrededor de 300 K o mayores y ante la presencia de especies indeseadas como el H.

Hay otros reportes donde se estudian los mecanismos de autocompensación específicos para el ZnO dopado con N, como el de Lee *et al.* (2001), quienes asumiendo N_2 como fuente de suministro, concluyeron que, para bajas concentraciones de N incorporado existen efectos de compensación atribuibles, principalmente, a vacancias de oxígeno (V_o), mientras que, para mayores concentraciones de N en la red, la compensación se genera por complejos tipo N aceptor-Zinc intersticial (Zn_i). A su vez, Lany y Zunger (2010) reportan un cálculo que indica que el N_o no genera estados aceptores de frontera, sino más bien estados no aceptores, por lo que, en principio, el ZnO tipo p no debe su naturaleza eléctrica específicamente a esa incorporación.

En resumen, se puede comentar que aún no se comprende totalmente el o los mecanismos mediante los que la incorporación del N en el ZnO genera estados aceptores que propician la conductividad tipo p. Tampoco se sabe de forma unívoca si dichos estados aceptores son producidos por el cambio de los estados electrónicos inducidos específicamente por la especie química dopante, o por los defectos estructurales producidos en la red cristalina al incorporar el dopante.

Por otro lado, las técnicas físicas de depósito de películas delgadas, como ablación láser reactiva (conocida como RPLD por sus siglas en inglés de *Reactive Pulsed Laser Deposition*), aportan ventajas que pueden considerarse relevantes para efectos de dopaje, particularmente para el caso del ZnO (Nagar y Chakrabarti, 2017). Por ejemplo, con RPLD se puede lograr un control de la concentración de las diferentes especies de la película delgada variando las condiciones de depósito, haciendo que la estequiometría en el ZnO sea

distinta de 1:1, de tal suerte que se favorezca la probabilidad de incorporación de la especie dopante a partir de la especie suministro o fuente del dopante.

El dispositivo más utilizado para demostrar que efectivamente se ha logrado una película de conductividad tipo p, son los diodos de unión p-n. Estos diodos tienen una de las estructuras más reportadas en la literatura científica. Sin embargo, la función de rectificación también es característica de otros dispositivos, como ciertas estructuras MIS, o diodos Schottky. Así, el diodo, sin las consideraciones experimentales adecuadas, no representa necesariamente una prueba contundente de que una de las capas de la estructura sea de hecho de conductividad p. Además, la inmensa mayoría de diodos reportados usando ZnO tipo p, han sido fabricados sobre sustratos rígidos, como vidrio, por lo que aún es necesaria la investigación en dispositivos flexibles.

El dispositivo que, por excelencia, demuestra el tipo de conductividad de un semiconductor es el TFT, al ser un dispositivo unipolar. La fabricación de TFTs de canal p, usando ZnO tipo p, es escasa en los reportes de la literatura científica. De hecho, hasta la fecha de la revisión del presente, solo se han encontrado dos trabajos en los que se ha fabricado tal dispositivo. El primero de ellos fue reportado por Chiang en el libro *Transparent Electronics* (Wager, 2008). El desempeño del dispositivo fue pobre y la temperatura de tratamiento térmico requerida para su fabricación fue de 800 °C. Sin embargo, se trata de un CuZnO_x , y recordemos que el cobre puro exhibe conductividad tipo p. Además, no hay detalles al respecto del experimento y, de hecho, se reporta como una “comunicación privada”, por lo que no se sabe con total certeza la composición química ni detalles finos del experimento para el depósito de las películas, o la arquitectura del dispositivo. Más recientemente, Lee y Lin (2014) reportaron un TFT usando ZnO dopado con litio y nitrógeno. El desempeño también fue pobre, aunque la corriente máxima en el canal incrementa considerablemente, y la amplificación por efecto de campo es indiscutible. Las curvas IV de ambos reportes se pueden observar en la Figura 1.

Las curvas de la Figura 1 son características de transistores de película delgada (TFT) de canal p. Muestran la relación entre la corriente de drenaje (I_{DS}) y el voltaje en la compuerta (V_{GS}), así como entre la corriente de drenaje y el voltaje de drenaje (V_{DS}). Al aumentar el V_{GS} negativamente, se observa un aumento de la corriente de drenaje, lo que indica la formación de un canal de portadores de carga mayoritaria tipo p. A medida que V_{DS} aumenta, I_{DS} también incrementa de forma aproximadamente lineal; luego se estabiliza en la región de saturación. Este efecto de dispositivo transistor es menos claro en la Figura 1 de la izquierda. Los dos dispositivos operan con corrientes en el orden de μA , y voltajes del orden de decenas de voltios.

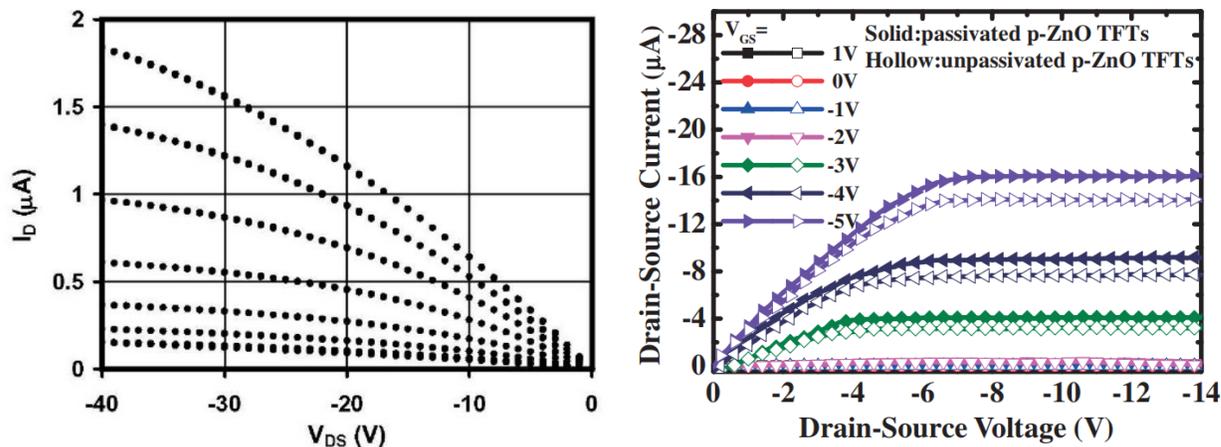


Figura 1. Curvas IV de los únicos dos reportes de TFTs basados en películas delgadas de ZnO de conductividad tipo p. La curva del lado izquierdo fue reportada por Chiang (Wager, 2008) y la del lado derecho, por Lee y Lin (2014).

En síntesis, hay un desarrollo científico importante en las últimas décadas en la obtención de películas delgadas de ZnO de conductividad tipo p. Aún hay muchos aspectos científicos e ingenieriles que resolver, por lo que no hay métodos ni dopantes bien establecidos para conseguir tal material de forma consistente. La prueba de ello es la amplia variabilidad que presentan los dispositivos fabricados en donde la conductividad tipo p de las películas delgadas de ZnO es crucial para el desempeño eléctrico. Incluso en los reportes científicos de los dispositivos más importantes, entiéndanse los diodos y los transistores de películas delgadas, hay márgenes de mejora enormes. En este último dispositivo (el TFT) es en el que probablemente se han conseguido menos avances. La complejidad se incrementa aún más cuando se trata de dispositivos flexibles, ya que la mayoría de los reportes de la literatura emplean técnicas de depósito o de post-procesamiento tan altas ($>400^\circ\text{C}$) que dañan la mayoría de los sustratos flexibles disponibles comercialmente en la actualidad. El análisis concienzudo de los defectos y complejos de dopantes involucrados en la incorporación de estados aceptores de frontera para propiciar conductividad tipo p en el ZnO, específicamente en ZnO:N, lleva a plantear lo siguiente.

1.2. Hipótesis

La incorporación de nitrógeno como dopante puede inducir la conductividad tipo p en películas delgadas de ZnO. Las propiedades eléctricas de estas películas dependen significativamente de las condiciones de depósito y del manejo de la fuente dopante (N_2). Así mismo, la técnica de ablación láser reactiva permite

un control preciso de la estequiometría y del dopante, lo que favorece la obtención de películas delgadas de ZnO tipo p. Dichas películas de ZnO:N tipo p, tienen el potencial de ser utilizadas en la fabricación de dispositivos micro electrónicos, como transistores de película delgada y diodos de unión p-n flexibles.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Depositar y caracterizar películas delgadas de ZnO dopado con nitrógeno (ZnO:N) a temperatura ambiente, de conductividad p, y corroborar dicha conductividad tipo p mediante la fabricación y evaluación de diodos de unión p-n y de transistores de películas delgadas de canal p.

1.3.2. Objetivos específicos

- 1) Depositar películas delgadas de ZnO:N de forma controlada y reproducible, asegurando su estabilidad eléctrica, mediante la técnica de ablación láser reactiva.
- 2) Caracterizar química, eléctrica, óptica y estructuralmente las películas delgadas de ZnO:N tipo p obtenidas.
- 3) Proponer un mecanismo de la conductividad p, considerando los parámetros de síntesis y las caracterizaciones realizadas.
- 4) Fabricar microdiodos de unión p-n usando las películas delgadas de ZnO:N como semiconductor p, mediante fotolitografía.
- 5) Fabricar microtransistores de canal p con las películas delgadas de ZnO:N como semiconductor p, mediante la técnica de fotolitografía.
- 6) Caracterizar el comportamiento eléctrico de los diodos y transistores, en corriente directa y alterna.

Capítulo 2. Metodología

A continuación, se mencionarán las técnicas que se emplearon para la realización de los experimentos que constituyen el presente trabajo, así como los respectivos parámetros experimentales.

2.1. Depósito de películas delgadas de ZnO tipo n y tipo p

Todas las películas delgadas de ZnO y de ZnO:N se depositaron en un sistema multicámaras (introducción, crecimiento y análisis) de ultra alto vacío marca *Riber LDM-32*, mediante la técnica de Depósito Reactivo por Láser Pulsado a temperatura ambiente (294 K). Una descripción más amplia de la técnica se puede encontrar en el libro *Micro and Nanofabrication* (Gatzen et al., 2015). Se utilizó un blanco de Zn con una pureza del 99.993% (marca *Kurt J. Lesker*) como material de ablación. Se emplearon N₂ y O₂ de ultra alta pureza (99.9%) como gases reactivos, que fueron introducidos en la cámara de crecimiento durante el depósito a través de controladores de flujo (marca *Aalborg*) con capacidad de control de gas de 0 a 100 sccm y de 0 a 20 sccm para O₂ y N₂, respectivamente. También, se usó una válvula manual para la introducción del O₂, en lugar del flujómetro, para corroborar la reproducibilidad de los depósitos con instrumentaciones diferentes para el control del gas reactivo. La distancia blanco-sustrato fue de 8 cm. La presión base previo a los depósitos fue del orden de 1×10^{-7} Torr, aunque se verificó que las películas son reproducibles incluso con una presión base de 4×10^{-6} Torr.

Los primeros depósitos se realizaron sobre vidrio. Después de haber encontrado los parámetros de conductividad tipo p, se reprodujeron las películas sobre diferentes sustratos. La preparación de sustratos previo a los depósitos de ZnO o ZnO:N se muestra en la Tabla 2.

Se utilizó un sistema de láser pulsado de Nd:YAG Continuum Surelite SLI-10 a una frecuencia de pulso de 10 Hz y longitud de onda base de 1024 nm. El haz es pasado a través de dobladores de frecuencia para suministrar a la salida del láser un haz con longitud de onda de 266 nm, a una potencia constante de 100 mW (medida a la salida del láser). La salida del haz fue dirigida desde el exterior de la cámara hacia el interior a través de una ventana de cuarzo con una transmitancia en el espectro ultravioleta del 92%. Así mismo, el haz fue enfocado mediante una lente de distancia focal de 8 cm, fijada mecánicamente en la parte externa de la ventana de cuarzo. El ángulo de incidencia del láser fue de 54° con respecto a la superficie del blanco.

Tabla 2. Sustratos y su preparación previa al depósito de las películas delgadas de ZnO:N tipo p.

Sustrato	Grosor	Preparación / Notas
Vidrio	1.5 mm	Baños secuenciales ultrasónicos de 10 min de agua desionizada/Alconox®, acetona y alcohol isopropílico. Secados con una pistola de N ₂ de calidad industrial. El cuarzo se adquirió de <i>Semiconductor Wafer Inc.</i> La Poliamida se adquirió de <i>CS Hyde Company.</i> Los vidrios se compraron de <i>Fisher Scientific.</i>
Cuarzo	500 μm	
Poliamida	100 μm	
Silicio	525 μm	Sopleteado con pistola de N ₂ industrial. Comprados a <i>Silicon Prime Wafers.</i>
Al ₂ O ₃	500 nm	Película delgada depositada sobre silicio, mediante depósito por capas atómicas en un reactor <i>Beneq-TFS 200</i> a 200 °C. Se usó H ₂ O y Al ₂ (CH ₃) ₆ como precursores, y N ₂ industrial como gas de purga y arrastre.
SiO ₂ térmico	450 nm	Película delgada crecida por oxidación térmica en silicio a 1,000 °C durante 8 horas en un horno tubular marca Thermo Fisher.

Primero, se depositó una serie de películas delgadas de ZnO a diferentes presiones de trabajo mediante ablación e introducción de O₂ sobre sustratos de vidrio. Las presiones variaron como se muestra en la Tabla 3. Posteriormente, se depositaron películas delgadas de ZnO:N a una presión de trabajo constante de 15 mTorr, variando los flujos de O₂ y N₂ según lo indicado en la Tabla 4. Finalmente, se depositaron películas delgadas de ZnO:N con conductividad tipo p, usando un flujo de 0.1 sccm de O₂ y 5 sccm de N₂ (relación de flujos de 50) a una presión de 5 mTorr. Se reprodujeron las películas tipo p tanto como fue posible, incluyendo una serie de depósitos de películas delgadas de ZnO:N tipo p sobre todos los sustratos mencionados en la Tabla 1. Los tiempos de depósito para las diferentes series de películas crecidas para encontrar las condiciones idóneas fueron de 1 hora. Para las muestras de investigación de parámetros de fabricación de dispositivos o de caracterizaciones complementarias, los tiempos de depósito fueron de 1 a 6 horas. Las etiquetas de las primeras 2 series de depósitos y las presiones de trabajo de depósito se muestran en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Etiquetas, flujos de O₂ y presiones de trabajo de depósito de las películas delgadas de ZnO

Etiqueta	ZN1	ZN2	ZN3	ZN4	ZN5	ZN6	ZN7	ZN8
Presión de trabajo (mTorr)	0.012	0.12	1	5	10	15	26	35
Flujo de O ₂ (sccm)	(<0.1)	0.1	1.2	6	12	18	31.2	40

Tabla 4. Etiquetas, y flujos de N₂ y O₂ de las películas delgadas de ZnO:N depositadas a 15 mTorr de presión trabajo

Etiqueta	Flujo de O ₂ (sccm)	Flujo de N ₂ flux (sccm)	Relación de flujos (N ₂ /O ₂)
ZN9	4	2	0.5
ZN10	3.6	5	1.4
ZN11	3.2	7.4	2.3
ZN12	2.7	9	3.3
ZN13	2.3	10.8	4.6
ZN14	1.7	10.8	6.2
ZN15	1.3	11.5	8.8
ZN16	1	12.4	20.8
ZN17	0.3	14.4	48

2.2. Caracterización de películas delgadas de ZnO tipo n y tipo p

Se empleó la espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) para verificar la naturaleza química de algunos sustratos y de todas las películas delgadas de ZnO y ZnO:N. Los aspectos básicos de la técnica se pueden consultar en *Handbook of X-Ray photoelectron Spectroscopy* (Moulder et al., 1992). Se utilizó un analizador *SPECS PHOIBOS 100* y una fuente de rayos X monocromática Al K α 1 (1486.7 eV) *SPECS Focus 500*. Se obtuvieron espectros de alta resolución (XPS-AR) y baja resolución (XPS-BR) a una energía de paso constante de 20 eV y 100 eV, respectivamente. La separación entre punto y punto en energía para la adquisición de los espectros fueron de 1 eV y 0.1 eV para los XPS-BR y XPS-AR, respectivamente. Se utilizó un cañón de iones *SPECS FG500-A* para disminuir las cargas eléctricas en la superficie de las muestras no conductoras y los desplazamientos en energía cinética inducidos por estos efectos de carga en los espectros de XPS. Las películas delgadas de ZnO y ZnO:N fueron medidas *in situ*, es decir, fueron trasladadas de la cámara de crecimiento a la de análisis inmediatamente después de depositadas, en vacío, sin exponerlas al ambiente. Todas las demás caracterizaciones fueron *ex situ*, posterior a ser depositadas.

Las propiedades eléctricas de todas las películas se investigaron mediante la técnica de Van der Pauw y de efecto hall, ambas en un sistema *ECOPIA HMS-5000*, cuyo campo magnético es constante con un valor de 0.55 T (Van der Pauw, 1958). Antes de cada caracterización, se verificó la operatividad del equipo midiendo una muestra patrón de ITO, proveída por el fabricante. Las películas delgadas de ZnO y ZnO:N se midieron el mismo día del depósito, y se repitió la medición después de varios meses, en muestras representativas.

Todos los datos eléctricos reportados son el promedio de al menos 20 mediciones para cada muestra, realizadas a diferentes campos eléctricos aplicados, y no hubo variación significativa en los parámetros eléctricos. Para el caso de las películas delgadas de ZnO y ZnO:N, las mediciones se realizaron el mismo día después de recuperar las muestras de la cámara de depósito, sin contactos, colocando los postes del sistema de medición estrictamente en las esquinas de la muestra a medir.

La morfología superficial de las películas delgadas de ZnO Y ZnO:N se obtuvo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) (Yacobi y Holt, 1986) en un sistema JEOL JIB-4500 y mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*) en un sistema XEI-70 Park. Los espesores de todas las películas se estimaron mediante mediciones de espectroscopía elipsométrica (Fujiwara, 2018), en un elipsómetro Woollam Alpha SE, en un intervalo de longitud de onda entre 280 nm y 900 nm, con una inclinación del haz de 75° con respecto a la superficie de la muestra. El modelo empleado para interpretar las mediciones hechas a las películas delgadas de ZnO y ZnO:N fue corroborado mediante AFM para las series de interés.

Se realizaron mediciones de catodoluminiscencia en muestras seleccionadas en un área de la superficie de la muestra cercana a la cinta conductora de cobre utilizada para sostener mecánicamente la muestra, así como para aterrizarla eléctricamente. Una descripción detallada de la técnica puede encontrarse en *Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors* (Yacobi y Holt, 1986). El área fue irradiada con un cañón de electrones operando a 12 kV o 15 kV de voltaje de aceleración en el mismo sistema *JEOL JIB-4500*. Las distancias de trabajo y la magnificación fueron las mismas para cada serie de muestras. La señal luminiscente se obtuvo con un analizador *Gatan Mono CL4* a temperatura ambiente, con un voltaje del fotomultiplicador de 900 V para todas las mediciones. Se registraron espectros de catodoluminiscencia de 200 nm a 800 nm con una resolución de paso de 1 nm.

2.3. Depósito de películas delgadas para fabricación de dispositivos

Se depositaron películas delgadas de cromo mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón de corriente continua (Gatzen et al., 2015), a una potencia de 30 W y a una presión constante de 3 mTorr, en un sistema de alto vacío que alcanza presión base del orden de 5×10^{-6} Torr. Se utilizó argón de ultra alta pureza (99.9%) como gas para el bombardeo iónico, el cual fue introducido mediante un controlador de flujo marca *Aalborg*, con capacidad de salida de gas entre 0 y 20 sccm. Se utilizó un blanco de cromo con una pureza del 99.95% marca *Kurt J. Lesker*. La distancia blanco sustrato fue de 15 cm. El tiempo de

depósito fue de 10 min. También, se depositaron películas delgadas de aleación de cobre-oro utilizando un blanco de cobre adquirido de *Kurt J. Lesker*, modificado en laboratorio insertándole estratégicamente trozos cilíndricos de oro de alta pureza adquiridos de *Kurt J. Lesker*. Los parámetros de depósito fueron los mismos que los de las películas de cromo, con un tiempo de 8 min. También, por sputtering, se depositaron películas delgadas de óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO, por sus siglas en inglés *Indium Tin Oxide*), utilizando un blanco cerámico de ITO marca *Kurt J. Lesker* al 99.99% de pureza, y con una composición en peso de 90% óxido de indio y 10% óxido de estaño. Se usó una fuente de corriente alterna de 13.65 MHz a una potencia de 70 W y una presión de trabajo de 6 mTorr. La señal de salida de la fuente se conectó a un acoplador de impedancias de sintonización manual. La señal de salida del acoplador se conectó al cañón del sistema, logrando potencias reflejadas de entre 0 W y 3 W. La distancia blanco sustrato fue de 4 cm y el tiempo de depósito fue de 9 minutos.

Se depositaron películas delgadas de óxido de aluminio mediante la técnica de depósito por capas atómicas (ALD, del inglés *Atomic Layer Deposition*) (Gatzen et al., 2015) en un reactor Beneq-TF200S, a 200 °C, usando agua desionizada (H₂O) y Al₂(CH₃)₆ como precursores. Los ciclos ALD variaron, dependiendo del espesor requerido, con una tasa de depósito de 0.13 nm por ciclo.

Se depositaron películas delgadas de Parileno-C mediante la técnica de depósito por descomposición química de vapores (Gatzen et al., 2015), en un equipo automatizado marca SCS Labcoter® 2, modelo PDS 2010. No se buscó una determinada tasa de depósito, pero las películas crecieron 1 nm por mg de material de evaporación, pesado en báscula calibrada unos minutos antes de comenzar el experimento.

2.4. Fabricación de microdispositivos

Previo a la fabricación, se obtuvieron las tasas de depósito y de decapado para cada una de las películas empleadas. Todos los patrones micrométricos se realizaron mediante la técnica de fotolitografía (FL) asistida por fotomáscaras (Gatzen et al., 2015). Un diagrama completo de una etapa de fabricación se ilustra en el Anexo 1. Se empleó una fotoresina positiva marca *Microposit, modelo S1813TM*. Se usaron juegos de fotomáscaras de cuarzo de 5x5 pulgadas, recubiertas con una bicapa de cromo y óxido de cromo, con patrones de exposición correspondientes a las etapas de fabricación respectivas. Se empleó el revelador marca *Microposit, modelo MF 319 Developer*, así como alcohol isopropílico y acetona como solventes para la remoción final de la fotoresina residual. Todo el proceso de FL fue realizado en la Unidad

de Nanofabricación (UNaFab) del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM, cuarto limpio, clase 100 no certificado.

Para la alineación y exposición, se empleó la alineadora de máscaras Midas MDA-400M, que cuenta con una lámpara de luz ultravioleta de 364 nm de longitud de onda. Los tiempos de exposición para todas las muestras fueron de entre 8 s y 9.3 s. El secado de la fotoresina se realizó en una plancha térmica *Hot Plate*, marca *AS ONE Corporation*, de acuerdo con lo indicado por el fabricante de la fotoresina. El monitoreo de los patrones transferidos y fabricados se realizó con un microscopio óptico, marca *Leica*, modelo XLM3. El lavado de máscaras se realizó en el equipo *PicoTrack*, modelo PCT-200 RRE MC. Para los decapados químicos y la asistencia del proceso de fabricación se emplearon las campanas de ácidos, bases y solventes de la UNaFab.

Se fabricaron diodos de unión p-n y transistores de películas delgadas empleando las películas delgadas de ZnO:N tipo p, estudiadas en el presente trabajo. Los TFTs fabricados sobre vidrio tuvieron una arquitectura de películas delgadas apiladas, con compuerta en el fondo, en el orden siguiente: Cr como compuerta, Al₂O₃ como material dieléctrico, ZnO:N tipo p como el canal semiconductor y parileno-C como capa de pasivación/encapsulado del semiconductor. Finalmente, se realizó un paso de litografía con fotoresina negativa, se realizó el depósito de las líneas de transmisión para la polarización de los dispositivos (PAD's) de Cu:Au, y se realizó un proceso de levantamiento de fotoresina, más comúnmente conocido por su nombre en inglés como *lift-off*. El *lift-off* se realizó con varios enjuagues con acetona, dirigiendo el chorro de la pisseta directamente a la muestra durante 10 segundos, hasta que las texturas metálicas fueran removidas totalmente, y solo quedarán los micropatrones de interés. Inmediatamente después del último chorro de acetona, se enjuagó la muestra con agua durante 10 segundos y se secó con nitrógeno industrial.

El diagrama de flujo completo de los pasos para la fabricación se ilustra en el Anexo 2. La estructura de los diodos fue: Cr como electrodo inferior, ZnO como el semiconductor n, ZnO:N como el semiconductor p, parileno-C como la capa aislante y de encapsulación, y Cu:Au como electrodo superior. Se exploró una fabricación in situ, es decir, depositando los semiconductores uno inmediatamente después del otro en una sola etapa de fotolitografía, sin exponer la muestra al ambiente; y ex situ, depositando cada semiconductor con etapas diferentes de fotolitografía. El diagrama de flujo completo de los pasos para la fabricación se ilustra en el Anexo 3.

2.5. Mediciones eléctricas de los dispositivos

Se empleó un sistema de medición *Keithley 4200 SCS*, conectado con cables de oro a una estación con micromanipuladores de operación manual. Los diodos fueron polarizados simétricamente para obtener las curvas de corriente-voltaje. Para la medición de los TFTs se realizó un barrido de voltaje entre la fuente y el drenador (V_{DS}), para determinar la corriente fuente-drenador (I_{DS}). Este barrido se repitió a diferentes voltajes de compuerta (V_{GS}), que se aplicaron mediante una fuente de alimentación externa de voltaje de corriente continua. Para las mediciones de corriente alterna se empleó un generador de señales y un osciloscopio digital, utilizando ondas sinusoidales con voltajes pico a pico (V_{PP}) variables y frecuencias fijas. La señal de salida del generador de señales se conectó a una de las puntas del micromanipulador y la señal de salida del dispositivo se conectó a un canal de entrada del osciloscopio. Simultáneamente, la señal de salida del generador se conectó a otro canal del osciloscopio.

Para los dispositivos fabricados sobre sustratos flexibles, se realizaron mediciones eléctricas antes y después de aplicar determinado estrés mecánico al sustrato. La deformación mecánica se evaluó en un aparato electromecánico fabricado en el CNYN, que permite montar el sustrato flexible sobre una lámina dúctil de acero inoxidable de 1 mm de espesor. El ciclo de flexión se define como el estrés aplicado al dispositivo de la siguiente manera: el aparato flexiona la hoja a un radio de curvatura de 7 mm, 11 mm y 15 mm en 1 segundo, mantiene la posición flexionada durante 1 segundo, liberando la tensión en 1 segundo, y finalmente mantiene una posición plana durante 1 segundo. Cada planilla de microdispositivos fue cortada manualmente y luego el sustrato fue fijado mecánicamente a la lámina del flexómetro, usando cinta kapton. Se realizaron 1, 10, 100, 1000 y 10000 ciclos de flexión. Después de esto se repitieron las mediciones eléctricas en la estación, con el sustrato nuevamente en plano.

Capítulo 3. Resultados y discusiones

En el campo de la ciencia e ingeniería de materiales es común encontrar investigaciones en donde se asume que un material siempre exhibirá las mismas propiedades físicas. Esto es cierto si y solo si el material es sintetizado bajo la misma estequiometría, estructura cristalina, morfología, propiedades ópticas, entre otros. Sin embargo, en la práctica, un material específico puede exhibir diferentes propiedades dependiendo de factores experimentales que varíen en el método de síntesis. De hecho, diferentes métodos de síntesis tratando de fabricar el mismo material, pueden producir materiales distintos, incluso si los parámetros de depósito son muy similares. Pero esta variación de propiedades tiene límites.

El primer límite claro es la composición química del material. Las especies químicas que conforman un compuesto o material son las que determinan su propia naturaleza intrínseca. Esto también vale para las películas delgadas de ZnO. El zinc y el oxígeno pueden coexistir en diferentes concentraciones atómicas relativas (CAR), desde una película metálica de zinc con cantidades mínimas de oxígeno en su superficie, hasta el aislante peróxido de zinc (ZnO_2). De hecho, hay complejos de efectos que se forman solo por las desviaciones estequiométricas de dichos compuestos (Rudolph, 2003). Por ello, se consideró de vital importancia un control adecuado en las películas delgadas de ZnO sintetizadas por RPLD, permitiendo un margen de maniobra para incorporar el dopante posteriormente. A continuación, se presentan los resultados de las caracterizaciones de la serie de depósitos de películas delgadas de ZnO y ZnO:N.

3.1. Síntesis de películas delgadas de ZnO tipo n

3.1.1. Propiedades químicas

En la Figura 2 se presentan los espectros de XPS-BR de las películas delgadas de ZnO sintetizadas a partir del blanco de Zn y a diferentes presiones de oxígeno durante el depósito (ver Tabla 3). Los espectros se han movido verticalmente para mejorar su visualización.

En la Figura 2 se puede observar que no se detectaron otros elementos diferentes al Zn y O, lo que evidencia el éxito de la síntesis de las películas delgadas de óxido de zinc en todas las presiones de trabajo. Dado que las mediciones se realizaron *in situ*, las películas no mostraron una contaminación de carbono, que normalmente aparece en los espectros de XPS a 284.5 eV de energía de amarre. Debido a lo anterior,

se consideró el pico Zn $2p_{3/2}$ a 1021.8 eV como la referencia para el corrimiento de la energía de amarre inducida por efecto de carga, en todos los espectros. Se realizaron mediciones de XPS-AR alrededor de las regiones de energía de amarre de los picos de Zn $2p_{3/2}$ y de O 1s para determinar con precisión la CAR de las especies. En la Figura 2 se muestran los espectros de XPS-BR del pico de O 1s para todas las películas delgadas de ZnO depositadas acorde con la Tabla 3.

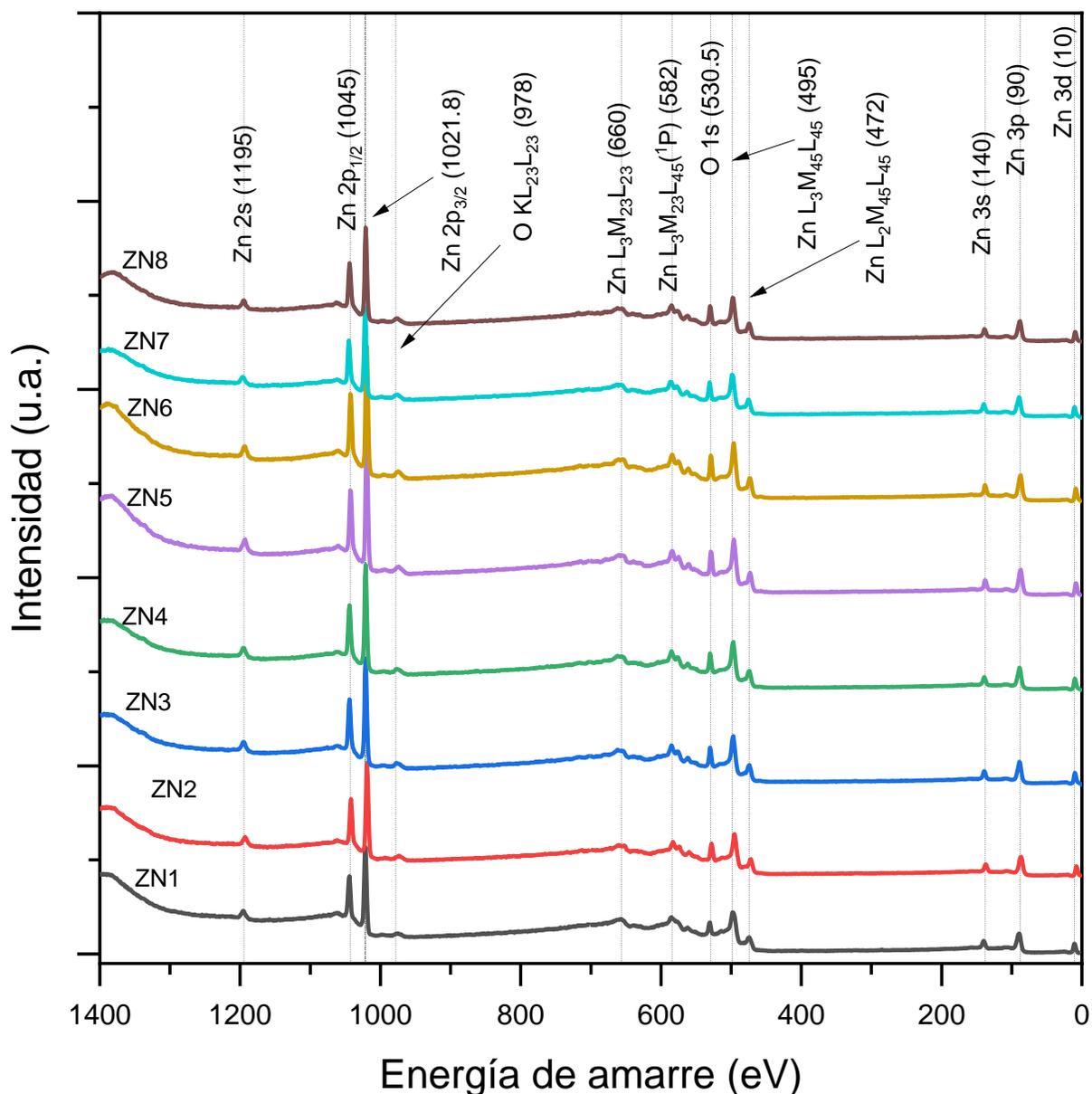


Figura 2. Espectros de XPS-BR de las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes presiones de O_2 .

En la Figura 2 se puede observar que no se detectaron otros elementos diferentes al Zn y O, lo que evidencia el éxito de la síntesis de las películas delgadas de óxido de zinc en todas las presiones de trabajo.

Dado que las mediciones se realizaron *in situ*, las películas no mostraron una contaminación de carbono, que normalmente aparece en los espectros de XPS a 284.5 eV de energía de amarre. Debido a lo anterior, se consideró el pico Zn 2p_{3/2} a 1021.8 eV como la referencia para el corrimiento de la energía de amarre inducida por efecto de carga, en todos los espectros. Se realizaron mediciones de XPS-AR alrededor de las regiones de energía de amarre de los picos de Zn 2p_{3/2} y de O 1s para determinar con precisión la CAR de las especies. En la Figura 3 se muestran los espectros de XPS-AR del pico de O 1s para todas las películas delgadas de ZnO depositadas acorde con la Tabla 3.

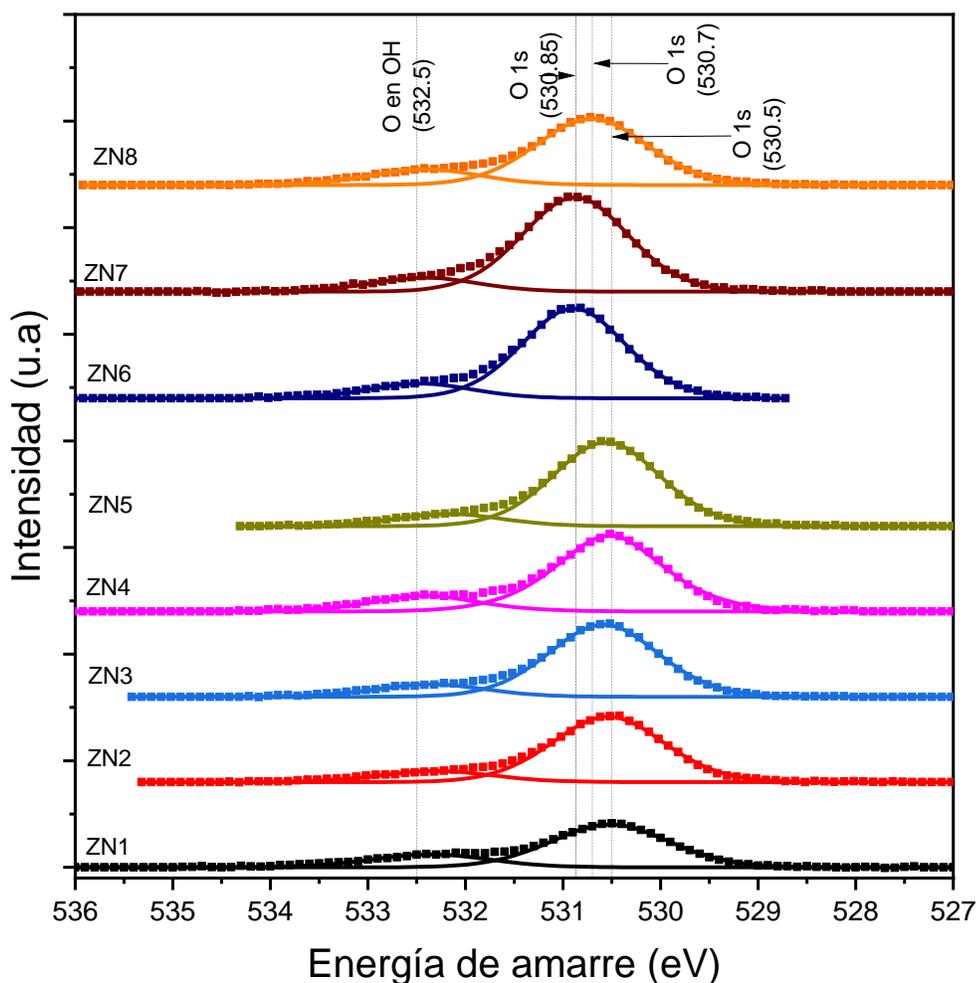


Figura 3. Espectros XPS-AR normalizados del O 1s en las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes presiones. Los cuadros son los datos puros de la medición, y las líneas sólidas son los ajustes gaussianos.

En la Figura 3 se observan al menos dos señales de O 1s, identificadas mediante deconvolución gaussiana (líneas sólidas) de los espectros experimentales (cuadros) en todas las películas. En todos los espectros de XPS-AR del O 1s, la señal con mayor energía de amarre y menor intensidad corresponde al oxígeno

fisisorbido (u oxígeno en superficie), que puede presentar mayor intensidad de energía de amarre debido a la formación de enlaces O-H/C-O/O-O (Moulder et al., 1992). La especie con mayor intensidad y menor energía de amarre se atribuye al oxígeno en el sólido, formando el ZnO (Moulder et al., 1992). Por otro lado, en la Figura 3 también se puede observar que el O 1s en el ZnO presenta ligeros cambios en las energías de amarre, dependiendo de la presión de trabajo de O₂ a la que fueron depositadas. Las muestras desde la ZN1 hasta la ZN5 tienen una energía de amarre de 530.5 eV, mientras que las películas ZN6 y ZN7 tienen una energía de amarre de 530.85 eV. En el trabajo de Lai y Lee (2008) se observa una tendencia similar en el óxido de zinc, donde una mayor presión de trabajo de depósito se traduce en una mayor energía de amarre del O 1s. La muestra ZN8 tiene una energía de amarre de 530.7 eV, que representan un cambio en la tendencia previa. Este decremento en la energía de amarre, a pesar del aumento de la presión de trabajo de O₂, podría deberse a que la presión de depósito fue suficientemente alta para que comiencen a formarse e incorporarse moléculas de ZnO₂, las cuales también forman parte de la película. Este último hecho se debe a que la alta presión de trabajo propicia que el oxígeno comience a incorporarse en exceso, lo que podría cambiar el estado de oxidación de oxígeno a O¹⁻ y produce un efecto generalizado de disminución de la energía de amarre. Lee et al. (2014) observaron el mismo comportamiento en la superficie de ZnO₂ en películas delgadas de ZnO, cuanto más oxidada está la superficie que detectaron, menor fue la energía de amarre del O 1s.

En las últimas décadas, algunas de esas señales O 1s de mayor energía de amarre (>531 eV) en los espectros de XPS han sido ampliamente atribuidas a V_O por muchos científicos, a veces, sin otro respaldo más que las propias mediciones de XPS. Sin embargo, en un estudio reciente, Frankcombe et al. (2023) investigaron rigurosamente, de forma teórica y experimental, la naturaleza de dichas señales para el ZnO. No encontraron evidencia de que tales señales pudieran surgir de V_O. Además, atribuyen directamente la señal de 532.5 eV a enlaces O-H, lo cual coincide muy bien con los resultados de la Figura 3. Las mediciones se realizaron *in situ*, en un sistema de ultra alto vacío, donde el hidrógeno es la especie química residual dominante, y se espera la formación de enlaces con dicha especie, aunque es imposible cuantificarlo mediante XPS.

En los espectros de alta resolución de la señal de Zn 2p_{3/2} (no mostrados en este capítulo debido a la similitud entre ellos), es evidente que solo hay una señal en todas las películas delgadas, correspondiente a Zn²⁺. Para la cuantificación de la concentración atómica relativa (CAR), se consideró el área de la ventana Zn 2p_{3/2} y la del O 1s incorporado en el ZnO, descartando la señal de oxígeno superficial. Los valores de las CAR calculadas se muestran en la Figura 4.

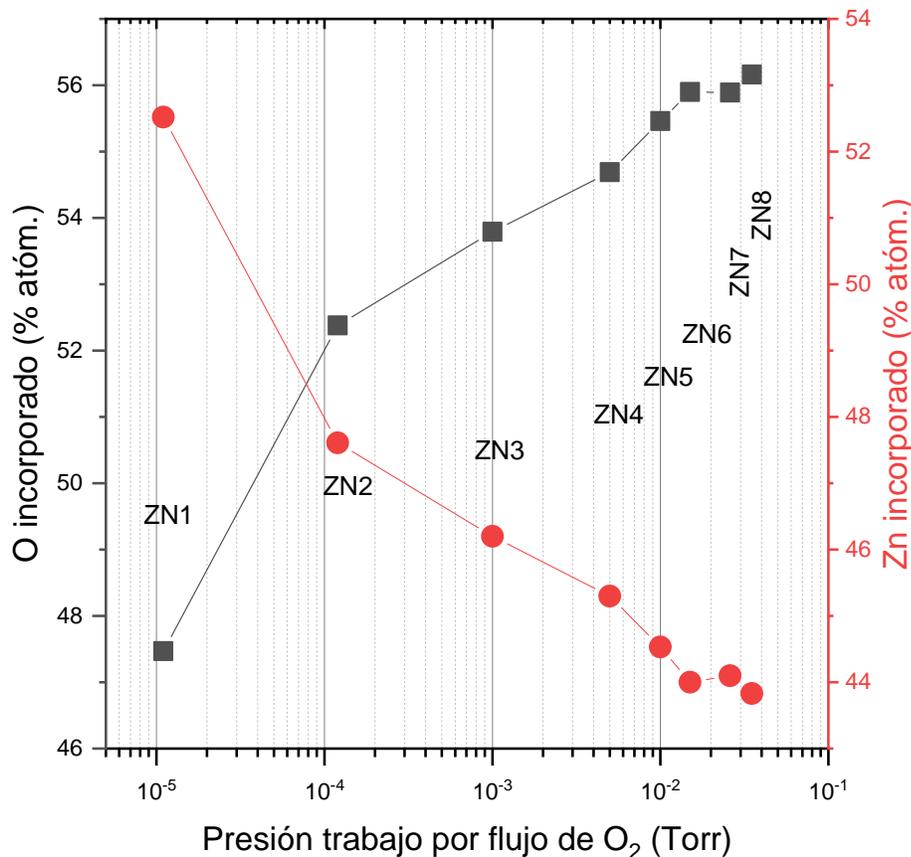


Figura 4. Gráfico semilogarítmico de la CAR en las películas delgadas de ZnO depositadas a diferentes presiones de trabajo.

En la Figura 4 se observa que a medida que aumenta la presión de trabajo de depósito también aumenta el oxígeno incorporado en las películas. No se encontró un estudio previo tan sistemático para películas delgadas de ZnO. Sin embargo, Garzón-Fontecha et al. (2021) observaron esta tendencia en películas delgadas de SnO_x depositadas por pulverización catódica reactiva con un blanco de estaño metálico en un ambiente de Ar+O₂. La CAR del ZnO varió de forma muy controlada desde 47% hasta 56% de O, y desde 53% hasta 44% de Zn. Estos resultados muestran que fue posible modular con alta precisión la incorporación de oxígeno en películas delgadas de ZnO al variar la presión de trabajo de O₂. En este caso, se varió la presión de trabajo en cuatro órdenes de magnitud y aun así, se observaron cambios graduales en la incorporación de oxígeno. Esta modulación es una herramienta muy conveniente para sintetizar películas delgadas con intención de doparlas; por eso mismo, también es útil para aplicaciones en dispositivos electrónicos.

La modulación de la estequiometría en óxidos semiconductores depositados por técnicas físicas, como la pulverización catódica o RPLD, parece más factible cuando se utilizan blancos metálicos puros. Se ha observado tal control, por ejemplo, en películas de óxido de cobalto (Neto et al., 2022), óxido de vanadio (Krishna y Bhattacharya, 1998), óxido de escandio (Belosludtsev et al., 2018), y óxido de níquel (Hotovy' et al., 1998). Cuando se utilizan blancos cerámicos, modular la composición química de las películas delgadas podría ser más complicado al incorporar oxígeno o cualquier otra especie dopante. Los compuestos ya están formados en el blanco y son altamente estables, siendo termodinámicamente mucho más difícil romper dichos enlaces para permitir la incorporación de alguna otra especie en el sólido. Podrían requerirse altas presiones de trabajo o altas temperaturas de depósito, que no necesariamente garantizan una modulación precisa de la estequiometría. Doeswijk et al. (2004) mostraron evidencia de reducción de oxígeno en la superficie de blancos de óxidos de diferentes especies químicas y cambios en la estequiometría. Esta evidencia refuerza la idea de la complejidad del control de la estequiometría de las películas delgadas de óxidos metálicos, a partir de blancos cerámicos.

3.1.2. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO obtenidas se muestran en la Figura 5. Si bien no hay una tendencia general en dicha Figura, se pueden observar cambios relevantes en las propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO estudiadas en función de la presión de trabajo de O_2 . Lo que más destaca en la serie de muestras es el cambio abrupto en la concentración de portadores entre las películas ZN1 y ZN2; hubo una disminución de más de dos órdenes de magnitud en la concentración de portadores ante un aumento de un orden de magnitud en la presión de trabajo. La concentración atómica de estas dos películas varió solo un 5%, por lo que se pudo inferir que el exceso de Zn en la película ZN1 podría estar actuando como una impureza donante doble y produciendo una conductividad relativamente alta en la muestra ZN1. Otro cambio para resaltar en la serie de muestras fue la película ZN6 que comenzó a exhibir una aparente degradación en la calidad de sus propiedades eléctricas, con una disminución en su valor de movilidad y en la concentración de portadores y un aumento en la resistividad, en comparación con la muestra ZN5. Esta tendencia fue confirmada por la alta resistividad de las muestras ZN7 y ZN8, que no pudieron ser medidas con nuestra instrumentación. Este último hecho respalda la hipótesis química previamente mencionada de que podría haber moléculas de ZnO_2 que comienzan a incorporarse en la película a altas presiones de trabajo, actuando como un dopaje indeseado, lo que produce un efecto generalizado de alta resistividad.

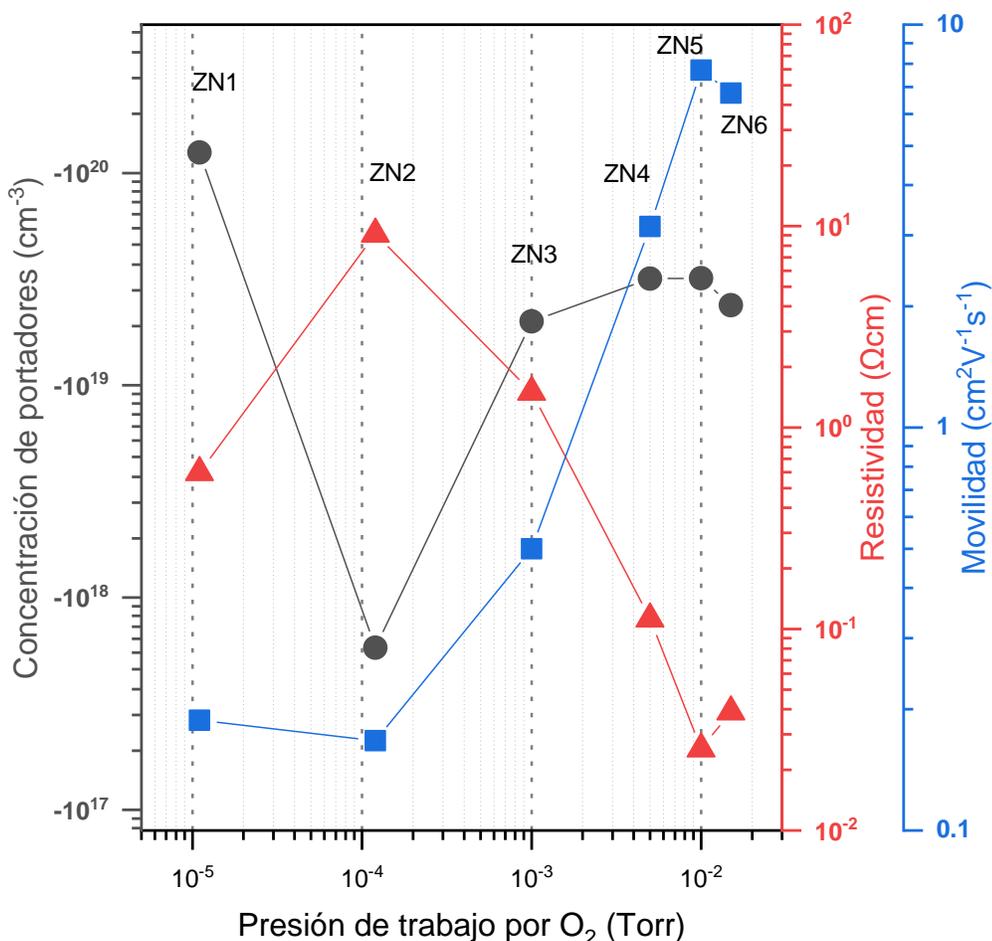


Figura 5. Propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO tipo n depositadas a diferentes presiones de trabajo.

En la Figura 5 se muestra que las películas desde la ZN3 hasta la ZN6, exhiben una concentración de portadores del mismo orden de magnitud; la concentración química en estas muestras varió alrededor de 2% atóm. A partir de la concentración de portadores de las muestras analizadas y considerando su concentración química, se pudo inferir que hay una fuerte relación entre ambas propiedades. Dado que las películas se evaluaron tal como fueron depositadas (sin recocido o procesamiento posterior al depósito), se demostró que es posible lograr una modulación eléctrica significativa, utilizando la técnica RPLD, en películas delgadas de ZnO mediante el ajuste de la presión de trabajo de O₂.

Las películas depositadas a 1 mTorr de presión de trabajo o menos muestran un valor de movilidad < 1 cm²V⁻¹s⁻¹, mientras que las películas depositadas a presiones mayores a 5 mTorr muestran un valor de movilidad > 1 cm²V⁻¹s⁻¹. Hay trabajos en donde se establece una relación de alta movilidad con buena cristalinidad para ZnO (Kato et al.,2003); puede asumirse la relación opuesta, baja movilidad asociado a mala cristalinidad. Entonces, a partir de las propiedades eléctricas, se infiere que las películas depositadas

a menos de 5 mTorr de presión de trabajo de O_2 tienen un menor grado de cristalinidad, siendo amorfas o policristalinas; las películas depositadas a 5 mTorr de presión de trabajo de O_2 y más podrían exhibir una buena calidad cristalina. Finalmente, en la Figura 5 se observa que la resistividad varía inversamente a la concentración de portadores, como se ha reportado previamente (Jeong et al., 2006).

3.1.3. Propiedades luminiscentes

Las señales de CL de las películas delgadas de ZN1, ZN2, ZN4 y ZN7 se muestran en la Figura 6. Como se observa en la Figura 6, la mayoría de las películas exhiben señales de CL centradas alrededor de la misma longitud de onda o energía del fotón (se muestran ambas escalas), pero con diferentes intensidades relativas.

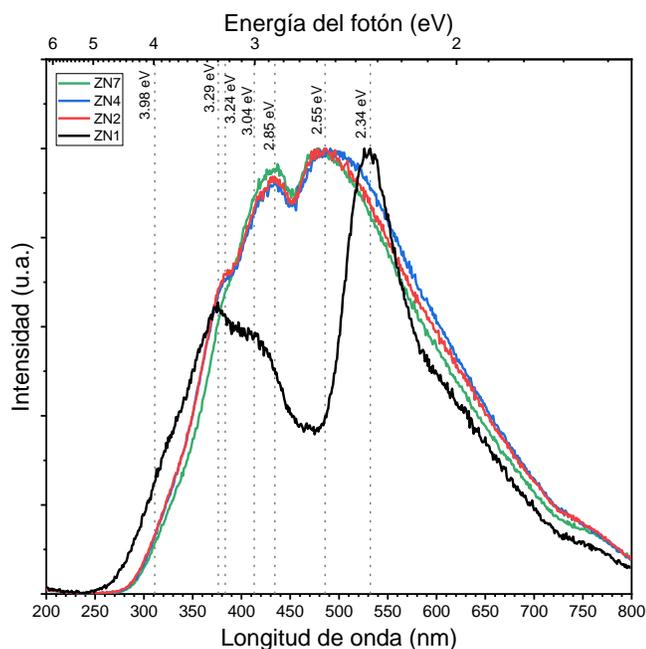


Figura 6. Espectros de CL de películas seleccionadas de ZnO

Tomando en cuenta lo encontrado en estudios experimentales previos, se puede identificar que el pico centrado en 3.29 eV corresponde a la transición directa entre el máximo de la banda de valencia (MBV) y el mínimo de la banda de conducción (MBC), es decir, el E_g del material. El pico centrado en 3.24 eV corresponde a un estado donante en la frontera de banda. Los picos centrados en 3.04 eV (Xue et al., 2010) y 2.85 eV (Brillson et al., 2017) corresponden a zinc intersticial (Zn_i); mientras que los picos centrados en 2.55 eV y 2.34 eV se han relacionado previamente con la presencia de V_o (Wang et al., 2009).

Se observa en la Figura 6 que las películas ZN2, ZN4 y ZN7 exhibieron señales de luminiscencia bastante similares. La única diferencia es un pequeño hombro alrededor de la emisión de E_g en las películas ZN2 y ZN4, señal ausente en ZN7, la película más resistiva de las analizadas. Sin embargo, en las películas ZN2, ZN4 y ZN7 no se observan variaciones cualitativas significativas en los espectros de CL, a pesar de sus diferencias en propiedades eléctricas diferentes. Esto sugiere que la cantidad o tipo de defectos puntuales asociados no necesariamente están relacionados con las propiedades eléctricas de las películas. Tampoco se observa una clara relación entre los centros de CL asociados a V_O y las propiedades eléctricas, lo cual es controvertido en comparación con la creencia ampliamente difundida. Abundan trabajos, como el de Kushwaha et al. (2013), en los que presumen que se logra mejorar la conductividad de películas delgadas de ZnO al reducir las V_O . Por otra parte, la película ZN1 mostró un pico de emisión muy energético, ubicado alrededor de 3.98 eV; no se encontraron trabajos experimentales o cálculos teóricos que permitieran discernir la procedencia de dicha emisión. Considerando la naturaleza química de esa película, la emisión en 3.98 eV podría estar relacionada con el exceso de Zn incorporado.

Es necesario señalar que, en CL, el haz de electrones bombardea continuamente la muestra durante la medición, produciendo simultáneamente diversas emisiones y transiciones electrónicas en la película. Por lo tanto, se propone que los centros de CL “azules” (3.04 eV, 3.29 eV y 3.98 eV) en la película ZN1 están siendo autoabsorbidos, generando una autoexcitación en la muestra que produce el incremento y desplazamiento de la banda de CL relacionada con V_O , lo que resulta en la señal de 2.34 eV. Nótese que el centro de esas emisiones asociadas a V_O en las otras muestras se encuentra en 2.55 eV y exhibe una intensidad relativa más baja.

Este comportamiento coincide con el fenómeno conocido como fluorescencia. Empero, el aparato de medición de CL no tiene forma de distinguir la variación de la distribución energética y de la intensidad relativa de las señales en el tiempo, por lo que se asume que todas las señales están presentes “al mismo tiempo”. Una técnica parecida a CL, que por analogía puede revelar más información entre las señales azules y verdes de la Figura 6, es la fotoluminiscencia (FL).

En FL, se irradia una muestra con luz ultravioleta y, si la muestra es luminiscente, emite fotones en diferentes longitudes de onda. Djurišić et al. (2006) estudiaron sistemáticamente la influencia de la radiación incidente y la radiación emitida en películas luminiscentes de ZnO. Encontraron que excitaciones con longitudes de onda más cortas (o más energéticas) producen un aumento de intensidad y una disminución de energía de los centros de luminiscencia asociados a V_O , es decir, las señales en el verde.

En ese estudio, se evidenció una reducción de 0.2 eV en la energía del pico de emisión verde cuando las muestras fueron irradiadas con una fuente de 390 nm, en comparación con la irradiación de una fuente de 325 nm. Esto último encaja bien con la diferencia de 0.21 eV en la posición del pico de V_o que se encontró en el presente trabajo en la película ZN1, en comparación con las otras muestras. Un mecanismo similar fue propuesto por Haynes (1955) para explicar algunas discrepancias teórico-experimentales en los espectros de luminiscencia del germanio.

Finalmente, todos los espectros de la Figura 6 exhiben picos relacionados con V_o , según estudios previos (Wang, 2009). Sin embargo, solo la muestra ZN1 del presente estudio tiene de hecho una deficiencia cuantitativa de oxígeno en % atómico.

En la literatura disponible, existen discrepancias en la explicación de la emisión verde en el ZnO, típicamente relacionada con V_o . Como factores responsables del origen y de las variaciones en la energía e intensidad, se han señalado la posible carga iónica de las V_o , la técnica de caracterización empleada, la naturaleza de la síntesis de las muestras, el procesamiento de recocido, entre otros factores experimentales, que parecen tener poca contundencia argumentativa.

Es importante reiterar que en el análisis de XPS-AR del O 1s realizado *in situ* a todas las películas, no se encontró la existencia de la señal XPS convencionalmente relacionada con V_o , lo que contrasta con los resultados de esta sección. En ese sentido, deben señalarse las limitaciones de la temperatura durante la medición de CL. Para conocer en detalle los estados electrónicos de un material, y que las transiciones sean unívocas, se suele medir a temperaturas tan bajas (cercanas a 0 K) como sea posible.

En el presente estudio, los espectros se tomaron a temperatura ambiente, por lo que no fue posible distinguir de forma específica todas las transiciones presentes. De hecho, los espectros no se consideraron de la calidad suficiente como para realizar una deconvolución gaussiana. Aun así, no se encontró una relación definitiva entre la composición química de las películas delgadas de ZnO y sus señales de CL. Tampoco se encontró una relación significativa entre los posibles defectos asociados a centros de CL y los parámetros eléctricos de las películas analizadas.

3.1.4. Propiedades morfológicas

La morfología superficial de las muestras ZN1, ZN2, ZN4 y ZN7 obtenida mediante SEM y AFM se muestra

en la Figura 7.

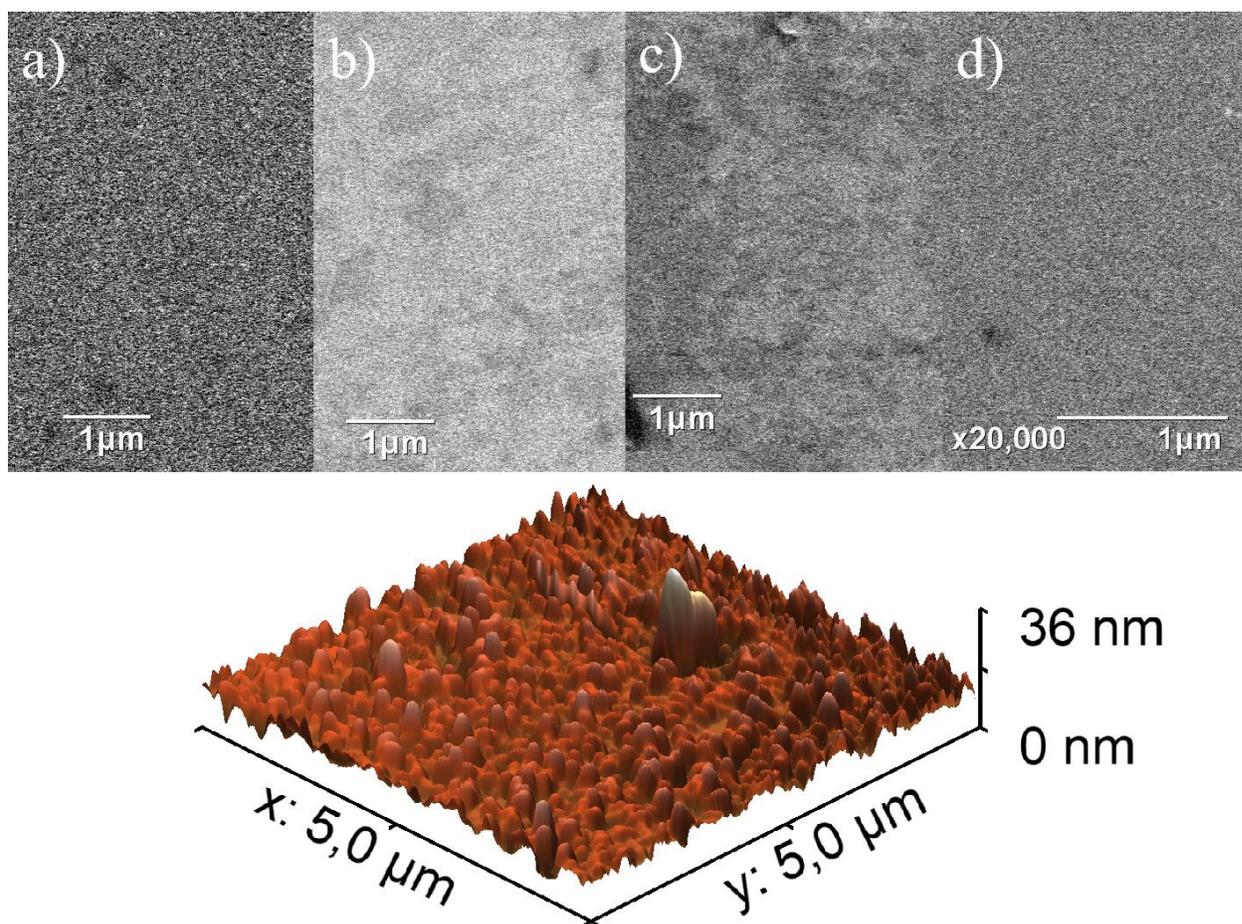


Figura 7. Morfología de la superficie de películas delgadas de ZnO:N, obtenidas por SEM de las muestras: (a) ZN1, (b) ZN2, (c) ZN4, (d) ZN7; y (e) detectada por AFM de la muestra ZN2.

En la Figuras 7 a) - 7 d) se observa que todas las películas, a pesar de haberse depositado a diferentes presiones de trabajo, muestran una superficie lisa. En las Figuras 7 b) y 7 d) se observan algunos puntos negros redondeados que podrían ser causados por la manipulación o almacenamiento de la muestra, lo que suele contaminar su superficie, así como por defectos en la superficie del vidrio. En la Figura 7 e) se puede observar una imagen de AFM de la película ZN2, la cual muestra la presencia de una estructura anormal, identificada como una partícula solidificada debido al fenómeno de salpicadura (*Splashing* en inglés), típico de la técnica PLD. El análisis de la imagen de AFM en el programa computacional *Gwydeon* (Nečas y Klapetek, 2011) indica una rugosidad media de 2.2 nm y un valor de RMS de 2.7 nm, lo cual corrobora lo observado en las imágenes de SEM. Dado que las películas se usaron para la fabricación de dispositivos electrónicos en arquitectura apilada, fue necesario obtener rugosidades bajas, lo cual se logró.

El rango de parámetros experimentales explorado en la síntesis de películas delgadas de ZnO, nos permitió aseverar que es posible variar de forma controlada la incorporación de oxígeno y zinc en las muestras. Además, se observó que hay variaciones significativas en las propiedades eléctricas según las diferentes presiones de depósito. Partiendo de ello, y como primera aproximación, se determinó que era apropiado intentar el dopaje a partir de la película depositada a 15 mTorr. Esto implicó realizar depósitos a la misma presión de trabajo, pero disminuyendo paulatinamente el flujo de oxígeno e incrementando el flujo de nitrógeno. Así, se realizó una serie de depósitos sistemáticos, buscando encontrar las condiciones para depositar películas delgadas de ZnO:N con conductividad tipo p.

3.2. Síntesis de películas delgadas de ZnO:N tipo n

3.2.1. Propiedades químicas

Los espectros de XPS-BR de todas las películas delgadas de ZnO:N sintetizadas a diferentes relaciones de flujo N_2/O_2 se muestran en la Figura 8. La Figura 8 muestra que fue posible depositar con éxito películas delgadas de ZnO:N para todas las relaciones de flujo de N_2/O_2 , ya que en todos se aprecian las transiciones de los elementos de interés. No se detectaron otras especies además de Zn, O y N, identificados a 1021.8 eV, 530.5 eV y 399 eV de energía de amarre, respectivamente, como se muestra en la Figura 8. Se llevaron a cabo mediciones XPS-AR en las ventanas de energía de amarre de la señal de Zn $2p_{3/2}$, de O 1s y de N 1s para evaluar la CAR de las especies químicas en las diferentes muestras. La Figura 9 muestra los espectros de alta resolución de N 1s de todas las películas delgadas de ZnO:N.

En los datos de XPS-AR de la Figura 9, del pico de N 1s se identificaron dos señales: una con mayor energía de amarre centrada en 399.1 eV, atribuible al nitrógeno superficial y, otra, con menor energía de amarre centrada en 397.2 eV, atribuible al N incorporado como dopante en la película delgada (Moulder et al., 1992). La señal de nitrógeno incorporado en el sólido exhibe una energía de amarre menor que el valor medido *in situ* de 397.4 eV por Soto et al. (2004) para nitruro de zinc. Este último hecho, sumado a que la energía de amarre es característica de cada compuesto, sugiere que no se formó nitruro en las películas delgadas de ZnO:N.

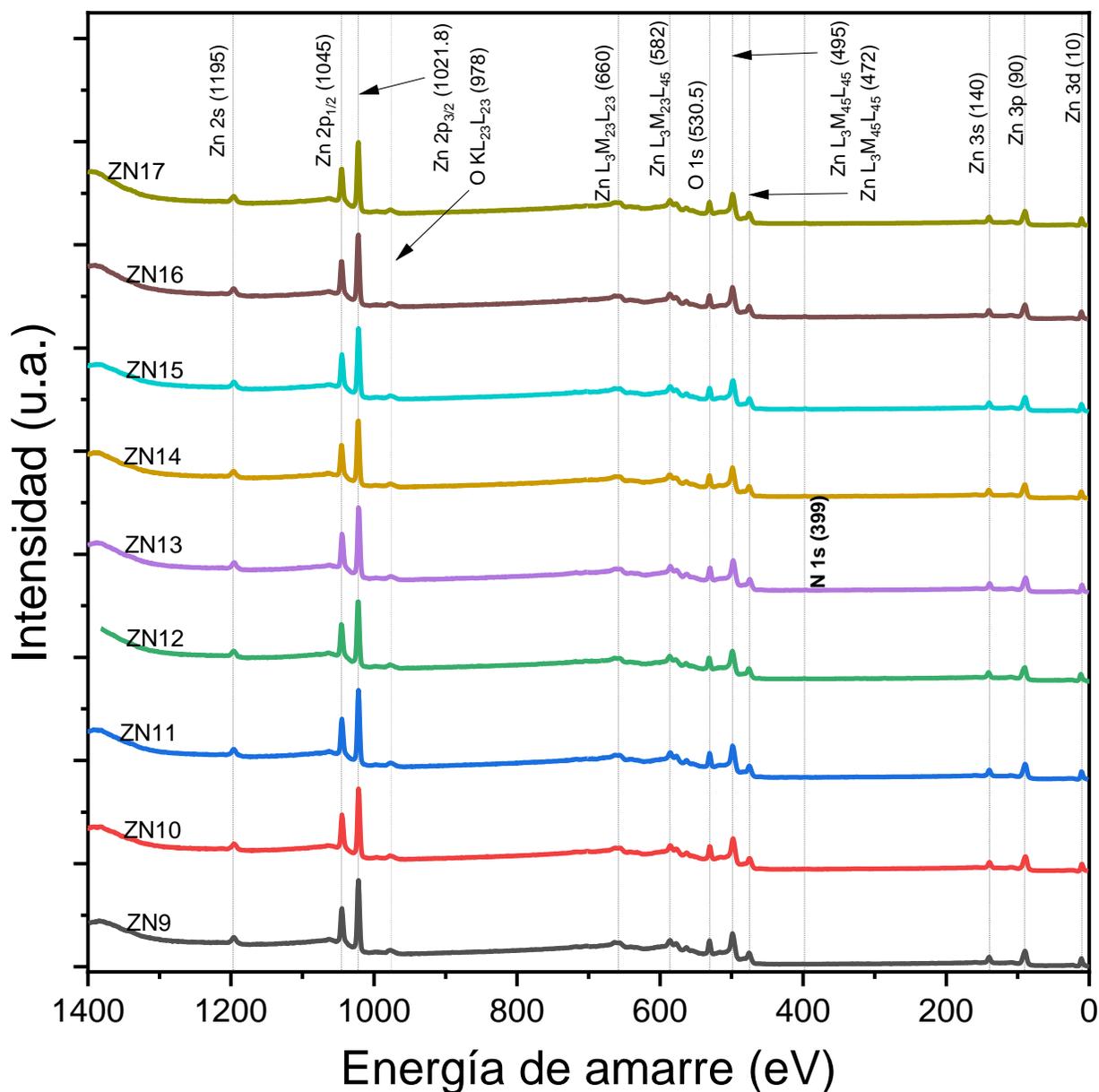


Figura 8. Mediciones XPS-BR de películas delgadas de ZnO:N depositadas a diferentes relaciones de flujo de N₂/O₂.

En los datos de XPS-AR de O 1s (no mostrados debido a la similitud entre ellos) se observaron dos especies: el componente superficial y el componente de óxido, tal como en las películas delgadas de ZnO. La metodología para la cuantificación fue idéntica a la serie anterior, omitiendo las áreas de los picos de O 1s y N 1s superficiales y considerando solo los picos de N 1s, O 1s y Zn 2p_{3/2} incorporados en la película delgada y los resultados se muestran en la figura 10. De la Figura 10 se observa que, a medida que aumenta la relación de flujo N₂/O₂, la concentración de Zn aumenta, la concentración de O disminuye y la

concentración de N aumenta, mostrando las tres una tendencia a la saturación para valores de flujos N_2/O_2 por encima de 20.

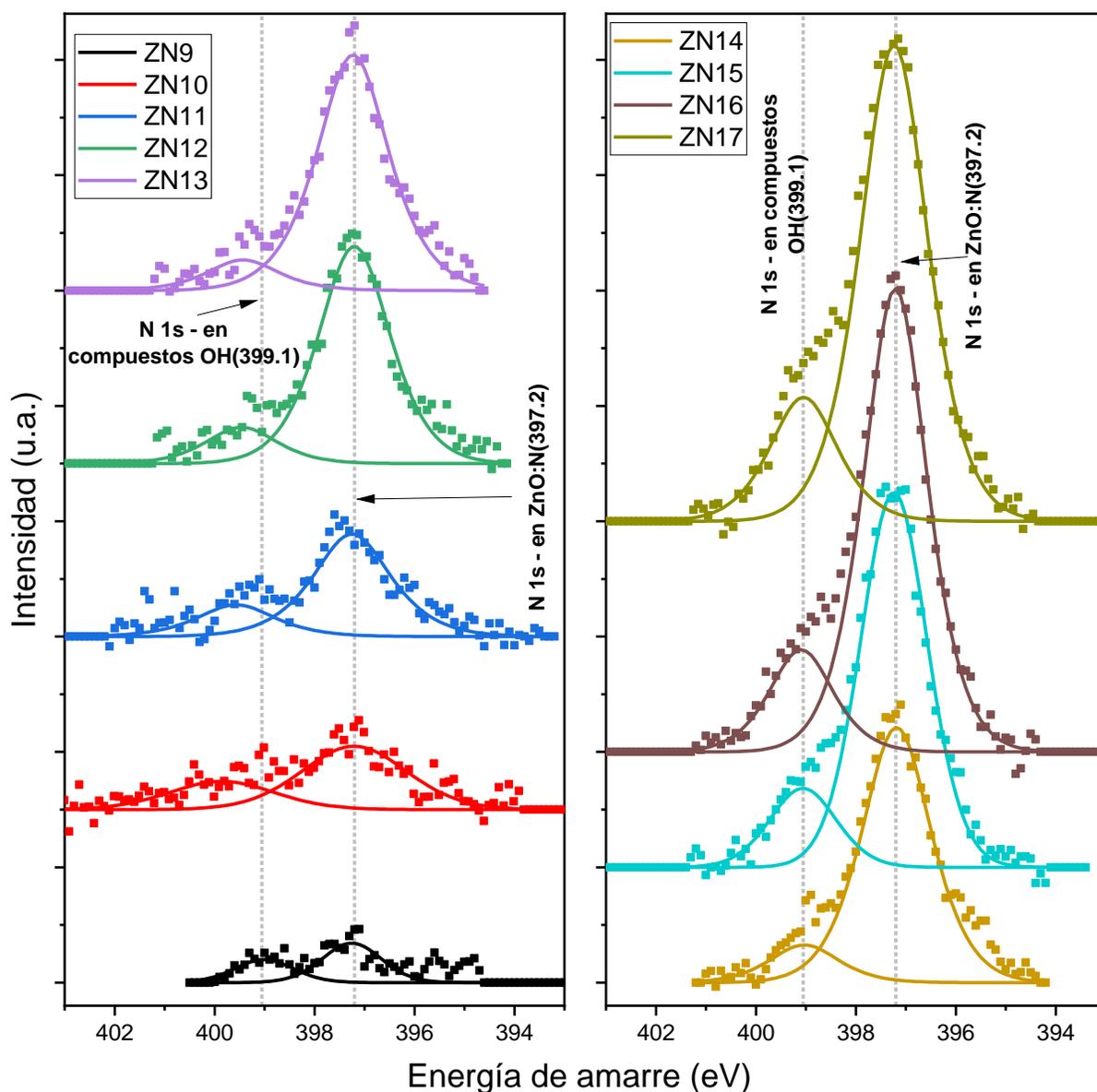


Figura 9. Espectros XPS-AR de N 1s en películas delgadas de ZnO:N depositadas a diferentes relaciones de flujo de N_2/O_2 . Los cuadros son los datos crudos y las líneas a los ajustes gaussianos.

Este hecho podría ser un indicador químico cuantitativo de que el N desplaza al O en la red de ZnO. Bajo las condiciones experimentales exploradas, se alcanzó la saturación de incorporación de N alrededor del 5% atóm. No obstante, ajustar los parámetros de depósito podría modificar este límite de solubilidad. Sin embargo, una mayor incorporación de N podría, además, propiciar la formación de nitruro de zinc, un material de conductividad tipo n, cuya formación debía evitarse.

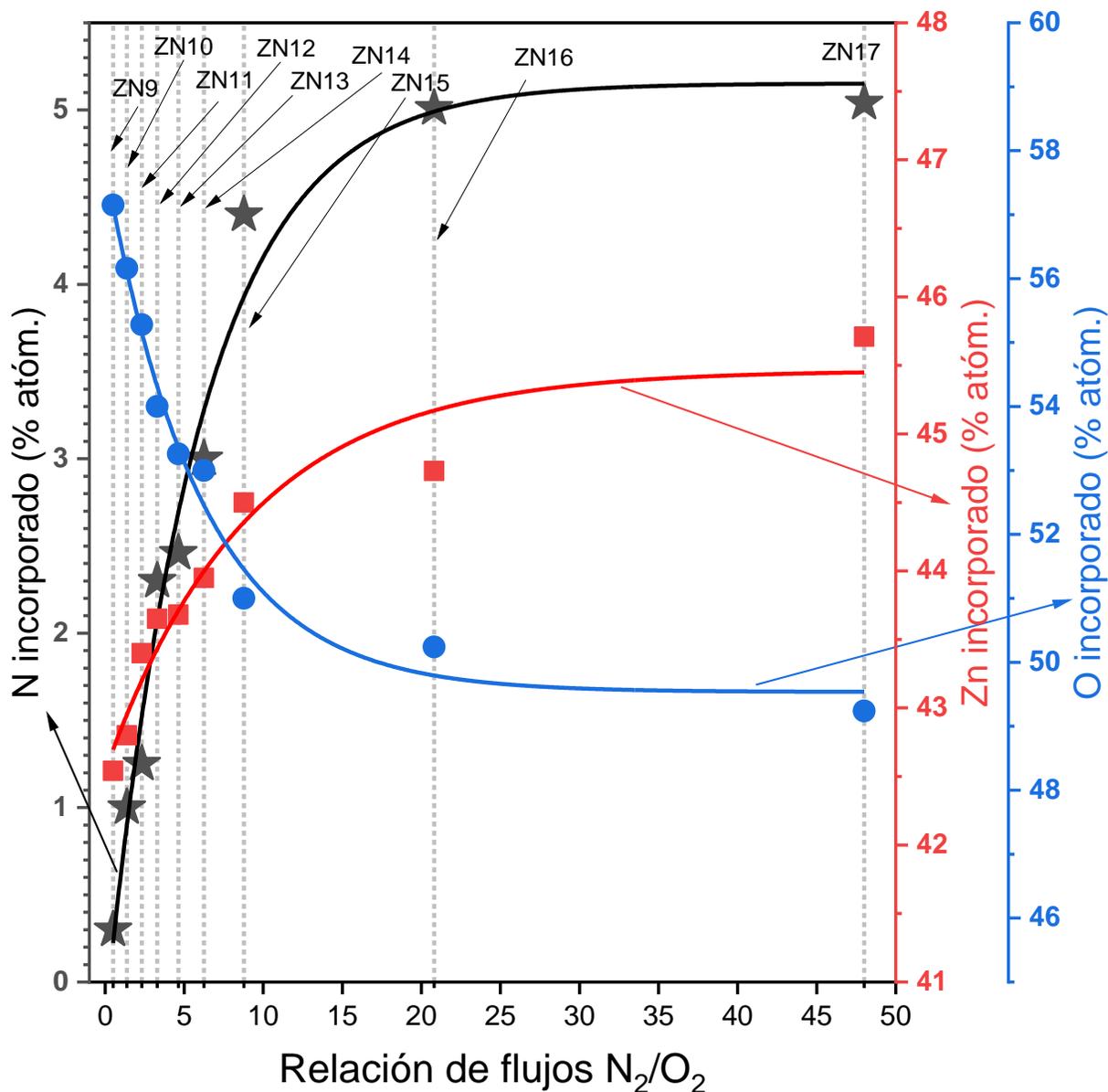


Figura 10. CAR calculada a partir de las mediciones XPS-AR de O 1s, Zn 2p_{3/2} y N 1s de las películas delgadas de ZnO:N depositadas a diferentes relaciones de flujo de N_2/O_2 . Cada línea vertical indica una muestra distinta.

Considerando los datos de la Figura 10, se puede inferir que la relación atómica %O/%Zn varió de 1.3 a 1.1 (57.1%/42.5% y 49.2%/45.7%) para el conjunto de las relaciones de flujo estudiadas. Es importante destacar que el N incorporado que se muestra en la Figura 10 permanece dentro de unas pocas unidades de % atómico, muy por debajo de las concentraciones respectivas de Zn y O. Existen otros trabajos en donde se reportan concentraciones de N en ZnO:N tan altas como 30%, lo que podría indicar la presencia de otro compuesto, principalmente nitruro, en lugar de ZnO dopado (Ng et al., 2018). Además, se observa una incorporación razonablemente controlada de N a medida que aumenta la proporción de flujo N_2/O_2 .

Esto indica que es posible modular con un alto grado de precisión la incorporación de N en ZnO mediante RPLD de un blanco de metálico de zinc, modificando únicamente la relación de flujos N_2/O_2 . La dinámica de incorporación del N podría cambiar radicalmente, o incluso no ser posible, si se utiliza un blanco cerámico de ZnO. En el trabajo de Lorenz et al. (2005), por ejemplo, se estudiaron películas depositadas mediante ablación de un blanco de ZnO en diferentes atmósferas de N_2 y N_2O a altas temperaturas (600 °C - 700 °C). No observaron la incorporación de nitrógeno en sus muestras, incluso usando la técnica de espectrometría de masas neutras secundarias (SNMS por sus siglas en inglés, *Sputtered Neutral Mass Spectrometry*), ni obtuvieron películas de conductividad tipo p.

En este trabajo, la atmósfera reactiva estuvo conformada por gases moleculares neutros. Si se ionizan las especies reactivas durante el depósito, la dinámica de dopaje se ve afectada y los compuestos producidos podrían ser químicamente diferentes, incluso si se utilizan las mismas condiciones de presión y temperatura. Jelinek et al. (2005) utilizaron descargas de radiofrecuencia en diferentes atmósferas de N_2/O_2 para la síntesis de películas delgadas por la ablación láser a partir de un blanco de ZnO. Detectaron la incorporación de N en pequeñas cantidades, cerca del límite de detección de la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS por sus siglas en inglés, *Secondary Ion Mass Spectrometry*). A pesar de que encontraron nitrógeno en sus muestras, estas no presentaron conductividad tipo p. Por otro lado, se han utilizado técnicas, como la implantación de iones, para producir dopaje con N en ZnO de manera efectiva (Lee et al., 2020). La implementación de técnicas tan sofisticadas para la incorporación de N sugiere un gran interés en lograr ZnO de conductividad tipo p con nitrógeno. Tengamos en cuenta que la implantación de iones representa un estándar de fabricación industrial en las tecnologías basadas en silicio. Esta es la relevancia de lograr el dopaje con nitrógeno en ZnO de manera muy controlada a temperatura ambiente, tal como se realizó en este trabajo (ver sección 3.3).

3.2.2. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO:N depositadas se muestran en la Figura 11. En dicha Figura se puede observar que todas las películas delgadas de ZnO:N depositadas en esta serie muestran un comportamiento tipo n, las propiedades eléctricas de la muestra ZN6 (sin nitrógeno) también se representan como referencia ya que se depositó a la misma presión de trabajo (15 mTorr).

La naturaleza eléctrica de un semiconductor dopado depende del equilibrio entre donantes y aceptores. Como se observa en la Figura 11, a medida que aumenta el N incorporado en la película, la concentración

de portadores mayoritarios (electrones) disminuye desde $-2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (no dopado) a $-2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (N = 5.0% atóm.).

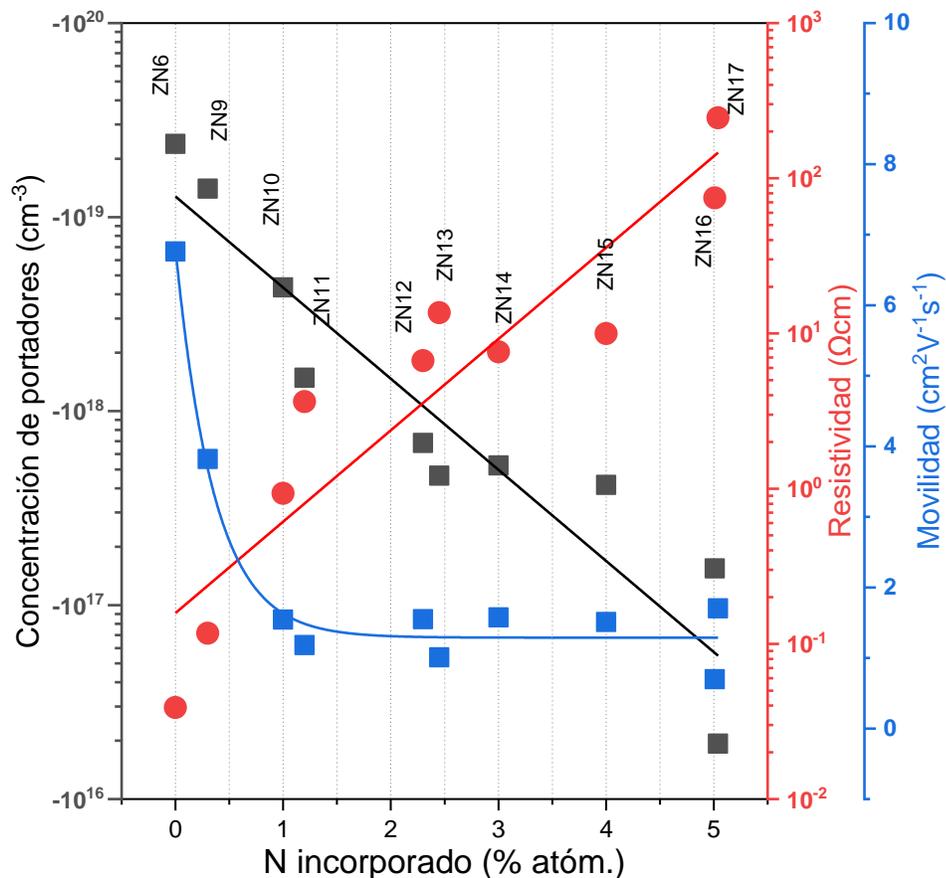


Figura 11. Propiedades eléctricas de películas delgadas de ZnO:N tipo n con diferentes incorporaciones de N. La película ZN6 (no dopada) se incluyó como referencia. Cada línea vertical punteada indica una muestra distinta.

Lo anterior indica que, en el material se están generando, ya sea estados trampa o bien, estados aceptores que generan huecos. Se genera entonces un efecto de autocompensación, que neutraliza la concentración de electrones e incrementa la resistividad de las películas.

De acuerdo con lo observado en la Figura 11, se puede afirmar que este efecto está fuertemente relacionado con el dopaje de N, ya que la concentración de portadores disminuye de forma invariable a la incorporación de N, que fue la única especie química que no estaba presente en la película. Además, asumiendo que el N se incorpora como un átomo o molécula eléctricamente neutra en la red del ZnO, las concentraciones atómicas relativas de Zn y O en las películas, deberían producir valores diferentes de concentración de portadores, como se analizó previamente para el ZnO. Así, los resultados de la Figura 11

sugieren que la incorporación de N induce estados aceptores en las películas delgadas de ZnO. Sin embargo, no se puede determinar el o los mecanismos específicos de compensación solo mediante XPS y las mediciones eléctricas. Considerando los resultados de las Figuras 10 y 11 en conjunto, se puede afirmar también que, a pesar de tener conductividad tipo *n*, la concentración de portadores, la resistividad eléctrica y los valores de movilidad en las películas delgadas de ZnO:N se pueden modular con precisión mediante la modulación de la relación de flujos N₂/O₂.

Las películas delgadas de ZnO:N tipo *n* exhiben mayor resistividad a medida que aumenta el N incorporado. Asimismo, el valor de la movilidad disminuye con la incorporación de N en relación con la referencia de ZnO sin N, manteniéndose alrededor de $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, lo cual es bajo para aplicaciones de conmutación, pero suficiente para su compatibilidad con las tecnologías de silicio hidrogenado. El hecho de que el valor de la movilidad disminuya y se estanque con la incorporación de N refuerza la idea de que, efectivamente, no solo se generan estados aceptores, sino también estados trampa dentro del E_g del ZnO:N.

En vista de no haber obtenido la conductividad tipo *p* en esta serie de depósitos, se decidió no realizar más caracterizaciones de las muestras ZN9 a ZN17. Se ajustaron los parámetros para la incorporación de N, teniendo en cuenta las directrices que se dibujan con la información de las Figuras 10 y 11. Primero, que el control de la incorporación de N depende solo del cociente de flujos de los gases reactivos, independientemente de la presión. También, que quizá las condiciones eléctricas del ZnO “base” tipo *n* no fueron las apropiadas. Aunque la incorporación de N disminuyó la concentración de portadores en tres órdenes de magnitud, la concentración de portadores inicial fue tan alta que no fue posible revertir la conductividad de tipo *n* a tipo *p*.

Por tanto, se decidió continuar incrementando la relación de flujos N₂/O₂, empezando desde 50, pero a una presión de trabajo distinta. En esta ocasión, se consideró la presión de trabajo del ZnO “base” que exhibió la menor concentración de electrones posible, la cual fue la película ZN2 (depositada a 1.2×10^{-4} Torr), cuya concentración de portadores fue la más baja de toda la serie de películas delgadas de ZnO. Por simple multiplicación del flujo requerido de oxígeno (0.1 sccm), se obtuvo el flujo requerido de nitrógeno (5 sccm) y se utilizó una presión de trabajo de 5 mTorr. Con tales parámetros de depósito, se obtuvieron películas delgadas de conductividad tipo *p*. Entonces, se reprodujeron alrededor de 30 muestras de conductividad tipo *p*, con exactamente los mismos parámetros. Incluso se cambió la instrumentación para corroborar la reproducibilidad de las condiciones de depósito y verificar las propiedades químicas y eléctricas. A continuación, se presentan los resultados de 4 muestras representativas de películas delgadas de ZnO:N tipo *p*.

3.3. Películas delgadas de ZnO:N tipo p

3.3.1. Propiedades químicas

Un espectro típico de XPS-BR de las películas delgadas de ZnO:N tipo p se muestra en la Figura 12.

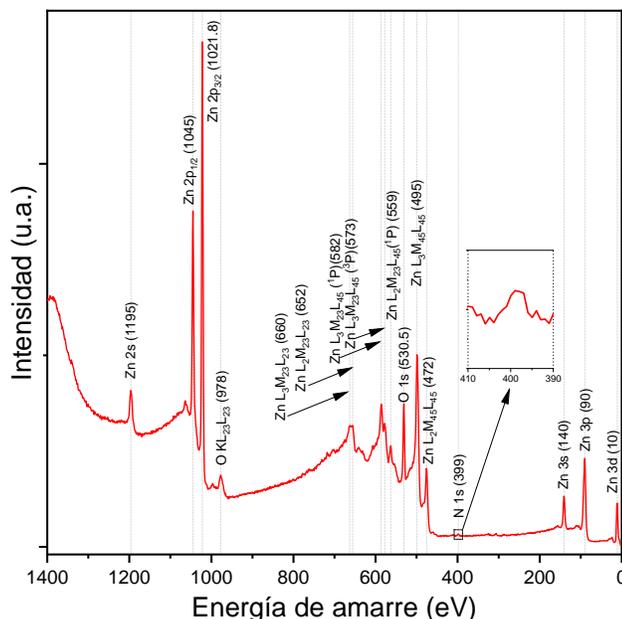


Figura 12. Espectro *in situ* de XPS-BR característico de una película de ZnO:N tipo p.

En dicha Figura se observa que solo se detectaron especies de Zn, O y N en las muestras de ZnO:N tipo p. Estas señales se identificaron a 1021.8 eV, 530.5 eV y 399.0 eV de energía de amarre, respectivamente. El cálculo de la CAR se muestra en la Tabla 5, y se realizó con la misma metodología previamente descrita, considerando los espectros XPS-AR de interés en las películas delgadas de ZnO:N (no mostrados, puesto que ejemplos detallados se muestran más adelante).

En los datos de la Tabla 5, se observa que la variación química en las cuatro muestras de ZnO:N presentadas es mínima. Considerando también los límites de detección y precisión de la técnica de XPS, se podría asumir que la variación es despreciable y, por lo tanto, el proceso es reproducible. En todas las muestras, la incorporación de O fue ligeramente mayor que la de Zn. La variación de la relación O/Zn se mantuvo alrededor de 0.1. Por lo tanto, la composición del óxido es prácticamente estequiométrica, con una incorporación de N alrededor del 2% atóm.

Es importante aclarar que se intentó variar el cociente de flujos de N_2/O_2 a valores menores de 49 y mayores de 51. Sin embargo, esa mínima variación produjo películas de conductividad tipo *n*. Es decir, bajo las condiciones experimentales exploradas, la “ventana” para sintetizar ZnO:N tipo p es muy estrecha. Es posible que la modulación de los parámetros permita agrandar esa “ventana” de síntesis; sin embargo, esto no fue factible con la instrumentación disponible. Considerando estos hechos a la poca variación de concentración atómica relativa mostrada en los datos de la Tabla 5, se puede aseverar que el control preciso de la estequiometría fue vital para obtener películas delgadas de ZnO:N tipo p.

Tabla 5. CAR de las películas delgadas representativas de ZnO:N tipo p

Muestra	O (%atóm.)	Zn (%atóm.)	O(%atóm.) / Zn(%atóm.)	N (%atóm.)
ZP1	51	47	1.10	1.8
ZP2	49	48	1.02	2.3
ZP3	49	48	1.02	2.5
ZP4	50	48	1.04	2

Es importante destacar que el % atómico de N en las muestras de la Tabla 1 fue inferior al de algunas películas delgadas de ZnO:N tipo *n* presentadas en la Figura 10 de la sección anterior. De ello se deduce que la incorporación total de N en ZnO depende no solo de la relación de flujos, sino también de la presión de trabajo; es decir, la tasa de incorporación y los límites de solubilidad cambian, como se había anticipado previamente. Además, se corroboró que la incorporación de nitrógeno, por sí sola, no produce la conductividad tipo p en muestras de ZnO, ya que se requiere ciertas presiones y flujos de gases.

3.3.2. Propiedades eléctricas

La concentración de portadores, los valores de resistividad eléctrica y los valores de movilidad de algunas películas delgadas de ZnO:N tipo p se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades eléctricas de películas delgadas representativas de ZnO:N tipo p

Muestra	Concentración de portadores (cm^{-3})	Resistividad (Ω cm)	Movilidad ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
ZP1	2.7×10^{18}	8.6	0.1
ZP2	5.3×10^{18}	5.0	0.2
ZP3	3.1×10^{18}	1.4	0.7
ZP4	5.3×10^{18}	2.3	0.4

Aunque se observan ligeras variaciones en los parámetros eléctricos de las muestras de ZnO:N tipo p, todos los valores se mantienen en el mismo orden de magnitud. Estos resultados son consistentes con las propiedades obtenidas en estudios previos sobre películas delgadas de ZnO:N tipo p (Kazunori et al., 1997) (Avelar-Muñoz et al., 2024). No obstante, la mayoría de los estudios anteriores se realizaron a temperaturas de depósito o de tratamiento térmico superiores a los 400 °C. En contraste, los resultados del presente estudio se obtuvieron a temperatura ambiente y sin la necesidad de recocido. Estas condiciones podrían hacer que el material presentado aquí sea compatible con los sustratos flexibles disponibles en la actualidad y adecuado también para aplicaciones de electrónica flexible y transparente, aspectos que se abordarán en detalle en la sección 3.4.

3.3.3. Propiedades luminiscentes

Las mediciones de CL de las películas delgadas de ZnO:N tipo p se muestran en la Figura 13. Todos los espectros mostrados en dicha Figura son prácticamente idénticos, exhibiendo los mismos picos de emisión e intensidades relativas, lo que sugiere una alta reproducibilidad en los depósitos. El pico centrado en 3.29 eV corresponde a la transición directa del E_g de nuestras películas.

No se observaron cambios en el E_g en comparación con el ZnO sin N, lo que confirma que la conductividad tipo p se debe a la introducción de estados aceptores. El pico centrado en 3.04 eV (Brillson et al., 2017) corresponde a Zn_i , y los picos centrados en 2.63 eV, 1.95 eV y 1.63 eV se han relacionado con la presencia de V_o (Wang et al., 2009).

Las transiciones relacionadas con E_g y las emisiones en la región del azul dominan en todas las películas analizadas. En el estudio de Li et al. (2020) se reportó una señal de luminiscencia similar (dominante en UV, secundario en verde) en películas delgadas de ZnO:N tipo p depositadas por ALD. Es importante señalar que las muestras ZP1-ZP4 presentan una relación atómica O/Zn prácticamente 1:1, similar a la muestra ZN2 (discutida previamente). Sin embargo, los espectros de CL correspondientes a las películas tipo n y tipo p son radicalmente distintos.

Esto confirma que la incorporación de N induce la formación de estados aceptores de frontera en el ZnO:N. En la Figura 13, solo la muestra ZP1 muestra una intensidad ligeramente mayor en la emisión CL centrada en 1.95 eV; además, esta muestra es la más antigua de la serie al momento de realizar la medición.

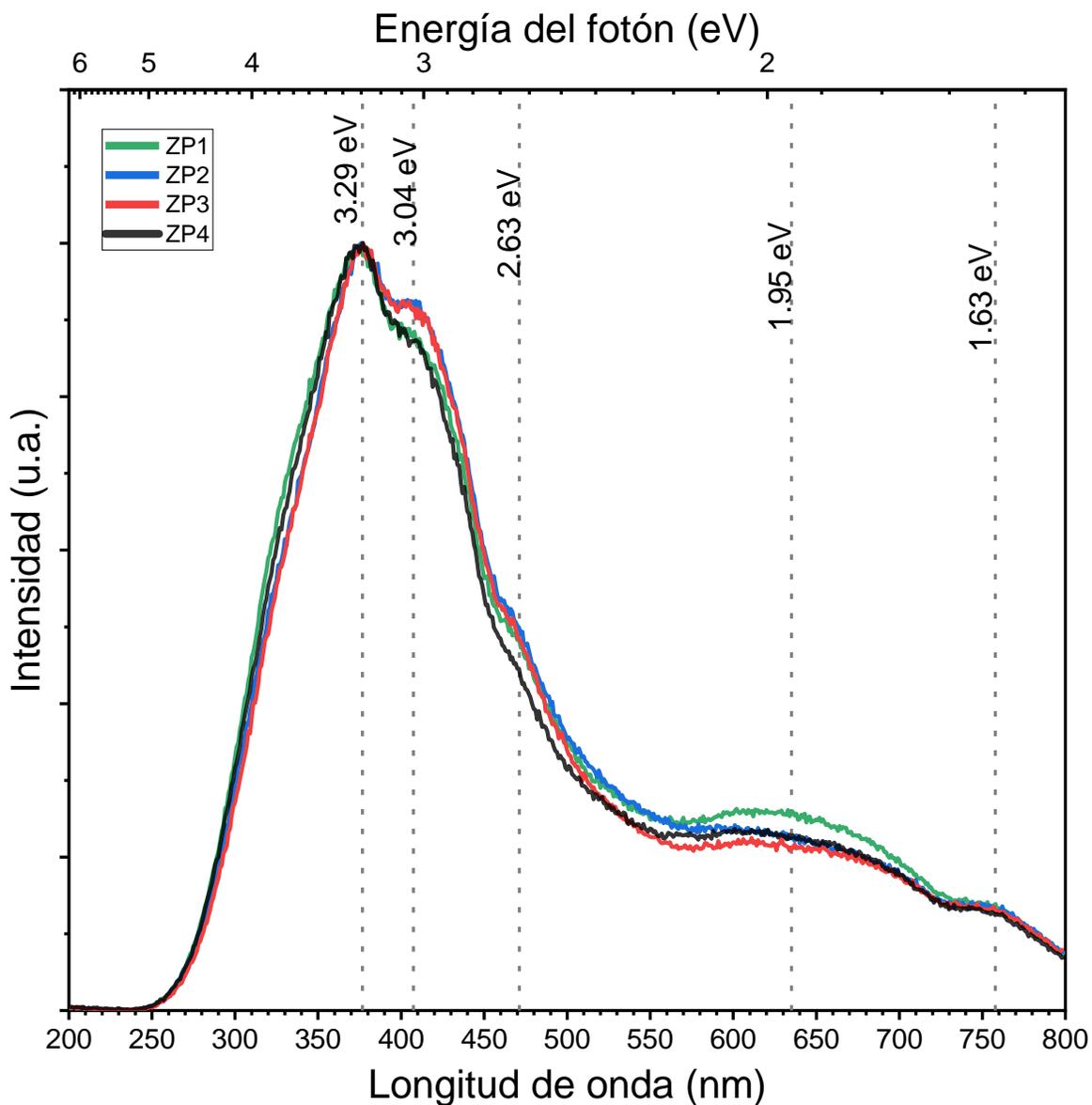


Figura 13. Espectros normalizados de CL de cuatro películas delgadas de ZnO:N tipo p

El hecho de que sea la más antigua sugiere una mayor contaminación de la superficie de la película debido a haber sido expuesta al ambiente un tiempo mayor. Dado que las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones, es decir, la profundidad de penetración del haz de electrones en las muestras fue la misma, la leve variación en la intensidad del pico de 1.95 eV en ZP1 se debe a cambios en la superficie de la muestra.

Es posible que la emisión verde corresponda a una trampa generada en la superficie del sólido, que, al ser irradiada con un haz de electrones, produce transiciones electrónicas responsables de la emisión en esa

longitud de onda. Evidentemente, dicha trampa se ubicaría dentro del E_g del ZnO. Esto podría explicar por qué en estudios previos se ha sugerido que la reducción de posibles V_o permite o facilita la conductividad tipo p, independientemente de la especie dopante.

3.3.4. Morfología superficial, transmitancia y estructura cristalina

Las mediciones de morfología superficial obtenidas por SEM y AFM de algunas de las películas se muestran en la Figura 14. Los resultados presentados en las Figuras 14 a)-14 d) muestran superficies lisas en las muestras de ZnO:N tipo p estudiadas. Desde la Figura 14 b) hasta la Figura 14 d) se observan algunos puntos blancos redondeados, posiblemente causados por *splashing*, un fenómeno también observado en las películas delgadas de ZnO. Algunas marcas negras observadas en la Figura 14 podrían atribuirse a contaminación superficial causada por el almacenamiento y la manipulación de la muestra.

En la imagen de AFM de la muestra ZP1, mostrada en la Figura 14 e), se observa lo que parece ser una serie de nanoestructuras emergiendo en la superficie de la película. El análisis realizado sobre un área limpia de las mediciones de AFM indica una rugosidad media y una rugosidad RMS de 1.6 nm y 2.3 nm, respectivamente. Se ha documentado ampliamente la variedad de nanoestructuras que puede formar el ZnO.

Por lo tanto, considerando la baja rugosidad observada, no sería descabellado pensar que, tal y como se muestra en la Figura 14 e), las películas delgadas de ZnO:N estudiadas estén compuestas por nanoestructuras. Específicamente, podrían tratarse de nanovarillas alineadas verticalmente a la superficie del sustrato. Finalmente, en la Figura 15 se presentan el espectro de transmitancia y el patrón de difracción de rayos X de la muestra ZP1.

En la Figura 15 a), se observa una alta transmitancia, con un promedio del 81.4% en el espectro visible (380 nm-750 nm), lo que corrobora que las películas delgadas de ZnO:N tipo p son compatibles con aplicaciones transparentes. Este valor es cercano al 83% de transmitancia reportado por Chao et al. (2013) en películas delgadas de ZnO:N tipo p. Todas las muestras sintetizadas manifiestan una apariencia casi totalmente translúcida con ligera coloración ámbar a simple vista. A través de ellas se pueden ver objetos claramente, sin pérdida de saturación ni nitidez. Por otro lado, en la Figura 15 b) se muestra un patrón de difracción de rayos X de la película delgada de ZnO:N tipo p, que presenta una única señal en $2\theta = 36.3^\circ$.

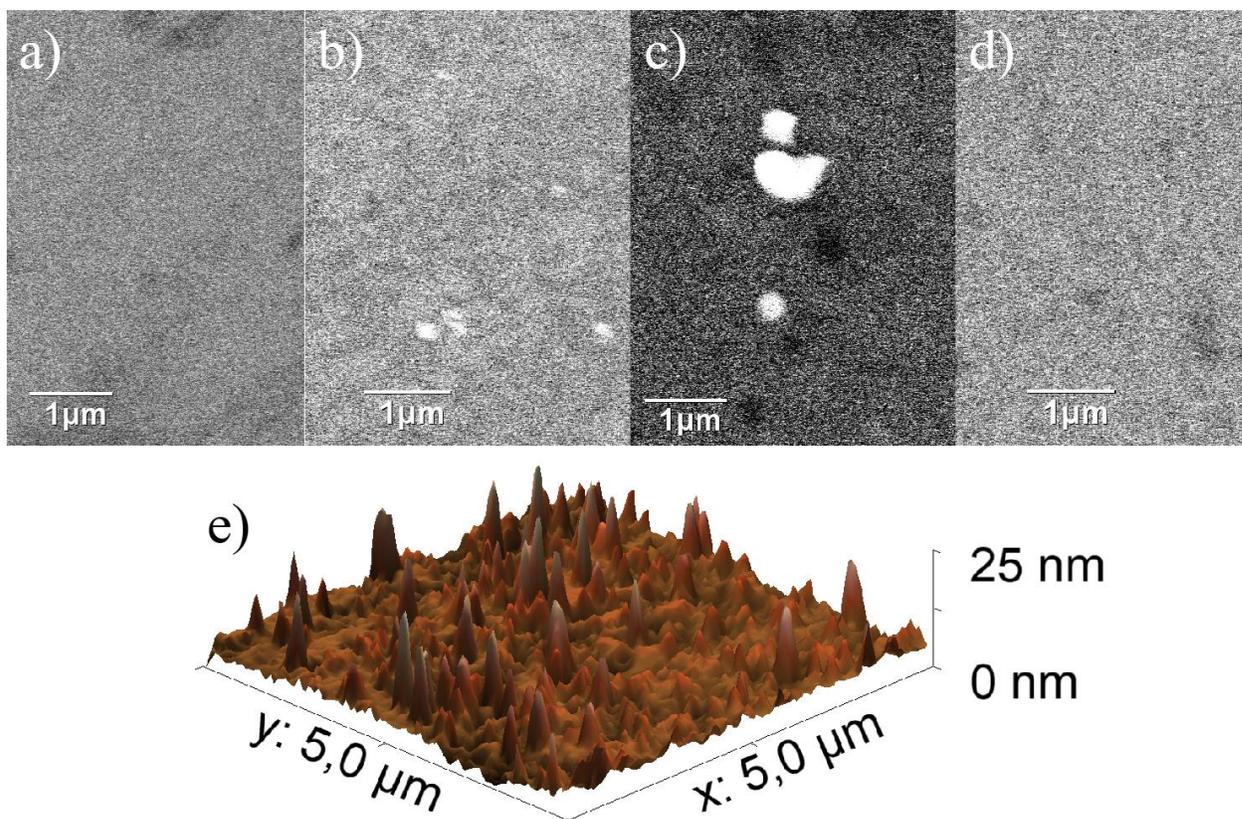


Figura 14. Morfología superficial por SEM de las muestras a) ZP1, b) ZP2, c) ZP3, d) ZP4, y por AFM de la muestra e) ZP1.

Esta señal coincide con el plano (101) de la carta JCPDS no. 36-1451 correspondiente a una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, característica del ZnO. La intensidad de la señal es débil. Sin embargo, en un estudio previo se concluyó que la intensidad de las señales en los patrones de difracción es proporcional al espesor de las muestras (Zhu et al., 2006). Por lo tanto, es de esperarse que cualquier señal detectada en nuestras películas delgadas sea sumamente débil, debido a su espesor (del orden de 10 nm-20 nm).

A partir de lo anterior, se puede confirmar que existe un ordenamiento cristalino y, dado al único pico detectado, es posible que haya un crecimiento preferencial. Guerrero de León et al. (2019) estudiaron las propiedades estructurales en películas delgadas de ZnO depositadas por RPLD, mediante ablación de un blanco de zinc metálico. Ellos encontraron un crecimiento preferencial en la dirección (101) y observaron una dependencia directa de la intensidad en la energía cinética de la pluma de plasma de ablación y la intensidad de la señal del patrón de difracción. Por lo tanto, la naturaleza del crecimiento preferencial en

nuestras películas podría deberse a la alta energía cinética de las partículas eyectadas. Esto es consistente, ya que el haz del láser se enfocó en un punto sumamente pequeño, lo que resultó en una alta fluencia.

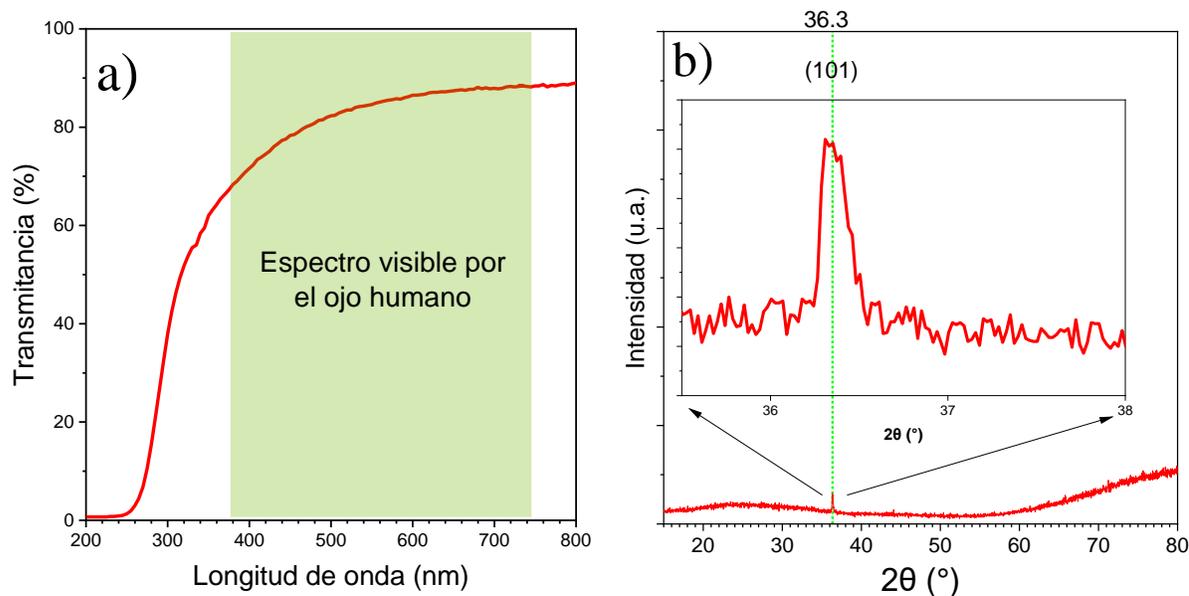


Figura 15. a) Espectro de transmitancia UV-VIS y b) patrón de DRX, de la muestra ZP1

3.4. Estabilidad de las películas delgadas de ZnO:N tipo p

En la literatura se menciona que las películas delgadas de ZnO tipo *p*, independientemente del dopante, son eléctricamente inestables, ya que tienden a convertirse en tipo *n* después de unos cuantos días, o semanas.

Por tanto, se monitoreó una muestra para ver si se degradaría a tipo *n* después de unos meses. Se realizaron mediciones XPS *ex situ* y de van der Pauw en la muestra ZP1 nueve meses después de su depósito, la cual se almacenó en un contenedor sencillo, quedando expuesta al ambiente.

3.4.1. Estabilidad química

En la Figura 16 se muestran los espectros XPS-AR *in situ* y *ex situ* de las ventanas de energía correspondientes al O 1s, N 1s y Zn 2p_{3/2} de la muestra ZP1.

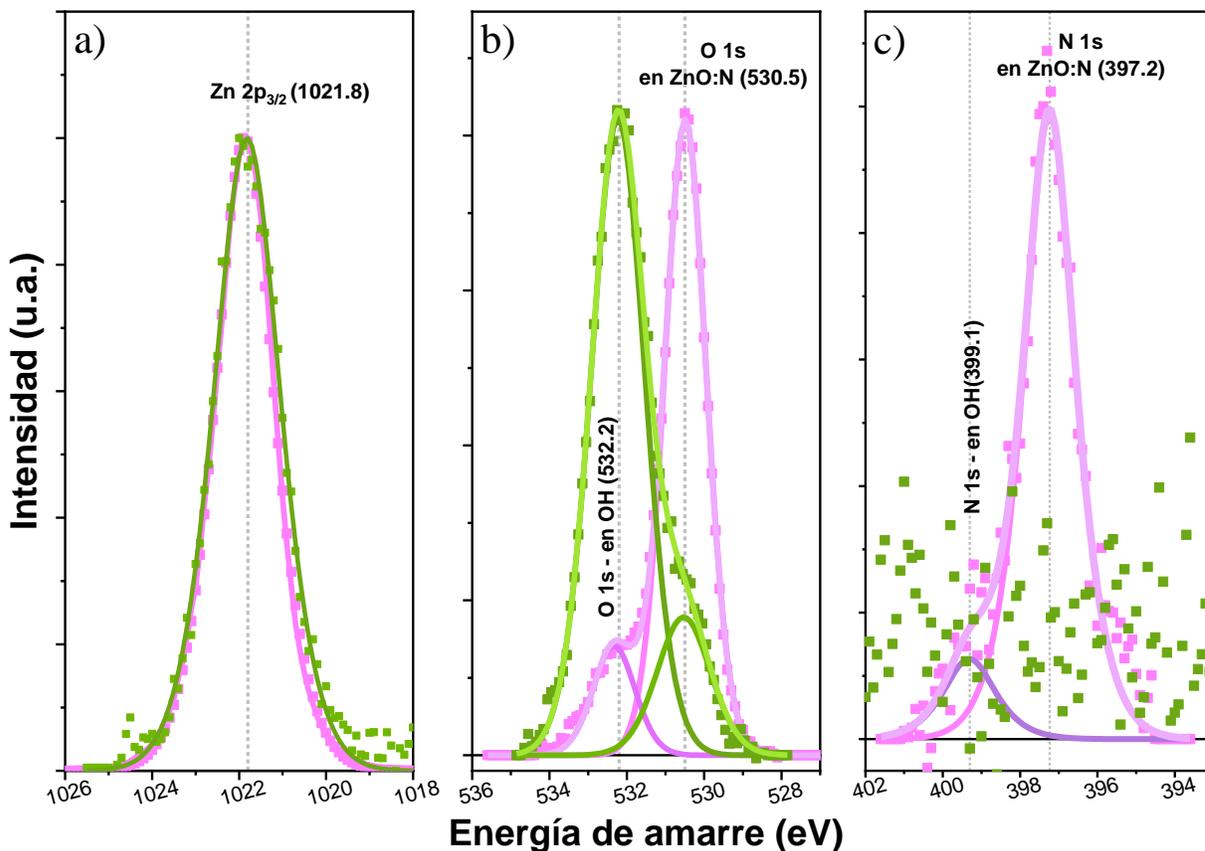


Figura 16. Espectros XPS-AR normalizados de a) O 1s, b) N 1s y c) Zn 2p_{3/2} en la película ZP1 medidos *in situ* (color morado) y *ex situ* (color verde) nueve meses después de su depósito. Los cuadros son los datos, las líneas el ajuste.

La señal de Zn 2p_{3/2}, mostrada en la Figura 16 a), no presenta cambios cualitativos, lo que indica estabilidad. Por otra parte, en la Figura 16 b) se observa que las intensidades relativas de las componentes gaussianas del O 1s cambian drásticamente. La componente dominante en la señal *in situ* es la correspondiente al óxido; mientras que en la señal *ex situ* domina una componente a mayor energía de amarre, que puede deberse principalmente a la contaminación superficial. En el espectro *ex situ* de XPS-BR (no mostrado) se detectó cierta contaminación despreciable de carbono. Finalmente, en la Figura 16 c) se observa que la señal de N 1s medida *ex situ* es indetectable. Esto se debe a que la superficie está cubierta por una contaminación natural de especies fisisorbidas provenientes del ambiente, predominantemente de carbono y de oxígeno. La contaminación superficial en la película formó una capa suficientemente gruesa para que los electrones del N en el ZnO:N no logaran escapar del sólido contaminado y pudieran ser detectados. El cálculo de CAR con los datos de la medición *ex situ* es de 51 % atm. de O, y 49 % atm. de Zn, con una relación O/Zn de 1.04, lo que significa que la estequiometría original permanece prácticamente constante.

3.4.2. Estabilidad eléctrica

Los parámetros eléctricos de la muestra ZP1, medida nueve meses después del depósito fueron: una concentración de huecos de $2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; una resistividad de $8 \text{ } \Omega\text{cm}$ y una movilidad de $27 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Al comparar estos datos con los de la Tabla 6, es notorio que la concentración de portadores disminuyó en dos órdenes de magnitud con respecto a la medición original, el valor de la resistividad eléctrica se mantuvo, y hay un aparente aumento en el valor de la movilidad en dos órdenes de magnitud en la muestra envejecida.

Sin embargo, la muestra conserva una conductividad de tipo p. Considerando que fue imposible detectar N en las mediciones de XPS después del envejecimiento (aunque inicialmente sí fue detectado), se puede hipotetizar que la degradación aparente de las propiedades eléctricas en esa muestra se debe a deficiencias en la medición, resultado de la contaminación superficial. Se forma una interfaz de especies con alto contenido de carbono e hidrógeno. Este efecto superficial interfiere con las mediciones eléctricas en la técnica van der Pauw y produce una disminución aparente en la concentración de portadores, y un valor alto de movilidad en la muestra envejecida. Esta idea se ilustra en el esquema de la Figura 17.

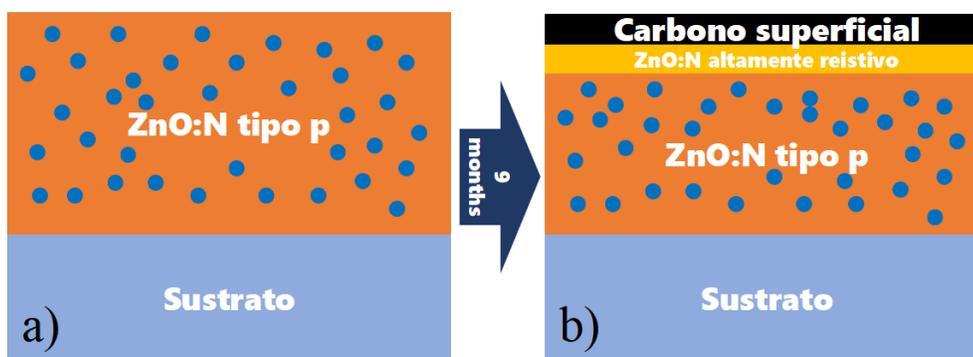


Figura 17. Esquema de la película delgada de ZnO:N tipo p. a) inmediatamente después de depositada, y b) después de 9 meses de envejecimiento.

No se investigó si es posible recuperar el rendimiento original de la película mediante la limpieza de la superficie. Sin embargo, se cree que es posible evitar este efecto mediante un recubrimiento protector de la película. Es sumamente importante recalcar que la muestra se sintetizó a temperatura ambiente y no fue recocida; aun así, conservó su naturaleza de tipo p. Esto discrepa enormemente con la extendida y vigente hipótesis de que se requiere recocido o altas temperaturas de depósito para lograr producir, reactivar y/o mantener la conductividad de tipo p en el ZnO:N.

3.5. Depósito de películas delgadas de ZnO:N tipo p en diferentes sustratos

Las propiedades de las películas delgadas, incluyendo las del ZnO, pueden variar dependiendo del sustrato en que se crecen. Se han encontrado cambios en las propiedades termoeléctricas (Mele et al., 2013), estructurales-morfológicas (Rambu et al., 2012), y eléctricas-ópticas (Ghosh et al., 2004) en películas delgadas de ZnO, como resultado de depositarlas en diferentes sustratos. La compatibilidad de un método de depósito de películas delgadas, así como las propiedades de la película delgada en sí misma, deben ser investigadas en diferentes sustratos o interfaces para garantizar la fiabilidad. Esto es particularmente cierto en materiales no bien establecidos, como las películas delgadas de ZnO:N tipo p del presente estudio.

Los sustratos de crecimiento o las interfaces también son importantes en la fabricación de dispositivos, por ejemplo, en TFTs, donde existen cuatro arquitecturas de fabricación (Conley, 2010). En las arquitecturas de escalonada y plana de compuerta en el fondo, el semiconductor crece sobre la capa dieléctrica del transistor, en lugar de directamente sobre el sustrato, y las propiedades eléctricas podrían cambiar. Incluso, autores como Quevedo-López et al. (2011), consideran que el dieléctrico es el material más importante en la fabricación de TFTs orgánicos.

Después de haber encontrado los parámetros para conseguir películas delgadas de ZnO:N tipo p, y garantizado su reproducibilidad, se realizaron depósitos de películas delgadas de ZnO:N en diferentes sustratos con exactamente los mismos parámetros de depósito. Los sustratos fueron vidrio (SiO_2), cuarzo (SiO_2), Al_2O_3 , poliamida, silicio, y SiO_2 crecido térmicamente sobre silicio. Se realizaron caracterizaciones químicas, eléctricas, luminiscentes y morfológicas.

3.5.1. Propiedades químicas

Los espectros de XPS-BR de las películas delgadas de ZnO:N indicaron que éstas se depositaron exitosamente en todos los sustratos, mediante RPLD. No se observó contaminación por carbono debido a la naturaleza *in situ* de las mediciones. Las señales correspondientes a las especies químicas del sustrato (como aluminio, carbono o silicio) fueron completamente opacadas por las de Zn 2p, O 1s y N 1s. Esto implica, en primer lugar, que todos los sustratos presentaron sitios de nucleación que permitieron el crecimiento adecuado de ZnO:N. En segundo lugar, que el crecimiento de las películas alcanzó un mínimo de 10 nm, que es la profundidad máxima de información de XPS o de escape de información electrónica,

para las especies químicas de los sustratos de esas muestras. Se realizaron mediciones de XPS-AR para los picos de Zn 2p, O 1s y N 1s en todas las muestras. Todos los espectros fueron cualitativamente similares. Sin embargo, todas las mediciones obtenidas se muestran en la Figura 18.

En primer lugar, en la Figura 18 a) se observa el desdoblamiento espín-órbita en la señal de Zn 2p, en todas las películas. La diferencia fue de aproximadamente 23 eV entre las señales de Zn 2p_{1/2} y 2p_{3/2}, centradas en 1021.8 eV y 1044.8 eV, respectivamente. El ajuste gaussiano para la señal de Zn 2p revela solo un estado de oxidación, Zn²⁺. En la Figura 18 b) se observan los espectros de la señal de O 1s, y en todas las películas se identificaron solo dos señales en O 1s, determinadas mediante deconvolución gaussiana (líneas continuas) de los datos de medición (símbolos de cuadros). La señal de 532.4 eV corresponde al oxígeno superficial (oxígeno fisisorbido).

Asimismo, la especie con mayor intensidad y menor energía de amarre, centrada en 530.5 eV corresponde al oxígeno en la red de ZnO:N, con un estado de oxidación O²⁻. Finalmente, en la Figura 18 c), solo se identificaron dos señales: una ubicada en 399.55 eV atribuible al nitrógeno formando enlaces tipo OH, y la otra centrada en 397.45 eV, correspondiente al nitrógeno incorporado en la red de ZnO:N, como dopante.

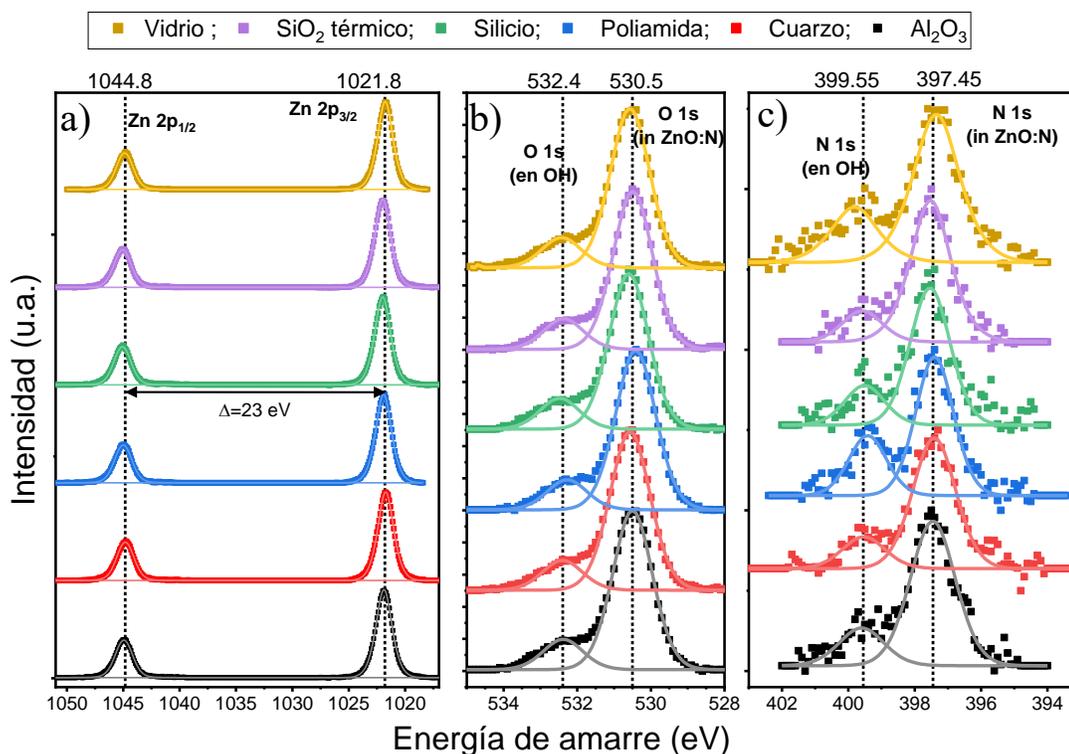


Figura 18. Espectros de XPS-AR de las ventanas de a) Zn 2p, b) O 1s y c) N 1s, de las películas delgadas de ZnO:N tipo p, depositadas sobre vidrio, SiO₂ térmico, silicio, poliamida, cuarzo y Al₂O₃

A partir de las mediciones XPS-AR de la Figura 18, se obtuvo la CAR teniendo en cuenta el área corregida del Zn $2p_{3/2}$, así como del O 1s y N 1s en la red del ZnO:N, descartando la señal superficial. La CAR de las películas delgadas de ZnO:N depositadas en los diferentes sustratos se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. CAR del Zn, O y N en las películas delgadas de ZnO:N depositadas sobre diferentes sustratos.

Sustrato	Zn (% atóm.)	O (% atóm.)	O/Zn ratio	N (% atóm.)
Cuarzo	53.8	44	0.88	2.2
Silicio	51.5	46	0.89	2.4
SiO₂ térmico	51.4	46.2	0.9	2.3
Poliamida	51.3	46.6	0.9	2
Al₂O₃	51	46.5	0.91	2.4
Vidrio	49	49	1	2

En la Tabla 7 se puede observar que la estequiometría de las películas delgadas de ZnO:N varía según el sustrato de depósito. La relación atómica O/Zn varió de 0.88 a 1. La concentración de N también varía de 2 % atóm. a 2.4 % atóm. La Tabla se ha ordenado de acuerdo con la cantidad de Zn incorporada en las muestras. No hay una tendencia clara en cuanto a la naturaleza química del sustrato, pero parece que cuanto más cristalino es el sustrato, más Zn se incorpora. La poliamida y el Al₂O₃ son químicamente diferentes de los otros sustratos (SiO₂), por lo que se esperan diferentes mecanismos de nucleación; aunque esto no necesariamente explica la variación observada.

3.5.2. Propiedades eléctricas

Los resultados obtenidos de las mediciones de Van der Pauw-efecto Hall de las películas delgadas de ZnO:N depositadas en diferentes sustratos se muestran en la Figura 19.

En la Figura 19 se puede observar que se logró con éxito la conductividad tipo p en las películas delgadas de ZnO:N depositadas en SiO₂ térmico, vidrio, Al₂O₃ y cuarzo. La concentración de portadores mayoritarios varió casi un orden de magnitud entre los diferentes sustratos, lo que podría inducir cambios en otras propiedades eléctricas debido a las variaciones en los sustratos utilizados para el depósito. Por lo tanto, se requiere una validación experimental específica para cada sustrato a ser explorado, con el objetivo de

confirmar la conductividad tipo p de las películas sintetizadas con la metodología presentada en esta investigación.

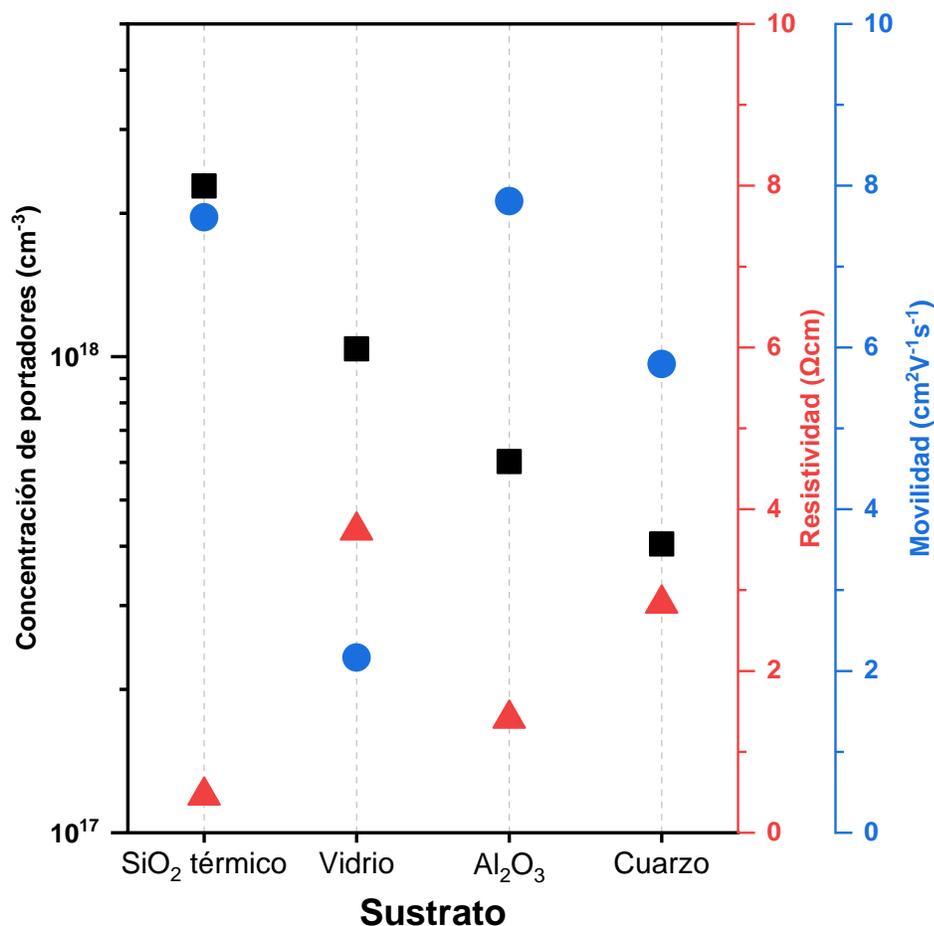


Figura 19. Propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO:N tipo p, depositadas sobre diferentes sustratos. Los cuadros indican la concentración de portadores, los triángulos la resistividad y los círculos la movilidad.

No se pudieron medir los parámetros eléctricos en la muestra depositada sobre poliamida, debido a que nuestro instrumento de medición mostró un error de contacto en todo el rango que debió trabajar, lo que sugiere una conductividad eléctrica macroscópica muy baja. En cuanto a la muestra de silicio, sus propiedades eléctricas "aparentes" fueron los siguientes valores anormalmente altos: concentración de portadores de 3×10^{19} , movilidad de $310 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y resistividad de $6 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$. Esto se debe a la interacción de los portadores mayoritarios de la película delgada de ZnO:N con el sustrato semiconductor, por efecto túnel a través de la capa de SiO₂ nativo (de aproximadamente 2 nm de espesor), lo que carece de relevancia física. Un ejemplo similar es el trabajo de Guan et al. (2020), quienes depositaron películas delgadas de ZnO dopadas con potasio sobre sustratos recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor

(FTO, que es una película conductora de tipo n). Reportan una conductividad que cambia de tipo p (concentración de portadores de 10^{20} cm^{-3}) en sus películas más delgadas de ZnO a tipo n en sus películas más gruesas, lo cual refleja una inconsistencia.

Los sustratos o interfaces no aislantes pueden llevar a datos erróneos en las mediciones Van der Pauw efecto Hall; especialmente cuando se requiere ya sea una interfaz semilla o una oblea para producir películas delgadas de ZnO de tipo p de alta calidad. Sin embargo, la conductividad tipo p en las películas delgadas de ZnO, observada en la Figura 18, se obtuvo de sustratos aislantes. Las movilidades y resistividades en la Figura 18 están en el mismo orden de magnitud en todas las muestras, lo que significa que los sustratos analizados no juegan un papel significativo en esos parámetros. Esto sugiere que la película posee una propiedad inherente que es indiferente de los sitios de nucleación o de la estructura del sustrato.

Para seleccionar una capa aislante adecuada para fabricar un TFT, la variación de la concentración de portadores mostrada en la Figura 19 es crucial. Al ser un dispositivo unipolar, el rendimiento del TFT dependerá de las propiedades de la capa semiconductor. Hong et al. (2008) investigaron profundamente el comportamiento eléctrico de los TFTS mediante varios modelos. Analizaron el rendimiento del TFT en canales semiconductores cuya concentración de portadores mayoritarios fue de 10^{20} , 10^{19} , 10^{18} y 10^{17} cm^{-3} , encontrando que una capa con 10^{17} cm^{-3} portadores permite un mejor control de la amplificación de corriente fuente-drenador (I_{DS}) con el voltaje aplicado a la compuerta (V_{GS}). Considerando esto y, de acuerdo con la Figura 19, el Al_2O_3 sería la mejor opción de entre las interfaces analizadas para ser usado en un TFT en una configuración apilada con compuerta en el fondo. El cuarzo sería una mejor opción si se deseara una arquitectura coplanar con compuerta superior.

3.5.3. Propiedades luminiscentes

Las mediciones de CL de las películas delgadas de ZnO:N depositadas en diferentes sustratos se muestran en la Figura 20.

En la Figura 20 a), el espectro correspondiente a ZnO:N depositado en vidrio es prácticamente idéntico al de la sección previa para diferentes muestras. Se identificaron varios picos, que según algunos reportes en literatura corresponden a: 375 nm, identificado como la emisión de E_g ; 411 nm y 461 nm, asociado con N II (Tachiev y Fischer, 2001); y 645 nm, asociado con O I (Butler y Zeippen, 1991). En el espectro

correspondiente a la película delgada de ZnO:N depositado en SiO₂ térmico se puede identificar una banda a 425 nm, asociada con O II (Eriksson, 1987), y una banda a 481 nm, originada por N II (Tachiev y Fischer, 2001). Finalmente, en el espectro trazado en rojo, solo se puede identificar claramente una emisión, centrada en 603.5 nm y asociada con O III (Luo et al., 1989).

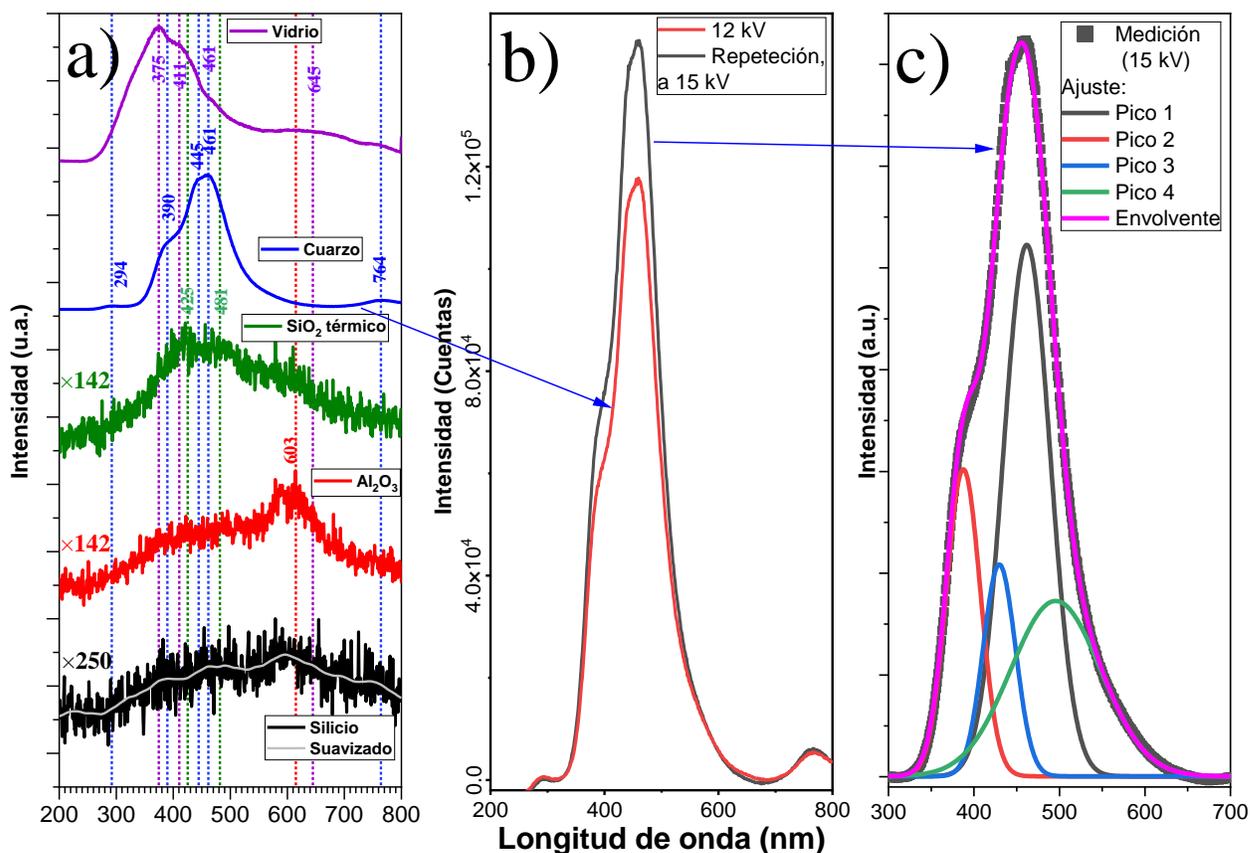


Figura 20. a) Espectros de CL normalizados de las películas delgadas de ZnO:N depositadas sobre diferentes sustratos. Los cuadrados son los datos sin procesar y las líneas sólidas la señal suavizada. b) Señales de CL en cuentas absolutas, medidas a diferentes voltajes y c) deconvolución de la señal de CL de la película ZnO:N sobre cuarzo medida a 15 kV.

En la Figura 20 a), los datos fueron normalizados al valor de uno debido a la gran diferencia en las intensidades absolutas de emisión de las muestras. Solo en las muestras de cuarzo y vidrio, las intensidades absolutas estaban en el mismo orden de magnitud (10^5 cuentas). Esto es probablemente debido a la naturaleza opaca de los sustratos, ya que el Al₂O₃ y el SiO₂ térmico, aunque son transparentes, fueron depositados sobre silicio, el cual absorbe gran parte de la radiación en el espectro medido. Además, la medición también se realizó a temperatura ambiente, lo que dificulta la identificación precisa de los centros de emisión si la luminiscencia es baja. La luminiscencia de la muestra de silicio tiene picos aparentes consecuencia del suavizado de su señal muy ruidosa, y no se muestra picos de emisión “reales”,

por lo que su análisis se omite. La muestra de poliamida solo mostró ruido aleatorio y no se incluyó en la Figura 20 a).

Es interesante observar la diferencia en los espectros de luminiscencia de las películas delgadas depositados en los sustratos transparentes. Aunque ambos son químicamente SiO_2 , la naturaleza de los cambios en la luminiscencia podría deberse a la cristalinidad de los sustratos, ya que el cuarzo tiene una red trigonal, mientras que el vidrio es típicamente amorfo.

En la Figura 20 a), para el caso particular de la película delgada de ZnO:N depositada sobre cuarzo, se identificaron varias señales: una a 294 nm asociada con Zn II (Crooker y Dick', 1968), probablemente debida a partículas de Zn metálico producidas por salpicaduras; otra a 390 nm asociada con O I (Butler y Zeippen, 1991); y señales a 430 nm a 461 nm asociadas a O II (Eriksson, 1987) y N III (Moore, 1975), respectivamente. En el pasado, el ZnO ha sido postulado como una posible alternativa a los dispositivos basados en GaN, incluidos los LEDs. Los LEDs azules estándar tienen una electroluminiscencia centrada en 450 nm, lograda por primera vez por Nakamura et al. (1994) con un FWHM = 70 nm. En el espectro de CL de las películas delgadas de ZnO:N depositada en cuarzo, los fotones en 450 nm están presentes, aunque con emisiones adyacentes mayores. Por ello, las mediciones de la Figura 20 a) de las películas delgadas de ZnO:N depositadas sobre cuarzo, constituyen un indicio de que la fabricación de dichos diodos no solo es posible, sino también podría hacerse a temperatura ambiente, como se realizó en el presente trabajo. Hasta donde se pudo averiguar, solo Xue et al. (2002) han reportado una luminiscencia azul cualitativamente similar en películas delgadas de ZnO. Sin embargo, ellos realizaron sus depósitos a 800°C, mientras que aquí se depositaron a temperatura ambiente. Además, ellos reportaron una emisión notablemente más difusa. Otro espectro de luminiscencia similar al de ZnO:N sobre cuarzo, fue reportado por Alivov et al. (2003), sin embargo, en un diodo n-ZnO/p-GaN crecido en Al_2O_3 .

Debido al interés en las bandas de emisión en las películas delgadas de ZnO:N sobre cuarzo, se repitió la medición de CL de la muestra utilizando los mismos parámetros, pero con un voltaje de aceleración de 15 kV, con el fin de aumentar la profundidad de penetración de la información y corroborar las emisiones. Se muestran ambas, en la Figura 20 b). Todos los otros picos se mantuvieron en la misma longitud de onda de emisión, sin señales adicionales. Cabe destacar que la señal de 294 nm no mostró un incremento en intensidad, lo que confirma su naturaleza superficial como resultado de partículas de Zn. Todos los otros picos aumentaron linealmente su intensidad relativa, en un factor del 25%, (el mismo factor de incremento del voltaje de aceleración). Esto sugiere la presencia de posibles procesos de recombinación Shockley-Read-Hall (Shockley y Read, 1991) (Hall, 1952). Por lo tanto, la emisión de 764 nm revela un centro de

trampa. Asumiendo un ajuste Gaussiano de modelo de cuatro componentes (ejecutado en el rango de 300 nm a 700 nm), se realizó una deconvolución de la señal medida a 15 kV, mostrada en la Figura 20 c). Los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. FWHM y precisión del ajuste en la deconvolución de la señal luminiscente de la película de ZnO:N sobre cuarzo medida a 15 kV

Modelo	Gaussiano			
Etiqueta	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
FWHM (nm)	64.74 ± 9	46.84 ± 3	44.57 ± 9.8	124.26 ± 16
R-Square (Envolvente)	0.99733			

La deconvolución gaussiana en la Figura 20 b) revela un pico centrado en 495 nm, que se puede interpretar como una energía de donante de frontera, aproximadamente 68 meV por debajo del nivel MBC. Se observa un ensanchamiento Doppler (Hirata et al., 2001) en el pico de 495 nm, que coincide con la naturaleza electrónica defectuosa de la película.

La emisión azul observada de la muestra de ZnO:N depositada sobre cuarzo, como se muestra en la Figura 20 a) y 20 b), sugiere que en un futuro cercano sería posible lograr un buen control de la banda de emisión luminiscente centrada en 450 nm mediante el método de depósito presentado. Esto podría lograrse mediante la modulación del E_g o ingeniería de interfaces, similar al método bien establecido de pozos cuánticos (Quantum Well) utilizado para producir la emisión de 450 nm en dispositivos basados en GaN (Nakamura et al., 1994). Dado que las películas tienen conductividad tipo p, podrían ser adecuadas para la fabricación de diodos LED azules.

En la Figura 21 se observa que, en términos generales, las imágenes muestran zonas continuas con superficies lisas en todas las muestras, aunque se identifican ciertos defectos que se detallan a continuación. En las imágenes SEM, las tonalidades más oscuras indican una mayor profundidad en la detección de electrones, mientras que las áreas más claras o blancas revelan electrones más cercanos al punto de detección. En todas las muestras de la Figura 21 se observan pequeños puntos blancos y oscuros distribuidos isotrópicamente, indistinguiblemente pequeños, lo que indica una morfología de superficie uniforme: lisa y con baja rugosidad. Esta superficie lisa es más homogénea en las mediciones de las películas delgadas de ZnO:N depositadas en Al_2O_3 y SiO_2 térmico (Figura 21 b) y 21 d), respectivamente). En las Figuras 21 a), 21 e) y 21 f), se observan puntos blancos semi-esféricos que sobresalen de la superficie, algunos de los cuales están encerrados en círculos verdes. Los diámetros máximos de estos puntos,

estimados por software, fueron 100 nm, 500 nm y 2 μm para las Figuras 21 a), 21 d) y 21 f), respectivamente. Estos puntos se atribuyen a fenómenos de salpicadura.

3.5.4. Morfología de la superficie

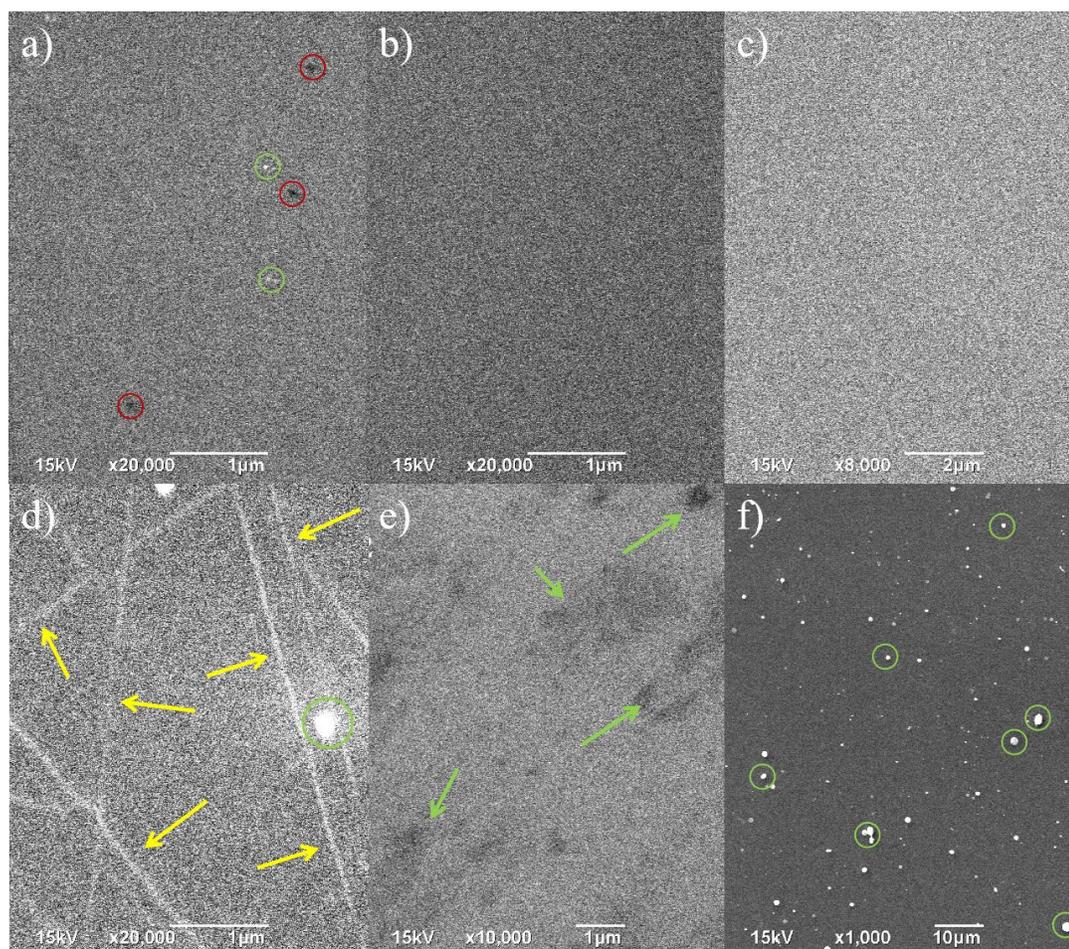


Figura 21. Imágenes SEM de la superficie de películas delgadas de ZnO:N depositadas sobre: a) Cuarzo, b) Al_2O_3 , c) SiO_2 térmico, d) Poliamida, e) vidrio y f) silicio. Las líneas y círculos dibujados sobre las imágenes señalan defectos morfológicos.

Estos resultados son consistentes con la cuantificación de XPS de la Tabla 9. Es importante destacar que, en SEM, el área irradiada puede variar dependiendo de la distancia de trabajo. Sin embargo, en XPS, el tamaño de la zona de radiación y la distancia de trabajo fueron constantes, lo que significa que el detector de electrones durante las mediciones de XPS también capturó información de estas partículas solidificadas, presumiblemente constituidas de Zn (abundantes en la Figura 21 f)). Esto resultó en una

sobreestimación de la concentración atómica de Zn por XPS, lo cual explica la discrepancia en la CAR de la Tabla 7.

En la Figura 21 d), se observan líneas texturizadas que sobresalen de la superficie de referencia. Estas líneas son defectos de fabricación intrínsecos de la poliimida. PLD no es una técnica conformal, por lo que se espera que, aunque la nucleación y el depósito de ZnO puede haber ocurrido incluso en esos relieves, los defectos produjeron discontinuidades morfológicas y eléctricas en la película. Por lo tanto, la película delgada de ZnO:N sobre poliimida presenta zonas continuas y discontinuas morfológicamente. Junto con los bajos espesores, esto interrumpe la conductividad macroscópica, lo que explica por qué sus propiedades eléctricas fueron inconmensurables.

A partir de las Figuras 21 b), 21 c) y 21 d), es evidente la importancia de buscar superficies homogéneas para la fabricación de dispositivos micro y nanométricos. En la Figura 21 e), se observan algunas zonas oscurecidas que podrían interpretarse como valles en la morfología de la película. Estos valles son defectos superficiales en los vidrios, generados por el estrés superficial en los sustratos debido a los procesos típicos de fabricación industrial. Sin embargo, estos valles deben encontrarse en la nanoescala o menor, ya que la superficie de la película delgada de ZnO:N se mantiene lo suficientemente lisa y continua como para que la conductividad eléctrica macroscópica no se vea afectada. La Figura 21 sugiere que el método presentado para depositar películas delgadas de ZnO:N es adecuado para su aplicación directa en sustratos de cuarzo, Al_2O_3 , SiO_2 térmico y vidrio, pero no es adecuado para depósitos en poliamida y silicio, como se ha observado en los especímenes aquí analizados.

3.6. Sobre la conductividad en las películas de ZnO tipo n y ZnO:N tipo p

Las caracterizaciones e información obtenida hasta ahora sobre el ZnO tipo n y el ZnO:N tipo p, permiten, cuando se consideran de manera holista, dilucidar brevemente sobre la naturaleza de su conductividad. Se considerará el ZnO "base", cuya estequiometría fue 1:1, y el ZnO:N, cuya relación atómica de Zn/O también fue de 1:1, pero con un 2% atóm. de N. Se realizó una medición en los niveles cercanos a los bordes de las bandas de cada material, también *in situ*, mediante XPS. La Figura 22 muestra los espectros de XPS-AR correspondiente a la ventana del Zn 3d en las películas delgadas de ZnO y ZnO:N.

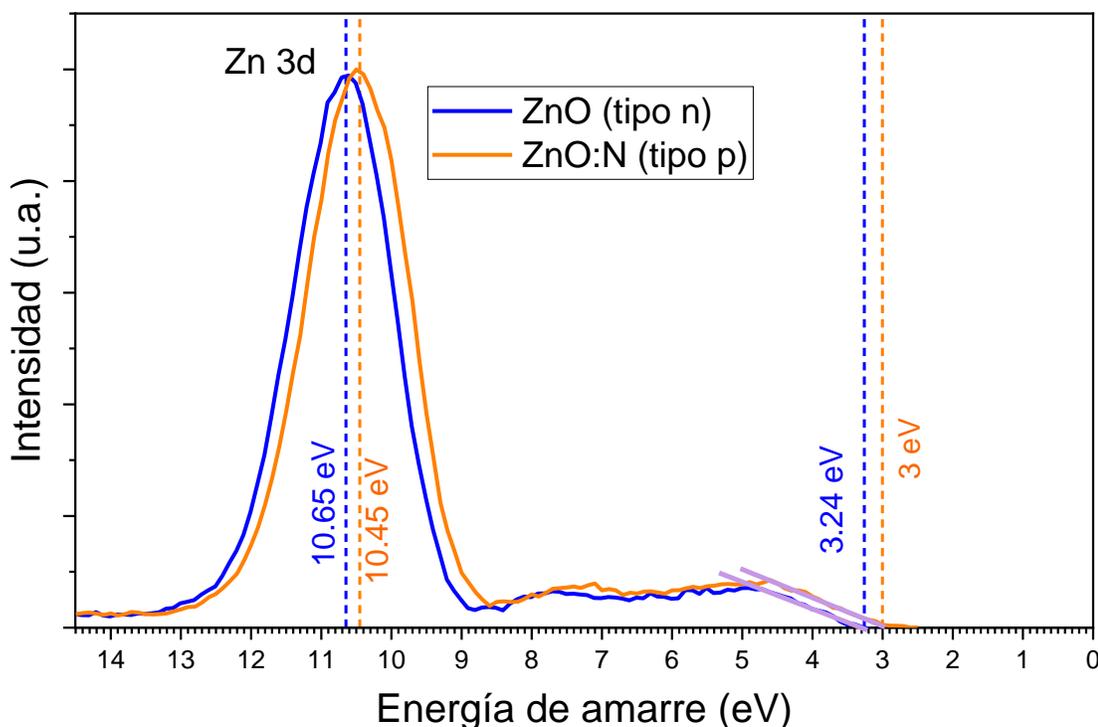


Figura 22. Espectros de XPS-AR normalizados de la ventana de Zn 3d en las películas delgadas de ZnO tipo n (línea naranja) y ZnO:N tipo p (línea azul).

En la Figura 22 se observa que el máximo del pico Zn 3d se encuentra a 10.65 eV y 10.45 eV para las películas delgadas de ZnO y ZnO:N, respectivamente. Este desplazamiento de 0.2 eV es consistente con los resultados reportados por Guziewicz et al. (2022) en mediciones de ZnO y ZnO:N. Sin embargo, en ese estudio, la concentración atómica de N estaba por debajo del límite de detección de XPS. Por otro lado, Perkins et al. (2005) identificaron una energía de amarre de 10.7 eV para muestras dopadas con un 1.5 a 2 % atóm. de N, que es una concentración similar a la de las películas delgadas de ZnO:N tipo p analizadas en este trabajo. De esta forma, el valor absoluto de la energía de amarre de la ventana Zn 3d está relacionado con la cantidad de N incorporado en la muestra. El desplazamiento relativo de la energía de borde de banda del ZnO:N con respecto al ZnO se atribuye a la incorporación de N. Los resultados de la Figura 22 confirman la modificación de la población de estados donantes-aceptores en cada material.

En la Figura 22 también se puede observar una extrapolación del borde de banda de valencia hasta su intersección con el nivel de Fermi. Es importante señalar que este valor representa la diferencia entre el MBV y MBC. Estos valores fueron de 3.24 eV y 3 eV para las películas delgadas de ZnO y ZnO:N, respectivamente. Dichas energías también fueron detectadas en las emisiones de CL correspondientes, lo que permite ahondar en la cuestión de posibles defectos que dan lugar a la conductividad tipo p.

Perkins et al. (2005) sugirieron que la sustitución de nitrógeno atómico en el sitio del oxígeno (N_O) facilita la formación de estados aceptores. Asimismo, sugiere que es necesario evitar la sustitución del nitrógeno molecular en el sitio del oxígeno ($(N_2)_O$) debido a que exhibe un comportamiento de donante doble y suprime los estados aceptores. También, identificaron hasta 4 estados químicos diferentes en la energía de amarre de N 1s, relacionados específicamente con la cantidad de nitrógeno y su naturaleza de incorporación (N_O o $(N_2)_O$). En nuestro estudio, solo encontramos un estado químico de N 1s, que, según lo mencionado, corresponde a N_O .

Según Guziewicz et al. (2022), los complejos de vacancia de zinc (V_{Zn})- N_O son los más probables en ZnO:N para generar estados aceptores. En las películas delgadas de ZnO:N analizadas, no se pudo detectar específicamente V_{Zn} . Sin embargo, la concentración atómica relativa de todas las películas delgadas de ZnO:N tipo p analizadas indica, de forma consistente, una ligera deficiencia de Zn. Esto podría llevar a una mayor probabilidad de formación de V_{Zn} en el sólido, lo que involucraría potencialmente complejos V_{Zn} - N_O como medio de estabilidad.

Ou et al. (2008) propusieron que los complejos Zn_i - N_O también podrían conducir a la conductividad de tipo p. Reiterando que la configuración más probable del N en las películas es en N_O , considerando que detectamos transiciones asociadas con Zn_i en las mediciones de CL, los complejos Zn_i - N_O son plausibles. Debido a las condiciones experimentales, es decir, el depósito a temperatura ambiente sobre vidrios, se esperaba la presencia de defectos en las películas. Se puede afirmar que todos los complejos de defectos mencionados, en su conjunto, contribuyeron a que se obtuviera la conductividad tipo p.

Todo lo anterior fue notablemente sugerido por Lambrecht et al. (2013), quienes dijeron que para lograr la conductividad de tipo p en ZnO:N se requiere crecer las películas delgadas de ZnO en un entorno rico en oxígeno (o su equivalente, deficiente en Zn) y usar N_2 como fuente de dopaje, en lugar de N atómico. En general, es posible afirmar que la incorporación de N, en cantidades altamente controladas en entornos químicos específicos de ZnO (ricos en oxígeno o deficientes en zinc, dentro de una variación mínima en % atóm.) conduce a la síntesis de películas delgadas de ZnO:N de tipo p estables y reproducibles.

Además, cambios leves en la estequiometría del ZnO (relación atómica O/Zn entre 1.02 y 1.1) o variaciones menores en la incorporación de N podrían ser suficientes para perder la conductividad de tipo p. El único parámetro variable controlado en la modulación química estudiada aquí fue la relación de flujo de N_2/O_2 . Sin embargo, la disminución mínima en esta relación de flujo conduce a una mayor incorporación de Zn y, en consecuencia, a una menor probabilidad de formación de Zn_i - N_O , resultando en películas con

conductividad tipo *n*. El aumento mínimo en esta relación conduce a una mayor incorporación de N, suficiente para la migración de algunos átomos de N y la formación de $(N_2)_O$, resultando nuevamente en conductividad tipo *n*.

Con respecto a las películas delgadas de ZnO:N tipo *p* depositadas sobre los otros sustratos, la información de CL es suficientemente detallada solo en las depositadas sobre cuarzo. Si se tiene en cuenta la sobreestimación de Zn, revelada en la morfología de superficies por SEM, la CAR coincide con las películas depositadas sobre vidrio, por lo que el análisis de defectos es el mismo.

Toda la información en su conjunto permite proponer un modelo simple de niveles de energía en las películas delgadas de ZnO tipo *n* y ZnO:N tipo *p* depositadas sobre vidrio, así como en la película de ZnO:N tipo *p* depositada sobre cuarzo. Dicho diagrama de niveles de energía se muestra en la Figura 23.

En la Figura 23 a) y la Figura 23 b) se observa que el valor de E_g es el mismo en las películas depositadas sobre vidrio. Sin embargo, en la Figura 23 c) se observa una disminución del E_g debido a la introducción de estados en la banda de valencia. En la Figura 23 a) se ilustra la propuesta de que la transición a 3.24 eV en ZnO corresponde a un nivel donante de frontera, localizado 50 meV por debajo del MBC. También se propone un nivel localizado 0.74 eV por debajo del MBC. Por otro lado, en el ZnO:N sobre vidrio, la transición a 3 eV se debe a un nivel aceptor ubicado 0.29 eV por encima del MBV, como se observa en la Figura 23 b). También, hay un nivel de estado trampa localizado a 1.37 eV por debajo de la banda de conducción. Al no ser tan profundo, podría identificarse también como nivel de estado donante, lo que explicaría la baja movilidad de las películas. En suma, en las películas delgadas de ZnO, las intensidades relativas de los espectros CL nos permiten comprender cómo, a pesar de una estequiometría casi ideal, existen niveles donantes que facilitan la conductividad de tipo *n* en ZnO.

Por el contrario, las intensidades de las transiciones ultravioletas-azules en ZnO:N son considerablemente mayores que las emisiones verdes asociadas a niveles donadores, explicando la naturaleza de su conductividad tipo *p*.

Finalmente, en la Figura 23 c) se presenta un diagrama de bandas del ZnO:N tipo *p* depositado sobre cuarzo. Se propone que la transición de 3.18 eV es la transición electrónica entre las energías del MBV y MBC; es decir, una disminución de E_g a 3.18 eV. Razavi-Khosroshahi et al. (2017) calcularon una disminución de E_g hasta 2.91 eV. También, en la Figura 23 c) se proponen niveles aceptores de 0.39 eV y 0.49 eV por encima del MBV. Tales niveles de energía aceptores más profundos han sido identificados en

materiales de conductividad tipo p bien establecidos. Karsthof et al. (2020) reportaron un nivel aceptor de 409 ± 39 meV por encima del MBV para el NiO dopado con litio. Por último, se propone un estado trampa, casi a mitad del E_g , que es consistente con la disminución de huecos y de movilidad con respecto a las películas depositadas sobre vidrio. Debido a que los sustratos son químicamente idénticos, tales diferencias en los estados electrónicos se deben, posiblemente, a la estructura cristalina de los mismos.

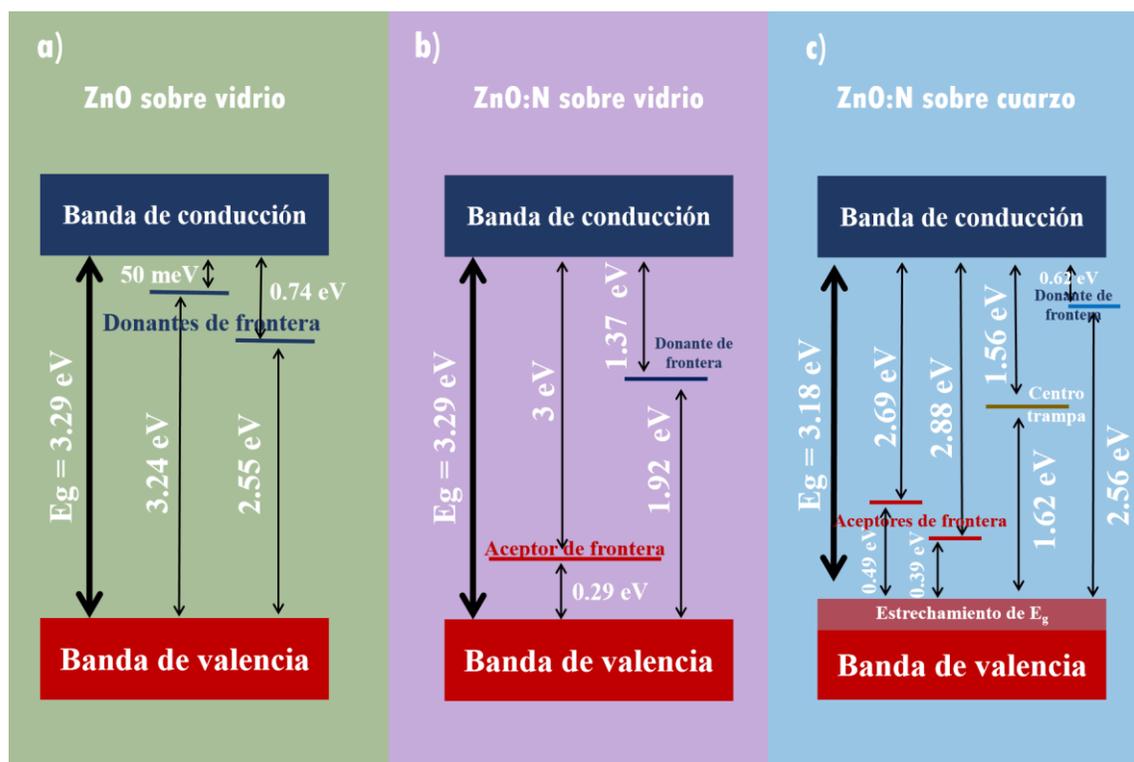


Figura 23. Diagrama de niveles de energía para películas delgadas de a) ZnO tipo n depositado sobre vidrio, b) ZnO:N tipo p depositado sobre vidrio, y ZnO:N tipo p depositado sobre cuarzo.

3.7. Procesamiento de las películas delgadas de ZnO:N tipo p para la fabricación de dispositivos

Antes de la fabricación de cualquier dispositivo microelectrónico, se requiere la tasa de crecimiento (TC) y la tasa de decapado (TD) de cada capa del dispositivo por separado. Asimismo, se requiere corroborar tales parámetros de forma reproducible, en la fabricación de micropatrones de cada capa por separado, lo cual se realizó en el presente. No obstante, se concentrará la discusión de resultados exclusivamente en las películas delgadas de ZnO:N tipo p. Debido a que los depósitos de ZnO:N por RPLD se realizaron a temperatura ambiente, se corroboraron los espesores en sustratos con dimensiones prototipo de

fabricación de dispositivos, con dimensiones de 4.5 cm × 2.5 cm. La TC y TD, los micropatrones de ZnO:N, y el perfil de grosores, se muestran en la Figura 24.

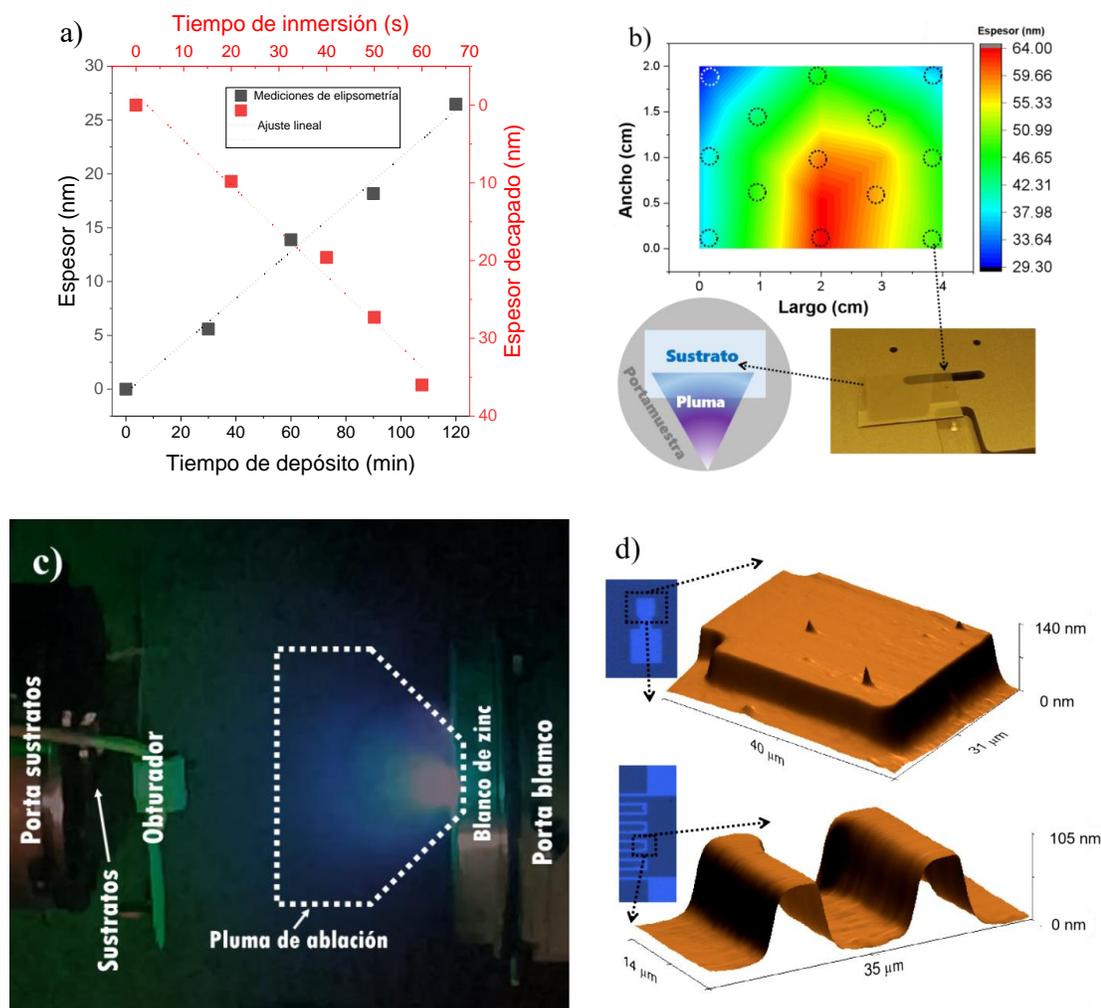


Figura 24. a) Tasa de crecimiento y tasa de decapado de las películas delgadas de ZnO:N tipo p, b) Perfil de contorno de espesores a partir de mediciones de elipsometría espectroscópica (EE), c) fotografía de la pluma de ablación del sistema de depósito empleado en el presente trabajo y (d) micro estructuras de ZnO:N fabricadas por FL.

En la Figura 24 a) se muestran la TC y la TD obtenidas en películas delgadas de ZnO:N tipo *p*. Dado que la frecuencia de pulsos fue de 10 Hz, se obtiene una TC = 0.39 pm/pulso, o 14 nm/hora. La TC depende de la fluencia del láser en PLD, el tiempo de pulso, la temperatura de depósito, la distancia entre el blanco y el sustrato, la presión de trabajo, entre otros factores. La TD obtenida permite un control muy preciso del grosor con fines de fabricación de dispositivos. Por otro lado, la TD también es un parámetro crítico para la fabricación de dispositivos, especialmente cuando el grosor está en el rango de unos pocos a unas pocas

decenas de nanómetros. Además, investigaciones previas, como la de Lee et al. (2006) han revelado la anisotropía en el grabado de películas basadas en películas delgadas de ZnO. Se necesita lograr un control suave del decapado, para propósitos de micro y nanofabricación.

A partir de la Figura 24 a) se deduce que la TD fue de 2 nm/s. Una TD similar, de 150 nm/min = 2.5 nm/s, fue obtenida por Lee et al. (2006), quienes utilizaron una solución de grabado consistente en HCl diluido en agua al 0.25 % (Vol.) para decapar películas delgadas de ZnO.

Por otro lado, se depositó una película delgada de ZnO:N durante 4 horas sobre un sustrato con dimensiones iguales a las del sustrato de fabricación de los TFTs, es decir, 4.5 cm x 2.5 cm. Se adquirieron trece mediciones diferentes mediante elipsometría, distribuidas isométricamente en el área del sustrato, para construir un perfil de contorno de grosor basado en software, que se muestra en la Figura 24 b). En la Figura 24 b) se observa claramente que se depositó una película delgada de ZnO:N sobre todo el sustrato.

También se tiene una fotografía de la muestra, posicionada en uno de los puntos de medición del elipsómetro. Los puntos medidos en el perfil de contorno de grosor de la Figura 24 b) se obtuvieron desplazando el sustrato en las coordenadas x e y hacia el punto de incidencia de luz polarizada. Todos los puntos de medición mostraron un MSE menor a 8. A partir de la Figura 24 b), está claro que hay una diferencia de grosor en la película entre dos puntos cualesquiera distanciados por más 2 cm entre sí. La diferencia entre el grosor más grande y el más delgado fue de 35 nm, lo que en términos relativos representa una disparidad del 200%. Sin embargo, el grosor es aproximadamente homogéneo en áreas vecinas de hasta 1.5 cm², como se observa en ciertas áreas de color idéntico, lo que permitiría la integración en dispositivos micro/nanométricos, ya que la diferencia es mínima.

Además del depósito a temperatura ambiente, las diferencias de grosor observadas en la Figura 24 c) se deben a la dinámica de expansión de la pluma de ablación en la técnica PLD. La pluma está confinada a una distribución angular estrecha, lo que implica que las partículas evaporadas son expulsadas con mayor energía cinética y densidad de átomos en ciertas direcciones, como se ilustra en el diagrama insertado en la Figura 24 b). El perfil de contorno de grosor en la Figura 24 b) constituye una especie de proyección que revela la dinámica de evaporación de la pluma. Esta proyección coincide perfectamente con estudios previos que analizan la expansión espaciotemporal de la pluma, tanto para la ablación en una atmósfera de gas controlada (Harilal et al., 2003), como en condiciones de alto vacío (Garriole y Catherinot, 1999). Por lo tanto, la distribución de la densidad de partículas es mucho mayor en el centro de la pluma,

desvaneciéndose gradualmente a medida que aumenta la distancia desde el centro, formando una forma aproximadamente cónica. La forma de la pluma de ablación se exhibe en la Figura 24 c), en donde se puede corroborar lo mencionado.

En la Figura 24 d) se observan patrones de relieve fabricados con las películas delgadas de ZnO:N. Se realizaron varios depósitos continuos hasta obtener un grosor de aproximadamente 100 nm. Posteriormente, se realizaron procesos de transferencia de patrones utilizando FL, y el decapado correspondiente se realizó según la TD (Figura 24 a)). Después, las muestras se lavaron y examinaron en un microscopio óptico. Las imágenes del microscopio óptico en la Figura 24 d) revelan claramente los micropatrones (tonos azul claro) y la superficie del sustrato (tonos azul oscuro), sin observarse sobre decapado. Finalmente, se realizaron mediciones AFM (perfiles 3d en tonos naranjas) en patrones ubicados en esquinas opuestas de la muestra. Las imágenes de AFM confirman la suavidad de las paredes y la uniformidad de grosor medidos en los bordes opuestos de la misma microestructura.

Con los parámetros reportados en este trabajo, el método de depósito de películas delgadas de ZnO:N de tipo p parece inadecuado para aplicaciones de depósito en áreas grandes, donde se requiere homogeneidad de grosor en distancias mayores de 4 mm^2 , como en pantallas planas LED. Sin embargo, la homogeneidad del grosor en áreas de hasta 2.25 mm^2 permitiría la exploración de múltiples aplicaciones, desde la investigación de dispositivos micro y nanométricos discretos, hasta pruebas de circuitos VLSI (del inglés *Very Large Scale Integration*). Un próximo paso de investigación requeriría la implementación de técnicas para homogenizar el grosor en toda el área del sustrato, como el calentamiento del sustrato durante el depósito o recocidos.

3.8. Fabricación de diodos de homounión p-n mediante fotolitografía

Se fabricaron diodos de unión *p-n* utilizando las condiciones de crecimiento de las películas delgadas de ZnO tipo *n*, y ZnO:N tipo *p*. Para el caso del ZnO, se utilizaron las condiciones de depósito equivalentes a la muestra ZP2 y para el ZnO:N, las condiciones ya mencionadas. Previo a la fabricación, es necesario realizar un análisis de la interacción electrónica entre los dos materiales, para determinar si se espera o no un comportamiento rectificador. Se asumieron los mismos valores de niveles electrónicos analizados previamente, en ambos materiales. La Figura 25 muestra el diagrama de bandas de energía correspondiente a la unión de las películas delgadas de p-ZnO:N/n-ZnO.

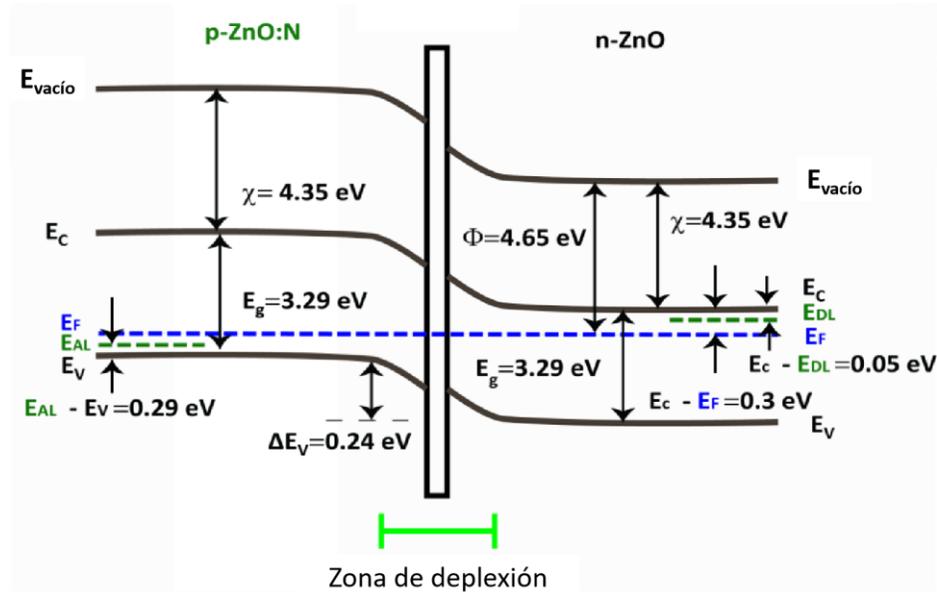


Figura 25. Diagrama de bandas de energía de la homounión p-ZnO/n-ZnO flexible. E_c : Energía mínima de la Banda de Conducción, E_v : Energía máxima de la Banda de Valencia, E_f : Nivel de Fermi, E_{AL} : Energía del Nivel Aceptor, E_{DL} : Energía del Nivel Donante, E_g : Ancho de banda de Energía prohibida.

En la Figura 25 se ha asignado el valor de $E_g = 3.29$ eV para ambos materiales. Esto se debe al entorno químico similar, es decir, a la estequiometría del ZnO. La barrera de energía para la inyección de huecos (ΔE_v) se calculó usando la relación $\Delta E_v = E_v(n) - E_v(p)$, donde ΔE_v , $E_v(n)$, y $E_v(p)$ se expresan en eV. Esto dio como resultado $\Delta E_v = (3.24 - 3.00)$ eV = 0.24 eV. Los valores de afinidad electrónica (χ) y función de trabajo (Φ) se tomaron de la literatura: 4.35 eV y 4.65 eV (Kim et al., 2018), respectivamente. El diagrama de la Figura 25 indica con claridad que se espera un comportamiento rectificador, ya que hay una barrera de energía debido a la diferencia en el tipo de conductividad y la diferencia en los estados aceptores y donantes electrónicos, produciendo un reequilibrio del nivel de Fermi. Por lo tanto, el potencial intrínseco del diodo (V_{bi}) se puede estimar considerando la ecuación 1.

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (1)$$

donde K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en grados Kelvin, q es la carga del electrón, N_D y N_A son las concentraciones de dopaje de las capas tipo n y tipo p, respectivamente, y n_i es la concentración intrínseca de portadores del ZnO prístino. La ecuación (1) se puede resolver a 300 K, y con $N_D = -2 \times 10^{17}$ y $N_A = +1 \times 10^{18}$, medidos de los testigos de depósito del ZnO tipo n y del ZnO:N tipo p, puesto que $N_D \gg n_i$ y $N_A \gg n_i$. La concentración intrínseca n_i se puede obtener de la concentración de portadores

en especímenes de bulo de ZnO de calidad extremadamente alta (Iwata et al., 2000). Dado que $ni^2 = n \cdot p$, $n_i = \sqrt{7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}} = 2.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ puede considerarse para este trabajo. La solución numérica da un $V_{bi} = 1.09 \text{ V}$ a 300 K.

3.8.1. Fabricación sobre vidrio

Se realizaron mediciones eléctricas inmediatamente después de la fabricación del diodo. Como se mencionó, existe la hipótesis de que la aparente degradación de las propiedades eléctricas de las películas delgadas de ZnO:N tipo p se debe a la contaminación de la superficie. Por lo tanto, nueve meses después de la fabricación, se repitieron las mediciones eléctricas en el mismo dispositivo, y los resultados de aplicar un voltaje de polarización V_{bias} simétrica en corriente directa se muestran en la Figura 26.

En la Figura 26 se observa un comportamiento de rectificación en el dispositivo tanto en la medición inmediatamente después de la fabricación como después de 9 meses. Hay una corriente imperceptible (según la escala del gráfico) en polarización inversa y una corriente no solo perceptible, sino exponencialmente creciente en polarización directa, específicamente cuando el voltaje de polarización (V_{bias}) excede la tensión umbral (V_{th}) del dispositivo.

Además, con la fabricación del diodo, se comprueba que las películas delgadas de ZnO:N son lo suficientemente resistentes a fotoresina, reveladores, decapados y solventes, lo que las vuelve compatibles con la fabricación de diodos usando la técnica de fotolitografía. El dispositivo exhibe un V_{th} de 1.04 V calculado por extrapolación lineal desde el punto tangencial del aumento de la corriente y su respectiva intersección con el eje de V_{bias} ; prácticamente idéntico al V_{bi} estimado, de acuerdo con las propiedades eléctricas de cada capa.

Más importante aún, el dispositivo mantiene su rendimiento, al tener un valor $V_{th} = 1.09 \text{ V}$ y corriente en polarización directa en el mismo orden de magnitud, incluso después de nueve meses de “envejecimiento” del dispositivo.

En la región de polarización inversa, se observa una corriente mayor en la medición realizada nueve meses después en comparación con la original. Considerando la degradación aparente previa de las propiedades eléctricas de ZnO:N de tipo p evaluadas por separado, podemos inferir que la degradación de la película p

del dispositivo habría resultado en un cambio en el V_{th} de la unión, así como en una disminución de la corriente de polarización inversa, lo cual no ocurrió.

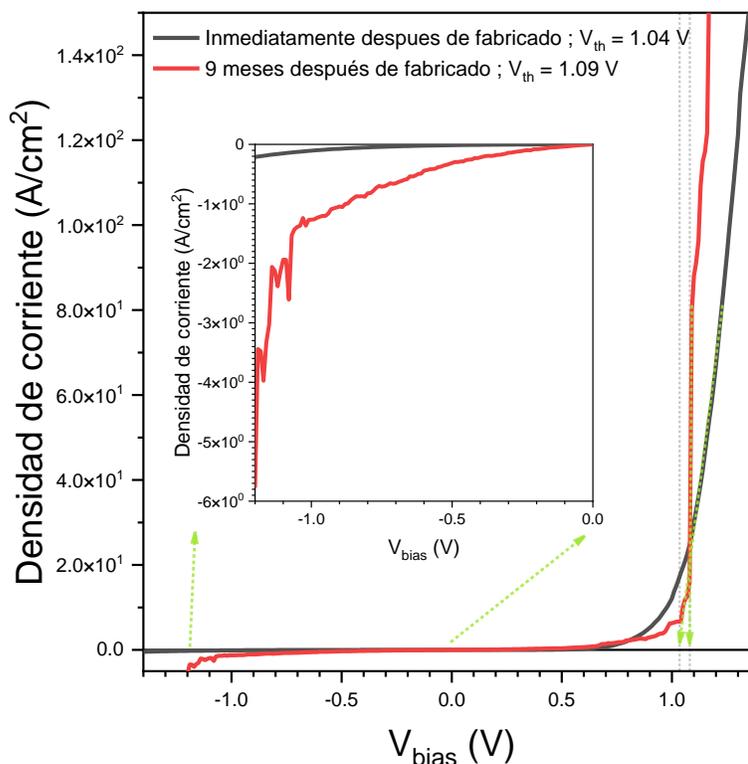


Figura 26. Curvas IV del diodo de homounión n-ZnO/p-ZnO:N fabricado sobre vidrio al aplicar una polarización simétrica. Se muestran las mediciones inmediatamente después de la fabricación y después de 9 meses de envejecimiento.

Por lo tanto, se propone que la capa p permanece eléctricamente inalterada y el aumento en la corriente inversa se debe a un efecto de envejecimiento del electrodo inferior microestructurado, debido a la contaminación superficial por exposición ambiental; este tipo de efecto fue detalladamente estudiado por Holm (1967), y la hipótesis es que eso generó un decremento en el voltaje de ruptura en polarización inversa.

El dispositivo cuya caracterización se muestra en la Figura 26 se mantuvo eléctricamente estable durante al menos nueve meses, con un rendimiento casi idéntico. Este dispositivo presenta características de rendimiento aproximadamente tres órdenes de magnitud mayores que las reportadas por Kampylafka et al. (2019) en un diodo *p-n*. Además, ellos reportan una estabilidad de cinco meses en el dispositivo, utilizando una capa de ZnO de tipo p que fue estable al menos durante el mismo periodo. Por otro lado, el V_{th} mostrado por el diodo en la Figura 26 es considerablemente más bajo en comparación con otros

informes en la literatura. Por ejemplo, se reportan diodos que utilizan películas delgadas de ZnO de tipo p dopadas con N, con $V_{th} = 7 \text{ V}$ (Tzukazaki et al., 2005) y $V_{th} = 3.4 \text{ V}$ (Sun et al., 2008); dopando con As, con $V_{th} = 2.5 \text{ V}$ (Sun et al., 2007), y dopando con La, con $V_{th} = 2.5 \text{ V}$ (Zhang et al., 2015).

3.8.2. Fabricación sobre poliamida

Las mediciones de los diodos discretos, a diferentes ciclos de flexión y radios de curvatura, se pueden observar en los anexos. Sin embargo, a continuación, en la Figura 27, se muestran los datos en escala semi logarítmica, para mejor visualización. Primero, en las Figuras 27 a) – 27 c) se observan corrientes muy pequeñas pero perceptibles (debido a la escala del gráfico) en polarización inversa, conocida como corriente de fuga (Murakami y Shingyouji, 1994) y una corriente perceptible y exponencialmente creciente en polarización directa, específicamente cuando el voltaje de polarización (V_{bias}) supera V_{th} .

En la Figura 27 a), se muestran los voltajes y corrientes exhibidos por los diodos sometidos hasta 1000 ciclos de flexión con un radio de curvatura (R_c) de 7 mm. En general, es evidente que la señal se vuelve ruidosa y distorsionada a medida que aumenta el número de ciclos de flexión, hasta el punto en que la rectificación es casi inexistente. Los diodos también fueron sometidos a 10,000 ciclos de flexión; sin embargo, todos los diodos medidos bajo estas condiciones mostraron señales que se asemejaban más a ruido que a una curva de conductividad eléctrica, una clara indicación de fallo del diodo.

En la Figura 27 b), para el diodo sometido a un R_c de 11 mm, no hay una tendencia clara, pero el efecto de rectificación se mantiene incluso después de 10,000 ciclos de flexión. Finalmente, en la Figura 27 c), se observa que la corriente de polarización directa se mantiene dentro del mismo orden de magnitud, incluso después de 10,000 ciclos de flexión.

La corriente de polarización inversa tiende a aumentar gradualmente a medida que el número de ciclos de flexión aplicados al diodo crece. Esto se debe a una disminución gradual en el voltaje de ruptura inversa del diodo, lo que se traduce en corrientes más altas a los mismos valores de voltaje; por ejemplo, la corriente de polarización inversa para los diodos en la Figura 27 c) es la misma cuando se aplica -1 V de polarización a 0 ciclos de flexión que cuando se aplica -0.5 V después de que el diodo ha experimentado 100 ciclos de flexión, y así sucesivamente.

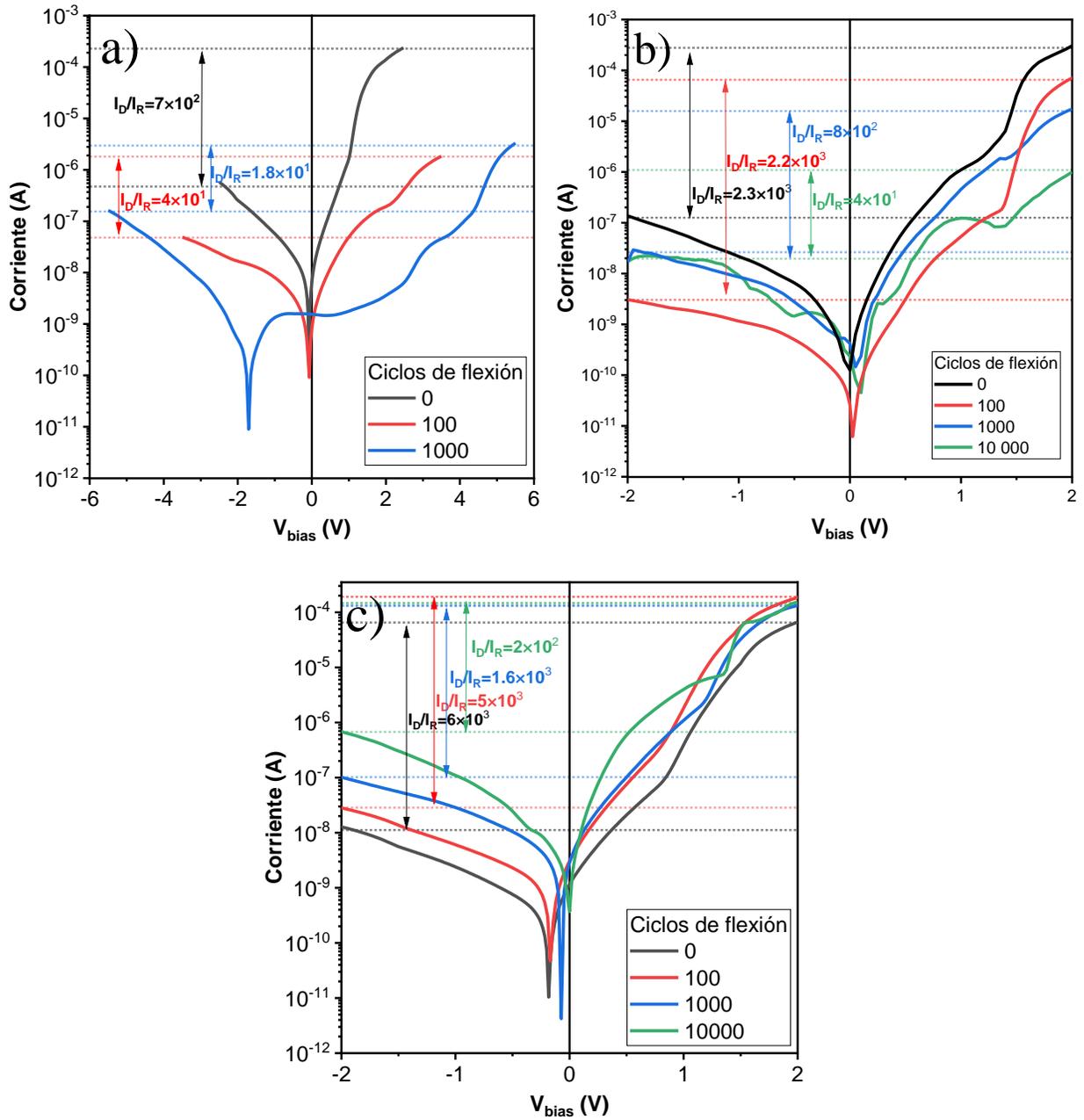


Figura 27. Gráfico semilogarítmico de la corriente-voltage de los diodos fabricados sobre poaliamida después de ciclos de flexión a diferentes radios de curvatura (R_c): a) 7 mm, b) 11 mm y c) 15 mm.

Posteriormente se estimó gráficamente el V_{th} de cada dispositivo (ver anexos) para cada medición después de 0, 100, 1000 y 10,000 ciclos de flexión acumulados. Estos valores se calcularon mediante extrapolación lineal desde el punto tangencial del aumento de corriente y su respectiva intersección con el eje V_{bias} . Dichos valores de V_{th} , así como las relaciones I_D/I_R se observan en la Figura 28, como función del número de ciclos de flexión.

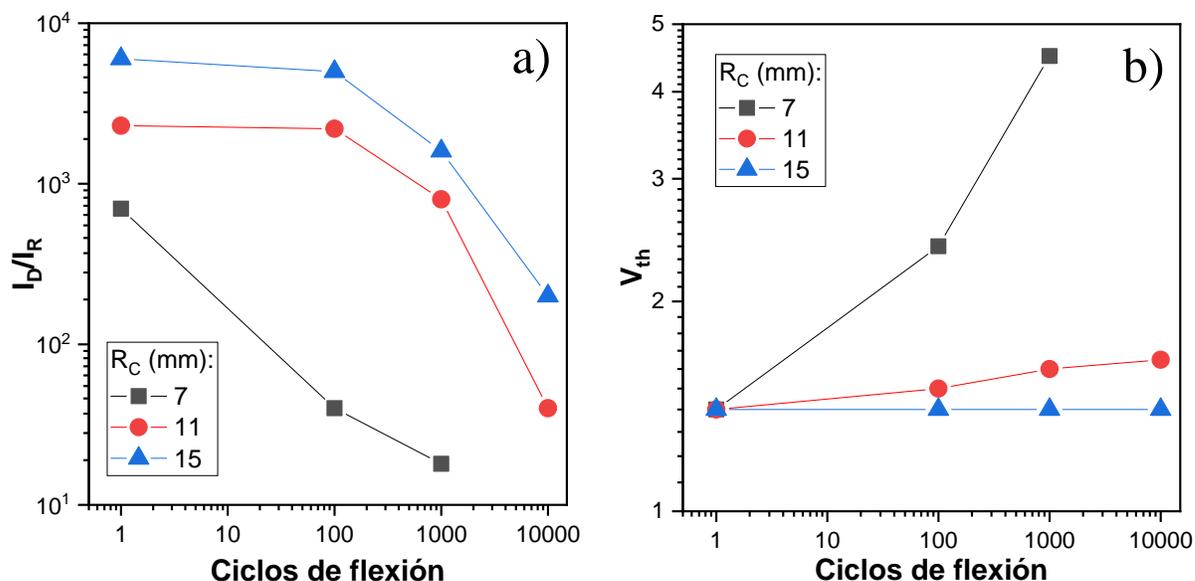


Figura 28. a) gráficos de las relaciones I_D/I_R y b) gráfico de los valores de V_{th} de los diodos después de varios ciclos de flexión a radios de curvatura específicos.

Cabe resaltar que, en la Figura 28, las mediciones se realizaron en todo el sistema (incluyendo electrodos) no específicamente en la unión. En la Figura 28 a) se observa que durante los primeros 100 ciclos de flexión, los diodos sometidos a $R_C = 7$ mm pierden más de un orden de magnitud en la relación I_D/I_R ; mientras que bajo los mismos 100 ciclos de flexión, pero a 11 mm y 15 mm, los diodos mantienen la relación I_D/I_R prácticamente al mismo valor que en plano. A 1000 ciclos de flexión, los diodos doblados a 7 mm aún exhiben rectificación, pero está muy degradada. Los diodos a $R_C = 11$ mm han perdido la mitad de su capacidad de rectificación. Mientras tanto, los diodos a 15 mm aún mantienen una relación de rectificación dentro del mismo orden de magnitud que al principio. Finalmente, después de 10,000 ciclos de flexión, los diodos a 7 mm pierden completamente su comportamiento de rectificación, y las mediciones de corriente eran ruido (10^{-11} A), por lo que no se incluyeron en la Figura 28. Los diodos a 15 mm pierden ligeramente menos de un orden de magnitud en la relación de rectificación respecto a la evaluación a 1000 ciclos de flexión. Los diodos a $R_C = 11$ mm pierden ligeramente más de un orden de magnitud en la relación I_D/I_R en comparación con la evaluación análoga. Las relaciones I_D/I_R en la Figura 28 a) son mayores que otros reportes donde se usa ZnO tipo p (Lu et al., 2006) (Nasser et al., 2021) (Guziewicz et al., 2020).

Sin embargo, el desempeño del dispositivo en este trabajo se logró después de 10,000 ciclos de flexión, mientras que en la literatura, estas relaciones se reportan para diodos en sustratos rígidos sin ciclos de flexión. El orden de magnitud de la corriente de polarización directa del diodo en este trabajo, en donde

las películas de ZnO:N tipo p fueron depositadas a temperatura ambiente, es mayor que los valores previamente reportados, que utilizan temperaturas de tratamiento térmico de hasta 1100 °C para las uniones, y que eventualmente se degradan incluso sin ciclos de flexión (Liu et al.,2023) (Lin et al., 2008) (Das et al., 2010).

En la Figura 28 b), se muestran los valores de V_{th} calculados a partir de mediciones directas de los diodos después de diferentes ciclos de flexión a varios radios de curvatura. Es importante enfatizar que en este estudio, todos los diodos tenían exactamente las mismas dimensiones y el mismo V_{th} inicial = 1.4 V, antes de ser sometidos a tensión. Es notable que los diodos a 7 mm casi duplican su V_{th} después de solo 100 ciclos de flexión, alcanzando un $V_{th} = 2.3$ V. Esta tendencia sigue siendo dramática, ya que a 1000 ciclos de flexión, estos diodos logran un $V_{th} = 4.5$ V, que es casi el doble de la última medición de tensión y más de triple del V_{th} inicial. Para los diodos a 11 mm, el V_{th} también aumenta. Sube a 1.5 V después de 100 ciclos de flexión y luego alcanza 1.6 V después de 1000 ciclos de flexión. Finalmente, aumenta nuevamente a 1.65 V después de 10,000 ciclos de flexión. Este comportamiento sugiere que la degradación tiende eventualmente a detenerse y se debe a otro elemento en lugar del diodo en sí mismo. Finalmente, los diodos a 15 mm siempre mantienen el mismo $V_{th} = 1.4$ V, independientemente del número de ciclos de flexión. Esto indica la excelente calidad de las uniones, y lo interpretamos como evidencia de que la unión permanece estable a 15 mm, y que cualquier degradación en el desempeño probablemente proviene de algún otro elemento en el sistema, como las líneas de transmisión, en lugar de la unión p-ZnO:N/n-ZnO.

Por el contrario, los diodos flexionados a $R_c = 7$ mm evidentemente sufren daño en la unión misma, como se evidencia por la pérdida total de rectificación, incluso a 1000 ciclos de flexión. Finalmente, los diodos sometidos a $R_c = 15$ mm consistentemente mantienen el mismo V_{th} desde el dispositivo no flexionado hasta incluso después de 10,000 ciclos de flexión. De todas las observaciones en la Figura 27, se puede deducir que los diodos presentados en este trabajo exhiben un grado de estabilidad en el desempeño eléctrico. Esta estabilidad depende fuertemente del R_c al que son sometidos y, en menor medida, del número de ciclos de flexión acumulados.

El desempeño eléctrico medido en los diodos después de ciclos de flexión permite realizar un análisis de circuito de corriente continua (D.C.). Se focalizará el análisis en el diodo flexionado a $R_c = 11$ mm, ya que fue el dispositivo y el R_c en el que se exhibieron cambios graduales. Se fabricaron entonces las estructuras micrométricas de los PADs por separado y se sometieron a 10, 100, 1000, y 10000 ciclos de flexión mecánica. Posteriormente, se realizó la caracterización eléctrica en corriente continua de los PADs o líneas

de transmisión (R_{tl}), utilizando las mismas dimensiones que en los diodos presentados en la Figura 27. El resultado se presenta en la Figura 29.

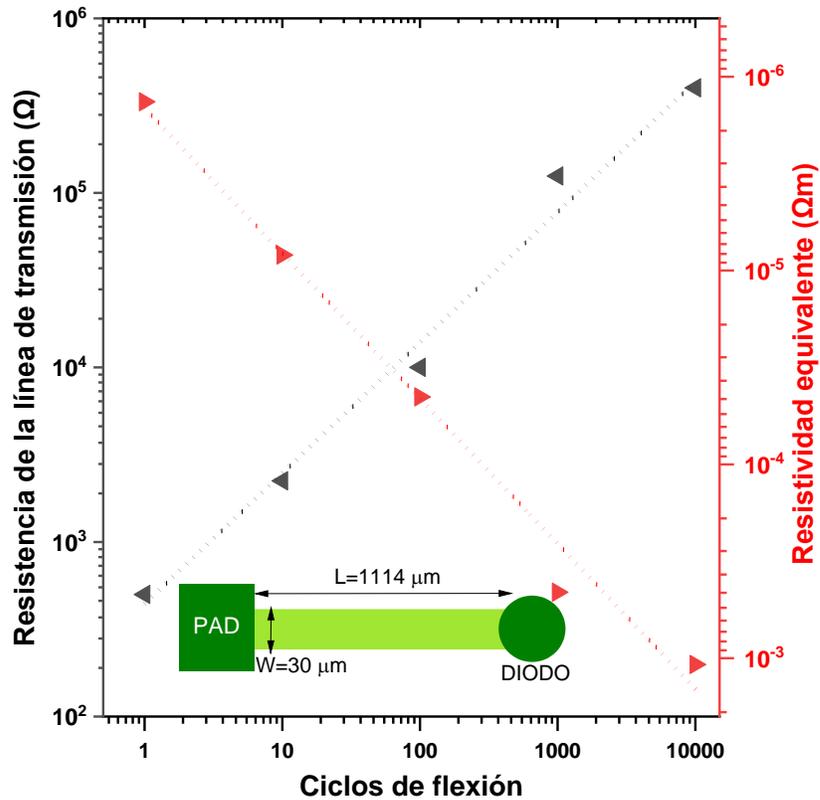


Figura 29. Resistencia de la línea de transmisión (R_{tl}) y su resistividad equivalente, medidos sin haberlos flexionado y después de 10, 100, 1000 y 10,000 ciclos de flexión.

En el eje Y izquierdo de la Figura 29 se presentan las mediciones de la resistencia de la línea de R_{tl} a diferentes ciclos de flexión. Se observa un aumento de tres órdenes de magnitud en la R_{tl} a lo largo de los ciclos de flexión explorados. A partir de las mediciones directas de resistencia, se puede estimar indirectamente la resistividad, considerando la ecuación (2).

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{(t \times w)} \quad (2)$$

Donde ρ es la resistividad de la película, R es la resistencia nominal (medida), l es la longitud del camino de la corriente, w es el ancho del camino de la corriente, y t es el grosor de la película. Con una longitud l

= 360×10^{-6} m; un grosor $t = 100 \times 10^{-9}$ m; y un ancho $w = 30 \times 10^{-6}$ m, y el valor de medido $R_{tl} = 500 \Omega$, se puede estimar la resistividad $\rho = 417 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$.

Por supuesto, la resistividad en volumen de una muestra sólida perfecta de cromo es de aproximadamente $12 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$. Sin embargo, al tratar con películas delgadas, la resistividad puede variar dependiendo de la morfología, la pureza química, las fronteras de grano, entre otros factores que pueden ser controlados por los parámetros de depósito o el procesamiento posterior. La Figura 29 muestra los resultados de la misma muestra después de haber sido sometida al estrés mecánico. Por lo tanto, el cambio en la resistividad se debe al estrés aplicado a los patrones y, por eso, se consideró más apropiado utilizar el término "resistividad equivalente". La resistividad equivalente de los patrones fue prácticamente idéntica a un valor de la literatura para la resistividad del cromo, $\rho = 400 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (Boekelheide et al., 2009) para películas de 100 nm de espesor depositadas bajo condiciones similares a las de este trabajo, y también sobre poliamida. La resistividad equivalente, evidentemente, también incrementó 3 órdenes de magnitud durante los 10,000 ciclos acumulados de flexión. El comportamiento eléctrico en el diodo y la degradación eléctrica de la R_{tl} después de aplicados los ciclos de flexión, permiten realizar un análisis de circuito de D.C. En la Figura 30 se muestra una serie de modelos de circuitos equivalentes para el diodo.

En la Figura 30 a) se muestra el esquema más básico de un diodo cualquiera D_n polarizado con un V_{bias} . En la Figura 30 b) se presenta un circuito equivalente de un diodo en polarización directa. Donde D_n es representado por un interruptor TDC que cierra el circuito y el voltaje intrínseco del diodo V_{bi} (resultante de la unión p-n) que se representa como una batería. Finalmente, en la Figura 30 c) se ilustra un modelo realista del diodo fabricado en este trabajo. El diodo está representado por una fuente V_{bi} conectada en serie con una resistencia intrínseca del diodo R_i , además del interruptor TDC que cierra el circuito (en polarización directa). Según el grosor y las dimensiones del dispositivo, así como la resistividad de los semiconductores, se puede estimar que R_i es de 2Ω .

Además, es importante considerar que R_{tl} está conectada en serie con el diodo. R_{tl} se modela como una resistencia variable dado que su resistencia aumenta con los ciclos de flexión al dispositivo, como se discutió previamente. Por lo tanto, el circuito equivalente del diodo fabricado puede interpretarse como un divisor de tensión con dos componentes. Es decir, $V_{th} = V_{bi} + V_{drop}$, donde V_{drop} es la caída de voltaje a través de los elementos resistivos, siendo esta prácticamente insignificante en R_i .

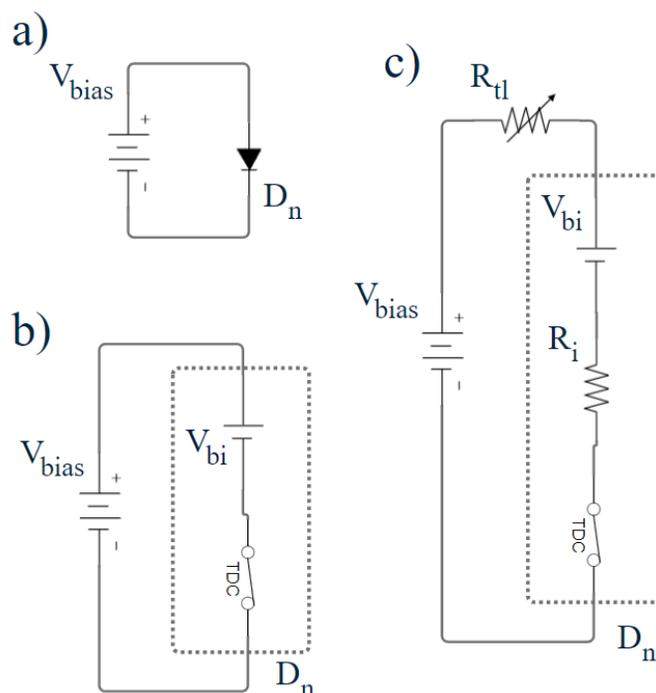


Figura 30. a) Circuito eléctrico de un diodo arbitrario polarizado, b) modelo de un diodo ideal en polarización directa, y c) modelo eléctrico realista del diodo reportado en este trabajo, en polarización directa.

A partir de las mediciones I-V del diodo y de R_{tl} se estimaron los valores de V_{bi} , los cuales se presentan en la Tabla 9. De la Tabla 9 se observa que V_{bi} permanece constante. A medida que el número de ciclos de flexión aumenta, los valores de R_{tl} y V_{th} también lo hacen, lo que provoca un incremento en V_{drop} . Esto sugiere que la unión p-ZnO:N/n-ZnO se mantiene intacta a pesar de los ciclos de flexión aplicados. No obstante, desde el punto de vista de los circuitos y la integración en aplicaciones, es crucial considerar los efectos sobre V_{th} , especialmente si se planea utilizar el diodo como bloque de construcción en diseños más complejos.

Tabla 9. Parámetros del diodo flexible, después de ser sometido a diferentes ciclos de flexión, deducidos de su modelo de circuito eléctrico divisor de tensión.

Ciclos de flexión	R_{tl} (Ω)	V_{th} (V)	V_{drop} (V)	V_{bi} (V) estimado
0	500	1.4	0.3	1.1
100	10 000	1.5	0.4	1.1
1000	80 000	1.6	0.5	1.1
10 000	400 000	1.65	0.55	1.1

Finalmente, se verificó el desempeño del dispositivo mostrado en la Figura 30 para confirmar que a pesar

de los ciclos de flexión, el diodo mantiene su capacidad de rectificación. Para ello, se aplicó un voltaje de corriente alterna (C.A.) al diodo. Las señales de entrada y salida se muestran en la Figura 31.

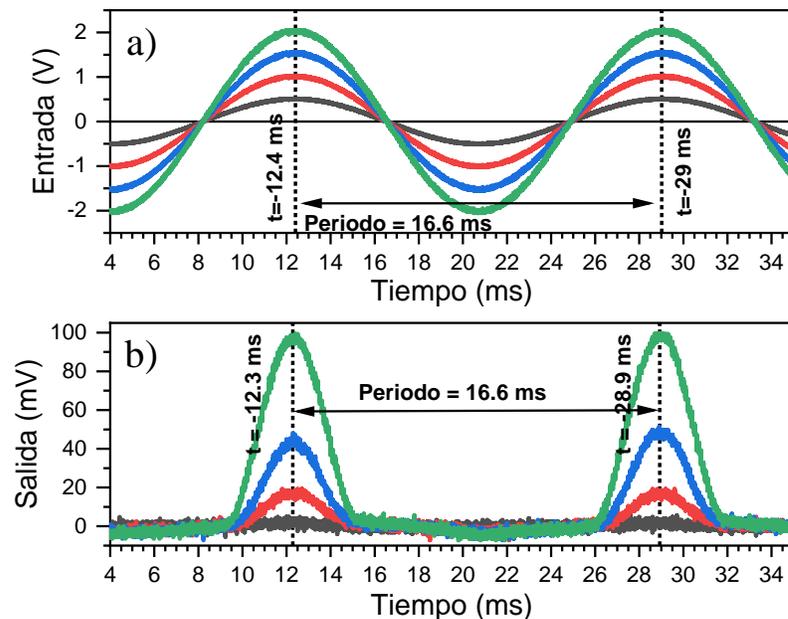


Figura 31. Curvas señal-tiempo. a) Voltaje de corriente alterna de entrada aplicado a través del diodo. b) Voltaje de salida del diodo. Cada color representa una amplitud de voltaje diferente.

Es importante señalar que todas las señales mostradas en la Figura 31 se adquirieron simultáneamente en el osciloscopio. No obstante, debido a la diferencia en el orden de magnitud del voltaje, las señales se graficaron por separado. Cada señal de salida corresponde a su respectiva señal de entrada del mismo color. La Figura 31 a) presenta los distintos voltajes de entrada aplicados al diodo, los cuales varían de 1 V_{pp} a 4 V_{pp} en pasos de 1 V_{pp}. La frecuencia fue de 60 Hz, con un periodo de 16.666 ms ($p=1/f$), lo cual se corroboró mediante la medición de un ciclo entre dos voltajes pico adyacentes.

Como era de esperarse, la entrada de 1 V_{pp} que es mostrada en la Figura 31 a) no produce un comportamiento de rectificación, ya que el voltaje pico (0.5 V) es menor que el V_{bi} del diodo, bloqueando la corriente en ambas direcciones. A partir de 2 V_{pp} hasta 4 V_{pp}, se observa el comportamiento de rectificación; es decir, solo el pico positivo de la señal de entrada pasa a través del diodo, produciendo una señal de salida de media onda característica. Por supuesto, la R_{ti} del diodo atenúa la señal de salida rectificada. En la Figura 31 b), se puede ver que el pico máximo del ciclo graficado se desfasa 0.1 ms = 100 μ s con respecto a la entrada, mostrada en la Figura 31 a). El retraso de la corriente se debe comúnmente a una reactancia X_L en el sistema, que interactúa con la corriente alterna. No se fabricaron

intencionalmente estructuras capacitivas, por lo que no se esperaban reactancias capacitivas X_C . Entonces, $X_L > X_C$ aún debe ser válido, independientemente de la naturaleza de X_L .

La frecuencia y el retraso de la salida son conocidos, por lo que se puede calcular el ángulo de fase Φ con respecto a la entrada. Considerando que para circuitos de c.a. $V_{out} = V_{in} \cdot \sin(2\pi ft + \Phi)$, se puede deducir un ángulo de fase $\Phi = 2.89^\circ$. Teniendo en cuenta la resistencia $R_{ti} = 400,000 \Omega$; y dado que $\Phi = \tan^{-1}((X_L - X_C)/R)$, entonces $X_L - X_C = \tan \Phi \cdot R = 19,761 \Omega$. Para cargas reactivas, la impedancia total del circuito es $Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} = \sqrt{R^2 + X^2} = 400,487 \Omega$, para el circuito equivalente del diodo flexible. Debido a la arquitectura apilada del diodo y a la ausencia de estructuras capacitivas intencionales, es probable que ese efecto tipo de reactancia inductiva se deba a corrientes de Foucault, comúnmente conocidas como corrientes parásitas. Esto es consistente con la degradación eléctrica de la R_{ti} graficada, así como con el ferromagnetismo a temperatura ambiente reportado previamente, tanto en películas delgadas de ZnO tipo n (Hong et al., 2006) como de ZnO:N tipo p (Nie et al., 2015).

Toda la resistencia en serie, el rendimiento del dispositivo y los efectos de la impedancia fueron deducidos de un solo dispositivo, en el que presumiblemente una única capa fue afectada por los ciclos de flexión. Estos efectos se magnificarían y serían eventualmente irrastreables a medida que la escala de integración aumenta. El desfase encontrado, aunque mínimo, se vuelve crítico en campos como el control de motores robóticos para interfaces de interacción humano-robot (Sheridan *et al.*, 2016). Los sistemas más avanzados para el control de Modulación por Ancho de Pulsos (en inglés PWM) en robótica operan a frecuencias de 50 kHz o mayores, lo que implica unos pocos μs en los ciclos de trabajo (Shirabe et al., 2012). Asimismo, el desfase puede ser una cuestión muy importante en sistemas de sensores y actuadores biológicos (Groenendaal et al., 2021). Las señales del cuerpo humano, como los potenciales de acción de las neuronas, tienen fases que ocurren en solo decenas de μs , como la fase Hudking (Häusser, 2000).

Los ejemplos anteriores son solo dos de las muchas aplicaciones esperadas de la electrónica flexible en la tecnología humana.

Por lo tanto, es esencial considerar el desfase de las señales eléctricas en corriente alterna en cualquier dispositivo electrónico propuesto como un “bloque de construcción”. Hasta donde se ha podido investigar, no se encontraron estudios sistemáticos sobre el efecto de los ciclos de flexión en el rendimiento eléctrico de dispositivos activos de películas delgadas en la impedancia total de corriente alterna. Tampoco se ha realizado una evaluación de estos efectos producidos en micro-nano estructuras por sí solas. Como se

estudió en el presente, se esperan cambios en el rendimiento eléctrico de algunas capas, que terminan afectando el desempeño eléctrico general del dispositivo.

3.9. Fabricación de transistores de películas delgadas

En el presente trabajo, se fabricaron TFTs con un diseño de fotomáscaras, variando sistemáticamente las dimensiones del canal, en incrementos constantes. Sin embargo, las dimensiones mínimas y máximas de variación en la fabricación fueron de entre 10 μm y 180 μm . Dichas dimensiones, son suficientemente grandes para estimar el desempeño eléctrico de los TFTs mediante el modelo de ley cuadrática (Weimmer et al., 1963), toda vez que las propiedades eléctricas del semiconductor se pueden asumir como constantes. Dicho modelo de Weimmer et al. (1963) (cuya derivación se omite) permite estimar ciertos parámetros del comportamiento eléctrico del TFT, y queda acotado por la ecuación 3 y 4:

$$I_{DS} = \frac{\mu \cdot C_{ox} \cdot W}{L} \left[(V_{GS} - V_{ON})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (3)$$

$$I_{DS} = \frac{\mu \cdot C_{ox} \cdot W}{2L} (V_{GS} - V_{ON})^2 \quad (4)$$

La ecuación 3 describe el comportamiento del TFT en la región que se conoce como “lineal”, o de comportamiento óhmico, válido mientras $V_{DS} \leq (V_{GS} - V_{ON})$. La ecuación (4), es válida cuando el TFT entra en la región de saturación, es decir, cuando $V_{DS} \geq (V_{GS} - V_{ON})$.

En las ecuaciones (3) y (4): I_{DS} , es la corriente de drenaje, o corriente entre la fuente y el drenador, μ es la movilidad de los portadores de carga en el canal, C_{ox} es la capacitancia por unidad de área del dieléctrico de la compuerta, W es el ancho del canal del TFT, L es la longitud del canal (la distancia entre los electrodos para aplicar el voltaje entre la fuente y el drenador, V_{DS}), V_{GS} es el voltaje entre la compuerta y la fuente, y V_{ON} es el voltaje de encendido del transistor. La movilidad del canal, investigada sobre Al_2O_3 , fue de 8 $\text{cm}^2/\text{Vs} = 8 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{Vs}$. A su vez, ese voltaje de encendido se tiene en la ecuación 5 como:

$$V_{ON} = \frac{-q \cdot h \cdot n_0}{C_{ox}} \quad (5)$$

Donde q es la carga del electrón (-1.6×10^{-19} C), h es el espesor del canal, n_0 es la concentración inicial de portadores del canal, y C_{ox} es la capacitancia en la compuerta. De acuerdo con los parámetros de depósito, el espesor del semiconductor fue de 10 nm. De acuerdo con el estudio previo de las propiedades eléctricas sobre los diferentes sustratos, la concentración de portadores inicial de huecos en el canal fue de 6×10^{17} cm^{-3} y de $7.83 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} = 7.83 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Finalmente, la capacitancia de la compuerta está dada por la ecuación 6:

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (6)$$

Donde C_{ox} es la capacitancia del óxido, ϵ_r es la permitividad relativa del medio (constante dieléctrica) del aislante de compuerta (en este caso, un óxido), ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.85418×10^{-12} F/m), A es el área del condensador, calculada como el producto del ancho (W) y la longitud (L) del canal del transistor, y d es la distancia entre las placas paralelas a través de las cuales se aplica el campo eléctrico, que en el caso del TFT, es el espesor del aislante de la compuerta. En el presente trabajo, los espesores del Al_2O_3 en la compuerta, fueron de 35 nm, depositados por ALD, pudiéndose asumir constantes en todos los dispositivos debido a la conformalidad de la técnica (George, 2010). Asimismo, se asumió el valor bien establecido de $\epsilon_r = 9$.

Considerando los parámetros de fabricación especificados en la metodología, se pueden estimar los parámetros de desempeño esperados, sustituyendo numéricamente de acuerdo con las dimensiones del dispositivo. Se analizaron 3 muestras representativas. En la Tabla 10, se coloca el resultado de los valores ideales esperados.

Tabla 10. Parámetros de desempeño eléctrico ideales estimados a partir del modelo de ley cuadrática (Borkan y Weimmer, 1963)

TFT	W (μm)	L (μm)	C_{ox} (pF)	C_{ox} (F/m ²)	V_{ON} (V)	I_{DS} (A) teórica en saturación, a $V_{GS} = -5V$
a	160	60	21.8571	2.28×10^{-3}	-0.8597	4.16885×10^{-5}
b	140	80	25.5		-0.7369	2.73587×10^{-5}
c	120	60	16.3928		-1.1463	3.12671×10^{-5}

Posteriormente, se realizaron las mediciones de los dispositivos señalados en la Tabla 10. Considerando las corrientes máximas y el voltaje de activación, se intentó realizar mediciones a los dispositivos con V_{DS} de hasta -8 V, y con V_{GS} incremental en pasos de -1 V.

Sin embargo, a pesar de haber detectado efecto de campo, no se logró identificar una tendencia clara en los dispositivos. Por lo anterior, se usaron los parámetros de medición previamente descritos en la metodología. Los resultados de dichas mediciones se muestran en la Figura 32.

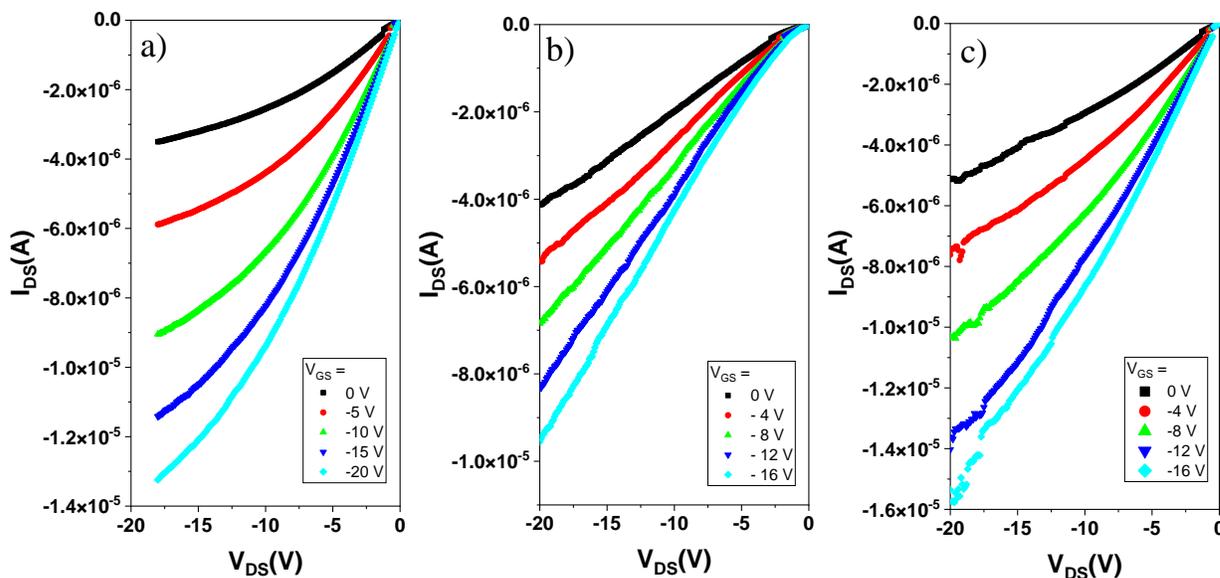


Figura 32. Gráficas I_{DS} vs V_{DS} de 3 diferentes TFTs de ZnO:N de canal p. V_{GS} se varió de 0 a -20 V en pasos de -5 V y de 0 a -16 en pasos de -4V, con dimensiones del canal, Ancho (W) y Largo (L) (en μm): (a) 160/60, (b) 140/80, (c) 120/60.

En la Figura 32 se muestran las curvas I-V de tres transistores de película delgada de ZnO:N de canal p con diferentes anchos (W) y largos (L) del canal semiconductor. El efecto transistor se observa de manera clara. Es decir, existe un incremento en la corriente del canal (I_{DS}), proporcional al voltaje aplicado en la compuerta (V_{GS}). Típicamente, como ya se señaló, un TFT exhibe una región de saturación, en la cual I_{DS} deja de aumentar, aunque el voltaje V_{DS} siga aumentando. Eso no sucede en el rendimiento de los dispositivos mostrados en la Figura 32. El V_{DS} parece ser insuficiente para alcanzar el régimen de saturación. Sin embargo, es necesario hacer una aclaración. No se exploraron voltajes V_{DS} mayores, ya que las PADs comenzaron a quemarse en otros dispositivos que se midieron (pero no se reportaron) a partir de 22 V aplicados. Esto se debe al efecto Joule, así como a la porosidad de las PADs, debido a la presión de depósito relativamente alta durante la síntesis de este contacto eléctrico y, evidentemente, a la baja resistencia de los mismos (en el orden de los $\text{m}\Omega$).

Por otro lado, el orden de magnitud de las corrientes máximas medidas está en el mismo orden de magnitud que las corrientes máximas estimadas, asumiendo los voltajes respectivos de encendido de compuerta. Aunque, evidentemente, el canal parece estar siempre "encendido", ya que la corriente a 0

V_{GS} es alta en los tres dispositivos presentados. Esto podría deberse a varios factores. En primer lugar, puede deberse a una caída de tensión en el electrodo de compuerta, debida a una alta impedancia de este. No obstante, debido a la baja resistividad del canal, eso queda descartado.

Por otra parte, el espesor depositado en el canal pudo haber sido, de hecho, mayor al esperado (10 nm); de ser cierta esta hipótesis y, de acuerdo con las ecuaciones (3), (4) y (5), el V_{ON} incrementaría. Sin embargo, de ser ese el caso, la corriente máxima I_{DS} también sufriría un incremento, que no corresponde con las mediciones realizadas, incluso sin V_{GS} , por lo que esta hipótesis queda descartada. De acuerdo con la Figura 32, la amplificación de corriente en el canal (I_{ON}/I_{OFF}) es de 10, lo cual es mucho menor que en otros TFTs de canal p reportados con materiales estándar de conductividad p. Dicho cociente llega, por ejemplo, hasta 2×10^6 para TFTs de canal de SnO (Kim et al, 2017), y 1×10^7 con canal de NiO (Xu et al., 2019). No se logró medir la amplificación de forma directa, en primer lugar, por lo ya expuesto respecto del fundido de los PADs y, en segundo lugar, porque no se observó con claridad el V_{TH} , para dejarlo fijo variando el V_{GS} .

En términos de amplificación, el voltaje V_{GS} aplicado a los transistores parece no controlar la compuerta. Otro posible factor que puede ocasionar la baja amplificación, derivado de un control pobre de la corriente en apagado, es el procesamiento de apertura de vías hacia la compuerta, realizado mediante FL y DH. Se decapó el Al_2O_3 para establecer un contacto eléctrico entre la compuerta y los PADs. La apertura de vías se llevó a cabo de acuerdo con la tasa de decapado y se monitoreó mediante microscopio óptico. Es posible que una película remanente de Al_2O_3 haya quedado durante el proceso de fabricación. Esta interfaz podría ser lo suficientemente delgada como para permitir conductividad tipo p por efecto túnel, pero lo suficientemente gruesa como para provocar una caída de tensión en relación con el voltaje real aplicado a la compuerta. Entonces, la polarización de voltaje disminuye y la amplificación permanece baja. Lo referido se ilustra en la Figura 33.

En la Figura 33 a) se ilustra el contacto imperfecto previamente descrito. Además, en la Figura 33 b), se ilustra el defecto de fabricación propuesto, específico de los electrodos con el semiconductor. Es necesario recordar que, si bien, por definición el decapado vía seca es isótropo, pueden presentarse anisotropías. Así, en el esquema de la Figura 33 a) se propone que, durante el decapado, se logró erosionar solo una fracción del área de contacto prevista originalmente, quedando pequeños bordes de parileno donde, si bien existe un surco ulterior que permite el contacto del electrodo, no hay contacto perfecto. Además, debido a la interacción del plasma de O_2 con la película de ZnO:N, se forma una interfaz altamente resistiva, a nivel superficial.

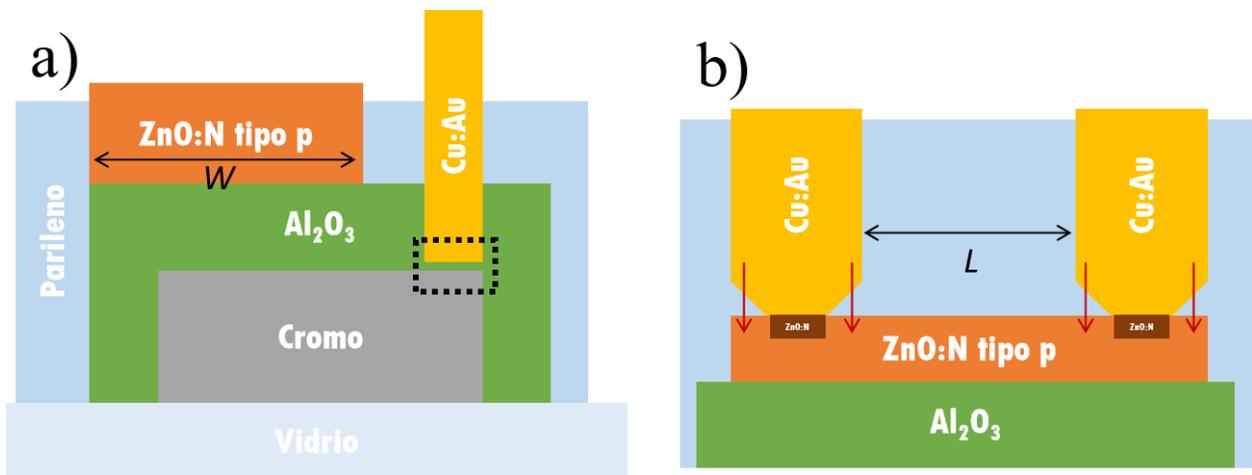


Figura 33. Ilustración de cortes transversales de los TFTs fabricados, con los respectivos defectos de fabricación propuestos: a) corte en eje Y, con la interfaz de Al_2O_3 remanente, encerrada en un cuadro punteado. b) corte en eje X, con corriente túnel ilustrada con líneas rojas, e interfaz de ZnO:N altamente resistiva, ilustrada en el cuadro naranja oscuro en la zona de contacto con los electrodos de fuente y drenador.

Si bien el TFT es un dispositivo en el que operan 2 campos eléctricos para producir un efecto sinérgico en conjunto, si la hipótesis del divisor de tensión por vías inexitasas es cierta, el canal semiconductor, con su resistencia propia, puede asumirse como un único dispositivo óhmico micrométrico, de forma similar al modelo de canal conductor, propuesto por Hong et al. (2008), haciendo aproximaciones de los efectos físicos en el TFT modelados como resistencias en serie.

Los defectos ilustrados en la Figura 33 b) permiten postular un único dispositivo resistivo de resistencia total $R_T = 2R_P + 2R_C + 2R_I + R_{SEMI}$; donde R_P es la resistencia de los PADS, que en este trabajo es despreciable, R_C es la resistencia de contacto, R_I es la resistencia de la interfaz y R_{SEMI} es la resistencia del canal semiconductor. Debido a la similitud de los espesores y de la litografía entre los dispositivos medidos (por la poca distancia que existió entre ellos) se puede aproximar $R_T = R_{DEFECTOS} + R_{SEMI}$, donde $R_{DEFECTOS}$ es el conjunto de elementos resistivos en serie producidos por los defectos de fabricación, que en todos los dispositivos fabricados en un área de hasta 1.5 mm x 1.5 mm (ver capítulo 3.7) debería ser muy parecida. Así, tomando en consideración la ecuación 2 y los parámetros dimensionales y eléctricos del canal, se puede estimar R_{SEMI} , asumiendo circuito abierto con respecto al campo eléctrico V_{GS} (debido a la alta impedancia de la interfaz propuesta en la Figura 33 a).

Las dimensiones son las ya referidas (Tabla 10) y la resistividad es $\rho = 1.75 \Omega\text{cm} = 1.75 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$. Aplicando la ley de ohm y considerando los datos de la Figura 32, se llega en la Tabla 11:

Tabla 11. Datos de estimaciones y mediciones de acuerdo con el modelo resistivo propuesto de acuerdo con el esquema de defectos de la Figura 33 b), asumiendo V_{DS} como independiente respecto de V_{GS} .

TFT	R_{SEMI} (M Ω)	V aplicado (V)	I estimada (μ A)	I medida (μ A)	$R_{DEFECTOS}$ (M Ω)
a	0.65625	-5	-7.62	-1.52	4
		-10	-15.24	-2.55	
		-15	-22.86	-3.2	
b	1	-5	-5	0.862	3.8
		-10	-10	-2	
		-15	-15	-3.13	
c	0.875	-5	-5.7143	-1.62	4.2
		-10	-11.4286	-2.95	
		-15	-17.1429	-4.08	

De la Tabla 11, se observa con claridad que la corriente medida discrepa de la estimada, pero se mantiene en el mismo orden de magnitud. Esta menor corriente, se debe al efecto de resistencia en serie de $R_{DEFECTOS}$. Como se puede observar en la Tabla, $R_{DEFECTOS}$ es prácticamente la misma en los dispositivos analizados, con variaciones ligeras producidas por la diferencia de las áreas de contacto y de las respectivas interfaces resistivas, debidas, a su vez, a la diferencia de las dimensiones de los dispositivos. Así, los datos de la Tabla 11 sostienen la hipótesis de la Figura 32 b). Además, eso explicaría los aparentes “saltos” de corriente observados alrededor de los 2 V de las mediciones $V_{DS}-I_{DS}$ de los 3 TFTs, producidos por efecto de corriente túnel circulando desde los electrodos, a través del parileno remanente por anisotropía del decapado.

En el contexto de la electrónica basada en ZnO y, a pesar de los posibles defectos de fabricación, los resultados mostrados en la Figura 31 son muy relevantes. Se ha demostrado que es posible usar ZnO:N tipo p en un transistor que opera por efecto de campo eléctrico. Esto también implica que las películas delgadas de ZnO:N depositadas aquí son compatibles con el procesamiento por litografía para la fabricación de TFTs ya que las dimensiones del canal se delimitaban mediante FL y decapado húmedo. Como ya se mencionó, y como se ilustró en la Figura 1, solo unos pocos grupos han fabricado TFTs de canal p, usando películas delgadas de ZnO tipo p. El desempeño de los dispositivos en este trabajo es comparable al de esos trabajos pioneros y escasos. La fabricación de TFTs sobre sustratos flexibles se intentó durante dos años, sin éxito. La fabricación de TFTs de alto desempeño usando ZnO:N tipo p, ha excedido los alcances del presente trabajo y quedará para investigaciones futuras.

Capítulo 4. Conclusiones

Se logró, mediante la técnica de ablación láser reactiva, el crecimiento de películas delgadas de ZnO y su posterior dopaje con N para formar películas delgadas de ZnO:N. Se tuvo control tanto de la incorporación de O como de N, lo que permitió la síntesis de películas delgadas de ZnO:N de conductividad tipo p a temperatura ambiente, utilizando un blanco de Zn. Las películas tipo p se obtuvieron de manera reproducible, sin recocido y utilizando un método simple que consistió en ajustar el flujo de gases de N₂ y O₂ como atmósfera reactiva. El primer paso para la obtención de películas delgadas tipo p de ZnO fue controlar la presión de trabajo de O₂ para ajustar la estequiometría de la película de ZnO y la concentración de portadores; el segundo paso fue la optimización del dopaje mediante la relación de flujo N₂/O₂, lo que permitió regular la cantidad de N en las películas delgadas de ZnO:N. Aunque se alcanzó un límite de solubilidad de aproximadamente el 5% atóm. de N a 15 mTorr de presión de trabajo, el depósito de películas delgadas tipo p de ZnO fue posible con una relación de flujo N₂/O₂ de 50 y 5 mTorr de presión de trabajo. La incorporación de nitrógeno en las películas delgadas de ZnO puede ser modulada tanto para la relación de flujos N₂/O₂, como con la presión de trabajo de depósito. Se utilizaron mediciones XPS *in situ* para monitorear los cambios químicos en las películas delgadas de ZnO y ZnO:N, producidos por las variaciones de la relación de flujo de gases durante la síntesis, lo que permitió encontrar una correlación estrecha con las propiedades eléctricas. El análisis detallado de dicha relación hizo posible la conductividad tipo p en las películas delgadas de ZnO:N. Las películas delgadas de ZnO:N cuya relación atómica O/Zn fue entre 1.1 y 1.3 exhibieron conductividad tipo *n*. Las películas delgadas de ZnO:N con relaciones atómicas O/Zn entre 1 y 1.1 y con un 2% atóm. de nitrógeno, permitieron obtener consistentemente películas delgadas tipo p de ZnO:N.

La incorporación de nitrógeno por sí sola no produce películas tipo p, pero induce estados aceptores superficiales en las películas, que eventualmente adquieren conductividad mediada por huecos. Las mediciones de Van der Pauw de las películas de ZnO tipo n demostraron que el nitrógeno incorporado produce estados aceptores en ZnO. Las mediciones CL en las muestras tipo p sugieren que la incorporación de N redujo notablemente la intensidad de la luminiscencia verde en las películas delgadas de ZnO:N en comparación con las películas delgadas de ZnO. De acuerdo con las mediciones químicas, eléctricas y de CL, se concluye que la aparente degradación eléctrica de las películas delgadas de ZnO:N tipo p después de nueve meses de envejecimiento se debe a la contaminación superficial por exposición ambiental. A pesar de ello, las películas delgadas de ZnO tipo p depositadas con la metodología presentada aquí preservan su comportamiento tipo p durante al menos nueve meses. Finalmente, se validó la

reproducibilidad de la conductividad tipo p de las películas delgadas de ZnO:N, realizando depósitos sobre diferentes sustratos. A partir de mediciones XPS-AR de las películas tipo n y tipo p, y considerando toda la caracterización previa, incluyendo los depósitos sobre diferentes sustratos y los cambios en los estados electrónicos debido a ello, se concluye que la conductividad tipo p en las películas delgadas de ZnO:N se debe a la coexistencia de complejos de defectos, siendo los más probables N_O , Zn_i-N_O y $V_{Zn}-N_O$.

Posteriormente, se realizaron estudios de procesamiento de las películas delgadas de ZnO:N tipo p para poder definir patrones micrométricos y determinar la viabilidad de los dispositivos electrónicos planteados. Se verificó el control en la tasa de depósito y la tasa de decapado del material. También, se analizó la homogeneidad de los espesores en sustratos con dimensiones similares a las de los utilizados en la fabricación de dispositivos. Finalmente, se produjeron patrones micrométricos con las películas delgadas de ZnO:N con toda la información disponible.

Las películas delgadas ZnO:N tipo p fueron adecuadas para la fabricación de diodos tipo homounión y de transistores de canal p, utilizando la técnica de fotolitografía. En el caso de los diodos, mostraron un comportamiento de rectificación con $V_{th} = 1.04$ V medido inmediatamente después de su fabricación y $V_{th} = 1.09$ V medido nueve meses después, lo que demuestra la estabilidad de las películas, tanto sobre vidrio como sobre poliamida. Los diodos sobre el sustrato flexible fueron sometidos hasta 10,000 ciclos de flexión mecánica. Se encontró una fuerte dependencia del desempeño del dispositivo en el radio de curvatura de flexión, así como el número de ciclos de flexión al que los diodos fueron sometidos. Sin embargo, derivado del análisis, se encontró que los diodos sometidos a 15 mm de R_c exhiben un desempeño estable, hasta los 10 000 ciclos de flexión. Este estudio permitió proponer esta metodología para la fabricación de dispositivos en el campo de la electrónica transparente y flexible.

Finalmente, se fabricaron transistores de película delgadas que exhibieron conductividad tipo p en el canal y amplificación de efecto de campo. El bajo rendimiento del dispositivo se debió a defectos en el proceso de fabricación. En el contexto de la electrónica basada en ZnO, los resultados presentados aquí representan un avance en la fabricación y optimización de dispositivos de ZnO tipo p, en especial, de películas delgadas de ZnO:N.

Literatura citada

- Belosludtsev, A., Juškevičius, K., Ceizaris, L., Samuilovas, R., Stanionytė, S., Jasulaitienė, V., & Kičas, S. (2018). Correlation between stoichiometry and properties of scandium oxide films prepared by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 427, 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.068>
- Bian, J. M., Li, X. M., Zhang, C. Y., Yu, W. D., & Gao, X. D. (2004). P-type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based p-n homojunctions. *Applied Physics Letters*, 85(18), 4070–4072. <https://doi.org/10.1063/1.1808229>
- Brillson, L. J., Ruane, W. T., Gao, H., Zhang, Y., Luo, J., von Wenckstern, H., & Grundmann, M. (2017). Spatially-resolved cathodoluminescence spectroscopy of ZnO defects. *Materials Science in Semiconductor Processing* (Vol. 57, pp. 197–209). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.10.032>
- Brotherton, S. D. (2013). Introduction to Thin Film Transistors. *Springer International Publishing*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-00002-2>
- Butler, K., & Zeippen, C. J. (1991). Oscillator strengths for allowed transitions in neutral oxygen: an assessment of the opacity project data accuracy. *Le Journal de Physique IV*, 01(C1), C1-141-C1-152. <https://doi.org/10.1051/jp4:1991117>
- Chao, L. C., Chen, J. W., Peng, H. C., & Ho, C. H. (2013). Characterization of nitrogen doped p-type ZnO thin films prepared by reactive ion beam sputter deposition. *Surface and Coatings Technology*, 231, 492–495. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.077>
- Das, S. N., Choi, J. H., Kar, J. P., Lee, T. il, & Myoung, J. M. (2010). Fabrication of p-type ZnO nanowires based heterojunction diode. *Materials Chemistry and Physics*, 121(3), 472–476. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.007>
- Djurišić, A. B., Leung, Y. H., Tam, K. H., Ding, L., Ge, W. K., Chen, H. Y., & Gwo, S. (2006). Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength. *Applied Physics Letters*, 88(10). <https://doi.org/10.1063/1.2182096>
- Doeswijk, L. M., Rijnders, G., & Blank, D. H. A. (2004). Pulsed laser deposition: Metal versus oxide ablation. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 78(3), 263–268. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2332-0>
- Duan, L., Wang, P., Zhang, W., Yu, X., Fan, J., & Wei, F. (2015). ZnO homojunction ultraviolet photodetector based on p-type dual-doped film and n-type nanorods. *Chemical Physics Letters*, 618, 123–126. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.09.050>
- Fan, J. C., Sreekanth, K. M., Xie, Z., Chang, S. L., & Rao, K. v. (2013c). P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. In *Progress in Materials Science* (Vol. 58, Issue 6, pp. 874–985). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.002>
- Fang, X., Li, J., Zhao, D., Shen, D., Li, B., & Wang, X. (2009). Phosphorus-doped p-Type ZnO nanorods and ZnO nanorod p-n homojunction LED fabricated by hydrothermal method. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(50), 21208–21212. <https://doi.org/10.1021/jp906175x>

- Frankcombe, T. J., & Liu, Y. (2023). Interpretation of Oxygen 1s X-ray Photoelectron Spectroscopy of ZnO. *Chemistry of Materials*, 35(14), 5468–5474. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00801>
- Fujiwara, H., & Collins, R. W. (2018). Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics Volume 1: Fundamental Principles and Solar Cell Characterization. In *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics (Vol. 1)*. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-95138-6>
- Garzon-Fontecha, A., Castillo, H. A., Curiel, M., Montaña-Figueroa, A. G., Quevedo-Lopez, M. A., Cota-Araiza, L., & de La Cruz, W. (2021). SnOx thin films with tunable conductivity for fabrication of p-n homo-junction. *Surface and Interface Analysis*, 53(1), 68–75. <https://doi.org/10.1002/sia.6873>
- Gatzen, H. H., Saile, V., & Leuthold, J. (2015). *Micro and Nano Fabrication*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44395-8>
- George, S. M. (2010). Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, 110(1), 111–131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
- Groenendaal, W., Lee, S., & van Hoof, C. (2021). Wearable Bioimpedance Monitoring: Viewpoint for Application in Chronic Conditions. *JMIR Biomedical Engineering*, 6(2), e22911. <https://doi.org/10.2196/22911>
- Grundmann, M. (2016). *Graduate Texts in Physics The Physics of Semiconductors*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-23880-7>
- Guan, S., Hao, L., & Zhao, X. (2020). A simple and effective approach to fabricate transparent p-n homojunction KZO/ZnO thin films. *Materials Letters*, 276, 128163. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128163>
- Guerrero de León, J. A., Pérez-Centeno, A., Gómez-Rosas, G., Mariscal, A., Serna, R., Santana-Aranda, M. A., & Quiñones-Galván, J. G. (2019). Influence of the Zn plasma kinetics on the structural and optical properties of ZnO thin films grown by PLD. *SN Applied Sciences*, 1(5). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0497-1>
- Guo, X. L., Choi, J. H., Tabata, H., & Kawai, T. (2001). Fabrication and optoelectronic properties of a transparent ZnO homostructural light-emitting diode. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 40(3 A). <https://doi.org/10.1143/jjap.40.1177>
- Guziewicz, E., Krajewski, T. A., Przedziecka, E., Korona, K. P., Czechowski, N., Kłopotowski, L., & Terziyska, P. (2020). Zinc Oxide Grown by Atomic Layer Deposition: From Heavily n-Type to p-Type Material. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 257(2). <https://doi.org/10.1002/pssb.201900472>
- Guziewicz, E., Volnianska, O., Demchenko, I. N., Zeller, P., Amati, M., & Gregoratti, L. (2022). Valence-Band Electronic Structure of ZnO and ZnO:N: Experimental and Theoretical Evidence of Defect Complexes. *Physical Review Applied*, 18(4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.18.044021>
- Häusser, M. (2000). The Hodgkin-Huxley theory of the action potential. *Nature Neuroscience*, 3(S11), 1165–1165. <https://doi.org/10.1038/81426>
- Haynes, J. R. (1955). New radiation resulting from recombination of holes and electrons in Germanium. *Phys. Rev*, 98. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.1866>

- Holm, R. (1981). *Electric Contacts Theory and Application* (4th Ed.). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06688-1>
- Hong, N. H., Sakai, J., & Brizé, V. (2007b). Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films. *Journal of Physics Condensed Matter*, 19(3), 036219. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/3/036219>
- Hong, D., Yerubandi, G., Chiang, H. Q., Spiegelberg, M. C., & Wager, J. F. (2008). Electrical Modeling of Thin-Film Transistors. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 33(2), 101–132. <https://doi.org/10.1080/10408430701384808>
- Hotový, I., Huran, J., Janík, J., & Kobzev, A. P. (1998). Deposition and properties of nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputtering. *In Vacuum* (Vol. 51, Issue 2). [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(98\)00190-0](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00190-0)
- Huang, C. H., Chu, Y. L., Ji, L. W., Tang, I. T., Chu, T. te, & Chiou, B. J. (2020). Fabrication and characterization of homostructured photodiodes with Li-doped ZnO nanorods. *Microsystem Technologies*, 1. <https://doi.org/10.1007/s00542-020-04854-1>
- Huo, Z., Wang, X., Zhang, Y., Wan, B., Wu, W., Xi, J., Yang, Z., Hu, G., Li, X., & Pan, C. (2020). High-performance Sb-doped p-ZnO NW films for self-powered piezoelectric strain sensors. *Nano Energy*, 73(April). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104744>
- Iwata, K., Fons, P., Niki, S., Yamada, A., Matsubara, K., Nakahara, K., & Takasu, H. (2000). Improvement of Electrical Properties in ZnO Thin Films Grown by Radical Source(RS)-MBE. *In phys. stat. sol. (a)* (Vol. 180). [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200007\)180:1%3C287::AID-PSSA287%3E3.0.CO;2-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-396X(200007)180:1%3C287::AID-PSSA287%3E3.0.CO;2-7)
- Janotti, A., & van de Walle, C. G. (2006). New insights into the role of native point defects in ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 287(1), 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.icrysgro.2005.10.043>
- Jelinek, M., Klini, A., Kocourek, T., Zeipl, R., Santoni, A., Fotakis, C., & Kaminska, E. (2005). Subpicosecond and enhanced nanosecond PLD to grow ZnO films in nitrogen ambient. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4 SPEC. ISS.), 418–420. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.020>
- Jeong, W. J., Kim, S. K., & Park, G. C. (2006). Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell. *Thin Solid Films*, Volumes 506–507, 180–183. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.213>
- Kamiya, T., & Hosono, H. (2010). Material characteristics and applications of transparent amorphous oxide semiconductors. *NPG Asia Materials*, 2(1), 15–22. <https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.5>
- Kampylafka, V., Kostopoulos, A., Modreanu, M., Schmidt, M., Gagaoudakis, E., Tsagaraki, K., Kontomitrou, V., Konstantinidis, G., Deligeorgis, G., Kiriakidis, G., & Aperathitis, E. (2019). Long-term stability of transparent n/p ZnO homojunctions grown by rf-sputtering at room-temperature. *Journal of Materiomics*, 5(3), 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.02.006>
- Kang, K.-M., Lee, C., Kim, M., Choi, H., Kim, D., Kim, S.-R., Park, J.-W., & Park, H.-H. (2022). Homogeneous ZnO p-n junction formed by continuous atomic layer deposition process. *Journal of Alloys and Compounds*, 925, 166694. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166694>

- Kato, H., Sano, M., Miyamoto, K., & Yao, T. (2003). Effect of O/Zn flux ratio on crystalline quality of ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 42(4 B), 2241–2244. <https://doi.org/10.1143/jjap.42.2241>
- Kazunori Minegishi, Yasushi Koiwai, Yukinobu Kikuchi, Koji Yano, Masanobu Kasuga and Azuma Shimizu. (1997). Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 (L1453). <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.L1453>
- Krishna, M., Debaugé, Y., & Bhattacharya, A. K. (1998). X-ray photoelectron spectroscopy and spectral transmittance study of stoichiometry in sputtered vanadium oxide films. *Thin Solid Films*, 312(1–2), 116–122. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00717-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00717-7)
- Kushwaha, A., Tyagi, H., & Aslam, M. (2013). Role of defect states in magnetic and electrical properties of ZnO nanowires. *AIP Advances*, 3(4). <https://doi.org/10.1063/1.4801937>
- Lai, L.-W., & Lee, C.-T. (2008). Investigation of optical and electrical properties of ZnO thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2–3), 393–396. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.029>
- Lambrecht, W. R. L., & Boonchun, A. (2013). Identification of a N-related shallow acceptor and electron paramagnetic resonance center in ZnO: N₂₊ on the Zn site. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 87(19). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.195207>
- Lany, S., & Zunger, A. (2010). Generalized Koopmans density functional calculations reveal the deep acceptor state of NO in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(20), 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205209>
- Lee, C.T. and Lin, Y.H. (2014). P-type ZnO thin-film transistors and passivation using photoelectrochemical oxidation method. *Appl. Phys. Express* 7, 076502. <https://doi.org/10.7567/APEX.7.076502>
- Lee, E. C., Kim, Y. S., Jin, Y. G., & Chang, K. J. (2001). Compensation mechanism for N acceptors in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 64(8), 2–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085120>
- Lee, H. Y., Wu, B. K., & Chern, M. Y. (2014). Study on the formation of zinc peroxide on zinc oxide with hydrogen peroxide treatment using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Electronic Materials Letters*, 10(1), 51–55. <https://doi.org/10.1007/s13391-013-2244-x>
- Li, W., Zhang, H., Zhang, X., Qin, G., Li, H., Xiong, Y., Ye, L., Ruan, H., Tong, C., Kong, C., & Fang, L. (2020). Non-axial NO-VZn shallow acceptor complexes in nitrogen implanted p-type ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 529. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147168>
- Lin, S. S., Ye, Z.Z., Lu, J.G., He, H.P., Chen, L.X., Gu, X.Q., Huang, J.Y., Zhu, L.P. and Zhao, B.H. (2008). Na doping concentration tuned conductivity of ZnO films via pulsed laser deposition and electroluminescence from ZnO homojunction on silicon substrate. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 155114 <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/15/155114>
- Lin, S. S., Lu, J. G., Ye, Z. Z., He, H. P., Gu, X. Q., Chen, L. X., Huang, J. Y., & Zhao, B. H. (2008). p-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes. *Solid State Communications*, 148(1–2), 25–28. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.07.028>

- Liu, M., Jiang, M., Zhao, Q., Tang, K., Sha, S., Li, B., Kan, C., & Shi, D. N. (2023). Ultraviolet Exciton-Polariton Light-Emitting Diode in a ZnO Microwire Homo Junction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15(10), 13258–13269. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c19806>
- Lorenz, M., Hochmuth, H., Lenzner, J., Nobis, T., Zimmermann, G., Diaconu, M., Schmidt, H., von Wenckstern, H., & Grundmann, M. (2005). Room-temperature cathodoluminescence of n-type ZnO thin films grown by pulsed laser deposition in N₂, N₂O, and O₂ background gas. *Thin Solid Films*, 486(1–2), 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.215>
- Lu, J. G., Ye, Z. Z., Yuan, G. D., Zeng, Y. J., Zhuge, F., Zhu, L. P., Zhao, B. H., & Zhang, S. B. (2006). Electrical characterization of ZnO-based homo junctions. *Applied Physics Letters*, 89(5). <https://doi.org/10.1063/1.2245221>
- Murakami, Y., & Shingyouji, T. (1994). Separation and analysis of diffusion and generation components of pn junction leakage current in various silicon wafers. *Journal of Applied Physics*, 75(7), 3548–3552. <https://doi.org/10.1063/1.356091>
- Nagar, S., & Chakrabarti, S. (2017). Optimization of ZnO Thin Films. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-0809-2>
- Nakamura, S., Mukai, T., & Senoh, M. (1994). Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64(13), 1687–1689. <https://doi.org/10.1063/1.111832>
- Nasser, R., Song, J. M., & Elhouichet, H. (2021). Epitaxial growth and properties study of p-type doped ZnO:Sb by PLD. *Superlattices and Microstructures*, 155. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.106908>
- Neto, N. F. A., Stegemann, C., Affonço, L. J., Leite, D. M. G., & da Silva, J. H. D. (2022). Role of oxygen flow rate on the structure and stoichiometry of cobalt oxide films deposited by reactive sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 40(1), 013405. <https://doi.org/10.1116/6.0001418>
- Ng, Z. N., Chan, K. Y., Muslimin, S., & Knipp, D. (2018). P-Type Characteristic of Nitrogen-Doped ZnO Films. *Journal of Electronic Materials*, 47(9), 5607–5613. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6468-2>
- Nie, X., Zhang, B., Wang, J., Shi, L., Di, Z., & Guo, Q. (2015). Room-temperature ferromagnetism in p-type nitrogen-doped ZnO films. *Materials Letters*, 161, 355–359. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.143>
- Ou, Q., Shinji, K., Ogino, A., & Nagatsu, M. (2008). Enhanced photoluminescence of nitrogen-doped ZnO nanoparticles fabricated by Nd : YAG laser ablation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(20). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/20/205104>
- Perkins, C. L., Lee, S. H., Li, X., Asher, S. E., & Coutts, T. J. (2005). Identification of nitrogen chemical states in N-doped ZnO via x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 97(3). <https://doi.org/10.1063/1.1847728>
- Quevedo-Lopez, M. A., Wondmagegn, W. T., Alshareef, H. N., Ramirez-Bon, R., & Gnade, B. E. (2011). Thin film transistors for flexible electronics: Contacts, dielectrics and semiconductors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(6), 5532–5538. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3425>

- Rahman, M., Kamruzzaman, M., Zapien, J. A., Afrose, R., Anam, T. K., Liton, M. N. H., Helal, M. A., & Khan, M. K. R. (2022). Conversion of n-type to p-type conductivity in ZnO by incorporation of Ag and Ag-Li. *Materials Today Communications*, 33, 104278. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104278>
- Rudolph, P. (2003). Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals - A review. In *Crystal Research and Technology* (Vol. 38, Issues 7–8, pp. 542–554). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/crat.200310069>
- Ryu, Y. R., Zhu, S., Look, D. C., Wrobel, J. M., Jeong, H. M., & White, H. W. (2000). Synthesis of p-type ZnO films. *Journal of Crystal Growth*, 216(1), 330–334. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00437-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00437-1)
- Scofield, J. H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2), 129–137. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
- Sirdeshmukh, D. B., Sirdeshmukh, L., Subhadra, K. G., & Sunandana, C. S. (2016). Erratum to: *Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids* (pp. E1–E2). https://doi.org/10.1007/978-3-319-09985-9_14
- Soto, G., de La Cruz, W., & Farías, M. H. (2004). XPS, AES, and EELS characterization of nitrogen-containing thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 135(1), 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2003.12.004>
- Stehr, J. E., Chen, W. M., Reddy, N. K., Tu, C. W., & Buyanova, I. A. (2015). Efficient nitrogen incorporation in ZnO nanowires. *Nature Publishing Group*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep13406>
- Sun, J. C., Liang, H. W., Zhao, J. Z., Bian, J. M., Feng, Q. J., Hu, L. Z., Zhang, H. Q., Liang, X. P., Luo, Y. M., & Du, G. T. (2008). Ultraviolet electroluminescence from n-ZnO:Ga/p-ZnO:N homojunction device on sapphire substrate with p-type ZnO:N layer formed by annealing in N₂O plasma ambient. *Chemical Physics Letters*, 460(4–6), 548–551. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.06.039>
- Sun, M., Zhang, Q. F., & Wu, J. L. (2007). Electrical and electroluminescence properties of As-doped p-type ZnO nanorod arrays. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(12), 3798–3802. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/12/036>
- Van der Pauw, L. J. (1958). A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. *Philips Technical Review*, 20, 220–224. [https://pleclair.ua.edu/PH255/templates/van_der_Pauw/1958%20Van%20der%20Pauw%20\(Philips%20Tech%20Rev\)%20A%20method%20of%20measuring%20the%20resistivity%20and%20Hall%20coefficient%20on%20lamellae%20of%20arbitrary%20shape.pdf](https://pleclair.ua.edu/PH255/templates/van_der_Pauw/1958%20Van%20der%20Pauw%20(Philips%20Tech%20Rev)%20A%20method%20of%20measuring%20the%20resistivity%20and%20Hall%20coefficient%20on%20lamellae%20of%20arbitrary%20shape.pdf)
- Wager, J. F., Keszler, D. A., & Presley, R. E. (2008). *Transparent Electronics*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-72342-6>
- Wang, X. J., Vlasenko, L. S., Pearton, S. J., Chen, W. M., & Buyanova, I. A. (2009). Oxygen and zinc vacancies in as-grown ZnO single crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(17). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/17/175411>

- Wang, Z., Sun, L., Ni, Y., Liu, L., & Xu, W. (2021). Flexible Electronics and Healthcare Applications. In *Frontiers in Nanotechnology (Vol. 3)*. Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fnano.2021.625989>
- Weimer, P. (1962). The TFT A New Thin-Film Transistor. *Proceedings of the IRE*, 50(6), 1462–1469. <https://doi.org/10.1109/JRPROC.1962.288190>
- Weimer, P. K., Borkan, H., Sadasiv, G., Meray-Horvath, L., & Shallcross, F. V. (1964). Integrated circuits incorporating thin-film active and passive elements. *Proceedings of the IEEE*, 52(12), 1479–1486. <https://doi.org/10.1109/PROC.1964.3435>
- Xue, H., Pan, N., Li, M., Wu, Y., Wang, X., & Hou, J. G. (2010). Probing the strain effect on near band edge emission of a curved ZnO nanowire via spatially resolved cathodoluminescence. *Nanotechnology*, 21(21). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/21/215701>
- Xue, Z. Y., Zhang, D. H., Wang, Q. P., & Wang, J. H. (2002). The blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited on glass substrate by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 195(1–4), 126–129. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00547-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00547-0)
- Xu, Q., Schmidt, H., Zhou, S., Potzger, K., Helm, M., Hochmuth, H., Lorenz, M., Setzer, A., Esquinazi, P., Meinecke, C., & Grundmann, M. (2008). Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects. *Applied Physics Letters*, 92(8). <https://doi.org/10.1063/1.2885730>
- Xu, W., Zhang, J., Li, Y., Zhang, L., Chen, L., Zhu, D., Cao, P., Liu, W., Han, S., Liu, X., & Lu, Y. (2019). p-Type transparent amorphous oxide thin-film transistors using low-temperature solution-processed nickel oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 806, 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.108>
- Yacobi, B. G., & Holt, D. B. (1986). Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 59(4). <https://doi.org/10.1063/1.336491>
- Yanfa Yan, S. B. Zhang, and S. T. Pantelides. Control of Doping by Impurity Chemical Potentials: Predictions for p-Type ZnO. *Phys. Rev. Lett.* 86, 5723. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5723>
- Yang, R., Wang, F., Lu, J., Lu, Y., Lu, B., Li, S., & Ye, Z. (2023). ZnO with p-Type Doping: Recent Approaches and Applications. In *ACS Applied Electronic Materials (Vol. 5, Issue 8)*, pp. 4014–4034. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00515>
- Zhang, H. D., Yu, M., Zhang, J. C., Sheng, C. H., Yan, X., Han, W. P., Liu, Y. C., Chen, S., Shen, G. Z., & Long, Y. Z. (2015). Fabrication and photoelectric properties of La-doped p-type ZnO nanofibers and crossed p-n homojunctions by electrospinning. *Nanoscale*, 7(23), 10513–10518. <https://doi.org/10.1039/c5nr02191j>

Anexos

Anexo 1. Ilustraciones del proceso de fotolitografía asistida por fotomáscaras

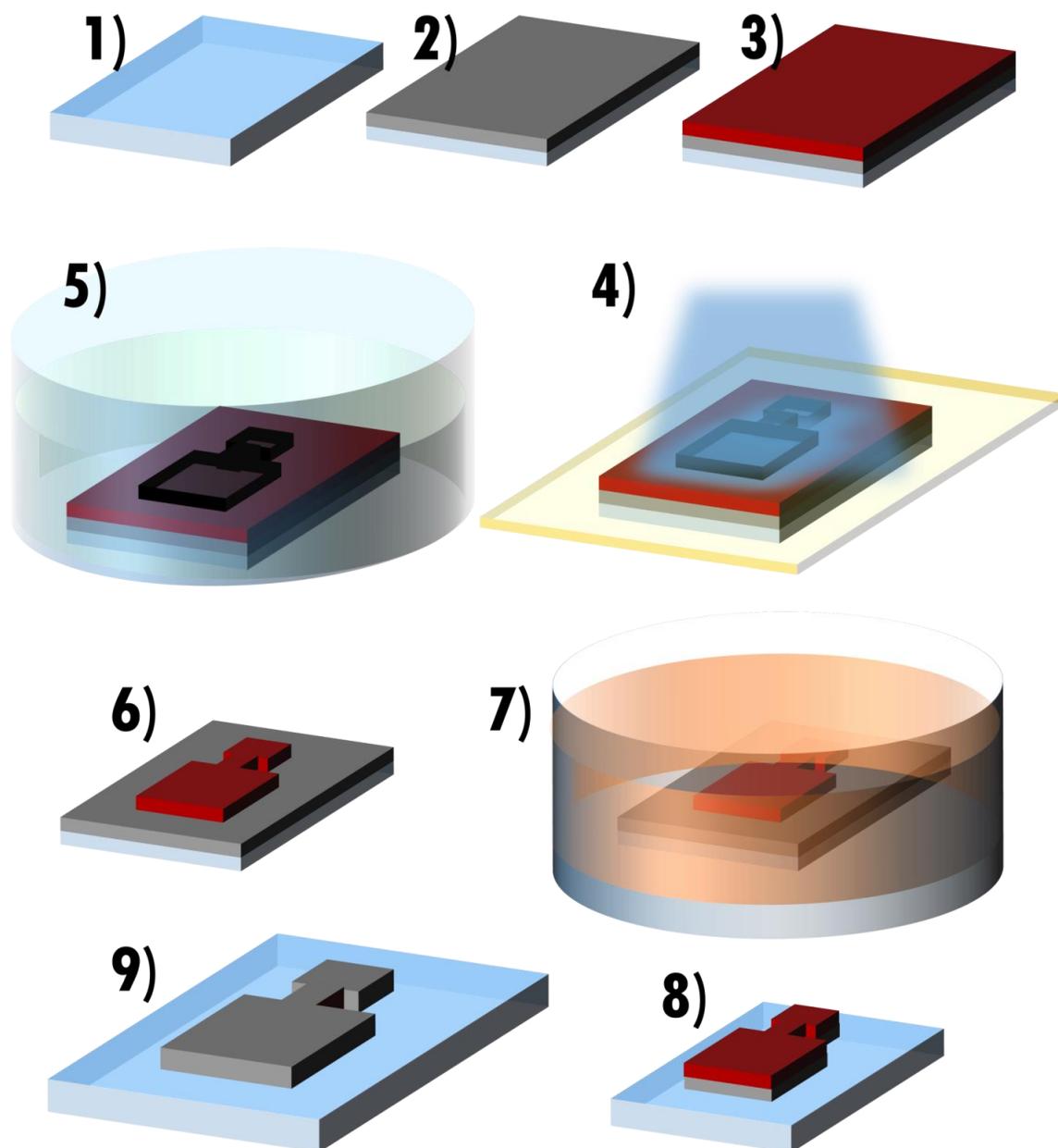


Figura 34. 1) Vidrio limpio. 2) Vidrio con película delgada depositada. 3) Muestra con depósito de fotorresina. 4) Exposición del patrón a transferir. 5) Inmersión para revelado de la fotorresina. 6) Patrón después de haber sido revelado. 7) Inmersión para decapado. 8) Muestra con micropatrón después de haber sido decapada. 9) Muestra final con micropatrones.

Anexo 2. Ilustraciones de la fabricación de micro transistores mediante fotolitografía

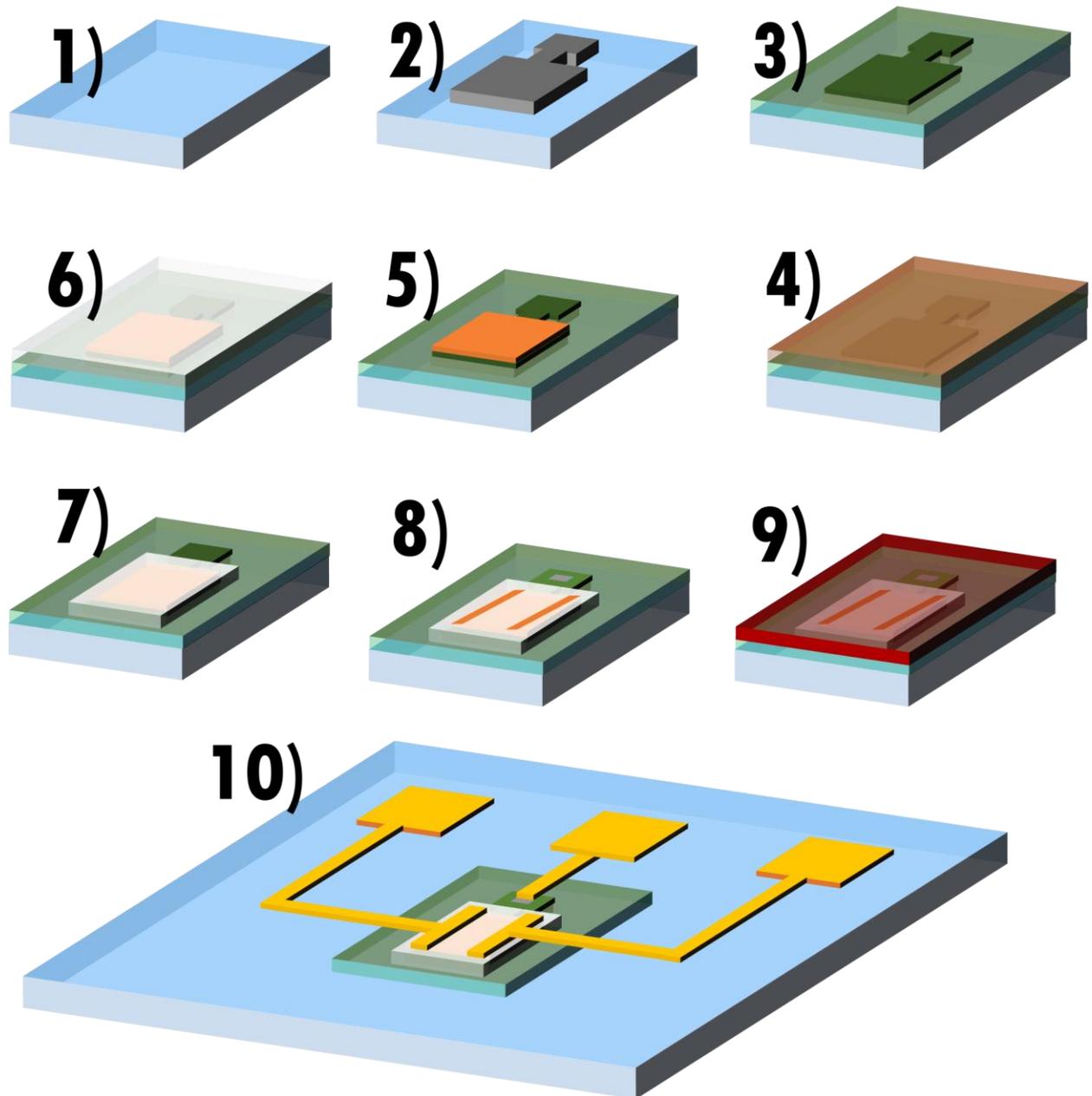


Figura 35. 1) Vidrio limpio. 2) Fabricación de compuerta. 3) Deposito del dieléctrico. 4) Depósito del semiconductor. 5) Delimitación de largo y ancho de canal. 6) Recubrimiento con parileno. 7) Delimitación de dimensiones del parileno. 8) Abrir vías a la compuerta y al semiconductor. 9) Patrón *Lift-off* para contactos. 10) Muestra final después de depósito de contactos y lavado de fotoresina residual.

Anexo 3. Ilustraciones de la fabricación de micro diodos mediante fotolitografía

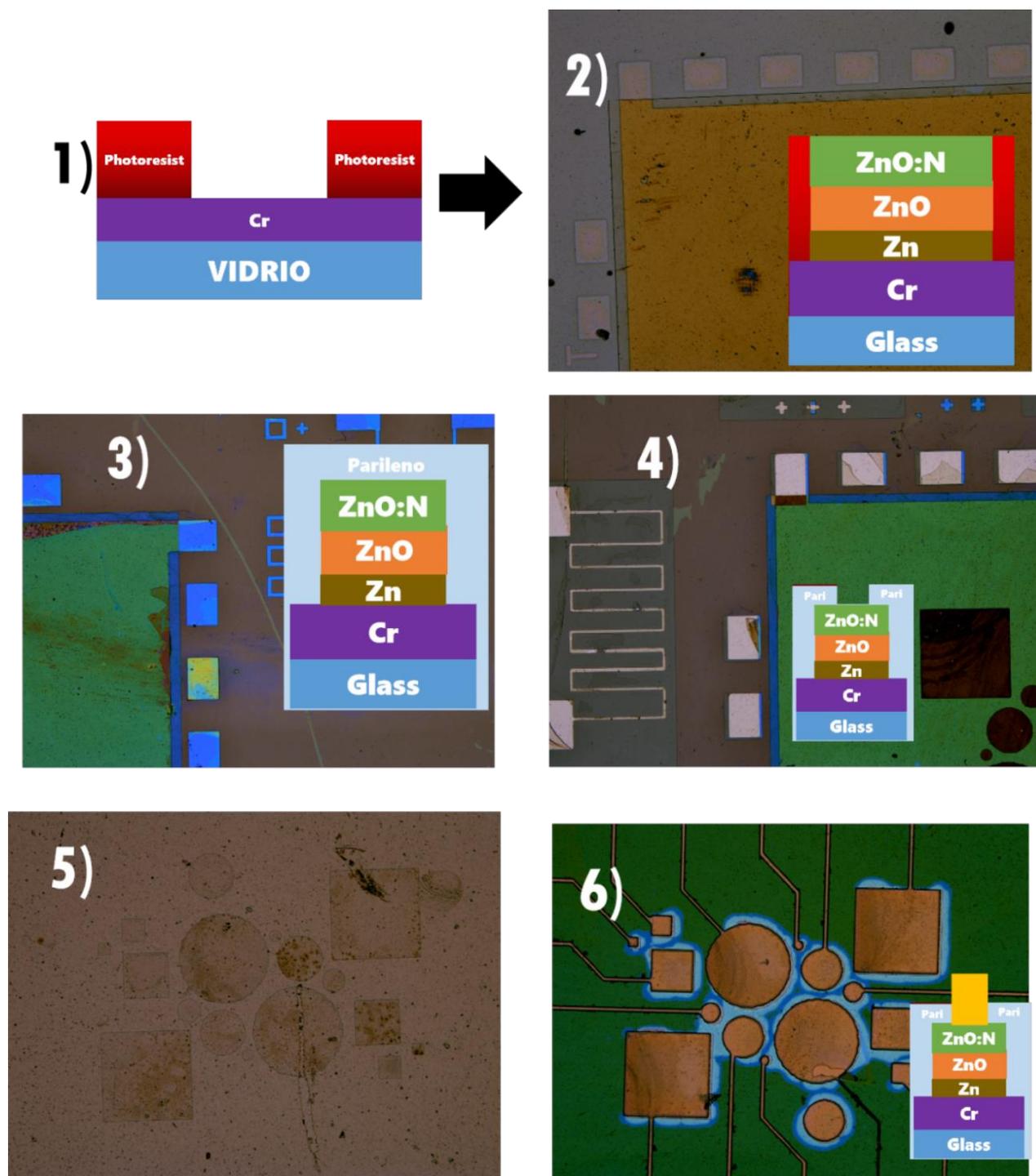


Figura 36. 1) Transferencia de patrón para Lift-Off de semiconductores. 2) Depósito in-situ de semiconductores. 3) Recubrimiento con parileno. 4) Abrir vías al semiconductor 2. 5) Depósito de película delgada de contacto superior. 6) Delimitación de la línea de transmisión mediante fotolitografía.

Anexo 4. Mediciones de diodos de p-ZnO:N/n-ZnO fabricados sobre poliamida y sometidos a diferentes ciclos de flexión

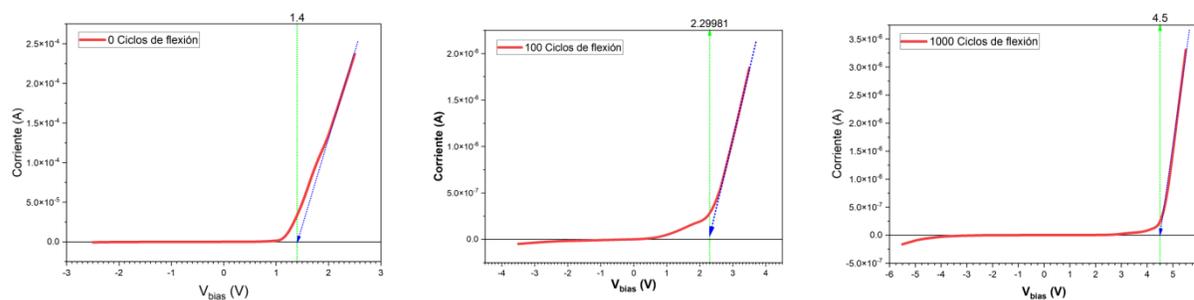


Figura 37. Mediciones IV de los diodos flexionados a 7 mm de radio de curvatura

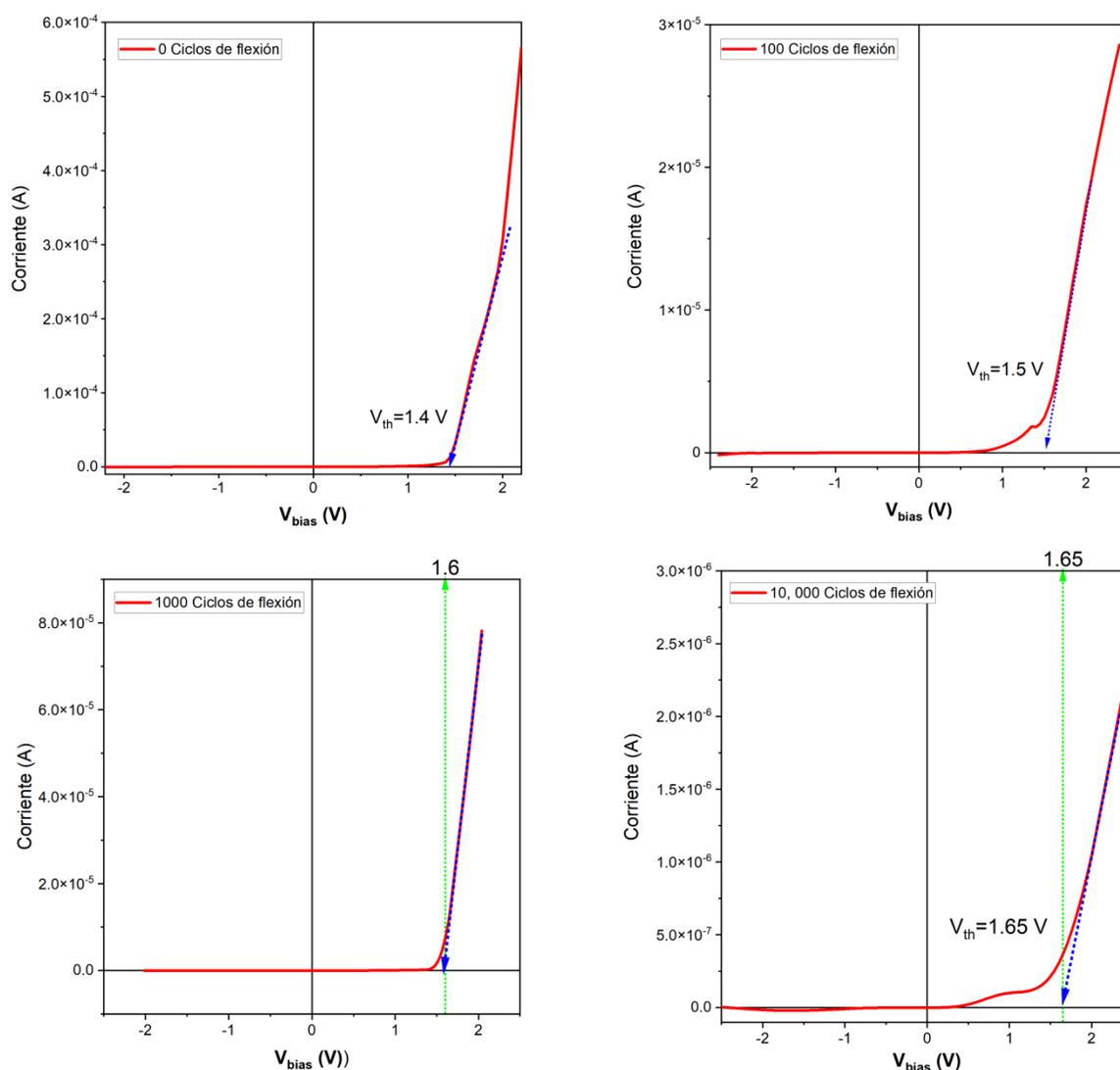


Figura 38. Mediciones IV de los diodos flexionados a 11 mm de radio de curvatura

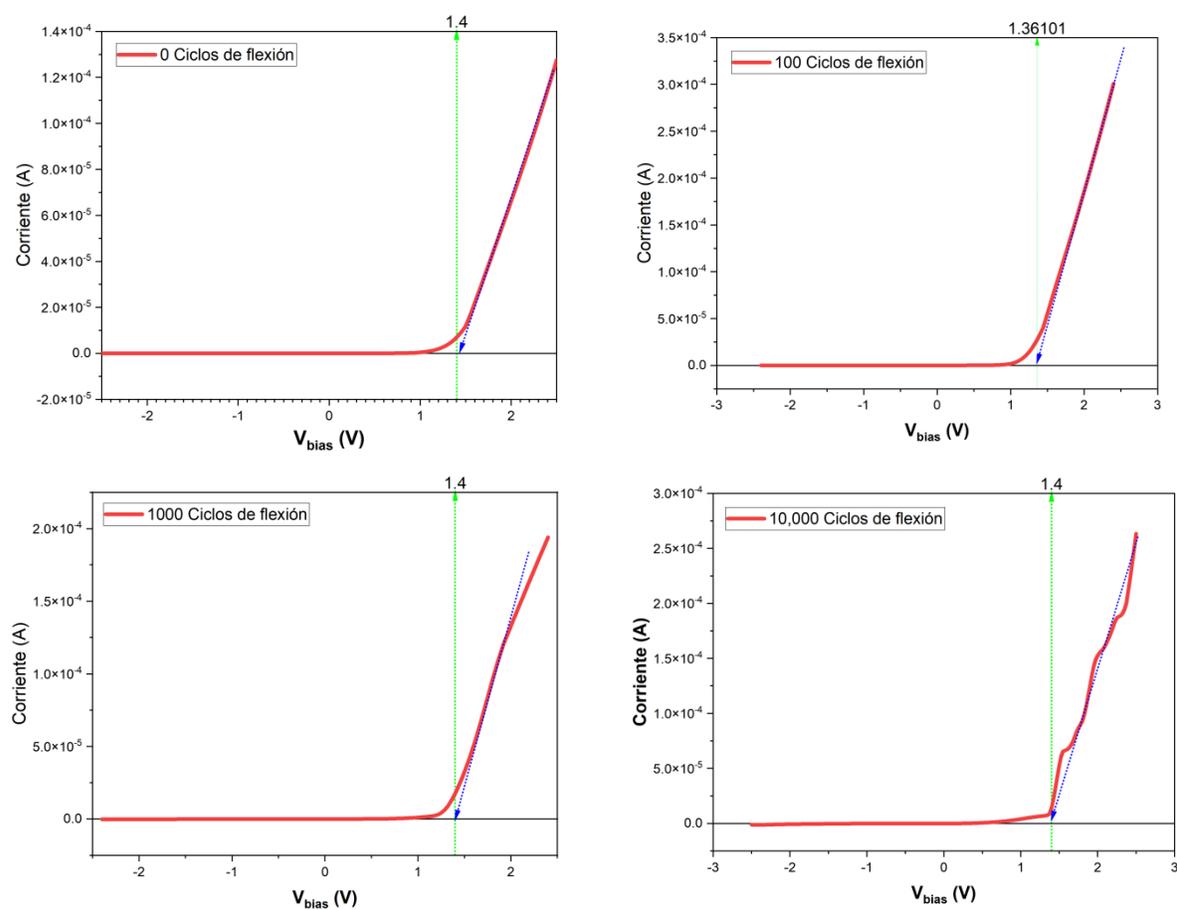


Figura 39. Mediciones IV de los diodos flexionados a 15 mm de radio de curvatura