



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

**Efecto del esfuerzo mecánico sobre una estructura TFT con Óxido de Zinc
(ZnO) como capa Activa**

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

Presentada por:

Eliseo Rincón Suárez

Dirigida por:

José Juan Martín Mozo Vargas
Director

Salvador Alcántara Iniesta
Co-Director

Anabel Romero López
Co-Director Externo

©BUAP, Fecha 21/10/2025.

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT 787089

CONTENIDO

Resumen.....	5
Introducción.....	6
Antecedentes.....	6
Justificación.....	7
Objetivo General.....	8
Objetivos específicos.....	8
Bibliografía.....	10
EL OXIDO DE ZINC (ZnO).....	13
1.1 Propiedades Estructurales del Óxido de Zinc.....	16
1.2 Efecto piezoelectrico.....	18
1.3 Propiedades eléctricas del Oxido de Zinc (ZnO).....	24
1.4 Unión Metal Óxido Semiconductor MOS.....	24
1.5 Transistor de película Delgada (TFT).....	27
1.5.1 Fundamentos del TFT.....	27
1.5.2 Parámetros de operación del TFT.....	28
1.6 Espray pirolisis ultrasónico.....	29
Bibliografía.....	33
Desarrollo experimental y técnicas de caracterización.....	37
2.1 Síntesis de soluciones para depósito mediante espray de pirólisis ultrasónico.....	37
2.1.1 Limpieza de sustratos.....	39
2.2 depósito de películas de ZnO.....	39
2.3 Técnicas de caracterización.....	40
2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	40
2.3.2 Espectrofotometría UV-Vis.....	43
2.3.4 Caracterización eléctrica: Efecto Hall.....	45
2.3.5 Caracterización Morfológica y Eléctrica KPFM.....	47
Modos de operación de KPFM.....	47
2.3.5.1 Relevancia del KPFM en películas delgadas de ZnO.....	48
2.3.6 Caracterización Composicional Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	49
2.3.6.1 Haz de Electrónes.....	50

2.3.6. Interacción del Electrón con las Muestras	51
2.3.7 Caracterización eléctrica mediante mediciones C–V e I–V con sistema de tres puntas	53
Bibliografía.....	56
Resultados y Discusiones.....	62
3.1 Propiedades estructurales del Óxido de Zinc y FTO	62
3.2 Propiedades ÓPTICAS	65
3.3 Propiedades Morfológicas.	68
3.3.1 Análisis de MEB	68
3.4 Conductividad AFM.....	70
3.5 Dispositivo tipo cantiléver.....	73
Conclusiones:.....	83
Bibliografía.....	85

RESUMEN

Este trabajo investiga el efecto piezorresistivo inducido por deformación mecánica en el canal de transistores de película delgada (TFT) de ZnO fabricados por spray pirólisis ultrasónico (EPU) sobre sustratos de Si/SiO₂ tipo “trampolín”. El enfoque combina el bajo costo y la simplicidad del EPU—proceso en atmósfera abierta y sin vacío—con la compatibilidad planar para la microfabricación. Se depositaron películas de ZnO (y, para comparación, ZnO:Ni) y se integró Al₂O₃ como dieléctrico; los contactos (FTO/Al) se definieron en arquitectura MOS-TFT. Las películas se caracterizaron estructuralmente (XRD), morfológicamente (SEM, AFM/KPFM), ópticamente (UV-Vis) y eléctricamente (efecto Hall; curvas I–V bajo distintos sesgos). El dispositivo se montó en configuración de cantiléver, aplicando carga controlada en el extremo libre para imponer esfuerzo tensión/compresión y distintos radios de curvatura. Se correlacionaron tamaño, espesor y geometría del trampolín, así como condiciones de depósito (tiempo, concentración, caudal/gas portador), con parámetros del TFT. Además, se analizan mecanismos de transporte (Schottky, Poole–Frenkel y Fowler–Nordheim) para explicar la modulación de la conducción bajo esfuerzo. Los resultados establecen una ventana elástica de operación y lineamientos de diseño para sensores de deformación basados en TFT de ZnO, evidenciando la viabilidad de esta plataforma para el sensado mecánico y su potencial integración en electrónica flexible y MEMS.

INTRODUCCIÓN.

ANTECEDENTES

El efecto provocado por la deformación mecánica sobre el canal de un transistor de película delgada (TFT, en inglés; Figura 1 ilustra el tipo de estructura empleada en esta investigación) de ZnO como capa activa [1-4] se refiere al efecto piezorresistivo, que consiste en: “cambio en la resistividad debido al esfuerzo”, provocando variaciones en las gráficas de corriente-voltaje I-V del TFT [5, 6]. Es decir, se produce una modulación en el transporte de cargas bajo condiciones de esfuerzo, además del conocido efecto inducido por campo eléctrico. Dicha modulación, originada por el acoplamiento entre las propiedades piezorresistivas y piezoeléctricas del semiconductor ZnO, se denomina efecto piezotrópico [7-13]. Debido a ello, las películas delgadas de estructura wurzita, como ZnO, GaN, InN y ZnS, han despertado un interés creciente, ya que permiten la fabricación de sensores, por lo que los estudios relacionados con este tema se han intensificado desde 2006, fecha en la que se realizó el descubrimiento correspondiente.

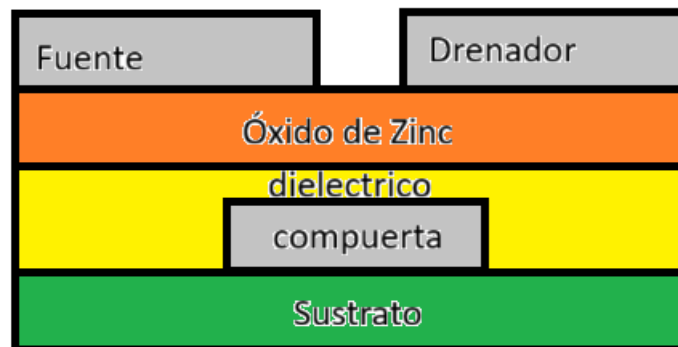


Figura 1. Estructura del dispositivo usada para el trabajo presente

La posibilidad de obtener películas delgadas de ZnO mediante EPU sobre SiO₂ térmico en sustrato de silicio, junto con la compatibilidad de este material con la tecnología planar de semiconductores (litografía) y el efecto piezotrópico, resulta en una prometedora tecnología para dispositivos sensores semiconductores.

JUSTIFICACIÓN

Los sensores de deformación tipo trampolín tienen diversas aplicaciones, tales como sensores resonadores, microbalanzas, biosensores y acelerómetros. Su estructura es sencilla, rápida y compatible con la tecnología de microelectrónica y MEMS; por lo tanto, pueden ser fabricados en dimensiones micro y milimétricas [14-17]. Además, mediante la técnica EPU, se obtienen películas delgadas de ZnO, SnO₂, ya sean dopadas o no, en configuraciones únicas o multicapas. Asimismo, se prefiere emplear distintos materiales siempre que puedan estar en solución precursora; por ejemplo, el Al₂O₃, que se sintetizó y utilizó como dieléctrico en este dispositivo. Otro caso es el uso de ZnO:Ni, con el fin de comparar las curvas de Corriente-Voltaje de los dispositivos, utilizando como capa activa tanto ZnO como ZnO:Ni. El consumo de reactivos es muy reducido y fácil de reponer durante el proceso [18-23].

Al usar la estructura TFT, se obtiene un dispositivo electrónico que puede servir como sensor; es decir, al aplicar un esfuerzo mecánico en el extremo libre, el dispositivo entregará variaciones en la corriente, dependientes de los niveles de polarización [24-28].

En relación con la técnica EPU empleada para la obtención de ZnO y FTO, se destacan diversas ventajas, entre ellas su proceso de atmósfera abierta, su cámara de reacción abierta, su capacidad de ajuste durante el proceso de depósito y su accesibilidad para la visualización del procedimiento. La técnica de spray pirólisis ultrasónico puede ser utilizada para la producción de películas densas y porosas mediante la optimización de variables de depósito, tales como temperatura, composición y concentración del precursor, temperatura del sustrato, tipo de disolvente, relación del gas portador, caudal de la solución y distancia entre la boquilla y el sustrato. Una ventaja significativa de la técnica EPU, en comparación con los métodos en fase de vapor, es su capacidad para sintetizar partículas multicomponente con una estequiometría precisa. Dependiendo del tipo de solución

precursor, de la temperatura del sustrato y de la distancia entre la boquilla y el sustrato, las gotas pueden depositarse sin evaporarse o, por el contrario, descomponerse completamente antes de alcanzar el sustrato, generando un proceso similar a la deposición heterogénea química en fase de vapor. Estas condiciones pueden influir en características de las películas como su uniformidad, transparencia, espesor y resistencia, por lo que el ZnO depositado presenta propiedades ópticas, eléctricas y químicas excepcionales, permitiendo su aplicación en diversos ámbitos como sensores de gas, electrodos transparentes y celdas solares, entre otros.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto piezoresistivo derivado de la deformación o esfuerzo en el canal de una estructura tipo TFT ubicada en el borde del extremo fijo de una placa tipo trampolín.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- * Depositar de películas de ZnO mediante spray pirolisis ultrasónico, considerando diversas condiciones de tiempo de depósito, gas de arrastre y flujo.
- * Caracterizar eléctricamente mediante las técnicas de Efecto Hall y KPFM, estructuralmente mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, analizar las propiedades ópticas mediante Espectroscopía UV-Vis, y evaluar morfológicamente las películas de ZnO mediante KPFH y Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).
- * Depositar las películas de ZnO para la obtención de una estructura tipo TFT (drenaje, fuente y compuerta) en sustrato de silicio monocristalino oxidado, mediante la técnica de spray pirolisis ultrasónico.
- * Caracterizar eléctricamente la estructura tipo TFT depositada sobre el cantiléver.

* Caracterizar el dispositivo tipo TFT depositado en el trampolín aplicando una fuerza en el extremo libre.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Liu, Y. Li, and H. Zeng, “ZnO-based transparent conductive thin films: Doping, performance, and processing,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, Art. no. 196521, pp. 1–9, 2013, doi: 10.1155/2013/196521.
- [2] C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: Processing, properties, and applications*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2011.
- [3] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, no. 12, pp. 126501-1–126501-29, 2009, doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.
- [4] Ü. Özgür, D. Hofstetter, and H. Morkoç, “ZnO devices and applications: A review of current status and future prospect,” *Proc. IEEE*, vol. 98, no. 7, pp. 1255–1268, 2010.
- [5] G. W. A. Cardoso et al., “Evaluation of piezoresistivity properties of EPUttered ZnO thin films,” *Mater. Res.*, vol. 17, no. 3, pp. 588–592, 2014, doi: 10.1590/S1516-14392014005000080.
- [6] R. K. Pandey, J. Dutta, S. Brahma, B. Rao, and C.-P. Liu, “Review on ZnO-based piezotronics and piezoelectric nanogenerators: Aspects of piezopotential and screening effect,” *J. Phys. Mater.*, vol. 4, no. 4, Art. no. 044011, 2021, doi: 10.1088/2515-7639/ac130a.
- [7] V. K. Samoei and A. H. Jayatissa, “Zinc oxide-based piezoelectric pressure sensor,” arXiv preprint, arXiv:2110.13643, 2021.
- [8] Z. L. Wang, “Piezotronics and piezo-phototronic,” *Microtechnol. MEMS*, 2012.
- [9] Y. Shang, Y. Liu, and S. L. Wang, “Fundamental theory of piezotronics,” *Adv. Mater.*, 2011.
- [10] Y. Liu et al., “Fundamental theories of piezotronics and piezo-phototronics,” *Mater. Today*, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.04.018.
- [11] Z. L. Wang, W. Wu, and C. Falconi, “Piezotronics and piezo-phototronics with third-generation semiconductors,” *MRS Bull.*, vol. 43, pp. 922–926, Dec. 2018.
- [12] Z. L. Wang and W. Wu, “Piezotronics and piezo-phototronics: Fundamentals and applications,” *Natl. Sci. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 62–90, 2014, doi: 10.1093/nsr/nwt002.

- [13] K. Jenkins, V. Nguyen, R. Zhu, and R. Yang, "Piezotronic effect: An emerging mechanism for sensing applications," *Sensors*, vol. 15, no. 9, pp. 22914–22940, 2015, doi: 10.3390/s150922914.
- [14] R. L. Johnson, Characterization of piezoelectric ZnO thin films and the fabrication of piezoelectric micro-cantilevers, M.S. thesis, Iowa State Univ., Ames, IA, USA, 2005.
- [15] H.-K. Liu, C. H. Pan, and P.-P. Liu, "Dimension effect on mechanical behavior of silicon micro-cantilever beams," *Measurement*, vol. 41, no. 9, pp. 885–895, 2008, doi: 10.1016/j.measurement.2007.12.007.
- [16] N. R. Frómeta, "Biosensors cantilevers," *Biotechnol. Apl.*, vol. 23, pp. 316–319, 2006.
- [17] A. Boisen and T. Thundat, "Design and fabrication of cantilever array biosensors," *Mater. Today*, vol. 12, no. 9, pp. 32–38, Sept. 2009.
- [18] J. H. Bang, Y. T. Didenko, R. J. Helmich, and K. S. Suslick, "Nanostructured materials through ultrasonic spray pyrolysis," *Mater. Matters*, vol. 7, no. 2, pp. 15–20.
- [19] H. R. Ghaffarian, M. Saiedi, M. A. Sayyadnejad, and A. M. Rashidi, "Synthesis of ZnO nanoparticles by spray pyrolysis method," *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–6, 2011.
- [20] B. Godbole et al., "Growth mechanism of ZnO films deposited by spray pyrolysis technique," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 2, pp. 643–648, 2011, doi: 10.4236/msa.2011.26088.
- [21] P. Odier et al., "Spray pyrolysis for high T_c superconductors films," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 11, pp. 1303–1310, 2004, doi: 10.1088/0953-2048/17/11/011.
- [22] J. R. Ramos-Serrano et al., "Growth of highly c-axis oriented ZnO thin films by spray pyrolysis for piezoelectric applications," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2022.106585.
- [23] S. Alcántara et al., "Películas de ZnO piezoeléctricas depositadas por spray pirolisis US," *Superficies Vacío*, vol. 21, no. 4, pp. 6–9, Dec. 2008.

- [24] J. Cho et al., "Transparent ZnO thin-film deposition by spray pyrolysis for high-performance metal-oxide field-effect transistors," *Mater.*, vol. 12, no. 20, Art. no. 3423, 2019, doi: 10.3390/ma12203423.
- [25] D. Perniu et al., "ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique," *Transilvania Univ. of Brasov*, 2015. [Online]. Available: d.perniu@unitbv.ro
- [26] M. A. Domínguez et al., "Impact of active layer thickness in thin-film transistors based on zinc oxide by ultrasonic spray pyrolysis," *Solid-State Electron.*, vol. 109, pp. 33–36, 2015.
- [27] L. Nádherný et al., "ZnO thin films prepared by spray-pyrolysis technique from organo-metallic precursor," *Inorg. Chem. Inst. Chem. Technol.*, Czech Republic, 2012.
- [28] H. Cao and L. Liang, "Tin oxide-based thin-film transistors and their circuits," in *Tin Oxide Materials*, *Sci. Direct*, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/thin-film-transistor>
- [29] M. P. Bracciale, C. Kim, and A. Marrocchi, "Organic electronics: An overview of key materials, processes, and devices," in *Thin-Film Transistor*, Woodhead Publ., 2022, pp. 3–71, doi: 10.1016/B978-0-12-823147-0.00001-X.
- [30] K. Nagamine and S. Tokito, "Sensores químicos, de gas y biosensores para Internet de las cosas y aplicaciones relacionadas," 2019, pp. 291–306, doi: 10.1016/B978-0-12-815409-0.00020-6.

EL OXIDO DE ZINC (ZNO).

El óxido de zinc es un material compuesto por elementos de los grupos 12 a 16. Este compuesto fue objeto de investigaciones preliminares en la década de 1930 hasta la década de 1950, período durante el cual se publicaron los primeros estudios sobre su crecimiento en películas delgadas [1]. Los primeros artículos abordaron temas relacionados con el transporte electrónico y las propiedades ópticas [1-6], iniciando con investigaciones sobre su estructura cristalina y radio iónico a bajas temperaturas. En la actualidad, constituye un material sumamente prometedor para diversas aplicaciones, entre ellas, sensores de gases, varistores, láseres ultravioleta y visible, así como componentes en celdas solares [1,2].

El óxido de zinc ha sido objeto de investigación debido a sus múltiples aplicaciones en dispositivos semiconductores. Este material presenta una energía de banda prohibida $E_g = 4.436$ eV a $T=0K$ [7] y $E_g=3.37$ a temperatura ambiente [8], siendo de transición directa, como se ilustra en la Figura 1.1.1, donde se aprecia cómo el pico del borde de la banda de valencia se encuentra alineado con el mínimo de la banda de conducción en el punto de λ . Por consiguiente, dado que no se observa desviación en la línea, se concluye que este material es de transición directa.

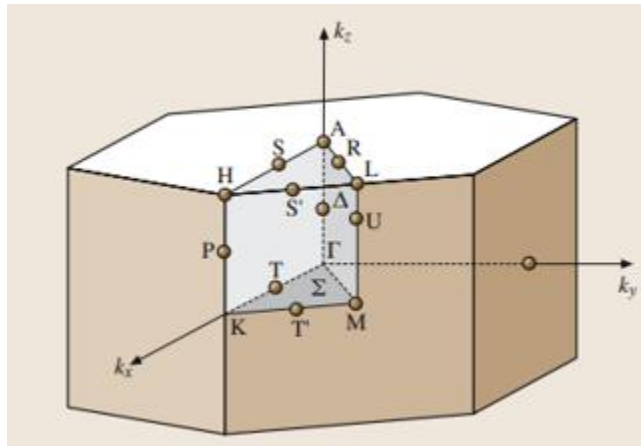


Figura 1.1 Primera zona de Brillouin para una estructura Hexagonal Wurtzita. [8]

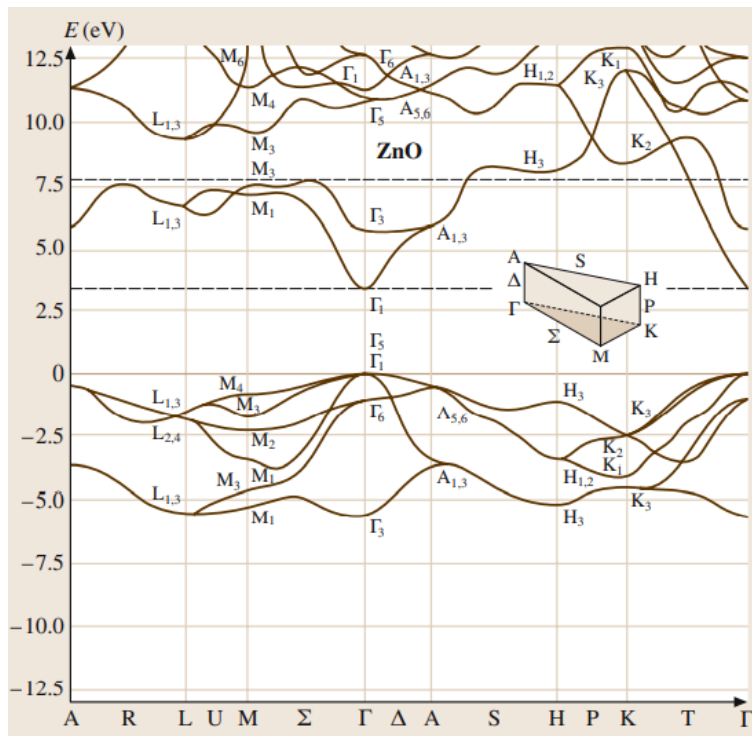


Figura 1.1.1 Estructura de bandas para ZnO donde se puede ver la coincidencia en Γ_1 para la banda de valencia y conducción. [8]

La estructura cristalina del ZnO es hexagonal Wurtzita [8], como se muestra en la Figura 1.2; el óxido de zinc presenta un enlace iónico de relativa fortaleza, con una energía de enlace de 60 meV [9-10]; la densidad del ZnO es de 5.6 g/cm³ [7], lo que equivale a 4.22 x 10²² moléculas de ZnO por cm³ [7].

El óxido de zinc ha mostrado un gran potencial para sustituir al silicio en la tecnología de semiconductores, siempre que no sea por medio del dopado ambipolar o dopado tipo p y n. Aunque este material es dopado con elementos como el Al, F, In, entre otros [11-14], el ZnO presenta dificultades al ser dopado con impurezas aceptoras para obtener el tipo p; incluso cuando se ha reportado el dopado tipo p, este resulta difícil de reproducir de manera constante, lo que limita su aplicación como semiconductor de dopado ambipolar.

Por otra parte, dentro de las limitaciones en sus aplicaciones, se ha observado que este material ha experimentado un notable crecimiento debido a sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, así como al fenómeno piezoeléctrico y piezoresistivo asociado. Debido a estas propiedades, dicho material es ampliamente utilizado como óxido conductor transparente en aplicaciones fotovoltaicas y como capa activa en ciertos sensores. Otra ventaja significativa es su abundancia en la naturaleza y su bajo nivel de toxicidad para el medio ambiente.

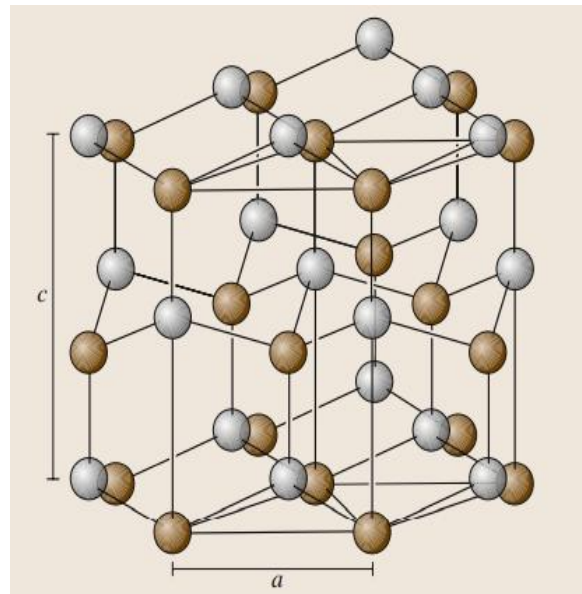


Figura 1.2 Estructura Cristalina de ZnO. [8]

1.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL ÓXIDO DE ZINC .

El ZnO es un material compuesto por elementos cuyos números atómicos del zinc (Zn) y del oxígeno son 30 y 8, respectivamente, con configuraciones electrónicas $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ y $1s^2 2s^2 2p^4$, respectivamente [8]. Los enlaces iónicos y covalentes en la red cristalina del ZnO están envueltos en orbitales híbridos sp^3 , que conducen a su forma de coordinación tetraédrica en el cristal semiconductor, constituido por estados híbridos sp^3 que forman la banda de valencia. Esto determina la banda de energía prohibida, con un valor teórico de 3.4 eV [8,15-17], ubicada en la región ultravioleta. Además, la energía de enlace es de 7.52 eV [7], lo que confiere al material una alta estabilidad térmica, y su temperatura de fusión es de 2,242 K, superior a la del ZnSe, que es de 1,799 K [8].

Las coordenadas de la geometría de enlaces iónicos-covalentes determinan la estructura cristalina del ZnO; cada ión de zinc está rodeado por cuatro iones de oxígeno, como se muestra en la Figura 1.3. Este arreglo geométrico es ampliamente reconocido en los elementos del grupo 16, tales como el carbono (diamante), silicio y germanio, así como en los compuestos de los grupos 12-16 y 13-15.

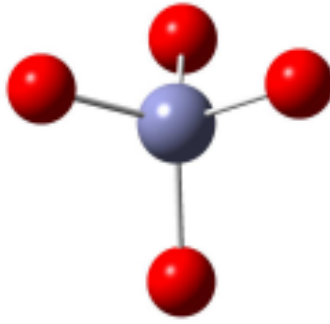


Figura 1.3 coordinación tetraédrica de ZnO. [18]

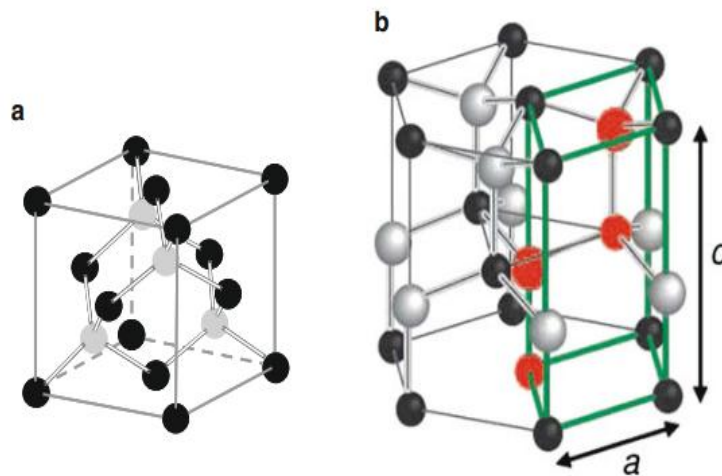


Figura 1.4. La red cúbica tipo zinc-blenda (a) y la red hexagonal tipo wurtzita (b). En la red de wurtzita, los átomos de la unidad de base molecular ($2 \times \text{ZnO}$) están marcados con círculos rojos completos y la celda unitaria primitiva por líneas verdes [20].

En una matriz cristalina, los tetraedros vecinos formados por los átomos de zinc y oxígeno forman bicapas de ZnO; cada una de estas consta de una capa de zinc y otra de oxígeno, y generalmente, esta disposición de tetraedros puede resultar en una estructura cúbica de tipo zinc-blenda o en una estructura hexagonal de tipo wurtzita, dependiendo de la secuencia de apilamiento de las bicapas.

La estructura zincblenda, presentada en la Figura 1.4a, se considera una disposición de dos redes cúbicas centradas en la cara, que se superponen y están desplazadas a $\frac{1}{4}$ del eje de la diagonal principal, y pertenece al grupo espacial F-

43m [19]. Por otro lado, en la estructura cristalina hexagonal (wurtzita), ilustrada en la Figura 1.4b, se observa que el eje c hexagonal corresponde a una diagonal del cuerpo de la estructura cúbica. Asimismo, se aprecia que el plano perpendicular al eje c, formado por los vectores de traslación primitivos a y b, tiene la misma longitud y forma un ángulo de 120° . Este tipo de celda pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ [19], con la dirección del eje c en [0001] y una superficie hexagonal perpendicular al plano (0001). La estructura más estable en la naturaleza es la hexagonal que tiene el grupo espacial $P6_3mc$ y en condiciones ambientales, los parámetros de red son $a=b=0.3249$ nm [8] y $c=0.52049$ nm [8], con una densidad de masa específica $d=6.675$ g/cm³ [8], como se muestra en la Figura 1.4b.

1.2 EFECTO PIEZOELÉCTRICO

En la década de 1870, Alexandre-Édouard Becquerel [20,21] observó que ciertos cristales mostraban efectos eléctricos al someterlos a compresión. Sin embargo, este fenómeno también se manifestaba en materiales no considerados piezoeléctricos, como la calcita. A pesar de ello, sus observaciones sentaron las bases para el estudio posterior de los efectos eléctricos inducidos mecánicamente, en particular por sus conclusiones sobre los contactos eléctricos.

Posteriormente, en 1880, los hermanos Pierre y Jacques Curie [20] descubrieron que ciertos cristales, al someterse a una compresión uniaxial, desarrollaban cargas eléctricas positivas y negativas en regiones específicas de su superficie. Estas cargas eran proporcionales al esfuerzo aplicado y desaparecían al cesar dicho esfuerzo. Este fenómeno fue denominado piezoelectricidad. Durante ese período, también se discutía ampliamente la relación entre los efectos piezoeléctrico y piroeléctrico, lo que eventualmente permitió establecer una definición clara e independiente para cada uno.

La definición más precisa del efecto piezoeléctrico puede formularse como: la polarización eléctrica inducida por un esfuerzo mecánico en ciertos cristales no centrosimétricos. Dicha polarización es directamente proporcional al esfuerzo

aplicado y cambia de signo al invertirse la dirección de la fuerza. A este fenómeno también se le atribuye un comportamiento recíproco, conocido como efecto piezoeléctrico inverso, en el que la aplicación de un campo eléctrico induce una deformación en la estructura cristalina del material.

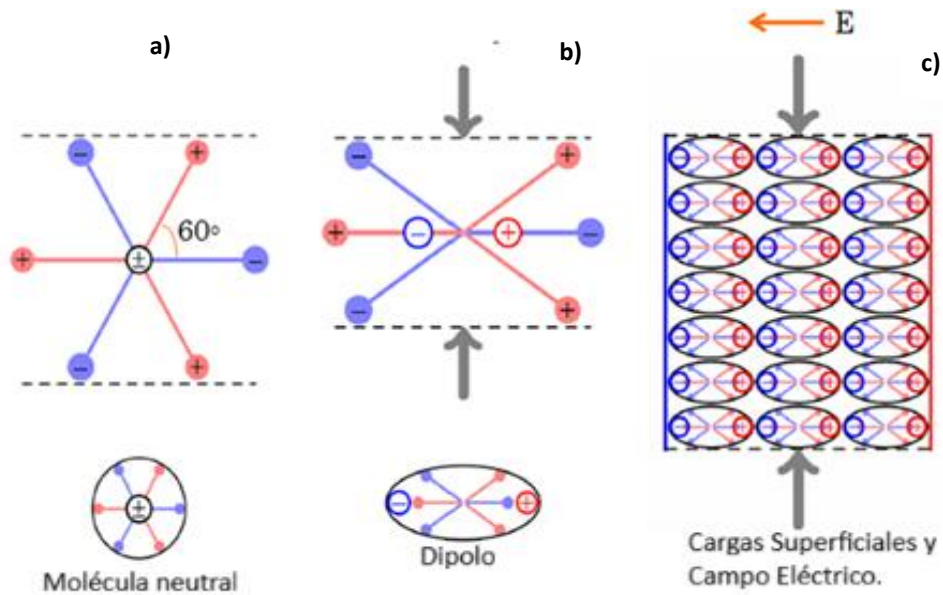


Figura 1.5 Efecto piezoeléctrico en cristal de cuarzo. [22]

Antes de someter un elemento piezoeléctrico a una tensión, los centros de gravedad de las cargas positivas y negativas de una molécula coinciden, como se ilustra en la Figura 1.5a. Tras la aplicación de una tensión, la estructura reticular interna se deforma y desalinea los centros de gravedad de las cargas, generando pequeños dipolos, como se observa en la Figura 1.5b. Finalmente, en la Figure 1.5c, se ilustran los dipolos alineados de manera que únicamente permanecen las cargas en la superficie del material, lo que resulta en la generación de un campo eléctrico. Por otro lado, el efecto piezoeléctrico inverso, como su nombre indica, corresponde al efecto recíproco; esto sucede cuando se aplica un campo eléctrico al cristal, provocando que el material se deforme de manera proporcional al potencial aplicado, como se muestra en la Figura 1.6.

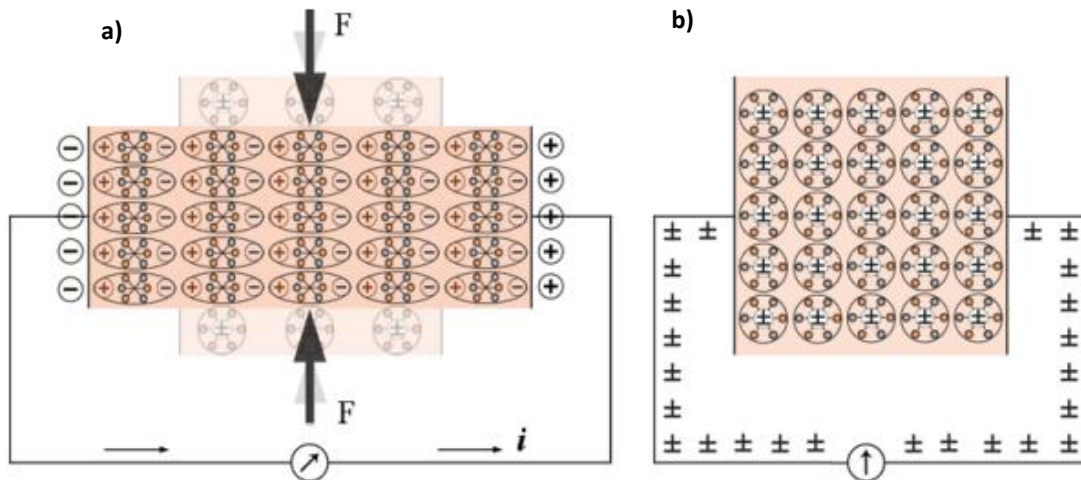


Figura 1.6 Fenómeno piezoeléctrico: (a) El flujo de corriente neutralizante cuando se cortocircuitan dos terminales de material piezoeléctrico, sujetos a una fuerza externa; (b) La ausencia de cualquier corriente a través del cortocircuito cuando el material está en un estado imperturbable [23]

1.2.1 Efecto Piezorresistivo.

William Thompson fue el primero en reportar cambios en la resistencia cuando se estiraba el acero y el cobre en 1856 [24-26]. En esa época, el ruido generado en la señal de telégrafos y el cambio de conductividad relacionados con el tiempo eran un problema, por lo que la Royal Society of London tenía una lectura donde Kelvin reportó un experimento el cual consistía en unir dos cables de cobre y hierro de longitudes iguales, y se estiraron con un peso, y la diferencia en el cambio de resistencia se midió con un puente de Wheatstone modificado. Kelvin concluyó que, al mantenerse la deformación, el efecto observado se debía únicamente a la conductividad [27-29].

Una definición de efecto piezorresistivo: es el efecto observado cuando la resistividad eléctrica de un material varía debido a un esfuerzo, la temperatura y la cristalinidad, lo que puede generar un cambio en la resistencia [20]. Esto se debe a la geometría del material, por lo que la resistencia eléctrica del material para una estructura cuadrada está dada por la ecuación siguiente:

$$R = \frac{\rho l}{w^2} \quad (1.1)$$

Aquí, w es el ancho, l es la longitud y ρ es la resistividad eléctrica. Para un cambio elástico en la longitud del material debido al esfuerzo aplicado, puede relacionarse mediante ϵ manuscrita subíndice 1, igual al incremento del dividido entre l , para el primer orden de aproximación, y donde el ancho también sufre un cambio debido a la compresión del material en dirección transversal.

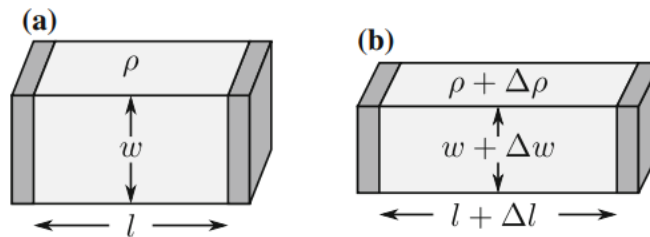


Figura 1.7 a) La resistencia eléctrica en un prisma cuadrado homogéneo depende de (l y w) y la resistividad (ρ), **b)** cuando el prisma se somete a un esfuerzo puede cambiar las tres variables, resultando en un cambio en la resistencia eléctrica [30].

Proporcional al radio de Poisson del material (ν). Para un cambio suficientemente pequeño, el cambio en el ancho se expresa como Δw , donde el rango de ν para materiales policristalinos se sitúa entre 0.20 y 0.35 [30]. Para un cristal simple de silicio, este radio varía entre 0.06 y 0.36, según la orientación cristalina del material [30].

Por lo que se puede tomar la longitud natural del cuerpo y sus derivadas parciales para ambos lados, y de 1, tenemos que:

$$\frac{\partial R}{R} = \frac{\partial \rho}{\rho} + \frac{\partial l}{l} - 2 \frac{\partial w}{w} \quad (1.2)$$

El cambio en la resistencia relativa en términos del esfuerzo [30] de la siguiente manera.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + (1 + 2\nu)\varepsilon_1 \quad (1.3)$$

El Factor de Gauge para un esfuerzo de Gauge está definido como:

$$GF = \frac{\Delta R/R}{\varepsilon_1} \quad (1.4)$$

El fenómeno de piezoresistividad presenta como variable principal las constantes elásticas. Por consiguiente, para comprender este fenómeno, es imprescindible analizar la relación entre el esfuerzo, la deformación y los tensores relacionados.

En primer lugar, es necesario definir el nivel de estrés para un elemento individual compuesto por nueve componentes, de la siguiente manera:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

Donde el índice i denota la dirección del vector normal a la superficie del esfuerzo aplicado, y j denota la dirección de la fuerza del esfuerzo aplicado.

Cuando $i=j$, tenemos un esfuerzo normal en la superficie, mientras que si $i \neq j$, nos indica que está presente un esfuerzo cortante. Al tomar un equilibrio estático,

tenemos que el tensor de esfuerzo es siempre simétrico, dando como resultado $s_{ij}=s_{ji}$, por lo que este tensor solo tiene 6 componentes independientes y la deformación e_{ij} , también está direccionada. Para un material homogéneo e isotrópico, el esfuerzo y la deformación están relacionados por la ley de Hooke: $s = eE$ [30].

Por otro lado, se tiene que, aun cuando los valores del módulo de Young y la relación de Poisson son utilizados a menudo para cargas simples en una dirección, un tensor es necesario para describir por completo los mecanismos en un material anisotrópico, como lo es el silicio [30]. Donde, el estrés y la deformación están relacionados mediante la matriz de rigidez elástica, C , $s_{ij}= C_{ijkl} e_{kl}$, o de manera equivalente por la matriz de conformidad, S , $e_{ij}= S_{ijkl} s_{kl}$, quedando de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{44} \\ \sigma_{55} \\ \sigma_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

Y

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{44} \\ \sigma_{55} \\ \sigma_{66} \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

1.3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL OXIDO DE ZINC (ZNO)

Dado que el ZnO no se presenta en forma estequiométrica y, además, suele contener impurezas, las cuales generan concentraciones del orden de 10^{15} o 10^{16} cm^{-3} , considerando que la energía de banda prohibida óptica es de $E_{\text{gopt}} = 3.2 \text{ eV}$ [8] y que las energías de ionización de dichas impurezas oscilan aproximadamente entre 0.01 y 0.1 eV a temperaturas inferiores a 900 K, donde se manifiesta una conductividad atribuible a las impurezas.

La conductividad del material depende principalmente de la movilidad de los portadores, dado que las impurezas presentes en el material pueden generar centros de recombinación o dispersión, afectando directamente la conductividad del mismo y, en consecuencia, aumentando la resistividad. La mayoría de los experimentos realizados se han llevado a cabo en un rango de temperaturas que va desde los 4 K hasta la temperatura ambiente; algunas referencias a esto se encuentran en [8], donde se observa que, por lo general, las películas de material a temperatura ambiente presentan una movilidad inferior en comparación con el material de alta calidad en estado de masa, que exhibe movilidades de $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a bajas temperaturas y pueden alcanzar movilidades de hasta $250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a temperatura ambiente. Algunos datos sobre la resistividad del ZnO indican valores que oscilan entre 10^8 y $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [8].

1.4 UNIÓN METAL ÓXIDO SEMICONDUCTOR MOS

La estructura Metal Oxido Semiconductor (MOS) consiste en una configuración compuesta por tres capas:

1. Metal
2. Óxido
3. Semiconductor

Donde la capa de óxido está ubicada entre un contacto metálico y el semiconductor tipo p o n. El análisis de esta estructura como capacitor bajo polarización directa contribuye a comprender el comportamiento en la interfaz entre el óxido y el semiconductor debido a los efectos de histéresis provocados por los efectos de impurezas, cargas iónicas atrapadas en dicha interfaz.

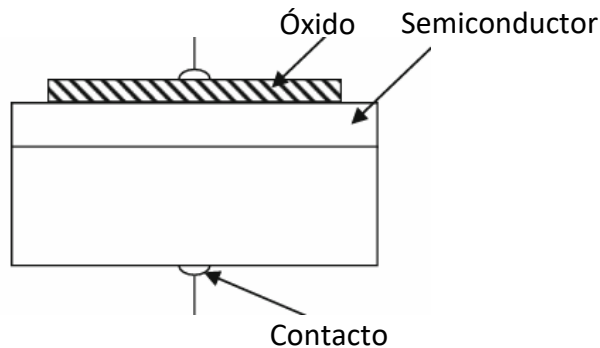


Figura 1.8. Representación esquemática de la estructura básica de un dispositivo MOS. Se observa el contacto metálico superior, la capa de óxido que actúa como dieléctrico y el sustrato semiconductor típico en la fabricación de transistores MOSFET.

En la Figura 1.8 se muestra una estructura tipo MOS, donde en la parte superior está el contacto metálico, debajo de este se encuentra el óxido y, por último, el semiconductor, que debe hacer un contacto óhmico con el contacto para la polarización y dicha unión puede verse mediante un diagrama de bandas donde el metal contribuye con la redistribución de cargas en el óxido y genera entre la interfaz y del semiconductor y el óxido una zona de agotamiento que genera un doblamiento de bandas para el semiconductor como el que se muestra en la Figura 1.9.

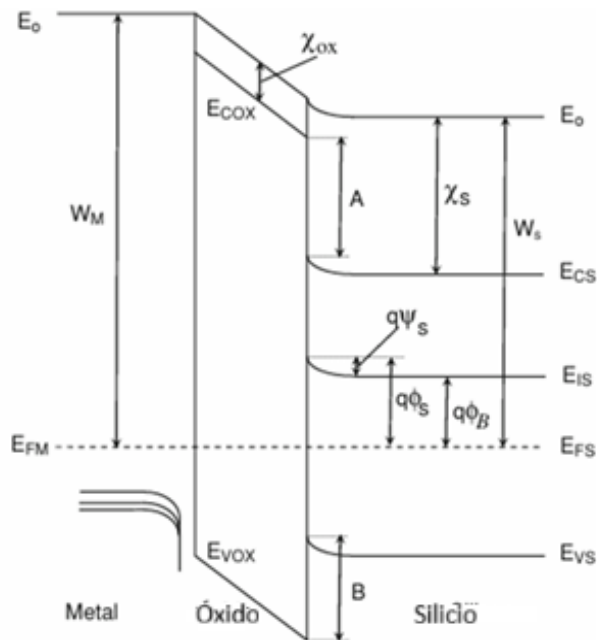


Figura 1.9. Diagrama de bandas de energía en una estructura MOS (Metal–Oxide–Semiconductor) bajo condiciones generales de polarización. Se indican los niveles de energía del metal, el óxido y el silicio, incluyendo función de trabajo del metal (W_m), la afinidad electrónica (χ), la energía del vacío (E_0), las bandas de conducción y valencia (E_{CB} y E_{VB}), así como el voltaje superficial (V_s) y la diferencia de potencial en equilibrio. Adaptado de: Sze, S. M., & Ng, K. K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices* (3rd ed.). Wiley-Interscience.

En la Figura 1.9 se presenta el diagrama de bandas de energía correspondiente a la estructura MOS sin polarización, donde se señala que la función de trabajo del metal, W_M , difiere de la del semiconductor, W_S . Además, se indica la diferencia en los niveles de energía en la compuerta y el semiconductor; la afinidad electrónica, E_{CS} , corresponde al semiconductor, mientras que la afinidad electrónica para el óxido se representa mediante E_{COX} . Asimismo, en el diagrama se aprecia una cierta barrera de potencial entre el semiconductor y el óxido.

Por otra parte, en la Figura 1.9 se pueden observar varios potenciales; por lo tanto, un potencial puede definirse como:

$$E_{Fqf} = E_F - E_i(x) \quad (1.8)$$

Donde E_F es el nivel de Fermi extrínseco y E_i el nivel de Fermi intrínseco del semiconductor, el potencial $f(x)$ se denomina potencial en bulto f_B cuando $x = 0$ y f_s es el potencial superficial cuando $x = 0$. El potencial para cualquier región puede expresarse de la siguiente manera:

$$y(x) = f(x) - f_B \quad (1.9)$$

1.5 TRANSISTOR DE PELÍCULA DELGADA (TFT)

Los transistores de película delgada constituyen un caso particular de los transistores de efecto de campo, debido a que estos dispositivos contienen componentes materiales en forma de película delgada, incluido el semiconductor. El TFT fue inventado en 1925; sin embargo, su primera patente fue concedida en 1954 a Oskar Heil [31,32], aunque no se utilizó ampliamente debido al descubrimiento de la tecnología de silicio en formato de lingote y a la proliferación de transistores BJT y MOSFET, lo que llevó a que, hasta 1962, Weimer en los laboratorios RCA reportara el primer TFT [33-35]. Posteriormente, en 1964, se inició la implantación del TFT de óxido de metal semiconductores por Klasens y Koelsman [36].

1.5.1 FUNDAMENTOS DEL TFT

Los TFT generalmente se fundamentan en estructuras MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) o MOS (Metal-Oxide-Semiconductor). Normalmente, la corriente de salida se regula mediante una inyección capacitiva de portadores en la interfaz semiconductor-aislante. En consecuencia, el principio fundamental de

funcionamiento del TFT es análogo al de un transistor MOSFET. Sin embargo, existen diferencias sustanciales entre ambos tipos de dispositivos, comenzando por los espesores: los TFT se fabrican con películas delgadas de menos de 100 nm, mientras que las temperaturas de proceso para ambas tipologías son las mismas que las empleadas en los MOSFET, es decir, superiores a 1000 °C; en cambio, en los TFT se emplean temperaturas inferiores a 650 °C para el depósito de las películas [37]. Otra diferencia radica en que los materiales de los TFT pueden ser depositados sobre diversos sustratos, en tanto que el proceso típico de fabricación de los MOSFET implica procesos de difusión en silicio. Además, en los MOSFET se presentan uniones p-n en los contactos de fuente y drenaje, y la conducción se da por la inversión de portadores. En el transistor de película delgada (TFT), la conducción se realiza mediante una capa en la que se acumulan los portadores para facilitar la conductividad; en algunos casos, se trabajan con capas de acumulación e inversión, permitiendo así la conducción ambipolar. Estas características posibilitan la fabricación de dispositivos como fotosensores, biosensores y otros componentes semiconductores.

1.5.2 PARÁMETROS DE OPERACIÓN DEL TFT

Las curvas características de un transistor de película delgada tienen dos regiones importantes: una relacionada con el voltaje drenador-fuente, que es la lineal, y otra de saturación, que está definida entre la diferencia de potencial drenador-fuente y el voltaje de compuerta-fuente.

En el caso de que el potencial drenador fuente sea menor al voltaje de compuerta fuente V_{GS} y al voltaje umbral V_{th} , el canal que existe entre la fuente V_{DS} y el drenaje se aproxima al comportamiento de una resistencia constante, lo que provoca que la corriente drenador-fuente aumente linealmente con respecto al voltaje drenador-fuente.

$$DSI_{DS,lin} = \frac{\mu C_i}{L} (V_{GS} - V_{th}) V_{DS} \quad (1.10)$$

Donde m es la movilidad de cargas en el campo, C_i es la capacitancia del dieléctrico que se encuentra entre la compuerta y el semiconductor, W y L son los parámetros de ancho y longitud del canal.

$$I_{DS,sat} = \frac{\mu C_i}{2L} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (1.11)$$

La movilidad de cargas para el efecto de campo es un parámetro que mide el desplazamiento de las cargas en el canal del TFT, y que eventualmente determina la corriente y frecuencia de operación del dispositivo. Por lo que m depende del transporte de cargas intrínseco que puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$\mu_i = \frac{q\tau}{m^*} \quad (1.12)$$

Donde q es la carga del electrón, y τ es la dispersión promedio en el tiempo y m^* es la masa efectiva de las cargas.

1.6 ESPRAY PIROLISIS ULTRASÓNICO

Esta técnica emplea un actuador piezoeléctrico que genera vapor de la solución precursora a través de un impulso mecánico. La nube de vapor está formada por pequeñas burbujas de vacío producidas mediante el fenómeno físico conocido como cavitación [9]; posteriormente, dichas burbujas son transportadas, mediante un flujo de aire controlado con suavidad, hasta alcanzar el sustrato caliente.

El humidificador ultrasónico para la deposición de películas delgadas se fundamenta en la vibración de un actuador piezoeléctrico excitado mediante una señal eléctrica alterna [10,11]; dicho actuador está situado en el fondo de un recipiente con agua. La amplitud y frecuencia de esta vibración determinan la energía transmitida por unidad de superficie del actuador piezoeléctrico.

Dentro del recipiente con agua se introduce un matraz con solución precursora, y en este se focaliza un haz ultrasónico intenso hacia la superficie libre de la

Solución que produce una nube muy fina de burbujas de vacío. Las propiedades de esta nube dependen de la naturaleza del líquido y de la frecuencia e intensidad del haz ultrasónico [12,13,14]. El flujo de aire permite transportar la nube a través de una boquilla sobre el sustrato caliente, donde implotan las burbujas por la evaporación del solvente, lo que provoca un adelgazamiento en las paredes de las burbujas gracias a la temperatura de depósito del material, con lo que se obtiene un óxido metálico como producto de esta reacción (Figura 2.1). En la mayoría de los casos, el depósito se realiza en atmósfera de aire. Se pueden obtener óxidos simples o compuestos (dopados) [12,13,14]. En el caso de óxidos mixtos, la estequiometría del compuesto se controla mediante la dosificación adecuada de los precursores en la solución de partida. En el sistema se provee un ajuste de la temperatura, de la intensidad de vibración y del flujo de aire de transporte [13,14].

Para que la reacción pueda llevarse a cabo, deben seleccionarse cuidadosamente las siguientes sustancias:

1. El precursor: su selección debe cumplir con ciertas condiciones esenciales, tales como ser estable a temperatura ambiente y no oxidarse en presencia del aire o vapor de agua. Es recomendable que su temperatura de descomposición sea inferior a 500°C y que ésta no supere su temperatura de ebullición y sublimación. Por esta razón, generalmente se utilizan compuestos organometálicos (acetilacetonatos, acetatos, alcoholatos, alcoholóxidos, etc.) y, en algunos casos, se emplean sales minerales (cloruros) [13].
2. El disolvente debe seleccionarse en función de la solubilidad del compuesto precursor y debe permitir obtener soluciones con una concentración superior a 0.02 mol/l e inferior a 0.5 mol/l. Además, es recomendable que no sea fácilmente inflamable. Los disolventes más comúnmente utilizados son: metanol, etanol, butanol y acetilacetona [14].

3. El gas portador debe ser compatible químicamente con la reacción que producirá el depósito [13].

Además, cuando se pretende depositar compuestos mixtos que contienen diversos cationes (o cuando se busca impurificar un compuesto), estos deben poder coexistir de manera estable en una misma mezcla a temperatura ambiente.

El depósito de películas delgadas mediante spray pirólisis ultrasónico (EPU) debe realizarse ajustando principalmente el rango de temperatura, la pirólisis, el nivel de flujo y la distancia del aplicador, como se ilustra en la Figura 2.2, por ejemplo.

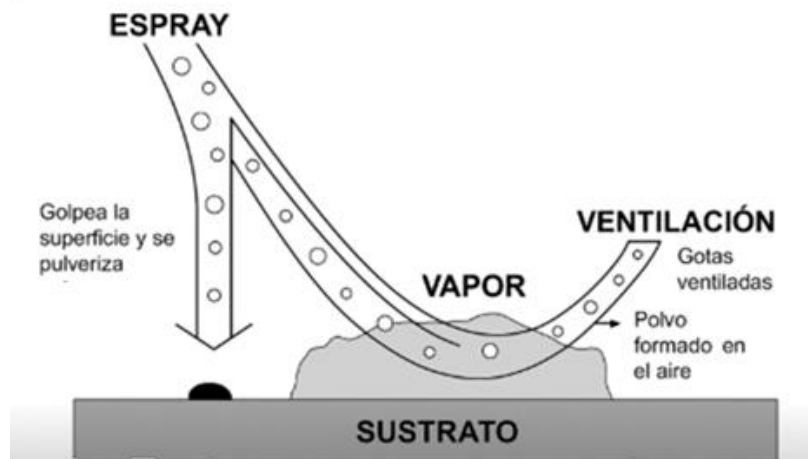


Figura 1.10. Tipos de procesos de depósito posibles [13]

- a) Si la distancia es pequeña, las burbujas del aerosol llegan al sustrato como solución, posiblemente se forma película líquida de éste, que se evapora sobre el sustrato y si la hidrólisis tiene lugar, entonces puede crecer una película en gel (proceso "pirosol-gel"). Probablemente si se somete a tratamiento térmico posterior, se esperan resultados interesantes.

- b) Si las partículas reciben una cantidad suficiente de calor durante su trayecto, de modo que el solvente se evapore y las partículas sólidas del material precipiten, siempre que estas no se descompongan antes de alcanzar el sustrato, se generan depósitos en forma de polvo. En ciertos casos, el precursor llega parcialmente descompuesto a la superficie y puede fundirse, provocando una elevada movilidad superficial y la formación de la película.
- c) Si la temperatura es la adecuada, el solvente se evapora cuando las gotas se aproximan al sustrato; de este modo, las partículas sólidas del material funden y posteriormente se evaporan sobre el sustrato. El vapor se difunde en este, provocando una reacción heterogénea vapor-sólido. Este proceso se reconoce como un depósito químico en fase de vapor (CVD).
- d) Si la temperatura es excesivamente elevada, el material se funde lejos del sustrato y cae en forma de partículas, formando una capa ligeramente granular.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. P. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, and T. Steiner, "ZnO: Growth, doping & processing," **Materials Today**, vol. 7, no. 6, pp. 34–40, 2004.
- [2] K. L. Chopra, S. Major, and A. Banerjee, "Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 108, pp. 333–340, 1983.
- [3] C. G. Maier, "The heat of formation of zinc oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 52, no. 6, pp. 2159–2170, 1930, doi: 10.1021/ja01369a001.
- [4] F. A. Kröger and H. J. G. Meyer, "The edge emission of ZnS, CdS, and ZnO and its relation to the lattice vibrations of these solids," *Physica*, vol. 20, no. 7–12, pp. 1149–1155, 1954, doi: 10.1016/s0031-8914(54)80258-8.
- [5] C. W. Bunn, "The lattice-dimensions of zinc oxide," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 47, no. 5, pp. 835–842, 1935, doi: 10.1088/0959-5309/47/5/307.
- [6] "II–VI and I–VII compounds; semimagnetic compounds," *Landolt-Börnstein – Group III Condens. Matter*, Springer, 1999, doi: 10.1007/b71137.
- [7] C. F. Klingshirn et al., *Zinc oxide: From fundamental properties towards novel applications*. Berlin, Germany: Springer, 2013.
- [8] W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Berlin, Germany: Springer, 2005.
- [9] S. Ozaki et al., "Photoreflectance spectroscopy of ZnO for ordinary and extraordinary rays," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 9A, pp. 5465–5471, 2003, doi: 10.1143/jjap.42.5465.

- [10] V. Khranovskyy et al., "Luminescence anisotropy of ZnO microrods," *J. Lumin.*, vol. 132, no. 10, pp. 2643–2647, 2012, doi: 10.1016/j.jlumin.2012.04.048.
- [11] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Oxygen vacancies in ZnO," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 12, Art. no. 122102, 2005, doi: 10.1063/1.2053360.
- [12] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "New insights into the role of native point defects in ZnO," *J. Cryst. Growth*, vol. 287, no. 1, pp. 58–65, 2006, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.043.
- [13] C. G. Van de Walle, "Computational studies of conductivity in wide-band-gap semiconductors and oxides," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 6, Art. no. 064230, 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/6/064230.
- [14] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Native point defects in ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 16, Art. no. 165202, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.165202.
- [15] A. Umar et al., "Composite CdO-ZnO hexagonal nanocones: Efficient materials for photovoltaic and sensing applications," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 5017–5024, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.098.
- [16] B. Khodadadi et al., "Optical, structural, and photocatalytic properties of Cd-doped ZnO powders prepared via sol–gel method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 521–527, 2015, doi: 10.1007/s10971-015-3877-z.
- [17] A. Londoño-Calderón, "Estudio vibracional de nanoestructuras de ZnO sinterizadas por reacción en estado sólido," *Rev. Colomb. Fís.*, vol. 44, 2012.
- [18] D. Hestenes and J. Holt, "The crystallographic space groups in geometric algebra," unpublished.
- [19] C. F. Klingshirn et al., "Zinc oxide," *Springer Series in Materials Science*, Springer, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-10577-7.

[20] W. G. Cady, *Piezoelectricity: An Introduction to the Theory and Applications of Electrochemical Phenomena in Crystals*. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 1946.

[21] Z. Zhao et al., “Flexible nanogenerators for wearable electronic applications based on piezoelectric materials,” *Mater. Today Energy*, vol. 20, Art. no. 100690, 2021, doi: 10.1016/j.mtener.2021.100690.

[22] R. S. Dahiya and M. Valle, *Robotic tactile sensing*. Springer, 2013, doi: 10.1007/978-94-007-0579-1.

[23] W. Thomson, “On the electro-dynamic qualities of metals: Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron,” *Proc. R. Soc. Lond.*, vol. 8, pp. 546–550, 1856.

[24] H. Tomlinson, “The influence of stress and strain on the action of physical forces,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 174, pp. 1–172, 1883.

[25] H. Tomlinson, “On the increase in resistance to the passage of an electric current produced on wires by stretching,” *Proc. R. Soc. Lond.*, vol. 25, pp. 451–453, 1876.

[26] P. W. Bridgman, “Some properties of single metal crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 10, pp. 411–415, 1924.

[27] P. W. Bridgman, “The effect of homogeneous mechanical stress on the electrical resistance of crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 42, no. 6, pp. 858–863, 1932.

[28] H. Rolnick, “Tension coefficient of resistance of metals,” *Phys. Rev.*, vol. 36, no. 3, pp. 506–512, 1930

[29] J. C. Doll and B. L. Pruitt, *Piezoresistor design and applications*. Springer, 2013, doi: 10.1007/978-1-4614-8517-9

[30] C. G. Van de Walle and A. Janotti, "Fundamentals of ZnO defect physics," unpublished extension of previous works.

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se podrán observar los detalles experimentales de la realización del dispositivo, así como el método implementado para depositar las capas que conforman el dispositivo objeto de estudio. También se resguardan las condiciones previas a la construcción de las heteroestructuras y cómo se elaboraron las soluciones para depositar mediante la técnica de spray pirólisis ultrasónico, ya que esta técnica es muy eficiente para depositar películas de capa delgada. Por otro lado, también se podrán ver las técnicas usadas para la caracterización de los materiales en películas de acuerdo con la estructura, debido a que puede haber factores que puedan alterar la eficiencia del dispositivo. De igual forma, aquí se presentará información de las técnicas de caracterización para el dispositivo finalizado.

2.1 SÍNTESIS DE SOLUCIONES PARA DEPÓSITO MEDIANTE ESPRAY DE PIRÓLISIS ULTRASÓNICO.

El material semiconductor usado como capa activa de nuestro dispositivo es el óxido de zinc, por lo que, de acuerdo con la literatura, al utilizar una técnica de síntesis química, la ruta de obtención de este es la mostrada a continuación.

La solución de óxido de zinc utilizada presenta una concentración molar de 0.2 [1]. Para ello, las sales empleadas fueron acetato de zinc dihidratado con un grado de pureza del 99.99% y como disolvente se utilizó metanol con un grado de pureza del 90%. La cantidad de acetato de zinc fue calculada mediante la fórmula (2.1), que indica que, para 100 ml de metanol, se requieren 4.4 gramos de acetato de zinc. La

mezcla se realizó en un baño ultrasónico durante 30 minutos, hasta lograr la disolución completa de la sal de acetato de zinc en el metanol, y posteriormente se dejó reposar durante 24 horas [2].

$$P_{gr} = \frac{PM \times V_{solvente} \times M}{\%pureza} \quad (2.1)$$

$$\eta_{base} = \frac{m_{base}}{M_{base}} \quad (2.2)$$

$$\eta_{dop} = \eta_{base} \times \frac{p}{1-p} \quad (2.3)$$

$$m_{dop} = \eta_{dop} \times M_{dop} \quad (2.4)$$

Donde η_{base} moles de sal de la base, η_{dop} moles de sal dopante, m_{base} masa de la sal de la base(g), $m_{dopante}$ masa de la sal dopante(g), M_{base} Masa molar de la sal base, $M_{dopante}$ Masa molar de la sal dopante [3-5].

Se empleó óxido de estaño dopado con flúor como contacto, utilizando un método de preparación para una solución al 0.2 M, que consiste en disolver cloruro de estaño en etanol y fluoruro de amonio en agua desionizada, en las proporciones indicadas en las ecuaciones (2.1-2.4). Se disolvieron 7.18 g de cloruro de estaño pentahidratado con una pureza del 99% en 100 ml de etanol al 96%, bajo agitación magnética durante 30 minutos. Simultáneamente, en otra agitadora, se disolvieron 1.3 g de fluoruro de amonio en 10 gotas de agua desionizada durante 30 minutos; posteriormente, esta solución de fluoruro de amonio se añadió lentamente a la solución de cloruro de estaño con agitación suave. En caso de formación de sedimentos, se añadió ácido clorhídrico al 58% gradualmente, hasta que la solución adquiriera transparencia, manteniendo la agitación durante 30 minutos. Finalmente, la solución se dejó reposar durante 24 horas [6,7].

Para el crecimiento de óxido de silicio mediante NAOS modificado para el EPU, se utilizó ácido nítrico en un matraz de dos bocas para nebulizar, manteniendo la nube durante 45 minutos.

Para el trióxido de aluminio, Al_2O_3 (alúmina), donde se usó cloruro de aluminio Hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) disuelto en etanol al 96 %, mediante agitación ultrasónica durante 1 hora, y se dejó reposar 24 horas para su depósito.

2.1.1 LIMPIEZA DE SUSTRATOS.

Para el sustrato, se utilizaron obleas de silicio y vidrios; en consecuencia, la limpieza de las obleas de silicio se realizó conforme a los estándares de grado semiconductor comúnmente empleados [8]. En cuanto a la limpieza del vidrio, se aplicó el siguiente método:

1. Corte de vidrios Corning en el tamaño de muestra
2. se introducen los sustratos de vidrio en un vaso de precipitado con una mezcla de agua y etanol en una relación 2:1
3. Se coloca el vaso de precipitados con la mezcla y los sustratos durante 30 minutos en un baño ultrasónico.
4. Se retira el vaso de precipitados del baño ultrasónico
5. Enjuagado de sustratos, tres veces con agua desionizada
6. Llenado de vaso de precipitado con agua desionizada y puesta en baño ultrasónico durante 30 minutos como último enjuagado.
7. Retiro de agua y enjuagado en alcohol isopropílico previo al depósito

2.2 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE ZNO

Para el depósito de películas delgadas de ZnO a una presión de 70sccm, temperatura de 450°C , se tomaron los parámetros que muestra la tabla 2.1.

Tabla 2.1 parámetros de depósito de ZnO en EPU

Muestra	Gas de Arrastre	Tiempo de Deposito
M1	Air	7 minutes
M2	Air	3 minutes
M3	Nitrogeno	7 minutes
M4	Nitrogeno	3 minutes

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En este capítulo, se exponen de manera similar las ecuaciones empleadas para determinar los parámetros físicos del material a partir de los resultados de las mediciones, tales como: tamaño de cristal, energía de banda prohibida, rugosidad, entre otros.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de las películas fueron: difracción de rayos X (XRD), empleada para el análisis estructural; espectrofotometría UV-Vis, mediante la cual se realizó la caracterización óptica; Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), que proporcionó un análisis detallado de la morfología superficial y de la composición; y efectos Hall y Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM), para la caracterización eléctrica.

2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica fundamental para la caracterización estructural de materiales cristalinos. Su eficacia radica en que los rayos X poseen longitudes de onda del orden de los Ångstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), comparables con las distancias interatómicas en los sólidos [15]. Esta propiedad permite que, al incidir sobre un material, la radiación interactúe con los planos cristalinos y se produzca un patrón de difracción característico, útil para identificar fases cristalinas, orientación preferencial y defectos estructurales [16], [17].

En el espectro electromagnético, los rayos X se dividen en “fuertes” (longitudes de onda entre 1 y 0.01 Å) y “débiles” (entre 10 y 100 Å) [18]. Esta clasificación es relevante porque las longitudes de onda cortas (fuertes) son las más empleadas en difracción, ya que penetran profundamente en el material y permiten obtener información sobre el orden atómico interno.

Gracias a que las distancias interatómicas son del orden de Ångström, se emplean rayos X para analizar la estructura interna de sólidos cristalinos. La Figura 2.3 muestra el camino óptico de los rayos X en un material cristalino, donde la radiación penetra a través de los planos atómicos y se difracta en ángulos determinados por

la periodicidad de la red. Esta interacción está descrita por la Ley de Bragg, que establece la condición para la interferencia constructiva:

$$\delta = n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.5)$$

Donde n es el orden de difracción, λ la longitud de onda, d la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia. Esta relación permite deducir la disposición de los planos cristalinos y obtener información clave sobre la estructura del material [19].

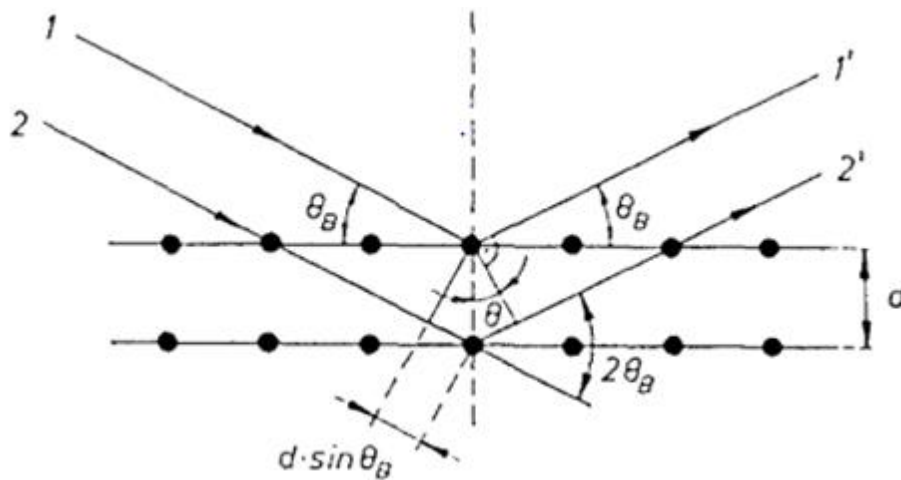


Figura 2.3 Camino óptico de los rayos X en un material cristalino [18].

A partir de los patrones de difracción, es posible determinar parámetros como el tamaño de cristalito y la microdeformación de la red. El tamaño de cristal se calcula mediante la ecuación de Debye–Scherrer.

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM\cos\theta} \quad (2.6)$$

donde D es el tamaño del cristal, k es un factor de forma (~ 0.9), FWHM es el ancho a media altura (FWHM) del pico en radianes y θ el ángulo de Bragg [20], [21]. En películas delgadas de ZnO, esta técnica no solo confirma la fase wurtzita y la orientación preferencial (002), sino que también permite correlacionar la textura cristalina con propiedades funcionales, como la conductividad y el comportamiento piezoeléctrico [22], [23].

Para un análisis más completo, puede emplearse el método de Williamson–Hall, que combina el ensanchamiento de los picos debido al tamaño de cristal y a la microtensión, proporcionando una visión más detallada del estado estructural del material [24].

Para el análisis de datos estructurales de la difracción de rayos x se usan las siguientes ecuaciones:

El tamaño de cristal es obtenido mediante la ecuación de Debye-Scherrer [25,26]:

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM\cos\theta} \quad (2.7)$$

La densidad de dislocaciones [27] y el microestres [28] se obtienen mediante las siguientes expresiones:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \quad (2.9)$$

Donde FMWH es el alto medio del pico, D es el tamaño de cristal, $k= 0.9$, $\lambda= 1.54 \text{ \AA}$, d es la densidad de dislocaciones y ε es el microestres, para el coeficiente de texturizado [29] se utilizará la siguiente expresión:

$$Tc = \frac{I}{\frac{1}{N}\sum NI_0} \quad (2.10)$$

Donde Tc es el coeficiente de texturizado, I es la intensidad del pico de difracción normalizada medida de la muestra, I_0 es la intensidad de la referencia cristalográfica y N es el número de picos encontrados;

2.3.2 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

La espectroscopía óptica constituye una técnica ampliamente empleada para la caracterización de materiales, tanto en aspectos cualitativos como cuantitativos, permitiendo la evaluación de propiedades electrónicas y ópticas mediante la interacción de la radiación electromagnética con la materia [30], [31]. Por lo general, se trabaja en la región del espectro visible y ultravioleta cercano; sin embargo, en sistemas avanzados, esta técnica puede extenderse hasta el infrarrojo cercano (NIR). Para estas mediciones, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000.

El principio de funcionamiento del espectrofotómetro se basa en la medición de la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra (I) en comparación con la intensidad inicial (I_0). Esta relación se expresa como transmitancia (T) mediante la ecuación.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.11)$$

A partir de la transmitancia, se puede calcular la absorbancia (A) utilizando la relación logarítmica.

$$A = -\log (\%T) \quad (2.12)$$

La relación de Tauc es la siguiente:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (2.13)$$

Donde,

α es el coeficiente de absorción con respecto a la longitud de onda.

h es la constante de planck

E_g es la Banda de energía prohibida del semiconductor.

n es la frecuencia.

A es la constante de proporcionalidad.

n es el exponente de Tauc

El coeficiente de Tauc se refiere al tipo de transición del material, por lo que al tener un coeficiente de $\frac{1}{2}$ se puede relacionar que el material presenta una transición directa entre las bandas de valencia y conducción:

$n = 1/2$ para transición directa (permitida).

$n = 3/2$ para transición directa (prohibida).

$n = 2$ para transición indirecta (permitida).

$n = 3$ para transición indirecta (prohibida).

La extrapolación de la región lineal de la gráfica permite determinar el valor de E_g del material [33-37].

Para este trabajo, las mediciones se realizaron en el equipo UV-Vis-NIR Cary 5000, configurado en el rango de 300 a 2500 nm, con un paso de 0.5 nm, en el Laboratorio Central del Instituto de Física Luis Rivera Terrazas (IFUAP), BUAP. La Figura 2.5 muestra el equipo utilizado para estas mediciones.



Figura 2.4. Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 del IFUAP.

2.3.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: EFECTO HALL.

El efecto Hall es una consecuencia de las fuerzas que se ejercen sobre las cargas en movimiento por los campos eléctrico y magnético para medir la concentración de portadores mayoritarios y la movilidad de los portadores mayoritarios.

La fuerza sobre una partícula con una carga q que se mueve en un campo magnético viene dada por la ecuación de Lorentz:

$$F = qv \times B \quad (2.14)$$

Un semiconductor con una corriente I_x se coloca en un campo magnético perpendicular a la corriente en la dirección Z . La fuerza tanto sobre los electrones como sobre los huecos se ejerce en la dirección (y). En un semiconductor de tipo p ($p_0 > n_0$), se producirá una acumulación de carga positiva en la superficie $y = 0$ del semiconductor y , en un semiconductor de tipo n ($n_0 > p_0$) ($n_0 > p_0$), se producirá una acumulación de carga negativa en la superficie $y = 0$. Esta carga neta induce un campo eléctrico como se muestra en la Figura siguiente:

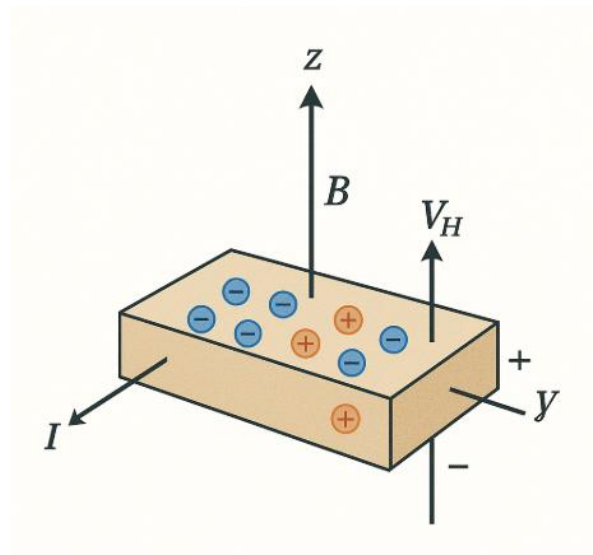


Figura 2.5 Representación esquemática del efecto Hall en una película delgada.

La fuerza del campo magnético (B_z) se equilibrará exactamente con la fuerza del campo eléctrico (E_H) inducido.

$$F = q[E + v \times B] = 0 \quad (2.15)$$

El cual cambia a

$$qE_y = qv_x B_z \quad (2.16)$$

El campo eléctrico inducido en la dirección y se denomina campo de Hall. El campo Hall produce un voltaje a través del semiconductor que se denomina voltaje Hall (V_H).

$$V_H = +E_H W \quad (2.17)$$

En un semiconductor tipo p , donde los huecos son portadores de carga mayoritarios, el voltaje de hall sería positivo como se puede ver en la Figura anterior.

La polaridad del voltaje de hall es usada para determinar en un semiconductor extrínseco si este es tipo p ó tipo n .

$$V_H = v_x W B_z \quad (2.18)$$

Para un semiconductor tipo p , la velocidad de arrastre de huecos esta dado por la siguiente relación:

$$v_{dx} = \frac{I_x}{ep} = \frac{I_x}{(ep)(Wd)} \quad (2.19)$$

Donde e es la magnitud de la carga electrónica.

La concentración de huecos como portadores mayoritarios está dada por la corriente I_x , el campo eléctrico y el voltaje de Hall.

$$P = \frac{I_x B_x}{edV_H} \quad (2.20)$$

Y de manera análoga sería para los electrones como portadores mayoritarios.

2.3.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ELÉCTRICA KPFM

En 1898, Sir William Thomson, quien posteriormente fue reconocido como Lord Kelvin, observó, mediante un electroscopio de láminas de oro, que las láminas de cobre y zinc montadas sobre ejes aislantes generaban carga eléctrica al entrar en contacto y, posteriormente, al separarse. Este fenómeno puede explicarse en términos de diferencias en la función de trabajo de los materiales involucrados [38]. Las mediciones basadas en el principio de Kelvin se describen en términos de un condensador de placas paralelas, en el cual se inducen cargas iguales y opuestas en las superficies metálicas. El potencial establecido entre dichas superficies se denomina diferencia de potencial de contacto (CPD), también conocido como potencial de superficie, y es igual a la diferencia en la función de trabajo entre ambos materiales en interacción [39].

La técnica moderna de Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) surgió a partir de este principio y permite medir la diferencia de potencial de contacto (CPD) con resolución espacial a escala nanométrica [40]. Al integrarse en un sistema de microscopía de fuerza atómica (AFM), el KPFM combina de manera simultánea información topográfica y eléctrica, siendo especialmente útil para el estudio de heterogeneidades superficiales, bordes de grano y defectos en materiales semiconductores, como el ZnO [41].

Modos de operación de KPFM

Existen dos modalidades principales:

- AM-KPFM (Amplitude Modulation): Se basa en la detección directa de la fuerza electrostática entre la sonda y la muestra.
- FM-KPFM (Frequency Modulation): Detecta el gradiente de la fuerza eléctrica, lo que ofrece mayor sensibilidad y resolución espacial [42].

La fuerza electrostática entre la sonda y la muestra puede describirse mediante:

$$F_{el} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (\Delta V)^2 \quad (2.21)$$

donde F_{el} es la fuerza eléctrica, $\frac{\partial C}{\partial z}$ es la derivada de la capacitancia respecto a la distancia y ΔV la diferencia de potencial entre la sonda y la muestra. Esta diferencia de potencial se compone de tres términos:

$$\Delta V = V_{DC} - V_{CPD} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (2.22)$$

donde V_{DC} es un voltaje continuo aplicado externamente, V_{CPD} es la diferencia de potencial de contacto y V_{AC} es el voltaje alterno aplicado a la sonda [43].

2.3.5.1 RELEVANCIA DEL KPFM EN PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO

En películas delgadas de ZnO y en dispositivos TFT, el KPFM permite el mapeo de variaciones locales en la función de trabajo y en la densidad de portadores, así como la identificación de efectos inducidos por dopaje o por esfuerzo mecánico [44]. Esta información complementa otras técnicas de carácter global, como el efecto Hall, permitiendo correlacionar propiedades eléctricas locales con características morfológicas a escala nanométrica [45].

En este trabajo, la caracterización por KPFM se utilizó para evaluar las variaciones del potencial de superficie en películas depositadas por EPU, comparar regiones con distinta orientación cristalina y correlacionarlas con el desempeño eléctrico en configuraciones tipo transistor.

2.3.6 CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que produce imágenes ampliadas que revelan información a escala microscópica acerca del tamaño, la forma, la composición, la cristalografía y otras propiedades físicas y químicas de una muestra. El principio fundamental de operación del SEM consiste en la generación de un haz de electrones mediante la emisión de una fuente de electrones. La energía de los electrones de dicho haz generalmente se selecciona entre 0.1 y 30 keV.

En cada uno de estos lugares discretos, la interacción del haz de electrones produce dos tipos de electrones emergentes: (1) electrones retrodispersados (BSE), que son electrones del haz que emergen de la muestra conservando una gran fracción de su energía incidente tras experimentar dispersión y desviación por los campos eléctricos de los átomos de la muestra; y (2) electrones secundarios (SE), que son electrones que escapan de la superficie de la muestra después de que los electrones del haz hayan sido dispersados y desviados. Estos electrones secundarios se miden en la superficie de la muestra tras la dispersión y desviación de los electrones atómicos.

En cada ubicación del haz, estas señales de electrones salientes se miden utilizando uno o más detectores de electrones. Las muestras aislantes que podrían desarrollar una carga eléctrica superficial debido al impacto de los electrones del haz deben recibir un recubrimiento conductor y estar debidamente conectadas a tierra para proporcionar una vía de descarga eléctrica.

Los parámetros electrónico-ópticos del MEB pueden optimizarse para diferentes modos operativos:

1. Se puede seleccionar un diámetro de haz pequeño para obtener imágenes de alta resolución espacial, con detalles a escala extremadamente fina revelados por posibles estrategias de imagen que empleen una alta energía del haz.
2. Un haz de alta intensidad mejora la visibilidad de contraste.
3. El ángulo de divergencia del haz puede minimizarse para aumentar la profundidad de campo con una selección optimizada del tamaño de la apertura.

Propiedades generales del espécimen que puede obtenerse a partir de imágenes SEM:

1. Microestructura composicional.
2. Topología superficial.
3. Imágenes en 3d de la muestra.

2.3.6.1 HAZ DE ELECTRÓNES.

El haz de electrones en un microscopio electrónico de barrido, después de que emerja de la apertura final del lente objetivo y antes de que impacte en la superficie de la muestra, presenta cambios en el haz dentro del cañón y dentro de la columna de electrones, los cuales son importantes para el operador del microscopio electrónico de barrido. También es importante para el operador de MEB conocer a fondo los atributos del haz en la cámara, dado que el haz en la cámara es absolutamente esencial para dominar el instrumento.

El diámetro del haz de electrones, que en la mayoría de los casos se refiere al diámetro del haz cuando impacta en la superficie de la muestra, es una característica importante para considerar en las mediciones mediante esta técnica.

El diámetro del haz tiene unidades de longitud y suele medirse en nanómetros, angstroms o micrómetros, dependiendo del tamaño del haz. Y este tiene una relación con el contraste de la película, debido a que la densidad de portadores en el haz de electrones que impactan la muestra puede aumentar o disminuir con el diámetro del mismo. Aunque esto es un poco complejo, en general se puede entender así el efecto del diámetro de los electrones en la muestra medida.

2.3.6. INTERACCIÓN DEL ELECTRÓN CON LAS MUESTRAS.

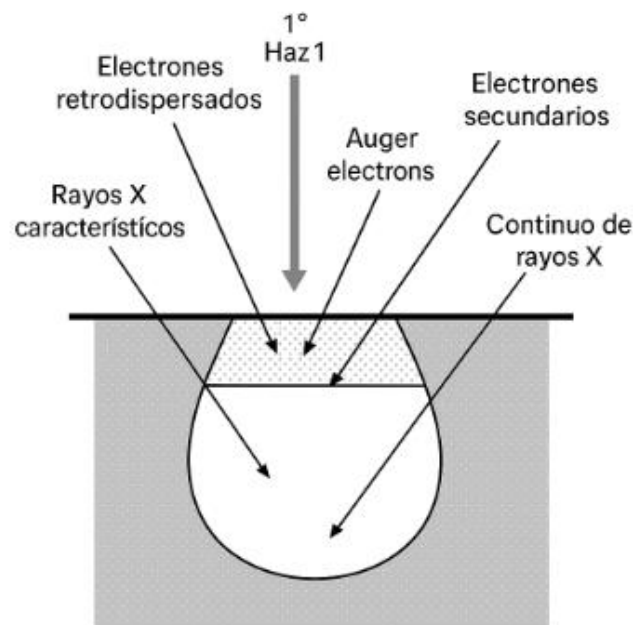


Figura 2.6. Esquema que muestra los productos de emisión obtenidos en la microscopía electrónica de barrido (MEB). Se ilustran los electrones retrodispersados, secundarios y Auger, así como la emisión de rayos X característicos y del continuo, generados a partir de la interacción del haz de electrones con la muestra. Adaptado de Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (3rd ed.). Springer.

La formación de imágenes en el MEB está basada en las interacciones de los electrones del haz con la muestra. Estas interacciones pueden ser elásticas o

inelásticas. La dispersión elástica se produce cuando los electrones del haz son desviados por el núcleo o los electrones externos de la muestra, sin perder mucha energía. Los electrones que son dispersados en ángulos mayores a 90° son denominados electrones retrodispersados (BSE) y son útiles para obtener imágenes de la muestra. Por otro lado, la dispersión inelástica ocurre cuando los electrones del haz transfieren una gran cantidad de energía a los átomos de la muestra. Esto puede resultar en la excitación de los electrones y en la generación de electrones secundarios (SE) que también pueden utilizarse para obtener imágenes. Además de estas señales, hay otras como la emisión de rayos X, electrones Auger y catodoluminiscencia. Las diferentes señales se detectan en distintas regiones.

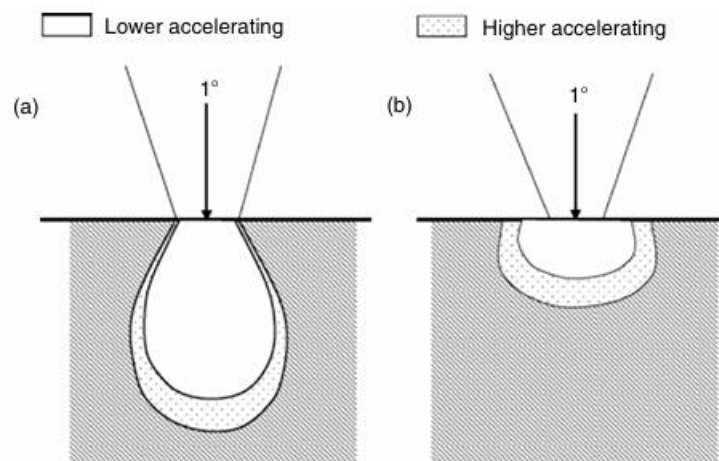


Figura 2.7 Representación esquemática del volumen de interacción en una muestra analizada por SEM con un ángulo de incidencia de 1° . (a) A menor voltaje de aceleración, el volumen de interacción es más profundo y extendido, con una morfología alargada tipo "pera". (b) A mayor voltaje de aceleración, el volumen es más superficial y aplanado. Las regiones sombreadas indican el área de interacción predominante según la energía del haz de electrones.

La señal más habitual generada por la interacción de un haz de electrones con una muestra es la emisión de electrones secundarios. Estos electrones son liberados cuando el haz primario incide en la superficie de la muestra, provocando la

ionización de los átomos. Debido a su baja energía, los electrones secundarios solo pueden escapar de una región muy próxima a la superficie del material. Por consiguiente, estos electrones proporcionan información precisa sobre la ubicación del haz y ofrecen una resolución topográfica de alta calidad. Los electrones secundarios son fácilmente capturados por un detector con una polarización aplicada. El detector Everhart-Thornley (ET) es el colector estándar de electrones secundarios en la mayoría de los microscopios electrónicos de barrido (MEB).

2.3.7 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA MEDIANTE MEDICIONES C–V E I–V CON SISTEMA DE TRES PUNTAS

La caracterización eléctrica de películas delgadas semiconductoras y dispositivos microelectrónicos se fundamenta principalmente en las mediciones de capacitancia–voltaje (C–V) y corriente–voltaje (I–V), técnicas esenciales para evaluar el comportamiento dieléctrico, las propiedades de transporte de carga y los fenómenos interfaciales. En ambos casos, la utilización de sistemas de tres puntas en estaciones de prueba o analizadores de semiconductores permite establecer contactos eléctricos precisos y reducir los efectos parásitos durante el proceso de medición [46].

Las mediciones de Capacitancia–Voltaje (C–V) se emplean para analizar la respuesta dieléctrica del material y la distribución de cargas en dispositivos tales como transistores de película delgada (TFT), diodos Schottky o estructuras metal–aislante–semiconductor (MIS). En este método, un generador aplica una señal alterna de baja amplitud (generalmente de 10 a 100 mV) superpuesta a un barrido de voltaje en corriente continua (DC) en el terminal de la compuerta, mientras un medidor de capacitancia registra la variación resultante. En la configuración de tres puntas, el terminal de la compuerta se conecta a la señal de corriente alterna más corriente continua (AC+DC), y los terminales de fuente y drenador se unen a tierra

común. La curva C–V resultante suele presentar tres regiones principales: acumulación, en la cual la capacitancia alcanza su valor máximo debido a la concentración de portadores; agotamiento, en el que la capacitancia disminuye por la reducción de la densidad de carga; e inversión, presente si el semiconductor permite la generación de portadores minoritarios. En películas delgadas de óxidos semiconductores de tipo n, como el ZnO, se observan principalmente las regiones de acumulación y agotamiento [47], [48]. A partir de la pendiente de la curva $1/C^2$ frente al voltaje, es posible estimar el perfil de dopaje, la densidad de portadores y detectar trampas interfaciales que afectan el rendimiento del dispositivo [49].

Por su parte, las mediciones I–V se enfocan en el análisis del transporte de carga bajo la aplicación de un campo eléctrico. En este contexto, se varía un voltaje en un rango específico entre dos electrodos del dispositivo, mientras un amperímetro mide la corriente resultante con alta sensibilidad. Las tres puntas generalmente se conectan al source, drain y gate en un transistor de efecto campo (TFT), o bien a ánodo, cátodo y referencia común en una estructura de película delgada. Las curvas I–V permiten identificar regiones de comportamiento óhmico y no lineal, así como parámetros fundamentales como la corriente de fuga, el voltaje umbral, la movilidad de portadores y la resistividad [50], [51]. Además, un análisis detallado de la forma de la curva facilita distinguir entre diferentes mecanismos de conducción, tales como la emisión Schottky, el túnel cuántico o la conducción por Poole–Frenkel, que dependen de la calidad de la interfaz, la estructura de bandas y la presencia de trampas.

La combinación de ambas técnicas ofrece una comprensión integral del comportamiento eléctrico de las películas delgadas semiconductoras. Mientras que las mediciones C–V revelan propiedades dieléctricas, densidad de carga y fenómenos interfaciales, las mediciones I–V aportan información acerca del transporte de portadores y los mecanismos de conducción. Su análisis conjunto resulta fundamental para correlacionar la estructura del material con sus

propiedades eléctricas y optimizar el desempeño de dispositivos microelectrónicos [52].

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] V. Bilgin, S. Kose, F. Atay, et al., “The effect of Sn concentration on some physical properties of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis,” *J. Mater. Sci.*, vol. 40, pp. 1909–1915, 2005, doi: 10.1007/s10853-005-1210-x.
- [2] M. A. Domínguez, F. Flores, A. Luna, J. Martínez, J. A. Luna-López, S. Alcántara, P. Rosales, C. Reyes, and A. Orduña, “Impact of active layer thickness in thin-film transistors based on zinc oxide by ultrasonic spray pyrolysis,” *Solid-State Electron.*, vol. 109, pp. 33–36, 2015, doi: 10.1016/j.sse.2015.03.012.
- [3] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, C. Murphy, P. Woodward, and M. Stoltzfus, *Chemistry: The Central Science*, 14th ed. Pearson, 2018, ch. 4, pp. 152–155.
- [4] R. Chang and K. A. Goldsby, *Química*, 12th ed. McGraw-Hill, 2016, ch. 4, pp. 129–131.
- [5] R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura, and C. Bissonnette, *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, 11th ed. Pearson, 2017, ch. 4, pp. 132–135.
- [6] G. Flores, S. Alcántara-Iniesta, A. Sierra-Fernández, L. Gómez-Villalba, M. Rabanal, and O. Milosevic, “Structural, optical and electrical properties of SnO₂ and SnO₂:F films deposited by ultrasonic spray pyrolysis,” *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, vol. 27, pp. 126–132, 2014.
- [7] O. Elsherif, G. Muftah, O. Abubaker, and I. Dharmadasa, “Structural, optical and electrical properties of SnO₂:F thin films deposited by spray pyrolysis for application in thin film solar cells,” *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 27, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5206-x.
- [8] K. A. Reinhardt and W. Kern, *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. Norwich, NY, USA: William Andrew, 2018.

- [9] Fundamentals of Cavitation. Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 2010.
- [10] C. D. Near, "Piezoelectric actuator technology," Proc. SPIE, vol. 2717, 1996, doi: 10.1117/12.239027.
- [11] H. J. M. T. S. Adriaens, W. L. De Koning, and R. Banning, "Modeling piezoelectric actuators," IEEE/ASME Trans. Mechatron., vol. 5, no. 4, pp. 331–341, Dec. 2000, doi: 10.1109/3516.891044.
- [12] S. R. Ardekani et al., "A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter," J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 141, Art. No. 104631, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.104631.
- [13] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis," J. Electroceram., vol. 14, no. 2, pp. 103–111, 2005, doi: 10.1007/s10832-005-0870-x.
- [14] J. B. Mooney and S. B. Radding, "Spray pyrolysis processing," Annu. Rev. Mater. Sci., vol. 12, no. 1, pp. 81–101, 1982, doi: 10.1146/annurev.ms.12.080182.000501
- [15] B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed., Prentice Hall, 2014.
- [16] H. P. Klug and L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed., Wiley, 1974.
- [17] C. Suryanarayana and M. G. Norton, X-Ray Diffraction: A Practical Approach, Springer, 1998.
- [18] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, Elements of Modern X-ray Physics, 2nd ed., Wiley, 2011.
- [19] M. A. Thomas et al., "Preferred orientation of ZnO thin films and its influence on electronic properties," Journal of Applied Physics, vol. 129, no. 12, p. 125701, 2021, doi: 10.1063/5.0039834.

- [20] G. Williamson and W. Hall, "X-ray line broadening from field aluminium and wolfram," *Acta Metallurgica*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, 1953.
- [21] J. I. Langford and D. Louër, "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 11, pp. 10–20, 1978.
- [22] M. Özdemir et al., "Investigation of c-axis orientation in ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 16, pp. 7271–7276, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.03.031.
- [23] A. J. Smith et al., "Williamson–Hall analysis of microstrain in ZnO nanostructures," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 258, p. 123988, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123988.
- [24] M. A. Willander et al., "Analysis of strain and crystallite size in ZnO thin films using X-ray diffraction," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 19, pp. 6112–6116, 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.04.021.
- [25] A. M. Osorio Anaya et al., "Determinación del tamaño de nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas empleando la ecuación de Scherrer," *Rev. Inst. Investig. Fac. Geol. Minas Metal. Cienc. Geogr. UNMSM*, vol. 26, no. 51, Art. No. e25344, 2023, doi: 10.15381/iigeo.v26i51.25344.
- [26] A. O. Bokuniaeva and A. S. Vorokh, "Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1410, Art. No. 012057, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1410/1/012057.
- [27] U. Holzwarth and N. Gibson, "The Scherrer equation versus the 'Debye–Scherrer equation'," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, p. 534, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.145.
- [28] A. Borbély, "The modified Williamson–Hall plot and dislocation density evaluation from diffraction peaks," *Scr. Mater.*, vol. 217, Art. No. 114768, 2022, doi: 10.1016/j.scriptamat.2022.114768.

- [29] V. S. Vinila and J. Isac, "Synthesis and structural studies of superconducting perovskite $\text{GdBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ nanosystems," in *Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*, ch. 14, pp. 319–341, 2022, doi: 10.1016/b978-0-12-820558-7.00022-4.
- [30] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Materials Research Bulletin*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968.
- [31] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, no. 12, pp. 126501–126529, 2009.
- [32] Agilent Technologies, "Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer: Technical overview," 2020. [Online]. Available: <https://www.agilent.com>
- [33] X. Wang et al., "Optical characterization of ZnO thin films: Bandgap tuning and defect analysis," *Applied Surface Science*, vol. 569, p. 152653, 2021.
- [34] Y. Wang and B. Zhu, "Analysis of direct and indirect optical band gap in ZnO thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 857, p. 157554, 2021.
- [35] S. Chu et al., "Optical properties of ZnO thin films prepared by different techniques," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 19, pp. 6079–6082, 2012.
- [36] R. Shabanov et al., "UV-Vis characterization of semiconductor thin films for optoelectronic applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, pp. 4578–4587, 2022.
- [37] M. S. Tyagi et al., "Analysis of Tauc plots and absorption spectra for semiconductor films," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 36, no. 10, p. 104002, 2021.
- [38] W. Thomson, "Contact electricity of metals," *Philosophical Magazine*, vol. 46, no. 278, pp. 82–120, 1898.
- [39] R. Z. Bachrach, "The Kelvin probe method of measuring work functions," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 4, no. 3, pp. 937–941, 1986.

- [40] L. Collins et al., "Kelvin probe force microscopy and its application to semiconductors," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 12, pp. 123–135, 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab6b6d.
- [41] D. S. Ginger and M. C. Hersam, "Kelvin probe force microscopy of nanomaterials," *Annual Review of Materials Research*, vol. 51, pp. 301–326, 2021.
- [42] N. Balke et al., "Quantitative Kelvin probe force microscopy: Challenges and opportunities," *Surface Science Reports*, vol. 71, no. 4, pp. 576–586, 2016.
- [43] Y. Nemoto et al., "Electrical characterization of ZnO thin films by frequency-modulated KPFM," *Applied Physics Letters*, vol. 115, no. 8, p. 083103, 2019.
- [44] Z. Li et al., "Correlation of piezoresistive response and surface potential in ZnO nanorods by KPFM," *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 18, p. 185703, 2019.
- [45] J. Hu et al., "Advanced scanning probe methods for oxide semiconductors," *Progress in Surface Science*, vol. 98, no. 1, 100635, 2023.
- [46] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley-Interscience, 2006.
- [47] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley-IEEE Press, 2006.
- [48] C. W. Chu et al., "Capacitance–voltage characterization of thin-film transistors," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 53, no. 8, pp. 1883–1888, Aug. 2006.
- [49] J. Robertson, "High dielectric constant oxides," *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, vol. 28, no. 3, pp. 265–291, Jun. 2004.
- [50] M. D. Groner et al., "Electrical characterization of thin ZnO films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 5, p. 051907, 2006.
- [51] J. F. Wager, D. A. Keszler, and R. E. Presley, *Transparent Electronics*. New York, NY, USA: Springer, 2008.

[52] C. H. Ahn et al., "Analysis of transport mechanisms in ZnO thin-film transistors," J. Appl. Phys., vol. 105, no. 8, p. 084501, 2009.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo, se exponen las caracterizaciones de las películas que componen el dispositivo, ya que cada propiedad de las películas puede presentar fenómenos que inciden en el rendimiento del dispositivo propuesto. En consecuencia, se llevó a cabo una caracterización de cada película, hallándose lo siguiente:

3.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL ÓXIDO DE ZINC Y FTO

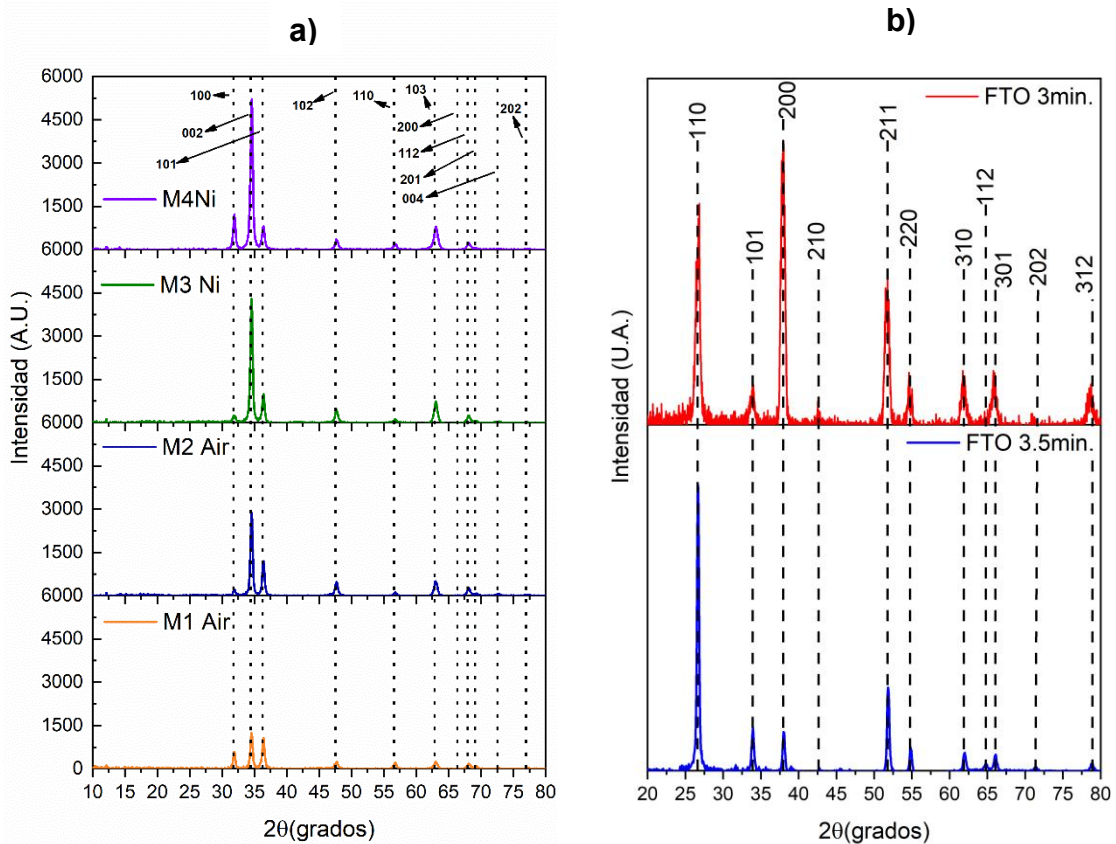


Figura 3.1 en esta figura se muestran las curvas del análisis de difracción de rayos X correspondientes a, **a)** óxido de zinc (ZnO) [28] y **b)** óxido de estaño dopado con flúor (FTO) depositados mediante la técnica de espray pirolisis ultrasónico.

En la Figura 3.1 a), se presentan los difractogramas correspondientes al óxido de zinc, donde se puede observar que las muestras depositadas con aire exhiben una menor intensidad en comparación con aquellas depositadas utilizando nitrógeno. En ambos casos, se observan películas policristalinas de ZnO. Asimismo, en el ángulo 2θ de 34.42° se detecta el pico de mayor intensidad, que corresponde a la dirección preferencial (002) [1-5] de la estructura cristalina hexagonal. Además, en el difractograma se pueden identificar otros picos en 2θ , como los ubicados en 31.75° , 36.25° y 62.85° , que corresponden a los planos (100), (101) y (103), según la carta cristalográfica PDF CARD 00-036-1451. Los cambios en la intensidad de los picos se atribuyen a que, durante el proceso de depósito, se utilizó nitrógeno como gas de arrastre en las muestras M3 y M4, en lugar de aire, empleado en las muestras M1 y M2 [6-8].

Los resultados de los análisis se muestran en la tabla 3.1 y fueron obtenidos por las ecuaciones 15-18 del Capítulo 2 [9-13].

Tabla 3.1 Tabla de resultados de difracción de rayos X y espesores de películas depositadas [28]

Muestra	Tamaño de Cristal(nm)	Plano	Densidad de Dislocaciones ($\times 10^{-3}$ 1/nm ²)	Microestres ($\times 10^{-3}$)	Espesor (nm)	Coefficiente de Textura
M1	17	100	4.78	5.81	450	0.82
	18	002				2.15
	16	101				0.83
	13	103				0.82
M2	17	100	4.97	5.3	550	0.19
	19	002				2.4
	18	101				0.45
	17	103				0.73
M3	12	100	4.1	5.2	400	0.19
	18	002				3.52
	16	101				0.38
	14	103				1.01
M4	17	100	5.2	6.1	450	0.77
	17	002				4.03
	14	101				0.3
	12	103				1.02

De acuerdo con la Tabla 3.2, se puede interpretar que el plano correspondiente a la dirección (002) es la dirección preferencial y la muestra M4 presenta mayor cristalinidad debido al coeficiente de textura, que es 4.03 [14]. Por otro lado, la muestra M4 exhibe una mayor microdeformación y densidad de dislocaciones en la red, lo que podría afectar la movilidad del portador para el dispositivo propuesto en este trabajo.

En la Figura 3.1b, se presentan los difractogramas del óxido de estaño dopado con flúor, depositados a 3 y 3.5 minutos. Como se observa, en estos difractogramas se evidencia un cambio en la dirección de crecimiento del material. Para las películas depositadas a los 3 minutos, las direcciones de crecimiento de los planos cristalográficos corresponden a (110), (200) y (211), siendo el pico de mayor intensidad el localizado en el ángulo 2θ de 37.76° . En el caso de las películas depositadas a los 3.5 minutos, el pico correspondiente al plano cristalográfico (110) en 2θ de 27.5° presenta una mayor intensidad [15-17], lo que indica que esta es la dirección preferencial de crecimiento del material. Este fenómeno podría estar relacionado con la mayor cantidad de material depositado, así como con la acumulación progresiva del mismo y una mejor compactación en las películas con el tiempo.

Tabla 3.2 tabla de resultados de difracción de rayos X para películas de FTO.

Muestra	Tamaño de Cristal(nm)	Plano	Densidad de Dislocaciones ($\times 10^{-3}$ 1/nm ²)	Microestres ($\times 10^{-3}$)	Coeficiente de Textura
S1	23	111	2.8	4.1	4.19

3.2 PROPIEDADES ÓPTICAS

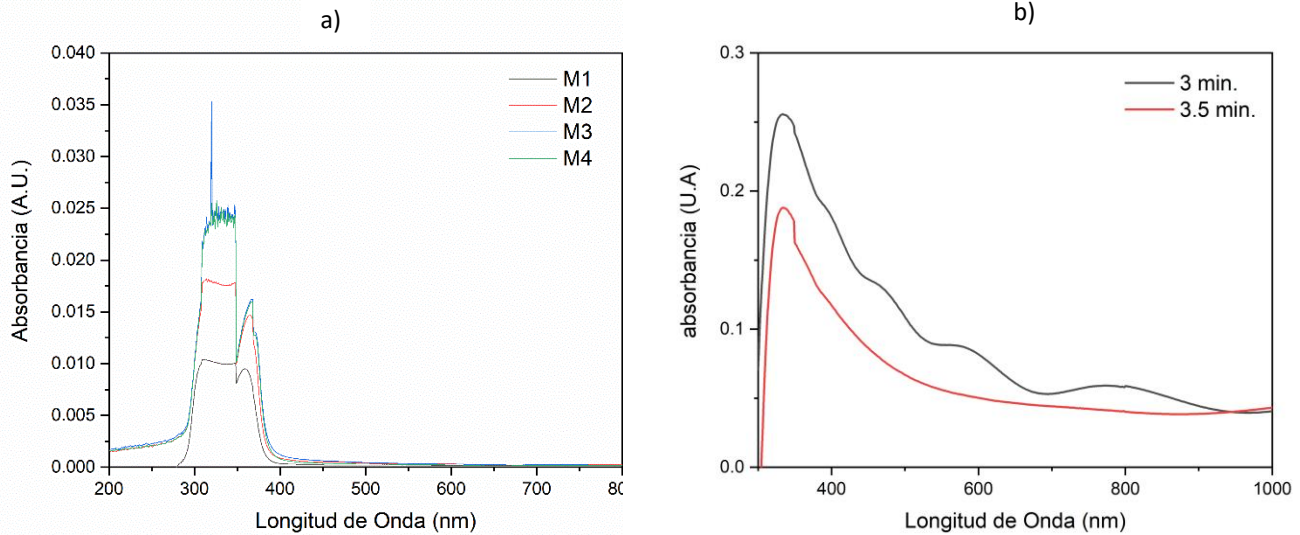


Figura 3.2 espectros de absorbancia correspondientes a a) el óxido de zinc y b) el óxido de estaño dopado con flúor

En la Figura 3.2, se presentan los espectros de absorbancia correspondientes a) al óxido de zinc y b) al óxido de estaño dopado con flúor. Como se puede apreciar en la Figura 3.2 a), los espectros de absorbancia exhiben picos entre 356 nm y 367 nm, los cuales concuerdan con lo reportado en la literatura para este material [18-21]. Para el óxido de estaño dopado con flúor, se observa que los picos de absorción se ubican en 335 nm, lo cual está en concordancia con las publicaciones [22,23].

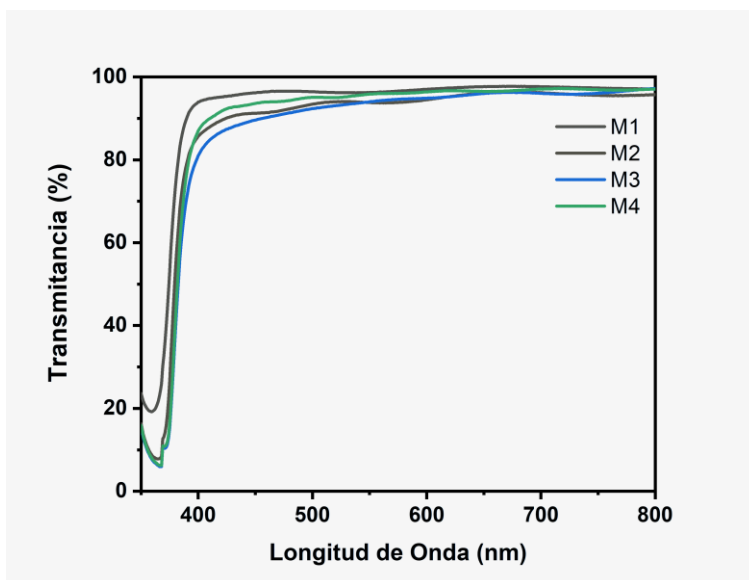


Figura 3.3 [28] espectros de transmitancia de las películas de ZnO depositadas con aire y nitrógeno

En la Fig. 3.3, se presentan los espectros de transmitancia de las películas de ZnO depositadas en atmósferas de aire y nitrógeno. Tal como se observa en estos, la transmitancia supera el 80%. No obstante, la película M1 presenta una transmitancia que oscila entre el 90% y el 100%, lo que puede indicar una mayor transparencia. Además, se detecta un cambio en la curva alrededor de 390 nm, correspondiente a la zona de absorción del óxido de zinc, de acuerdo con lo reportado en las referencias [24-26].

Para determinar la brecha de energía prohibida, se empleó el método de Tauc plot, dado que las muestras depositadas sobre vidrio mostraron una alta transparencia, superior al 80%. El espesor de las películas se encuentra detallado en la Tabla 3.1

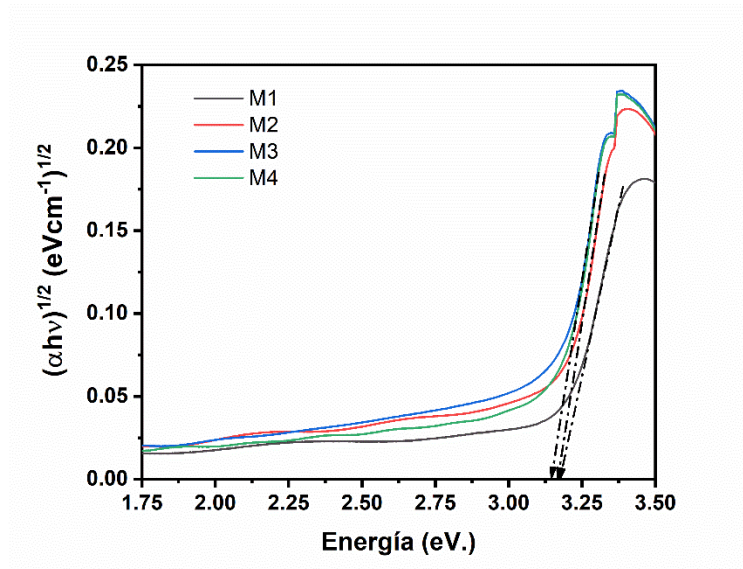


Figura 3.4 [28], banda de energía prohibida del óxido de zinc depositado con aire y nitrógeno

La Figura 3.4 ilustra la banda prohibida de energía [28], [29] del óxido de zinc depositado en atmósferas de aire y de nitrógeno. Las muestras depositadas en nitrógeno, así como la muestra depositada en aire tras 7 minutos, exhiben una banda prohibida similar. En cambio, la curva correspondiente a la muestra depositada en aire a los 3 minutos presenta un ancho de banda prohibido comprendido entre 3.17 y 3.19 eV, hallazgo cercano a los valores reportados en la literatura [27].

3.3 PROPIEDADES MORFOLÓGICAS.

3.3.1 ANÁLISIS DE MEB

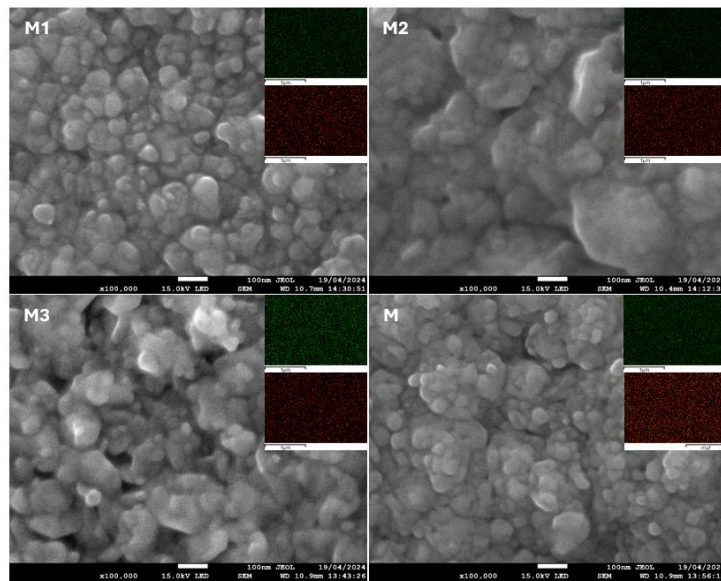


Figure 3.5.[28] Morfología y mapeo composicional de películas delgadas de ZnO depositadas por EPU con diferentes flujos: M1 y M2 con aire, M3 y M4

En la Figura 3.5 se presenta la morfología superficial obtenida mediante microscopía electrónica de barrido. La muestra exhibe aglomerados de óxido de zinc en forma esférica; sin embargo, también se identifican algunos granos con dimensiones inferiores a 100 nm, los cuales muestran una buena uniformidad del material al no presentar un exceso de porosidades en las películas, las cuales podrían inducir corrientes de cortocircuito. Además, se observa que, debido al tamaño extremadamente pequeño de las partículas, es posible que se presenten resistencias parasitarias que podrían afectar al transistor de película delgada [27].

Los análisis composicionales obtenidos mediante esta microscopía, en concordancia con los resultados de XRD y UV-Vis, indican que el material es óxido de zinc y presenta una buena uniformidad. Los resultados de estas mediciones muestran un porcentaje atómico de 56.56 % de átomos de oxígeno y 46.44 % de átomos de zinc, lo que permite deducir que el material está fuera de la estequiometría. Sin embargo, el óxido de zinc es un material cuya conductividad se atribuye a las vacancias de oxígeno, contrariamente a lo observado en las películas, que exhiben una baja resistividad. Esto puede deberse a impurezas no detectadas en la medición realizada. Un factor que puede influir en cambios en la conductividad es el crecimiento de cristales de acetato de zinc, ya que, al poseer enlaces carbono-oxígeno, puede favorecer una menor cantidad de enlaces oxígeno-zinc, lo que afecta la conductividad del material, puesto que una parte del exceso de oxígeno en la estructura está pasivada por la formación de cristales de acetato de zinc, dejando vacancias de oxígeno en las moléculas de óxido de zinc. Además, el análisis por AFM permite observar cómo las formaciones granulares en la superficie de la película de ZnO, y también el contraste observado en la Figura 3.6, muestran zonas más brillantes. Esto se debe a que dichas zonas presentan una mayor densidad de carga, lo que provoca una reducción en la resistividad superficial del material depositado.

Por otro lado, las mediciones realizadas mediante microscopía de fuerza atómica coinciden con las obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, ya que el óxido de zinc presenta aglomerados esféricos, como se observa en ambas mediciones.

3.4 CONDUCTIVIDAD AFM

Para comprender el papel que desempeñan los defectos o impurezas en la conductividad de las películas de ZnO, se realizó un estudio de microscopía de conductividad por AFM. Este análisis facilitó el acceso a la densidad de defectos puntuales responsables de la formación de caminos conductores a lo largo del espesor del semiconductor de ZnO y, en consecuencia, a la conductividad observada en ensayos macroscópicos. La Figura 3.7 muestra la morfología de las películas de ZnO y los mapas de conductividad obtenidos simultáneamente. Las películas analizadas fueron depositadas sobre sustratos de ITO para descartar la posible migración de fluoruro al emplear FTO. El tiempo de deposición fue de 7 minutos, utilizando dos condiciones de flujo de gas portador: aire y nitrógeno. En los mapas de conductividad, se identifican defectos nanométricos que generan vías de conductividad. Dichos defectos pueden ser de naturaleza morfológica, estequiométrica o estructural. Es probable que los defectos estructurales se deban a la presencia de óxidos no cristalinos; las mediciones de EDS mostraron un exceso de oxígeno. A partir de los mapas de conductividad, es posible comprender el origen de la conductividad macroscópica detectada, ya que en un área de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ se observa una alta densidad de defectos, la cual se intensifica cuando se emplea nitrógeno como gas portador.

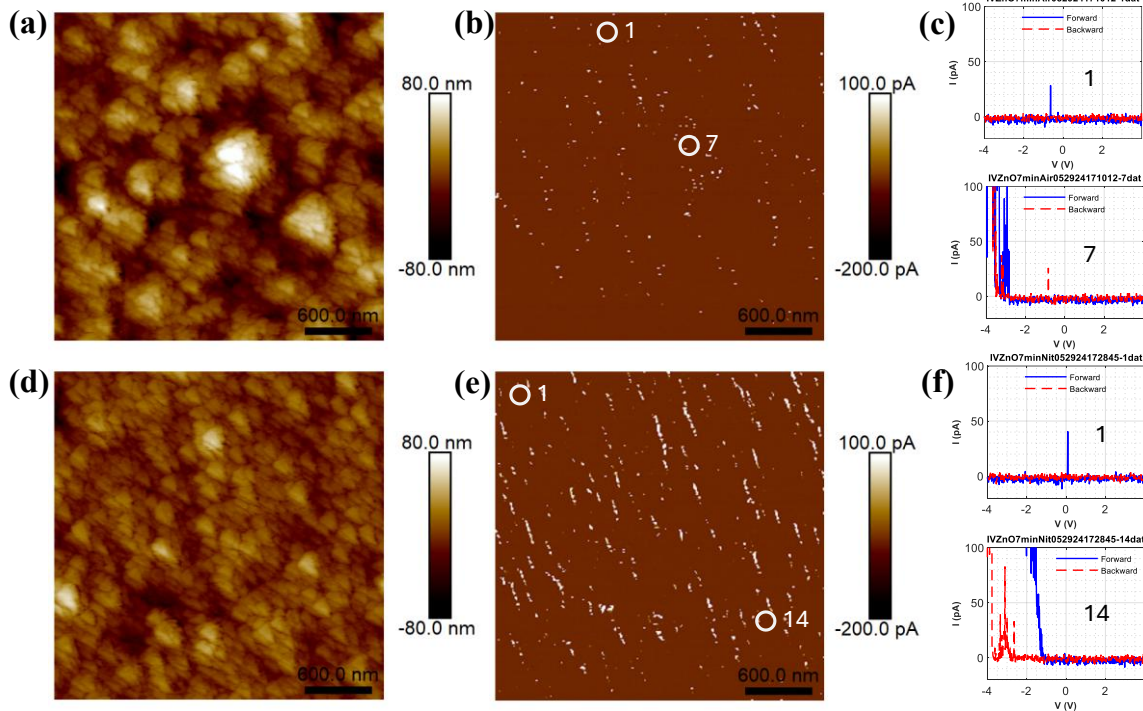


Figura 3.7 [28] Morfología, mapas de conductividad y curvas I-V Morfología, mapas de conductividad y curvas I-V de (a-c) películas de ZnO con flujo portante de aire y (d-f) películas de ZnO con flujo portante de nitrógeno depositadas durante siete minutos. La rugosidad cuadrática media fue de 21 y 13 nm para las películas de ZnO depositadas con flujo de arrastre de aire y nitrógeno, respectivamente. Para obtener los mapas, se aplicaron +2Vcc a través de la platina del equipo AFM. El sustrato ITO se conectó eléctricamente a la platina

Se adquirieron curvas I-V en varios lugares de las películas para examinar el comportamiento de la corriente con voltajes variables. Las curvas I-V que están alejadas de las regiones conductoras no revelan caminos conductores para sesgos positivos o negativos, como se ve en las curvas etiquetadas como 1 [Figura 3.7 c]. Esto indica que, bajo las condiciones de polarización empleadas, el ZnO no conduce. Sin embargo, cuando la medición de la curva I-V se realiza cerca de un defecto con una trayectoria conductora, la curva I-V muestra un comportamiento asimétrico con trayectorias conductoras para polarización negativa, como se ve en

las curvas características etiquetadas 7 y 14 [Figura 3.7 (f)]. Por tanto, los defectos nanométricos son responsables de la conductividad macroscópica observada. El origen de los defectos que causan las rutas de conductividad puede provenir de las condiciones experimentales, pero es probable que un proceso de optimización reduzca la densidad de defectos.

Tabla 3.3. Esta tabla muestra los resultados de las mediciones en las películas depositadas con aire para M1 y M2, y con nitrógeno para M3 y M4 en la dirección del plano 002.

Muestra	Tamaño de Cristal(nm)	Densidad de Dislocaciones (x10 ⁻³ 1/nm ²)	Micro estrés (x10 ⁻³)	Coefficiente de Texturizado	Resistividad Hall (Ω/cm ²)	Energía de Banda Prohibida (eV)	Concentración de cargas (cm ⁻³)
M1	18	4.78	5.81	2.15	-	3.15	-
M2	19	4.97	5.3	2.4	14.4	3.18	2.06E+18
M3	18	4.1	5.2	3.52	39.6	3.17	2.69E+17
M4	17	5.2	6.1	4.03	0.53	3.19	3.51E+18

3.5 DISPOSITIVO TIPO CANTILÉVER

El dispositivo tipo cantiléver propuesto presenta una estructura de transistor de película delgada (TFT) colocado sobre una barra de silicio oxidada, como se muestra en la Figura 3.8. En dicha Figura se presenta la estructura final utilizada para medir el efecto piezoresistivo del ZnO, junto con el diagrama electrónico del dispositivo propuesto.

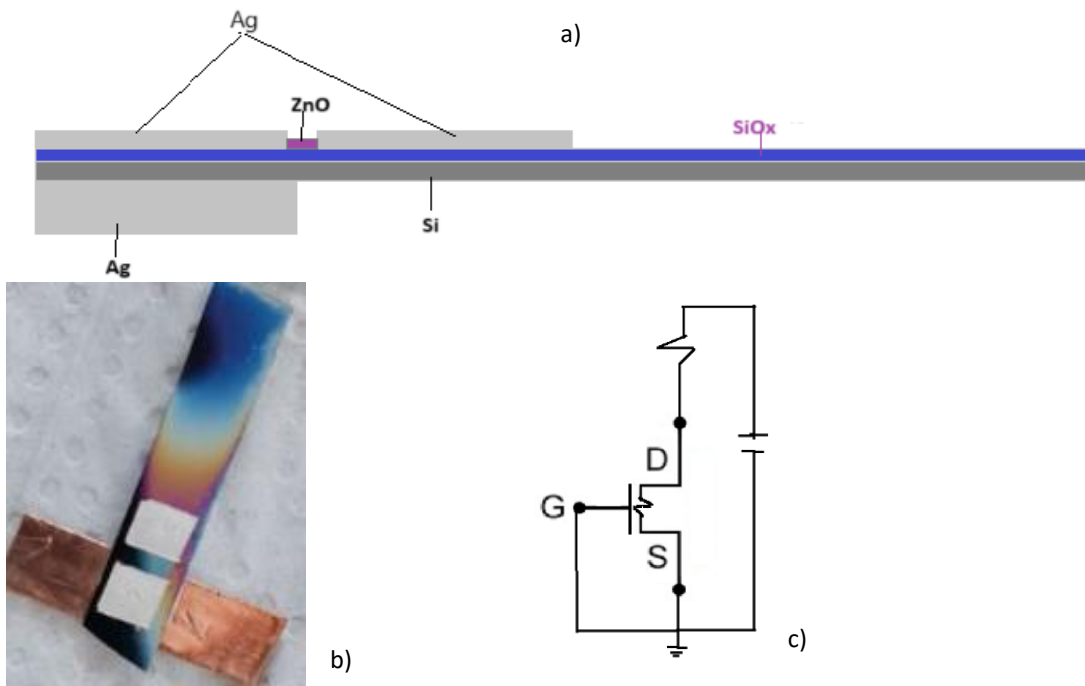


Figura 3.8 En esta figura se muestran a) vista lateral del dispositivo tipo cantilever, b) imagen superior del dispositivo trabajado y c) diagrama electrónico del dispositivo propuesto.

Las curvas de capacitancia-voltaje del dispositivo MOS asociado a la estructura tipo trampolín se presentan en la Figura 3.9. fueron medidas entre la base de la oblea y el contacto superior donde se encuentra el drenaje en la zona del extremo fijo. En estas curvas, se observan desviaciones respecto al comportamiento ideal, atribuibles a la técnica de deposición del óxido utilizada en este trabajo, es decir, la técnica de espray pirólisis ultrasónico. Esta técnica puede inducir la presencia de cargas atrapadas en el óxido, afectando la linealidad esperada en la unión MOS.

Adicionalmente, la naturaleza del dieléctrico empleado, en este caso, óxido de aluminio, puede generar defectos en la interfaz óxido/semiconductor. En términos generales, un óxido MOS real contiene inevitablemente defectos o “cargas”, que pueden localizarse tanto en el volumen del óxido como en su interfaz con el semiconductor. Estas cargas fueron clasificadas en cuatro tipos generales por un comité de científicos en 1980 [33,34].

1. Carga de óxido fija
2. Carga iónica móvil
3. Carga atrapada en la interfase
4. Carga atrapada en el óxido

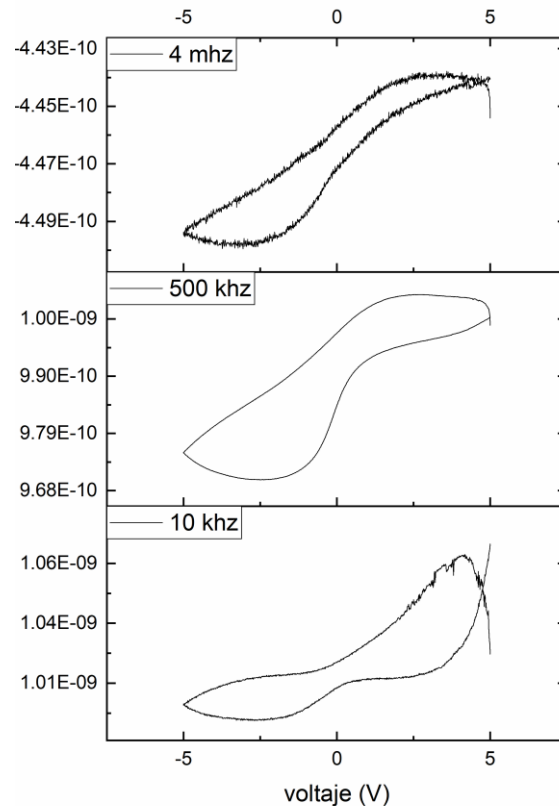


Figura 3.9 Graficas C – V del dispositivo propuesto a diferentes frecuencias

La influencia de estas cargas sobre el comportamiento de la estructura MOS puede provocar desplazamientos o alteraciones en las curvas características, modificando la operación del dispositivo, como se puede ver en la Figura 3.9.

En la Figura 3.10 se muestra la curva característica de un transistor de efecto campo, en la cual se identifican las regiones de acumulación y saturación. Debido a que las películas de ZnO obtenidas poseen espesores que superan los 400 nm, se evidencian cambios abruptos en la transición entre ambas regiones.

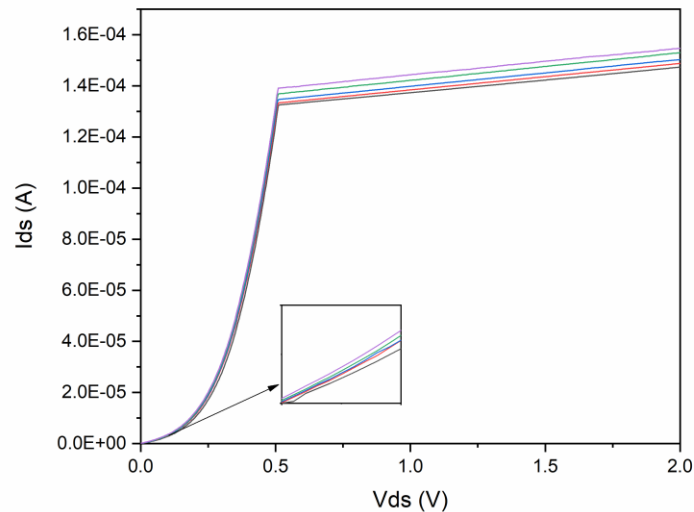


Figura 3.10 Aquí se presenta la gráfica I_{ds} vs V_{ds} de las mediciones tomadas al dispositivo tipo cantilever

Para analizar los mecanismos de transporte de carga en el dispositivo, se pueden emplear los siguientes modelos teóricos:

- a) Conducción Schottky (o termiónica)
- b) Efecto de túnel directo
- c) Efecto Fowler-Nordheim
- d) Conducción Frenkel-Poole
- e) Conducción por saltos (hopping conduction)
- f) Corriente limitada por carga espacial

El transporte de carga en dispositivos de película delgada (TFT) puede seguir diversos mecanismos dependiendo de la estructura del dispositivo, el espesor de la capa activa, el tipo de contactos y la presencia de trampas en el material. En este estudio, se analizaron las curvas I - V obtenidas experimentalmente para películas

de ZnO con un espesor aproximado de 700 nm, con el fin de identificar los mecanismos dominantes en la conducción eléctrica.

Se evaluaron seis posibles mecanismos: conducción Schottky (termiónica), efecto de túnel directo, efecto Fowler–Nordheim, conducción Poole–Frenkel, conducción por saltos (hopping conduction) y corriente limitada por carga espacial (SCLC). A continuación, se presenta el análisis detallado y su relación con las curvas experimentales.

La conducción Schottky ocurre en la interfaz metal–semiconductor, donde los portadores deben superar una barrera de potencial Φ_B para inyectarse desde el contacto metálico hacia el semiconductor, la corriente sigue la forma:

$$J = A^* T^2 \exp[-q(\Phi_B - \Delta\Phi_S) / (kT)] \quad (3.1)$$

Donde $\Delta\Phi_S = \sqrt{qE / (4\pi\epsilon)}$ representa la reducción de la barrera inducida por el campo eléctrico. Experimentalmente, este mecanismo se identifica cuando la gráfica $\ln(J)$ vs. \sqrt{E} es lineal. En los resultados obtenidos, varias muestras presentaron correlaciones superiores a $R^2 = 0.90$, lo que sugiere que la inyección Schottky desde el contacto metálico es un proceso dominante en el régimen de bajo a medio voltaje.

La conducción Poole–Frenkel implica la liberación de portadores atrapados en estados defectuosos dentro del volumen del material bajo la influencia de un campo eléctrico. Su identificación se fundamenta en la linealización de $\ln(J/E)$ versus \sqrt{E} . En este estudio, las curvas experimentales también fueron ajustadas a este modelo, aunque con coeficientes de correlación ligeramente inferiores en comparación con el modelo Schottky. Esto sugiere que la conducción facilitada por trampas contribuye al transporte, especialmente en campos eléctricos intermedios.

La presencia de trampas es coherente con la histéresis observada en las curvas C–V.

La corriente limitada por carga espacial (SCLC) se presenta cuando la inyección de portadores es eficiente y la concentración de portadores libres es baja, de manera que la corriente está limitada por la carga transportada en el semiconductor, en este régimen:

$$I \propto V^m \quad (3.2)$$

Donde $m = 2$ corresponde al caso ideal sin trampas (ley de Mott–Gurney) y $m > 2$ indica conducción limitada por trampas. En las curvas analizadas, se obtuvieron pendientes entre $m \approx 5$ y $m > 10$ en $\log(I)$ – $\log(V)$, lo que confirma un régimen de SCLC con trampas, característico en películas de ZnO policristalino.

Los mecanismos de túnel directo y Fowler–Nordheim se descartan en este caso, ya que requieren campos eléctricos del orden de MV/cm y barreras extremadamente delgadas (< 10 nm), condiciones que no corresponden a películas de 700 nm.

En conclusión, el transporte en los TFT de ZnO estudiados puede describirse en tres regímenes principales: a bajo voltaje predomina la emisión Schottky; a voltajes intermedios, contribuye el mecanismo Poole–Frenkel asociado a trampas; y a voltajes altos, se observa claramente un comportamiento de corriente limitada por carga espacial con trampas (SCLC).

El análisis se centra en la región de acumulación del dispositivo, dado que es en esta zona donde se evidencia el cambio en la resistividad del material. Por consiguiente, al examinar los dispositivos con películas semiconductoras de ZnO, se ha optado por dicha región para la evaluación de las curvas características, las cuales se muestran en las Figuras siguientes.

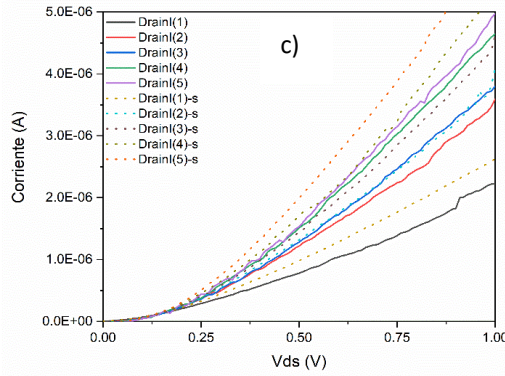
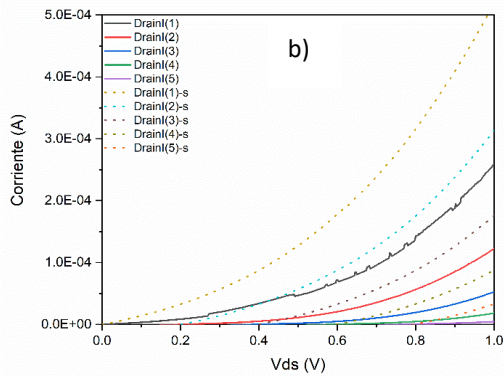
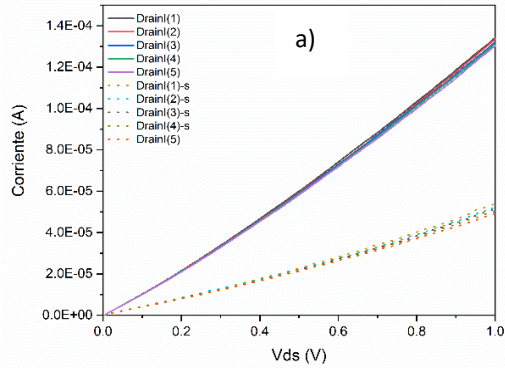
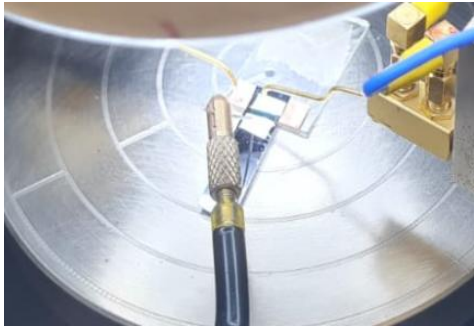


Figura 3.11. a) Dispositivo depositado sobre una barra de silicio en la que se emplea SiO_2 crecido mediante horno a $1000\text{ }^\circ\text{C}$; b) gráfica del dispositivo depositado sobre una oblea de silicio oxidada mediante la técnica NAOS; c) gráfica del dispositivo depositado sobre una oblea de silicio utilizando Al_2O_3 como óxido. Cada una de las gráficas presenta las curvas corriente-voltaje obtenidas para los dispositivos TFT con capa activa de ZnO, con un paso de voltaje de compuerta de 0.2 V .

En la Figura 3.11 (a, b, c), se presentan las curvas corriente-voltaje obtenidas para los dispositivos TFT depositados sobre barras de silicio, con mediciones en el rango de 0 a 1 V . En estas gráficas, las líneas sólidas representan el estado de reposo del dispositivo, mientras que las líneas punteadas corresponden al estado bajo la aplicación de un esfuerzo mecánico en el extremo libre del cantiléver. La magnitud de esta fuerza aplicada es de 0.236 N , determinada mediante la ecuación de deformación para un cantiléver.

$$\delta = \frac{PL^3}{3EI} \quad (3.3)$$

Donde, d (δ) es la deflexión máxima de la viga

P es la carga puntual aplicada al final de la viga

L es la longitud de la viga

E es el módulo de elasticidad del material de la viga

I es el momento de inercia de la sección transversal de la viga.

Donde $E_{si} = 180$ GPa, el momento de inercia se calcula como:

$$I = \frac{ab^3}{12} \quad (3.4)$$

Así, la ecuación para la carga puntual aplicada en el extremo libre se expresa como:

$$\frac{\delta^3 E a b^3}{12 L^3} = P \quad (3.5)$$

Sustituyendo los valores correspondientes:

$$\frac{0.0005 * 3 * 112000000000 * 0.005 * 0.0003^3}{12 * 0.02^3} = 0.236N$$

La masa resultante es de aproximadamente 24 g.

En la Figura 3.11a, se observa un desplazamiento de las curvas hacia valores inferiores, lo que indica una disminución en la pendiente de la curva I-V y se atribuye a un aumento en la resistividad del material. Dado que la película fue depositada sobre SiO_2 , pueden ocurrir efectos en la interfaz de los materiales que provocan la dispersión de las cargas, incrementando la resistividad del ZnO.

Por otro lado, en las Figuras 3.11b y 3.11c, se observa una disminución en la resistividad bajo la aplicación de esfuerzo. Esto se atribuye a que, cuando se aplica tensión mecánica en la dirección [0001] de las películas de ZnO, se puede inducir el fenómeno de metalización, lo que resulta en una reducción de la resistividad de la película.

Adicionalmente, en las gráficas de la Figura 3.12 (a, b, c), se observa que, al modificar el voltaje de compuerta, se produce un desplazamiento en las curvas características del dispositivo. Este fenómeno facilita el transporte de cargas y permite que el efecto piezoresistivo sea modulado, mejorando la sensibilidad del dispositivo.

De acuerdo con las Figuras 3.11 y 3.12, se evidencia una variación en las curvas como resultado de la aplicación de esfuerzos mecánicos. Sin embargo, al correlacionar los datos de la Figura 3.12c con las ecuaciones del modelo Enz-Krummenacher-Vittoz (EKV):

$$I_d = I_{dsat} \cdot \ln^2 \left(1 + e^{\frac{k(V_{gs} - V_{th})}{2V_T}} \right) \cdot \left(1 - e^{-\frac{V_{ds}}{V_T}} \right) \quad (3.7)$$

Se obtienen las curvas ideales del transistor, como se muestra en la Figura 3.14. Esto permite una comparación directa con la Figura 3.13, proporcionando una validación adicional del comportamiento esperado del dispositivo.

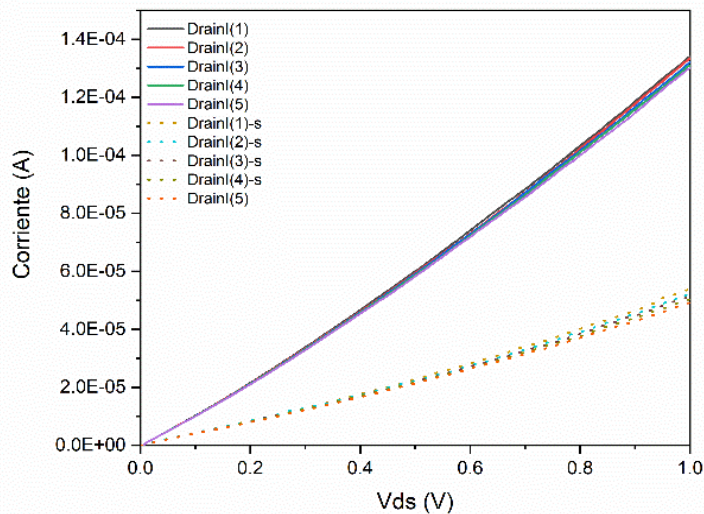


Figura 3.13 curva corriente-voltaje obtenidas para los dispositivos TFT con capa activa al ZnO con un paso de 0.2 V en el voltaje de compuerta V_{gs} .

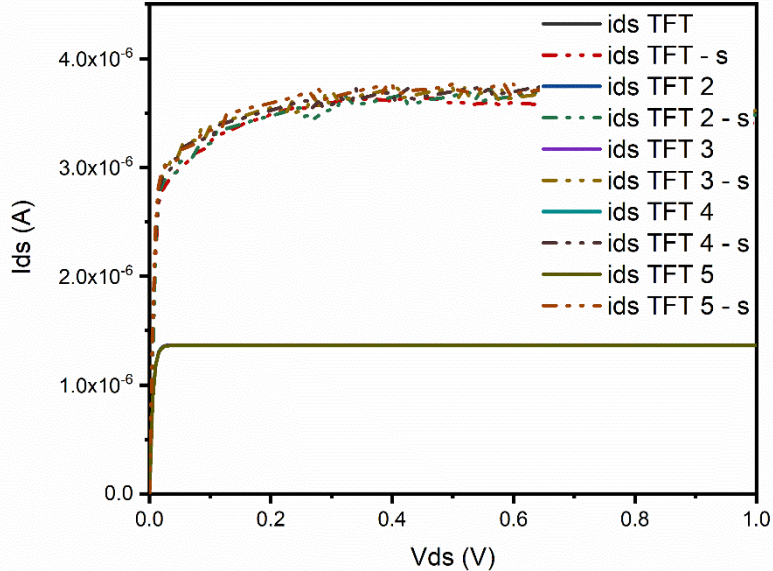


Figura 3.14 curvas ideales del transistor obtenidas con las ecuaciones del modelo Enz-Krummenacher-Vittoz (EKV) para los dispositivos TFT con capa activa al ZnO con un paso de voltaje de compuerta de 0.2 V.

Al comparar estas curvas, lo que podemos observar es que en la Figura 3.14 tenemos una curva parecida a la de un transistor de efecto de campo, mientras que en la Figura 3.13 solo estamos obteniendo una curva que nos denota la existencia de una zona de acumulación de carga; sin embargo, esta curva no llega a alcanzar las zonas de inversión y saturación de la curva característica, como se puede observar en la curva 3.14, por lo que se puede inducir que el transporte de carga se está viendo afectado de alguna manera. Esto es coherente con las curvas de C-V obtenidas para los dispositivos, las cuales nos muestran que hay múltiples defectos que evitan que el transporte de carga sea el adecuado para que el dispositivo funcione de forma óptima.

Tal como se analizó en la parte de C-V, un óxido MOS real contiene inevitablemente defectos o "cargas", que pueden localizarse tanto en el volumen del óxido como en su interfaz con el semiconductor.

1. Carga de óxido fija

2. Carga iónica móvil
3. Carga atrapada en la interfase
4. Carga atrapada en el óxido

Por lo que se necesitaría hacer un análisis más detallado de los óxidos usados en el dispositivo; sin embargo, al no ser el fin de esta tesis, se deja como trabajo a futuro para la optimización del dispositivo.

Por otro lado, se puede observar que la aplicación de esfuerzo en ambos casos logra modificar las curvas I-V, ya que en ambas circunstancias se evidencian cambios en dichas curvas, tanto en estado de reposo como después de aplicarles un esfuerzo en el extremo libre del cantiléver. Este desplazamiento se atribuye al cambio en la resistividad del material, como se indica en la siguiente ecuación.

$$R_{ch} = \frac{V_{ds}}{I_d} \quad (35)$$

$$R_{ch} = \rho \frac{W}{L} \quad (36)$$

Y al sustituir la ecuación 35 en la 36, obtenemos la resistividad, como se ve en la siguiente ecuación.

$$\rho = R_{ch} \frac{L}{W} \quad (37)$$

Esto demuestra que el esfuerzo aplicado al dispositivo provoca cambios en la resistividad del material, mostrando así el efecto piezoresistivo del ZnO, el cual puede servir para aplicaciones en biosensores de tipo cantiléver, dando como resultado una mayor sensibilidad. Esto se debe a que, al estar polarizado el dispositivo y al poder modular el voltaje de la compuerta, podemos buscar la mejor zona de operación para el dispositivo propuesto.

CONCLUSIONES:

1. En el presente estudio, se ha logrado desarrollar un transistor de película delgada (TFT) en configuración tipo cantiléver, utilizando óxido de zinc (ZnO) como capa activa, depositado mediante la técnica de spray pirolisis ultrasónico (EPU). Las películas obtenidas mostraron un crecimiento preferencial en la dirección cristalográfica (002), particularmente bajo el uso de nitrógeno como gas portador, esto es validado gracias a la técnica de difracción de rayos X (XRD). Esta orientación resulta ventajosa para dispositivos electrónicos debido a su asociación con una mayor movilidad de portadores.
2. Se evaluaron sistemáticamente las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de ZnO. Se obtuvo una transmitancia óptica superior al 80 % y una energía de banda prohibida cercana a 3.14 eV, en concordancia con lo reportado para ZnO depositado mediante métodos químicos. La resistividad medida fue aproximadamente de $0.53 \Omega \cdot \text{cm}^2$, evidenciando una buena calidad eléctrica
3. El análisis morfológico, llevado a cabo mediante SEM y AFM, evidenció películas con aglomerados esféricos de tamaño inferior a 100 nm, bien distribuidos y con baja porosidad superficial. Esta morfología favorece una respuesta eléctrica homogénea en el canal activo. Además, los mapas de conductividad obtenidos por medio de AFM revelaron trayectorias de conducción localizadas, vinculadas a defectos puntuales de naturaleza estructural y/o estequiométrica, más frecuentes en las muestras depositadas con nitrógeno.
4. La caracterización eléctrica del dispositivo tipo cantiléver permitió evaluar el efecto piezoresistivo del ZnO, observándose un cambio en la resistividad del canal en función del esfuerzo aplicado. Las curvas I-V mostraron una

modulación clara en la conducción bajo deformación, validando el uso del ZnO como material piezoresistivo en dispositivos sensores.

5. Para establecer un punto de comparación entre el comportamiento teórico y experimental del TFT, se empleó el modelo EKV. Esta comparación facilitó la identificación de las discrepancias atribuibles a fenómenos no ideales, como defectos de interfaz, atrapamiento de cargas o imperfecciones en la morfología del canal, aspectos que deben ser considerados en el modelado de dispositivos reales.

6. En resumen, los resultados obtenidos demuestran que el ZnO depositado mediante EPU constituye un material de gran potencial para aplicaciones en sensores piezoresistivos de película delgada. La metodología experimental adoptada en esta tesis permite no solo caracterizar de manera integral las propiedades del material, sino también evaluar su funcionalidad dentro de una arquitectura de dispositivo. Como perspectiva futura, se sugiere profundizar en el estudio de los mecanismos de trampa y su relación con la respuesta dinámica del dispositivo, así como optimizar el proceso de depósito para mejorar la uniformidad y reducir la densidad de defectos en las películas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. H. Lam et al., "Ultrahigh frequency lensless ultrasonic transducers for acoustic tweezers application," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 110, no. 3, pp. 881–886, 2012, doi: 10.1002/bit. 24735.
- [2] M. Ohmukai, T. Nakagawa, and A. Matsumoto, "ZnO films deposited on glass by means of DC EPUttering," *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 10, pp. 1–7, 2016, doi: 10.4236/msce.2016.410001.
- [3] F. Hamelmann, "Thin film zinc oxide deposited by CVD and PVD," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 764, Art. no. 012001, 2016, doi: 10.1088/1742-6596/764/1/012001.
- [4] L. Fang et al., "Optical properties of ultrathin ZnO films fabricated by atomic layer deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 527, Art. no. 146818, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146818.
- [5] K. Mosalagae, D. M. Murape, and L. M. Lepodise, "Effects of growth conditions on properties of CBD-synthesized ZnO nanorods grown on ultrasonic spray pyrolysis-deposited ZnO seed layers," *Heliyon*, vol. 6, no. 7, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04458.
- [6] J. A. Vargas-Rueda et al., "Preparación y estudio de propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de películas delgadas de sulfuro de zinc para aplicación fotovoltaica," *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Exactas Fís. Nat.*, vol. 44, no. 173, pp. 937–950, 2020, doi: 10.18257/raccefyn. 1032.
- [7] A. Danciu et al., "The effect of annealing in nitrogen atmosphere on the structure, photoluminescence, and electrical properties of Li and Cu doped sol-gel ZnO films," in *Proc. Int. Semicond. Conf. (CAS)*, 2014.
- [8] W. Sinornate, H. Mimura, and W. Pecharapa, "Structural, morphological, optical, and electrical properties of sol–gel derived Sb-doped ZnO thin films annealed under different atmospheres," *Phys. Status Solidi A*, vol. 218, no. 1, Art. no. 2000233, 2021, doi: 10.1002/pssa. 202000233.

- [9] A. M. Osorio Anaya et al., “Determinación del tamaño de nanopartículas de óxido de zinc sintetizadas empleando la ecuación de Scherrer,” *Rev. Inst. Investig. Fac. Geol. Minas Metal. Cienc. Geogr. UNMSM*, vol. 26, no. 51, Art. no. e25344, 2023, doi: 10.15381/iigeo.v26i51.25344.
- [10] A. O. Bokuniaeva and A. S. Vorokh, “Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1410, Art. no. 012057, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1410/1/012057.
- [11] U. Holzwarth and N. Gibson, “The Scherrer equation versus the ‘Debye–Scherrer equation’,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, p. 534, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.145.
- [12] A. Borbély, “The modified Williamson–Hall plot and dislocation density evaluation from diffraction peaks,” *Scr. Mater.*, vol. 217, Art. no. 114768, 2022, doi: 10.1016/j.scriptamat.2022.114768.
- [13] V. S. Vinila and J. Isac, “Synthesis and structural studies of superconducting perovskite GdBa₂Ca₃Cu₄O_{10.5+δ} nanosystems,” in *Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*, ch. 14, pp. 319–341, 2022, doi: 10.1016/b978-0-12-820558-7.00022-4.
- [14] F. Aousgi et al., “Effect of substrate temperature on the structural, morphological, and optical properties of Sb₂S₃ thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 350, pp. 19–24, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.01.126.
- [15] J. G. Zheng, “Dislocations in nanocrystalline SnO₂ thin films,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 73, no. 3, pp. 93–100, 1996, doi: 10.1080/095008396180885.
- [16] P. Jayaram, P. P. Pradyumnán, and S. Z. Karazhanov, “Micro-strain, dislocation density and surface chemical state analysis of multication thin films,” *Physica B Condens. Matter*, vol. 501, pp. 140–145, 2016, doi: 10.1016/j.physb.2016.08.018.

- [17] G. Turgut et al., "Effect of Nb doping on structural, electrical and optical properties of spray deposited SnO₂ thin films," *Superlattices Microstruct.*, vol. 56, pp. 107–116, 2013, doi: 10.1016/j.spmi.2013.01.004.
- [18] Y. Zhang et al., "Direct to indirect band gap transition in ultrathin ZnO nanowires under uniaxial compression," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 11, 2009, doi: 10.1063/1.3104852.
- [19] K. Davis et al., "Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol–gel synthesis of solvent-driven shape-controlled crystal growth," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 26, pp. 14638–14648, 2019, doi: 10.1039/c9ra02091h.
- [20] N. B. Khelladi and N. E. C. Sari, "Optical properties of ZnO thin film," *Adv. Mater. Sci.*, vol. 13, no. 1, 2013, doi: 10.2478/adms-2013-0003.
- [21] A. Kashuba et al., "Growth, crystal structure and optical properties of Al-doped ZnO thin films," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 717, no. 1, pp. 72–79, 2021, doi: 10.1080/15421406.2020.1860530.
- [22] D. Segets, J. Gradl, R. K. Taylor, V. Vassilev, and W. Peukert, "Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy," *ACS Nano*, vol. 3, no. 7, pp. 1703–1710, 2009, doi: 10.1021/nn900223b.
- [23] N. A. Bakr, S. A. Salman, and M. N. Ali, "Effect of Fluorine Doping on Structural and Optical Properties of SnO₂ Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method," *Advances in Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 23–30, 2016, doi: 10.11648/j.am.20160504.12.
- [24] Z. Song et al., "Characterization of optical properties of ZnO nanoparticles for quantitative imaging of transdermal transport," *Biomed. Opt. Express*, vol. 2, no. 12, pp. 3321–3333, 2011, doi: 10.1364/BOE.2.003321.

- [25] K. Singh et al., "Light-absorption-driven photocatalysis and antimicrobial potential of PVP-capped zinc oxide nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 13, Art. no. 13886, 2023, doi: 10.1038/s41598-023-41103-7.
- [26] Y.-R. Liu, X. Tang, Q. Zeng, and J.-P. Lai, "Impacts of ultraviolet absorption by zinc oxide nanoparticle modifiers on asphalt aging," *Sci. Rep.*, vol. 14, Art. no. 19918, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-70875-9.
- [27] A. F. Abdulrahman, A. A. Barzinjy, S. M. Hamad, and M. A. Almessiere, "Impact of radio frequency plasma power on the structure, crystallinity, dislocation density, and the energy band gap of ZnO nanostructure," *ACS Omega*, vol. 6, no. 47, pp. 31605–31614, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c04105.
- [28] E. Rincón-Suárez et al., "Structural, optical and electrical properties of ZnO thin films deposited in the plane direction (002) by ultrasonic spray pyrolysis using nitrogen as carrier gas," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 320, Art. no. 118430, 2025, doi: 10.1016/j.mseb.2025.118430.
- [29] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2007.
- [30] E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal–Semiconductor Contacts*, 2nd ed. Oxford, U.K.: Clarendon Press, 1988.
- [31] M. A. Lampert and P. Mark, *Current Injection in Solids*. New York, NY, USA: Academic, 1970.
- [32] Ü. Özgür et al., 'A comprehensive review of ZnO materials and devices,' *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.