

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**Caracterización y estudio de dispositivos basados en  
nanoestructuras de ZnO:Co para su aplicación en  
memorias no volátiles usando una configuración tipo  
transistor**

**Cristian Leonardo Terán Ramírez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Programa de Maestría en Física - Profundización  
Bogotá, Colombia  
2022



# Caracterización y estudio de dispositivos basados en nanoestructuras de ZnO:Co para su aplicación en memorias no volátiles usando una configuración tipo transistor

**Cristian Leonardo Terán Ramírez**

Tesis de grado presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias - Física**

Director:  
Anderson Dussan Cuenca, Ph.D.

Grupo de Investigación:  
Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones - MNYSA

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Programa de Maestría en Física  
Bogotá, Colombia  
2022



A mis amada: Alexandra Rodríguez.  
A mis padres: William Fernando Terán y Maria  
Luisa Ramírez.

La mente es como un paracaídas... Solo funciona si la tenemos abierta.  
- **Albert Einstein** (1879 – 1955)



# Agradecimientos

Quiero agradecer a mi amada Alexandra por su cariño, su comprensión y su apoyo incondicional, lo cual para mí se convirtió en una fuente de motivación para culminar exitosamente mi formación académica.

También quiero agradecer mis padres, ya que su comprensión y ayuda me permitieron escalar poco a poco cada peldaño de mi desarrollo como persona, estudiante, profesional y docente gracias a su gran ejemplo.

Por otra parte, también quiero dar un agradecimiento especial al Profesor Anderson Dussan por la oportunidad que me brindó para sumergirme en el mundo de la física, y a mis compañeros del grupo, Heiddy y Jorge, por su amistad, su apoyo y su guía en el desarrollo de este trabajo.



# Resumen

**Palabras clave:** Memorias no volátiles, DC Magnetron Sputtering, Conmutación resistiva, Memristor

En este trabajo se prepararon muestras de películas delgadas de óxido de zinc dopadas con cobalto (ZnO:Co) por medio del método de pulverización catódica (DC magnetron co-sputtering), variando los parámetros de síntesis como la temperatura del sustrato, tiempo de depósito y potencia de los blancos. Con el objetivo de identificar los efectos sobre las propiedades estructurales, la morfología y las características eléctricas, se realizaron medidas de difracción de rayos X (XRD), de microscopía electrónica de barrido (SEM), de microscopía de fuerza atómica (AFM) y medidas de tensión - corriente (curvas IV). Las muestras sintetizadas se sometieron a un proceso de recocido posterior a una temperatura de 473K durante un tiempo de 2 horas.

Se encontró la presencia de la fase Wurtzita a partir de las medidas de XRD, observando una correlación entre el tamaño de los cristallitos, la potencia de los blancos y la temperatura de depósito. Adicionalmente, se identificó que la forma y el tamaño de los granos dependen de la potencia de los blancos, notando granos con forma de escamas en las muestras de ZnO y conglomeraciones de granos en las muestras con cobalto. Por otra parte, se observó la curva tipo alas de mariposa en las medidas eléctricas tomadas, evidenciando el comportamiento característico de conmutación resistiva de los memristores. Finalmente, a partir de las mediciones magnéticas complementarias, se observa que las muestras tienen un comportamiento paramagnético a pesar de la inherente característica magnéticas de los granos de cobalto.



# Abstract

**Keywords:** Non-volatile memories, DC Magnetron Sputtering, Resistive Switching, Memristor

In this work, samples of cobalt-doped zinc oxide thin films (ZnO:Co) were prepared by means of DC magnetron co-sputtering method, varying the synthesis parameters such as substrate temperature, deposition time and target power. In order to identify the effects on the structural, morphology and electrical characteristics, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and current - voltage (IV) measurements were performed. The synthesized samples were subjected to a subsequent annealing process at a temperature of 473K for a 2 hours.

The presence of the Wurtzite phase was found from the XRD measurements, observing a correlation between the size of the crystallites, the power of the targets and the deposition temperature. Additionally, it was identified that the shape and size of the grains depend on the target power, noting flake-shaped grains in the ZnO samples and grain conglomerations in the cobalt samples. On the other hand, the butterfly-wing type curve was observed in the electrical measurements taken, evidencing the characteristic behavior of resistive switching of memristors. Finally, from the complementary magnetic measurements, it was observed that the samples have a paramagnetic behavior despite the inherent magnetic characteristics of the cobalt grains.

# Contenido

<b>Resumen</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>XVI</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Marco Teórico</b>	<b>6</b>
2.1 Memorias en dispositivos electrónicos . . . . .	6
2.1.1 Clasificación de memorias . . . . .	6
2.1.2 Tecnologías en memorias volátiles . . . . .	7
2.1.3 Tecnologías en memorias no volátiles . . . . .	9
2.2 Memristores . . . . .	12
2.3 Estado del arte . . . . .	14
2.4 Propiedades del <i>ZnO</i> : Generalidades . . . . .	17
2.5 Técnicas de preparación del <i>ZnO</i> : Aspectos generales . . . . .	18
<b>3 Métodos y técnicas experimentales involucradas</b>	<b>23</b>
3.1 Propiedades estructurales - Difracción de rayos X . . . . .	23
3.1.1 Refinamiento Rietveld . . . . .	25
3.1.2 Ecuación de Scherrer . . . . .	25
3.2 Propiedades morfológicas - Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	26
3.3 Propiedades eléctricas - Resistencia . . . . .	28
3.4 Propiedades ópticas - Transmitancia espectral . . . . .	29
<b>4 Aspectos Experimentales</b>	<b>31</b>
4.1 Fabricación del compuesto <i>ZnO:Co</i> . . . . .	31
4.2 Caracterización Estructural . . . . .	33
4.3 Caracterización Morfológica . . . . .	34
4.4 Caracterización Eléctrica . . . . .	35
4.5 Caracterización Complementaria . . . . .	36
<b>5 Resultados y Análisis</b>	<b>38</b>
5.1 Propiedades Estructurales . . . . .	38

---

5.2	Propiedades Morfológicas . . . . .	41
5.3	Propiedades Eléctricas . . . . .	48
5.3.1	Configuración tipo memristor . . . . .	48
5.3.2	Configuración tipo transistor . . . . .	53
5.4	Propiedades Ópticas . . . . .	56
5.5	Propiedades Magnéticas . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>Perspectivas</b>	<b>67</b>
<b>8</b>	<b>Agradecimientos</b>	<b>68</b>
<b>9</b>	<b>Productos derivados de este trabajo</b>	<b>69</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>72</b>

# Lista de Figuras

1-1	Clasificación de los principales tipos de memoria volátil y no volátil . . . . .	2
1-2	Categorías de memorias semiconductoras estándar y memorias emergentes . . . . .	4
1-3	Revisión crítica de memorias emergentes . . . . .	5
2-1	Modelo de almacenamiento de información en una memoria . . . . .	6
2-2	Unidad básica de almacenamiento en la tecnología SRAM . . . . .	8
2-3	Unidad básica de almacenamiento en la tecnología DRAM . . . . .	8
2-4	Diagrama esquemático de un FGMOSFET. . . . .	9
2-5	Taxonomía de memorias. . . . .	11
2-6	Conmutación resistiva bipolar de un memristor basado en TiO <sub>2</sub> . . . . .	13
2-7	Diagrama esquemático de la estructura de un memristor con una configuración MIM . . . . .	15
2-8	Número de publicaciones anuales en función del año relacionadas con el término ZnO . . . . .	16
2-9	ZnO en una celda tipo Wurtzita . . . . .	18
2-10	Diagrama esquemático de los tres modos de crecimiento de ZnO a partir de MBE . . . . .	19
2-11	Diagrama esquemático de la técnica PLD . . . . .	20
2-12	Diagrama esquemático simplificado de un reactor ALD diseñado para el recubrimiento de muestras planas . . . . .	21
2-13	Sistema típico de depósito por medio de la técnica de pulverización catódica “sputtering” . . . . .	22
3-1	Diagrama esquemático del fenómeno de difracción de rayos X en un cristal . . . . .	24
3-2	Difractómetro de rayos X . . . . .	24
3-3	Diagrama esquemático de los componentes de un microscopio electrónico de barrido . . . . .	26
3-4	Tipos de interacciones entre el haz de electrones y la muestra en un equipo de microscopía electrónica de barrido . . . . .	27
3-5	Diagrama esquemático de la aplicación del método de Wenner para la medición de la resistividad superficial del material. . . . .	28
4-1	Esquema del proceso de síntesis de las películas delgadas de ZnO:Co . . . . .	33
4-2	Esquema de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica AFM . . . . .	34

4-3	Representación esquemática para medidas eléctricas sobre las muestras de ZnO:Co . . . . .	35
4-4	Pinza de sujeción de muestras para caracterización eléctrica . . . . .	36
5-1	Patrón de difracción de rayos X de película delgada de ZnO para diferentes temperaturas de depósito . . . . .	38
5-2	Patrón de difracción de rayos X de película delgada de ZnO para diferentes potencias del blanco de Cobalto . . . . .	39
5-3	Cambio en las características morfológicas en función de la potencia aplicada al blanco de cobalto sobre sustrato de Titanio (acercamiento de 5 $\mu\text{m}$ ). . . .	41
5-4	Cambio en las características morfológicas en función de la potencia aplicada al blanco de cobalto sobre sustrato de Titanio (acercamiento de 2 $\mu\text{m}$ ). . . .	42
5-5	Micrografía AFM de película delgada de ZnO para una temperatura de depósito de 423K . . . . .	42
5-6	Reconstrucción de la superficie de película delgada de ZnO para una temperatura de depósito de 423K realizada con el software <i>ImageJ</i> . . . . .	43
5-7	Cambio en las características morfológicas en función de la potencia aplicada al blanco de Cobalto . . . . .	43
5-8	Características morfológicas de película delgada de ZnO con $P_{Co} = 60\text{W}$ . . .	44
5-9	Cambio en las características morfológicas en función del tiempo de depósito para muestra con $P_{Co} = 40\text{W}$ . . . . .	44
5-10	Cambio en las características magnéticas en función de la potencia aplicada al blanco de Cobalto . . . . .	45
5-11	Cambio en las características magnéticas en función del tiempo de depósito con $P_{ZnO} = 100\text{W}$ y $P_{Co} = 40\text{W}$ . . . . .	46
5-12	Micrografía Kelvin Probe de muestra con $P_{ZnO}=120\text{W}$ . . . . .	47
5-13	Configuración de película delgada tipo memristor. . . . .	48
5-14	Curvas IV de películas delgadas sintetizadas en sustrato de Titanio con $P_{Co} = 0\text{W}$ . . . . .	49
5-15	Curvas IV de películas delgadas sintetizadas en sustrato de Titanio con $P_{Co} = 0\text{W}$ . Barrido de múltiples ciclos . . . . .	49
5-16	Curvas IV de películas delgadas sintetizadas en sustrato de Titanio con $P_{ZnO} = 100\text{W}$ y $P_{Co}$ variable. . . . .	51
5-17	Curvas IV de películas delgadas sintetizadas en sustrato de Titanio con $P_{ZnO} = 100\text{W}$ . Barrido de múltiples ciclos de -0.5V a 0.5V. . . . .	52
5-18	Configuración tipo transistor. . . . .	53
5-19	Curva IV de la configuración tipo transistor en escala logarítmica . . . . .	54
5-20	Curva IV de la configuración tipo transistor en escala lineal . . . . .	55
5-21	Propiedades ópticas de películas delgadas con $P_{Co} = 0\text{W}$ para diferentes potencias del blanco de ZnO y diferentes temperaturas de sustrato . . . . .	56

---

<b>5-22</b> Propiedades ópticas de películas delgadas con $P_{Co} = 0W$ para diferentes potencias del blanco de ZnO y diferentes temperaturas de sustrato . . . . .	58
<b>5-23</b> Propiedades ópticas de películas delgadas con $P_{ZnO} = 100W$ para diferentes potencias del blanco de Cobalto y diferentes temperaturas de sustrato . . . . .	60
<b>5-24</b> Propiedades ópticas de películas delgadas con $P_{ZnO} = 100W$ para diferentes potencias del blanco de Cobalto y diferentes temperaturas de sustrato . . . . .	62
<b>5-25</b> Curva de Magnetización en función del campo magnético para película delgada de ZnO:Co . . . . .	63

# Lista de Tablas

1-1	Estudio comparativo de características operacionales de las principales memorias volátiles y no volátiles comerciales . . . . .	3
2-1	Resumen de ventajas y desafíos de las memorias no volátiles emergentes. . .	12
4-1	Parámetros de síntesis para la fabricación de películas delgadas de ZnO:Co .	32
4-2	Parámetros de síntesis para la fabricación de películas delgadas de ZnO:Co cont. . . . .	32
5-1	Tamaño de cristalitas de películas delgadas de ZnO en función de la temperatura de sustrato y de la potencia aplicada al blanco de ZnO . . . . .	39
5-2	Tamaño de Cristalitas de películas delgadas de ZnO en función de la temperatura de sustrato y de la potencia aplicada al blanco de Co . . . . .	40
5-3	Estimación de la frecuencia de plasma, constante dieléctrica de alta frecuencia, densidad de portadores y bandgap óptico para películas de ZnO . . . . .	57
5-4	Índice de refracción y coeficiente de extinción con partes real e imaginaria de la función dieléctrica de muestras con $P_{ZnO} = 100W$ para diferentes temperaturas de depósito . . . . .	57
5-5	Estimación de espesores de películas delgadas de ZnO por medio del modelo de Swanepoel . . . . .	58
5-6	Estimación de la frecuencia de plasma, constante dieléctrica de alta frecuencia, densidad de portadores y bandgap óptico para películas de ZnO con variación en la potencia aplicada al blanco Cobalto . . . . .	60
5-7	Índice de refracción y coeficiente de extinción con partes real e imaginaria de la función dieléctrica de muestras con $P_{ZnO} = 100W$ para diferentes potencias del blanco de Cobalto . . . . .	61
5-8	Estimación de espesores de películas delgadas de ZnO:Co por medio del modelo de Swanepoel . . . . .	61



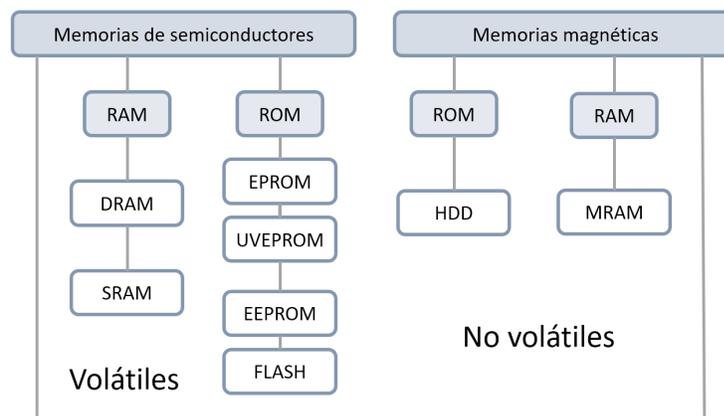
# 1 Introducción

Los dispositivos de base tecnológica, como los “smartphones”, consolas de videojuegos, tabletas y computadores entre otros, se han desarrollado de manera vertiginosa en el transcurso de los últimos años [1, 2]. Tan sorprendente es su desarrollo, que de manera continua se puede observar la evolución y desarrollo de empresas reconocidas lanzando al mercado la nueva versión de un teléfono celular o un computador con las mejores características desarrolladas por medio de lo último en tecnología disponible. Lo anterior es posible gracias a que el mercado de la “electrónica de consumo” es cada vez más amplio; en otras palabras, el público en general es un consumidor de estos dispositivos y siempre está en la búsqueda de los equipos con las mejores prestaciones que puedan desarrollarse comercialmente. De esta manera, las empresas de tecnología invierten una cantidad de sus recursos para la investigación y el desarrollo de técnicas o métodos que permiten mejorar las características de sus productos reduciendo a la vez sus costos de fabricación [1, 2, 3]. Con base en lo anterior se busca ofrecer a los usuarios equipos que pueden satisfacer sus necesidades, por ejemplo, en el caso de telefonía celular es posible mejorar la velocidad de navegación, la resolución de la cámara o la capacidad de almacenamiento de información entre otras características.

Una de las cualidades que más buscan los usuarios a la hora de elegir entre dos dispositivos electrónicos similares, es la capacidad de almacenamiento de información, y la regla de selección es simple: entre mayor sea su capacidad de almacenamiento, mucho mejor. La capacidad de almacenamiento de información de un dispositivo está determinada por las características técnicas de su memoria, pero se debe realizar la distinción entre los dos tipos de memoria que hacen parte de los equipos; por un lado existe una memoria denominada “volátil”, la cual está relacionada con el almacenamiento temporal de los datos que procesa la Unidad Central de Procesamiento del dispositivo (*Central Processing Unit*, CPU por sus siglas en inglés). Por otro lado, la memoria en donde se almacena la información de documentos como fotografías, archivos de texto, música entre otros se denomina memoria “no volátil”, y es ésta a la que los usuarios hacen referencia cuando hablan de capacidad de almacenamiento de información.

La cualidad más importante en una memoria no volátil es la capacidad de retención de la información durante un intervalo de tiempo muy extenso. Esta cualidad se ha venido desarrollando desde los años 50 con los dispositivos de almacenamiento magnético, cómo los

discos duros (*Hard Disk Drive*, HDD por sus siglas en inglés) y las memorias tipo “diskette” (*Floppy Disk*, FD por sus siglas en inglés) [4]. Posteriormente el desarrollo de los materiales semiconductores permitió fabricar memorias no volátiles a partir del efecto físico de almacenamiento de carga eléctrica en transistores MOSFET (*Metal Oxide Field Effect Transistor*, por sus siglas en inglés) de compuerta flotante, o más comúnmente conocidas como memorias Flash [4]. En la actualidad, ambas familias de tecnologías han madurado de forma considerable y comercialmente se encuentran disponibles para los usuarios en tiendas de tecnología. En la figura 1-1 se presenta una clasificación de los principales tipos de memoria volátil y no volátil acorde con lo soportado en textos específicos [5].



**Figura 1-1:** Clasificación de los principales tipos de memoria volátil y no volátil. Los acrónimos de los tipos de memorias presentados por sus siglas en inglés son: RAM (*Random Access Memory*), DRAM (*Dynamic Random Access Memory*), SRAM (*Static Random Access Memory*), ROM (*Read Only Memory*), EPROM (*Erasable Programmable Read Only Memory*), UVEPROM (*Ultra-Violet Erasable Programmable Read Only Memory*), EEPROM (*Electrically Erasable Programmable Read Only Memory*) y MRAM (*Magnetoresistive Random Access Memory*). Adaptado de [5].

A parte de la capacidad de retención, la capacidad de almacenamiento de información es una de las características de selección de una memoria no volátil frente a otra. Dependiendo de su aplicación, una memoria no volátil puede ser suficiente o no, por ejemplo, en un teléfono celular una capacidad de 8GB (*GigaByte*, por sus siglas en inglés) de almacenamiento puede ser más que suficiente para un usuario promedio. En contraste, si se habla de un centro de datos en donde se almacena la información de millones de usuarios, la misma capacidad de 8GB no sería de utilidad. En cuanto a capacidad de almacenamiento, las memorias tipo disco duro ofrecen capacidades muy superiores que su contra parte semiconductora, de esta manera la memoria tipo disco duro es la tecnología más empleada para almacenar grandes volúmenes de información.

Por otra parte, el tamaño del dispositivo de almacenamiento también es un factor de peso

en la selección. En este caso, las memorias semiconductoras presentan una enorme ventaja comparadas con las memorias tipo disco duro. Si bien su capacidad de almacenamiento es aún inferior, su tamaño es considerablemente menor, característica que hace a las memorias semiconductoras la opción preferida en aplicaciones móviles: teléfonos celulares, computadores portátiles, tabletas, entre otros.

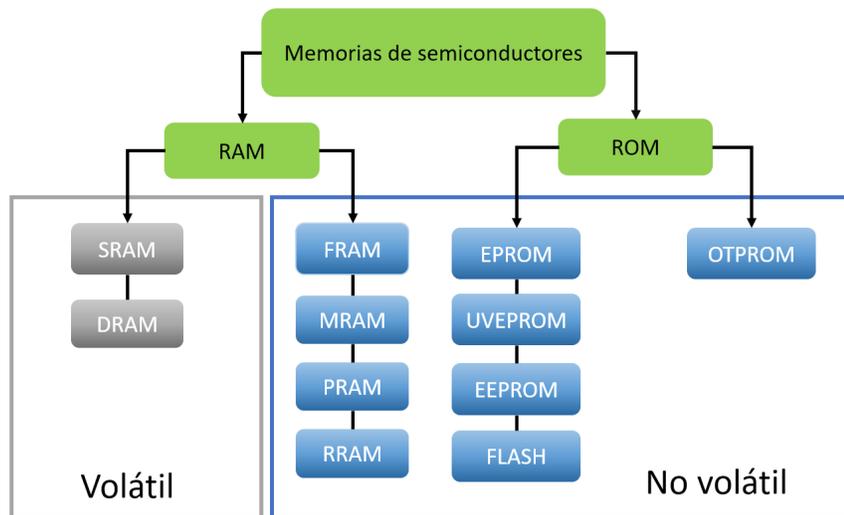
En este punto, comparar diferentes tecnologías de memorias no volátiles a partir de sus características de almacenamiento y su tamaño no es suficiente. Por este motivo se hace necesario definir y considerar otras cualidades técnicas de interés como la densidad de almacenamiento (capacidad de almacenamiento por unidad de volumen), eficiencia energética, velocidad de acceso, capacidad de retención (o robustez), durabilidad (o ciclos de escritura y lectura antes de falla) y costos de fabricación por unidad de información (costo por bit) entre otros. En la tabla 1-1 se presenta una comparación de algunas de estas características de diversas tecnologías de memorias. Las columnas SRAM y DRAM (Static Random Access Memory y Dynamic Access Memory) hacen referencia a los dos tipos principales de memorias volátiles empleados por los dispositivos electrónicos hoy en día. Como se puede apreciar, su capacidad de retención es considerablemente inferior a la presentada en los dispositivos FLASH y los HDD. Por el contrario, los tiempos de escritura y de lectura en las memorias volátiles así como su durabilidad son mucho mejores que su contra parte no volátil.

**Tabla 1-1:** Estudio comparativo de características operacionales de las principales memorias volátiles y no volátiles comerciales. Adaptado de [5].

	SRAM	DRAM	Flash (NAND)	HDD
Densidad Recíproca ( $F^2$ )	140	6-12	1-4	2/3
Energía por bit (pJ)	0.0005	0.005	0.00002	$5 \times 10^3 - 10^4$
Tiempo de lectura (ns)	0.1-0.3	10	100000	$5 - 8 \times 10^6$
Tiempo de escritura (ns)	0.1-0.3	10	100000	$5 - 8 \times 10^6$
Retención	tanto como V sea aplicado	<<segundos	años	años
Persistencia (ciclos)	$>10^{16}$	$>10^{16}$	$10^4$	$10^4$

Aunque la capacidad de almacenamiento de una memoria semiconductor es inferior comparada con una memoria tipo disco duro, su reducido tamaño provoca que esta tecnología sea la apropiada para las necesidades de los dispositivos móviles y, ante una necesidad de almacenamiento cada vez mayor, se han impulsado una serie de trabajos de investigación cuyo propósito ha sido incrementar la información que puede almacenarse en este tipo de memorias [5]. Como uno de los resultados de los trabajos anteriores, se han desarrollado los discos duros de estado sólido (*Solid State Disk*, SSD por sus siglas en inglés) cuyas capacidades de almacenamiento son cada vez más comparables con los discos duros convencionales. Sin embargo, esta no es la única tecnología desarrollada [1, 4, 6]. En la figura 1-2 se presenta una clasificación general de tecnologías de memorias semiconductoras y memorias emergentes. Las FRAM (Ferroelectric RAM), MRAM (Magnetic RAM), PRAM (Phase-change RAM),

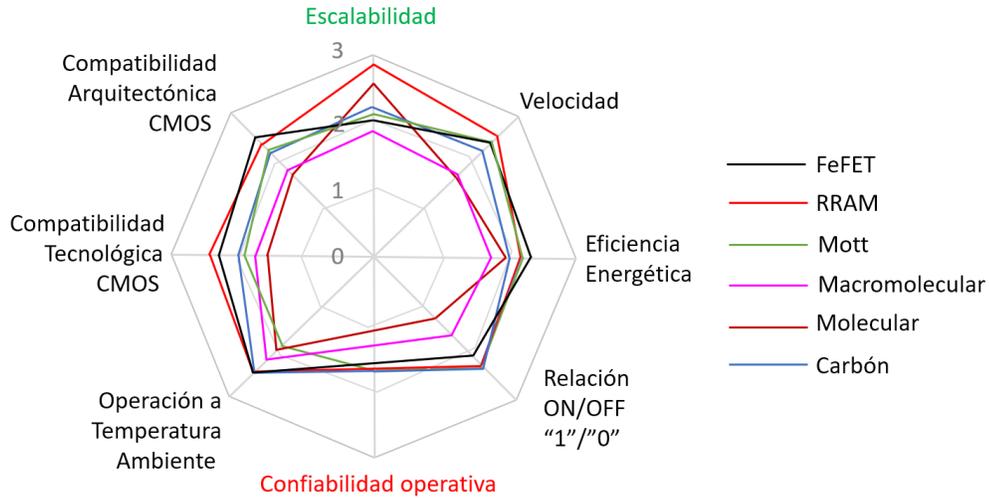
RRAM (Resistive RAM) y STTMRAM (Spin Transfer Torque Magnetic RAM) son ejemplo de algunas de las tecnologías empleadas para el desarrollo de nuevas memorias no volátiles con mejores prestaciones [4, 6].



**Figura 1-2:** Categorías de memorias semiconductoras estándar y memorias emergentes. Adaptado de [6].

Actualmente, la tecnología más empleada para la construcción y comercialización de memorias no volátiles es la basada en dispositivos FLASH [6]. Este tipo de memoria ha avanzado en términos de escalabilidad, de densidad de almacenamiento y de tamaño, cualidades que son las buscadas por los diferentes fabricantes para mejorar sus productos. Sin embargo, este tipo de memoria tienen algunas desventajas como los largos tiempos de escritura y lectura, la reducida durabilidad comparada con las memorias DRAM y principalmente con el límite de reducción de tamaño a medida que las técnicas de fabricación cada vez más se acercan a escalas nanométricas [6].

Bajo la perspectiva anterior, los trabajos de investigación no sólo se enfocan en mejorar las tecnologías actuales sino que también se exploran alternativas denominadas emergentes, las cuales se basan en otros principios físicos de funcionamiento para almacenar la información. En el trabajo realizado por Chen [7] se realiza una revisión del estado del arte de las tecnologías emergentes de memorias NVM (Non Volatil Memory, por sus siglas en inglés). Este tipo de tecnologías presenta algunas características que pueden ser llamativas para los fabricantes de memorias como lo son la escalabilidad, la velocidad y la eficiencia energética entre otros. En la figura 1-3 se presenta una comparación entre diversos aspectos técnicos de algunos ejemplos de tecnologías emergentes.



**Figura 1-3:** Revisión crítica de memorias emergentes basada en 8 criterios. Adaptado de [7].

Entre las tecnologías emergentes, las memorias RRAM son uno de los dispositivos con mejores perspectivas de desarrollo debido a su alta durabilidad, moderada alta velocidad, facilidad de fabricación y buena escalabilidad [8, 9]. Adicionalmente, el efecto de conmutación resistiva (“Resistive Switching”) ha sido ampliamente estudiado desde su descubrimiento en los años 70 por Chua L. [10, 11]. Trabajos como los elaborados por Chang, Pan y Mohammad [12, 13, 14] se han concentrado en proponer técnicas de caracterización y mecanismos de fabricación de memorias empleando el efecto de conmutación resistiva. En estos dispositivos se emplea el cambio en los estados de resistencia de un material semiconductor, principalmente empleando óxidos de metales de transición; como lo son Al/SiO/Au, Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au, Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Au, Zr/ZrO<sub>2</sub>/Au, Ti/TiO<sub>2</sub>/Au y Al/ZnO/Al entre otros [15, 16, 17, 18, 19].

Uno de los óxidos sobre el cual se construyen las memorias RRAM en la actualidad es el óxido de zinc (ZnO) debido a sus características de baja toxicidad y sus buenas propiedades eléctricas y ópticas [18, 20, 21]. Bajo el panorama de estos estudios, con el desarrollo de este trabajo se observa una oportunidad de contribución en la exploración de las propiedades de los dispositivos RRAM empleando el óxido de zinc en una configuración metal-semiconductor-metal (ejemplo Au/ZnO/Au) y en una configuración metal-semiconductor magnético diluido-metal (ejemplo Au/ZnO:Co/Au) empleando una configuración tipo transistor para la fabricación de un prototipo básico de una memoria no volátil.

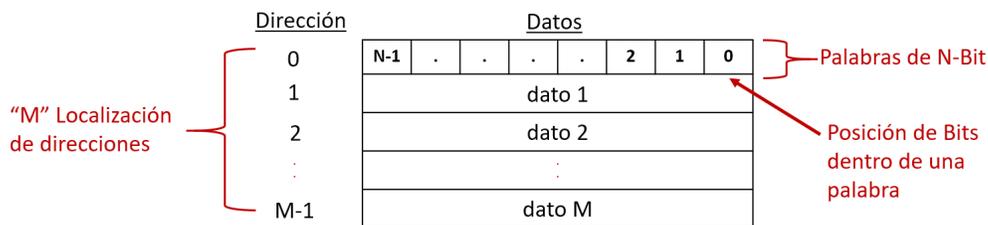
## 2 Marco Teórico

### 2.1. Memorias en dispositivos electrónicos

En los dispositivos electrónicos modernos, el término “*memoria*” es empleado para describir aquellos sistemas que tienen la capacidad de almacenar información digital [22]. Los computadores, las tabletas y los teléfonos celulares son algunos de los ejemplos de dispositivos electrónicos que hacen uso de memorias para su funcionamiento.

La información que se almacena en una memoria comúnmente se le denomina “*dato*” (en inglés *data*), al proceso de guardar información en una memoria se le denomina “*escritura*” (en inglés *write*) y al proceso de recuperar la información almacenada en una memoria se le denomina “*lectura*” (en inglés *read*). Adicionalmente, la información almacenada en una memoria se debe organizar para realizar la distinción apropiada entre diversos datos: el lugar en donde se almacena un dato en específico se le denomina “*dirección*” (en inglés *address*) y cada dato almacenado tiene asociada una dirección única dentro de la memoria. La unidad básica de almacenamiento es el “*bit*” y un dato puede estar formado por un número determinado de bits, agrupamiento denominado “*palabra*” (en inglés *word*). En la figura 2-1 se presenta una representación gráfica de cómo la información es guardada en una memoria.

Modelo de Mapa de Memoria



**Figura 2-1:** Modelo esquemático de almacenamiento de información en una memoria. M: número de direcciones. N: número de bits que conforman una palabra. Tomado de [22].

#### 2.1.1. Clasificación de memorias

Las memorias se pueden clasificar en función de diversas características. Una de las clasificaciones más importantes se realiza en función de su habilidad para retener la información en

ausencia de una fuente de alimentación. Las memorias *volátiles* son aquellas memorias en las que la información se pierde cuando los dispositivos se desconectan de su fuente de energía. Por el contrario, las memorias *no volátiles* son aquellas que pueden mantener la información aún sin fuente de alimentación. Ambos tipos de memoria tienen sus respectivas aplicaciones. Las memorias volátiles se emplean cuando se requiere acceder a la información de manera rápida, empleándose principalmente como las memorias principales de los computadores y demás dispositivos electrónicos. En el caso de las memorias no volátiles, su uso principal es el almacenamiento permanente de grandes volúmenes de información. Cabe aclarar que la mayoría de dispositivos electrónicos requieren de ambos tipos de memorias para su funcionamiento habitual.

Una segunda categoría para la clasificación de las memorias se realiza en función de su capacidad para escribir información. Las memorias *ROM* (*Read Only Memory*, por sus siglas en inglés), son memorias en las cuales sólo se puede escribir información una única vez. Este tipo de memorias es empleado cuando se requiere almacenar información crítica para el funcionamiento de un dispositivo que no debe ser alterada durante la operación del mismo. Por otra parte, las memorias *PROM*, *EPROM* y *EEPROM* (*Programmable ROM*, *Erasable Programmable ROM* y *Electrically Erasable Programmable ROM* por sus siglas en inglés, respectivamente) son derivaciones de las memorias ROM que permiten modificar su contenido luego de ser escrito, es decir, son memorias en las que se puede escribir y leer información.

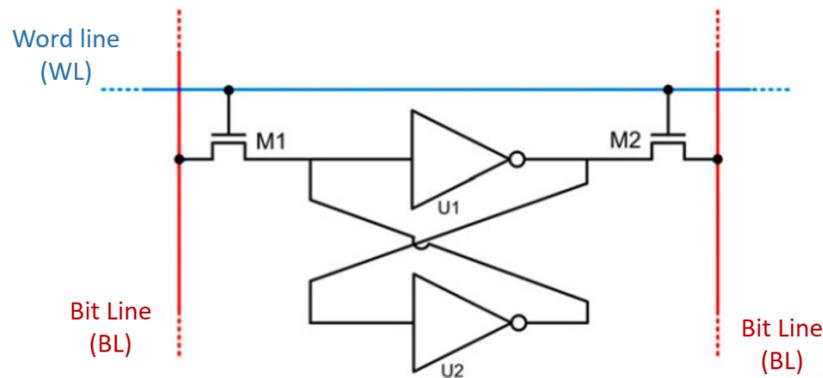
Las memorias también se pueden clasificar en función de la forma en la que se escribe y se lee la información. Aquellas memorias en donde es posible escribir o leer un dato ubicado en una dirección aleatoria se denominan memorias *RAM* (*Random Access Memory*, por sus siglas en inglés). Por otra parte, existen memorias en las que para acceder a un dato en particular se hace necesario leer todos los datos secuencialmente anteriores, este tipo de memorias se denominan memorias de acceso secuencial y un ejemplo de ellas son los antiguos casetes de audio o video [22].

### 2.1.2. Tecnologías en memorias volátiles

Bajo la clasificación de memorias volátiles existen dos tipos principales. Las memorias *SRAM* (*Static RAM*, por sus siglas en inglés), son una tecnología de memorias fabricadas con materiales semiconductores que almacenan la información empleando una topología como la presentada en la figura 2-2. La unidad básica de almacenamiento en la tecnología SRAM requiere para su fabricación dos transistores *CMOS* (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*, por sus siglas en inglés) y dos compuertas lógicas inversoras, cada una de ellas conformada a su vez por dos transistores CMOS, para un total de 6 transistores por dispositivo [22]. La característica más importante de este tipo de memoria es elevada velocidad de lectura y de escritura, ideal para aplicaciones en donde los flujos de transferencia de

información son elevados.

#### Elemento de almacenamiento SRAM (6T):

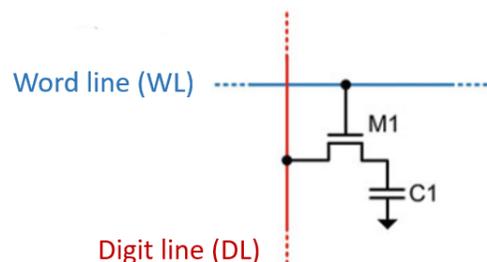


**Figura 2-2:** Unidad básica de almacenamiento en la tecnología SRAM. M1 y M2 son transistores tipo CMOS. U1 y U2 son compuertas lógicas inversoras. Tomado de [22].

Por otra parte, las memorias *DRAM* (*Dynamic RAM*, por sus siglas en inglés) son memorias semiconductoras que almacenan la información empleando un condensador (ver figura 2-3). Este tipo de memorias requiere de un transistor y un condensador para formar una unidad básica de almacenamiento. Comparada con las memorias SRAM, las memorias DRAM requieren menos componentes (un transistor y un condensador en comparación con 6 transistores), lo cual implica una reducción en el espacio físico requerido para su fabricación.

Sin embargo, al contrario que las memorias SRAM, las memorias DRAM requieren un sistema especial de control para refrescar la información almacenada. Lo anterior ocurre debido a la tendencia de los condensadores a perder lentamente la carga almacenada, fenómeno que puede llevar a la pérdida de la información [22].

#### Elemento de almacenamiento DRAM (1T 1C):



**Figura 2-3:** Unidad básica de almacenamiento en la tecnología DRAM. M1 es un transistor tipo CMOS. C1 es un condensador. Tomado de [22].

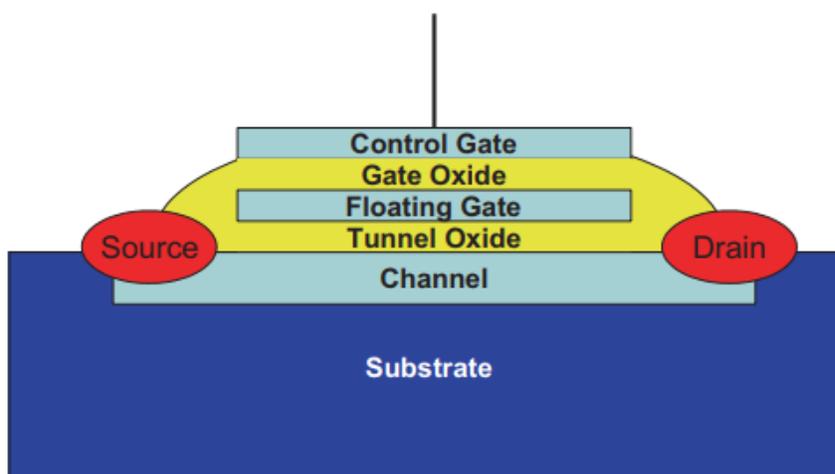
### 2.1.3. Tecnologías en memorias no volátiles

En aplicaciones donde se requiere almacenar información durante periodos prolongados sin temor a su pérdida debido a un corte del suministro de energía, se emplean memorias no volátiles. Bajo este grupo de memorias, se puede realizar una clasificación adicional en dos categorías: las memorias no volátiles convencionales y las memorias no volátiles emergentes.

#### Memorias no volátiles convencionales

La categoría de memorias no volátiles convencionales aborda todas las tecnologías desarrolladas desde la década de 1950 hasta la actualidad y que, debido a sus prestaciones, han tenido un impacto comercial significativo [4]. Entre esta categoría se encuentran las memorias semiconductoras ROM, EPROM, EEPROM y FLASH. También se deben mencionar la memorias de tipo magnético como los discos duros *HDD* (*Hard Disk Drive*, por sus siglas en inglés) y los “diskette” o *FD* (*Floppy Disk*, por sus siglas en inglés) [4].

Entre las memorias semiconductoras mencionadas anteriormente, la tecnología que ha tenido mayor impacto comercial es la memoria FLASH. El desarrollo de la memoria FLASH surgió como una mejora técnica de la memoria EPROM desarrollada en la década de 1970 [2]. Este tipo de memoria está constituida por un arreglo de transistores de efecto de campo con compuerta flotante, o más comúnmente conocidos como transistores *FGMOSFET* (*Floating Gate Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*, por sus siglas en inglés). En la figura 2-4 se presenta un diagrama esquemático de un transistor FGMOSFET. En este tipo de transistor se agrega un contacto metálico intermedio embebido entre las capas de óxido metálico el cual es denominado compuerta flotante (*Floating Gate*, en inglés).



**Figura 2-4:** Diagrama esquemático de un FGMOSFET (Transistor de Efecto de Campo con Compuerta Flotante). Tomado de [2].

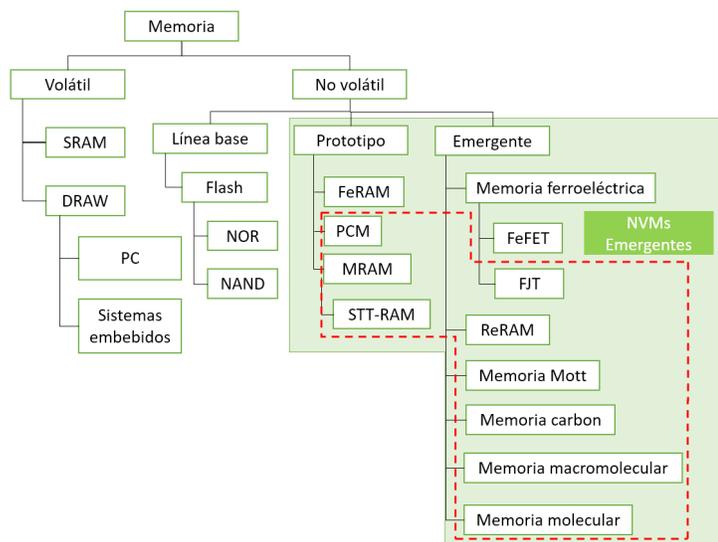
En la tecnología FGMOSFET, la información se puede almacenar gracias al fenómeno de acumulación de carga eléctrica en la compuerta flotante. Cuando existe carga eléctrica en dicha compuerta, el potencial requerido para formar el canal entre los terminales “*Source*” y “*Drain*” del transistor es diferente al caso en donde no existe carga acumulada. Esta diferencia entre los potenciales requeridos para la generación del canal del transistor se puede asociar con dos estados lógicos, permitiendo de esta manera guardar la información.

El principal inconveniente de las memorias EPROM que emplean transistores FGMOSFET radica en el método para retirar la carga almacenada en la compuerta flotante. Dado que para retirar la carga en un solo transistor es necesario aplicar un potencial entre el terminal *Control Gate* y la compuerta flotante (ver figura 2-4). El proceso de retirar la carga de un arreglo numeroso de FGMOSFET requiere de un conjunto de conexiones adicionales, las cuales incrementan el tamaño y el costo de estos dispositivos. La mejora propuesta por la tecnología FLASH consiste en realizar el proceso de retiro de carga de forma simultánea en grupos de transistores denominados bloques. De esta manera, se reduce significativamente el número de conexiones y elementos adicionales, lo cual, a su vez, permite incrementar el número de transistores por unidad de volumen, incrementando también la capacidad de almacenamiento de información.

### **Memorias no volátiles emergentes**

Acorde a Jeong [6], las características buscadas en una tecnología emergente de memorias no volátiles son de menor tamaño, menor costo, elevada velocidad y elevada confiabilidad. Adicionalmente, una tecnología emergente debe competir directamente con las tecnologías de memorias que sean dominantes en el mercado; en otras palabras, a parte de ser de menor tamaño, menor costo, mayor velocidad y mayor confiabilidad, una memoria emergente debe tener unas características de desempeño superiores a las tecnologías DRAM y FLASH, ya que estas dos últimas son las más empleadas hoy en día [2].

Dado lo anterior, diversos grupos de investigación alrededor del mundo han explorado técnicas, materiales y principios físicos que permitan desarrollar nuevas tecnologías de memorias con las características mencionadas anteriormente. En cuanto a este tema, Chen [7] realizó una recopilación de algunas de las tecnologías que se han reportado como promisorias para desarrollar memorias no volátiles. En la figura 2-5 se presentan algunas de las tecnologías de memorias comerciales, de memorias en fase de prototipado y de memorias de tecnología emergente.



**Figura 2-5:** Taxonomía de memorias. Adaptado de [7].

Entre las tecnologías emergentes de memorias se encuentran la memoria RAM Ferroeléctrica *FeRAM* (*Ferroelectric RAM*, por sus siglas en inglés), la memoria de cambio de fase *PCM* (*Phase Change Memory*, por sus siglas en inglés), la memoria RAM Magnética *MRAM*, la memoria de transferencia de par-spin *STTRAM* (*Spin Torque Transfer RAM*, por sus siglas en inglés) y la memoria RAM resistiva *RRAM* (también conocida como *ReRAM*, por sus siglas en inglés).

En el caso de las memorias PCM, el fenómeno de transición reversible entre las fases cristalinas y amorfas del material es aprovechado para identificar dos estados resistivos, los cuales a su vez son empleados para asociar estados lógicos y así almacenar la información [7]. Por su parte, las memorias STTRAM emplean elementos de juntura túnel magnética (*MTJ*, por sus siglas en inglés) con dos capas ferroeléctricas separadas por una capa de óxido ultradelgado. En este tipo de memorias, la orientación paralela y antiparalela de las capas ferroeléctricas contribuye a obtener estados de alta y baja resistividad.

Las memorias FeFET son elaboradas a partir de transistores de efecto de campo, en los cuales se emplean materiales ferroeléctricos en lugar de materiales dieléctricos para la construcción de la capa aislante de la compuerta [7]. La polarización del material ferroeléctrico modula la resistencia del canal, fenómeno aprovechado para distinguir dos estados lógicos.

Por su parte, las memorias RRAM son dispositivos que aprovechan el fenómeno de conmutación resistiva observado en diferentes óxidos metálicos (como  $HfO_x$ ,  $TiO_x$ ,  $TaO_x$ ,  $Pr_xCa_{1-x}MnO_3$ ). Las memorias RRAM se construyen al unir dos materiales metálicos con un material aislante en el medio. Estos dispositivos presentan una curva característica de

tensión-corriente que evidencia dos estados resistivos claramente separados [14].

Cada una de las tecnologías mencionadas anteriormente puede ser aprovechada para desarrollar memorias no volátiles, sin embargo, se deben abordar algunos problemas de desempeño que éstas presentan antes de realizar prototipos comerciales. En la tabla 2-1 se presenta un resumen de algunas de las ventajas y desafíos que presentan las tecnologías emergentes mencionadas anteriormente.

**Tabla 2-1:** Resumen de las principales ventajas y de los desafíos clave de las memorias no volátiles emergentes. Adaptado de [7].

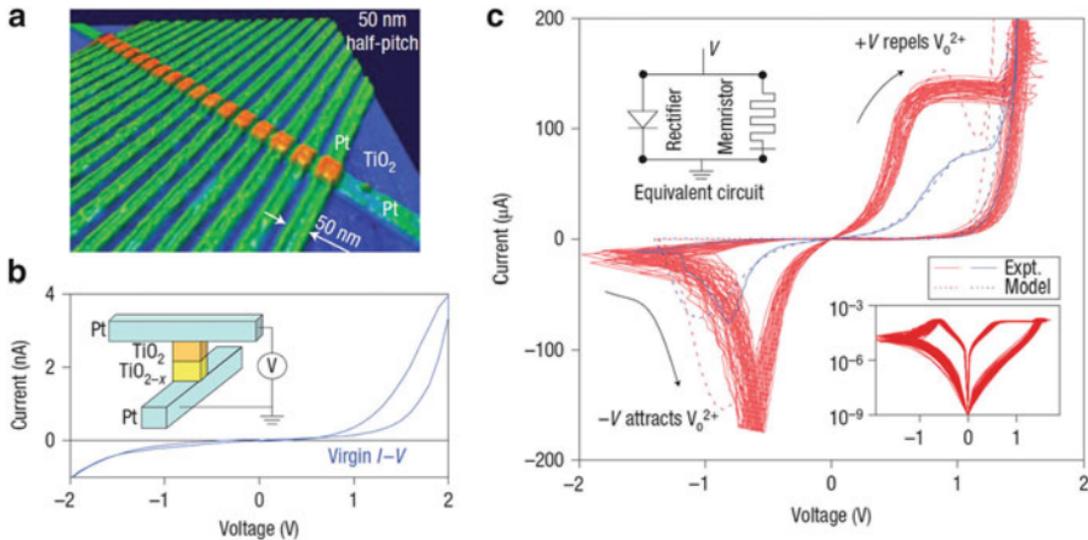
	Principales ventajas	Desafíos clave
<b>FeFET</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estructura de celda 1T</li> <li>- Bajo consumo controlado por campo</li> <li>- Alto desempeño</li> <li>- HfOx dopado con ferroeléctricos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Materiales y procesamiento</li> <li>- Confiabilidad y efectos parásitos</li> </ul>
<b>PCM</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Madurez</li> <li>- Desempeño probado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Confiabilidad</li> <li>- Perturbaciones</li> <li>- Alta potencia de conmutación</li> </ul>
<b>STTRAM</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto desempeño</li> <li>- Funcionamiento bien comprendido</li> <li>- Mecanismo novedoso para extender su uso</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reducido compromiso de potencia - estabilidad</li> <li>- Patrón de grabado</li> <li>- Presupuesto térmico</li> </ul>
<b>RRAM</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simplicidad y bajo costo</li> <li>- Alta densidad</li> <li>- Materiales, estructuras y comportamientos versátiles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Confiabilidad y fallas</li> <li>- Mecanismo estocástico y variabilidad intrínseca</li> <li>- Formación</li> </ul>

## 2.2. Memristores

En los últimos años se han desarrollado algunos dispositivos que emplean memorias para aplicaciones de cómputo, específicamente en el desarrollo de una nueva lógica digital basada en las propiedades de retención de la información de un memristor [23]. El memristor se puede describir como una resistencia con características de memoria que presenta unos particulares comportamientos no lineales que son de interés para la fabricación de dispositivos [10, 11]. Entre estas características, la que más resalta es su curva de tensión-corriente, la cual presenta una forma de histéresis cuyas regiones son empleadas para definir los estados lógicos de una memoria no volátil [8].

La forma, la apertura y los valores resistivos de la curva tensión-corriente de un memristor dependerán principalmente del material y del proceso de fabricación empleado. La figura 2-6 muestra entre otros, la curva tensión-corriente característica de un memristor fabricado a partir de dióxido de titanio con contactos metálicos de platino. Se puede apreciar que el valor resistivo del dispositivo varía dependiendo del sentido en el que se recorre la curva, evidenciando dos valores resistivos muy marcados. Dichos valores resistivos son utilizados

para definir dos estados lógicos (“ON” y “OFF”), los cuales son la base para almacenar un “bit” de información en memorias no volátiles.



**Figura 2-6:** Conmutación resistiva bipolar de un memristor basado en  $\text{TiO}_2$ . (a) Micrografía AFM de dispositivo fabricado con nanohilos de platino y capa aislante de dióxido de titanio en una configuración tipo sandwich. (b) Curva de tensión-corriente inicial del dispositivo. *Inset*: estructura del dispositivo. (c) Curva IV experimental y teórica. *Inset inferior*: curva IV en escala logarítmica. *Inset superior*: modelo circuital equivalente del dispositivo. Tomado de [8].

## Aplicación tecnológica de memristores

Las aplicaciones más recientes que emplean los memristores se pueden dividir en dos grupos. El primer grupo de trabajos se enfoca en optimizar el diseño de memorias basadas en memristores, considerando también las técnicas empleadas para su programación. Por ejemplo, el trabajo reportado por Huang [23] busca mejorar el proceso de “reset” de una memoria que emplea una configuración transistor-memristor (1T1R haciendo referencia a un transistor y un memristor). Un enfoque distinto lo propone Merced-Grafals [24] en donde el objetivo es optimizar el algoritmo de programación de la memoria con el propósito de mejorar la eficiencia de cómputo. En estos trabajos los autores parten de un dispositivo construido con un material que no es de gran relevancia para sus propuestas de trabajo (se emplea  $\text{HfO}_2$  y  $\text{TaO}_x$ , respectivamente).

El segundo grupo de trabajos es más numeroso y su enfoque es hacia el desarrollo de circuitos lógicos empleando memristores [23, 24]. Vourkas [25] en una de sus publicaciones realiza una clasificación de estos trabajos en 5 grupos:

- Memristor Híbrido con CMOS: combinación de memristores y CMOS.

- Material “implication” (IMPLY): cómputo de operaciones lógicas usando “*imply*”.
- Memristores únicamente: cómputo de operaciones lógicas usando memristores únicamente.
- Interconexiones programables: operaciones lógicas en arreglos de barras cruzadas.
- Computación basada en redes: cómputo paralelo masivo empleando redes de memristores.

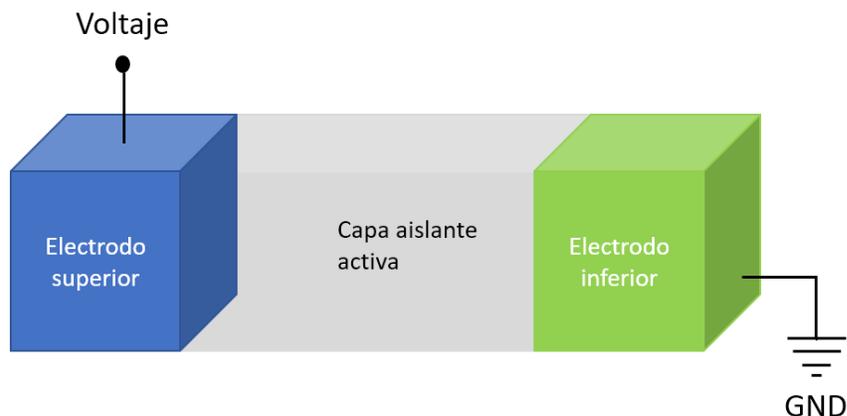
Cada uno de los grupos presentados anteriormente tiene cierto nivel de madurez y cada uno de ellos puede emplear una topología con memristores y transistores diferente. Como ejemplo de trabajos realizados en estas categorías se encuentran los realizados por Kvatinsky, Papandroulidakis, Zhang y Gaillardon [26, 27, 28, 29] en donde se presentan técnicas para realizar la construcción de compuertas lógicas usando memristores en diferentes topologías, sin embargo no se detalla el proceso de fabricación ni las características del material empleado. Trabajos más recientes se enfocan en optimizar las topologías ya existentes (como la 1T1R) haciendo mediciones y proponiendo técnicas de análisis del funcionamiento de dichas compuertas lógicas. Entre estos trabajos se encuentran los reportados por Wang, Shen, Kim y Friedman [30, 19, 31, 32]. Estos últimos a pesar de ser más detallados no consideran las implicaciones que puede tener el material empleado para la fabricación de los dispositivos, parten del hecho de que el bloque básico está construido y listo para realizar pruebas.

Considerando lo anterior se plantea la posibilidad de caracterizar un material como el  $ZnO$  para su aplicación en memorias no volátiles. Este estudio permitirá definir los rangos de operación y las cualidades específicas que un memristor fabricado con  $ZnO$  puede ofrecer a la hora de almacenar información haciendo uso del efecto de histéresis resistivo. Adicionalmente, se propone construir un prototipo de memoria no volátil haciendo uso del  $ZnO$  en una topología tipo transistor. Esto con el fin de realizar un estudio preliminar del comportamiento del memristor en una configuración que permite aprovechar su capacidad de retención de información en un dispositivo básico.

## 2.3. Estado del arte

Entre las tecnologías de memorias no volátiles emergentes, la tecnología RRAM (“Resistive RAM”) es una de las más promisorias [4, 8, 14]. Este tipo de memorias se denominan “memristores” y se construyen básicamente al unir dos materiales metálicos con un material aislante en una estructura tipo sándwich, en donde el material aislante se encuentra en el medio (ver figura 2-7).

En la fabricación de memristores, los materiales aislantes predilectos han sido los óxidos de metales de transición, principalmente debido a que son materiales semiconductores de



**Figura 2-7:** Diagrama esquemático de la estructura de un memristor con una configuración MIM (Metal/Insulator/Metal, por sus siglas en inglés). Adaptado de [14].

amplio “gap” y son susceptibles de ser dopados al introducir defectos o impurezas, con lo cual es posible modificar sus propiedades de transporte eléctrico [8, 14].

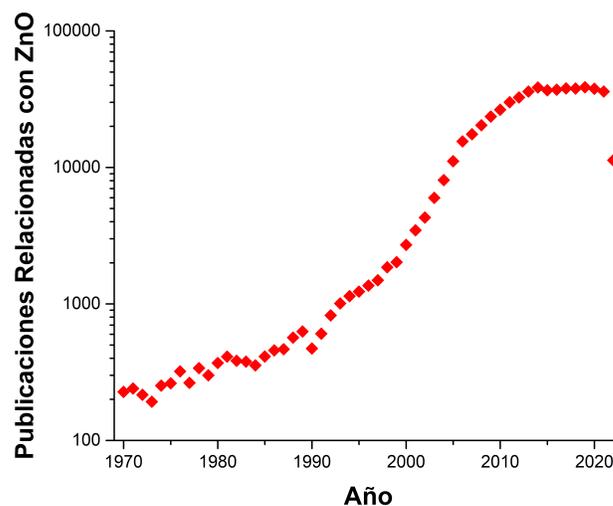
En general se han realizado esfuerzos por estudiar el fenómeno de conmutación resistiva en variedades de óxidos de metales de transición; por ejemplo, Mohammad reporta que se han realizado estudios de óxidos binarios simples de metales de transición como lo son  $HfO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $MoO$ ,  $WO$ ,  $MnO$ ,  $NiO$  y  $CuO$  [14], así como en perovskitas como  $SrTiO_3$ ,  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ ,  $SrZrO_3$  y  $BiFeO_3$  [14] e incluyendo óxidos conductores transparentes como el  $SnO_2$  y el óxido de estaño indio (ITO, por sus siglas en inglés). Por otra parte, Tetzlaff reporta que a parte de los óxidos mencionados anteriormente también se han realizado trabajos con  $Al_2O_3$ ,  $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ ,  $Ag_2S$  y  $AgGeSe$  [8].

En el caso del  $TiO_2$ , se han realizado trabajos en donde se busca caracterizar el material para encontrar posibles aplicaciones; por ejemplo Quiroz [15] realizó un estudio de las propiedades del  $TiO_2$  para su aplicación en sensores ópticos, Torres [17] realizó un estudio similar pero buscando la aplicabilidad del  $TiO_2$  en memorias no volátiles, Yu [33] realizó un estudio sobre el efecto del proceso de fabricación de películas delgadas de  $TiO_2$  en la conmutación resistiva de memorias no volátiles y Quiroz, en otro trabajo [16], estudió las propiedades del  $TiO_2$  pero dopado con Cobalto ( $TiO_2:Co$ ) para la aplicación del material en el área de la espintrónica.

Otro material empleado para la fabricación de memristores es el tantalio,  $Ta$ . En el trabajo realizado por Hsieh [34], se evaluaron las características del tantalio dopado con óxido de silicio  $Ta:SiO_x$  para una aplicación de memoria no volátil resistiva. Por su parte, Abbas [35] caracterizó el comportamiento de la conmutación resistiva del óxido de tantalio frente a variaciones de temperatura. En el caso de Chee [36], se realizó un estudio para identificar un modelo eléctrico de una memoria RRAM construida con bicapas de  $Ta_2O_5$  y  $TaO_x$ .

El hafnio ( $H_f$ ), el grafeno y algunas estructuras tipo perovskita con estroncio  $Sr$  también se han empleado para la construcción de memorias no volátiles empleando el efecto de conmutación resistiva. Entre estos trabajos, se destacan los realizados por Abunahla [37] empleando el hafnio para la construcción de un memristor, el trabajo de Nili [38] en donde se construyen memristores con estructuras tipo perovskita y el reportado por Banerjee [39] en donde se emplean láminas delgadas de grafeno para la construcción de memorias no volátiles.

Por otra parte, el óxido de zinc,  $ZnO$ , también es un material que ha sido usado ampliamente por sus diversas aplicaciones industriales. En la figura 2-8 se presenta la evolución en el tiempo del número de publicaciones relacionadas con el término  $ZnO$ . En dichos trabajos, las aplicaciones en las que se usa el  $ZnO$  están en las áreas de memristores, guías de onda, electrónica extrema (alta temperatura, campos, radiación o frecuencia), nanoelectrónica, centelleadores, piezoelectrónica, generadores piezoeléctricos, termoeléctricos, plasmónica y fonónica entre otros [40]. Entre los trabajos relacionados en el área de memorias no volátiles, cabe resaltar algunos como el de Patil [41] en donde se analiza el comportamiento de la conmutación resistiva bipolar en películas delgadas de  $ZnO$ , el de Gan [42] en el cual se estudian las características resistivas de memorias no volátiles fabricadas con  $ZnO/In$  dopado con tungsteno, el de Hassan [43] en donde se presenta un análisis del comportamiento de un dispositivo fabricado con  $ZnO$  inmerso en agua y el trabajo de Ren [44] en donde se analiza el efecto de modulación magnética en una memoria RRAM fabricada con  $Ti/ZnO/Pt$  con una capa de  $ZnO$  amorfo.



**Figura 2-8:** Número de publicaciones anuales en función del año relacionadas con el término  $ZnO$ . Basado en [40].

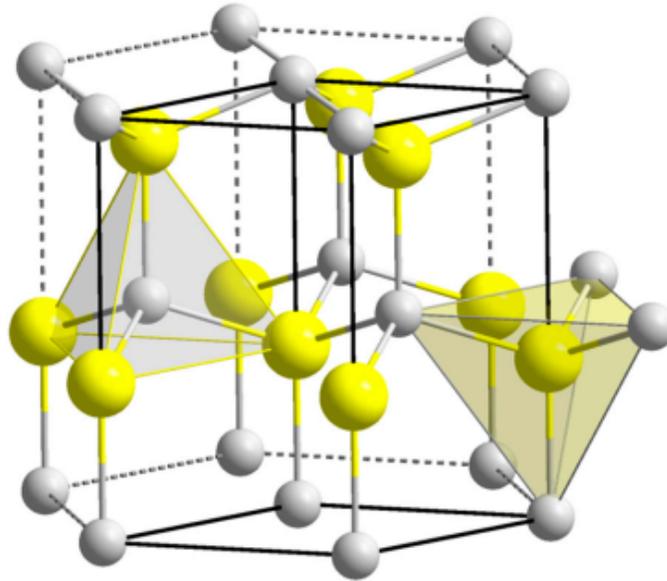
Otros trabajos relacionados con el  $ZnO$  aplicado en memorias no volátiles se enfocan es-

pecíficamente en analizar el comportamiento de la conmutación resistiva al modificar el tipo de material de los contactos metálicos [18], la cantidad de vacancias de oxígeno [20], y la técnica de fabricación junto con el sustrato [21, 45]. También vale la pena resaltar aquellos trabajos en donde se le agregan propiedades magnéticas al  $ZnO$  al doparlo con impurezas, de esta manera convirtiendo al material en un semiconductor magnético diluido (*Diluted Magnetic Semiconductor*, DMS por sus siglas en inglés). Materiales como el cobalto,  $Co$ , manganeso,  $Mn$ , y níquel,  $Ni$ , son los generalmente empleados para dotar al material con propiedades magnéticas [46]. Entre los trabajos reportados en este campo, cabe resaltar el de Ghosh [47] en donde se evalúa el comportamiento del material dopado con  $Fe$ ,  $Co$  y  $Ni$  al exponerlo a una fuente de luz natural, el trabajo de Siddheswaran [48] en donde se analizan las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y magnéticas del  $ZnO$  dopado con  $Co$  fabricado con la técnica RF “magnetron sputtering”, el análisis reportado por Chen [49] en donde se estudia el efecto de la adsorción de metales nobles en una matriz de  $ZnO$  con una simulación por primeros principios, el trabajo elaborado por Awan [50] en donde presenta una correlación entre las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de nanopartículas de  $ZnO$  dopadas con cobalto, y los trabajos realizados por Basri, Sharma, Haq y Nkosi en donde analizan las propiedades magnéticas de nanoestructuras de  $ZnO$  dopadas con  $Ni$ ,  $Fe$ ,  $Co$  y  $Mn$  [51, 52, 53, 54].

## 2.4. Propiedades del $ZnO$ : Generalidades

El óxido de zinc  $ZnO$  es un material semiconductor de amplio “gap” ( $E_G = 3,37eV$  [55]) y presenta propiedades de transparencia en casi todo el espectro (desde 400 nm hasta más de 1000 nm) [56]. Posee un índice de refracción de 2.05, característica buscada para la fabricación de dispositivos ópticos. Su estructura cristalina es denominada Wurtzita con parámetros de red “a” y “c” iguales a  $0,325nm$  y  $0,522nm$ , respectivamente [57]. Por otra parte, se ha reportado que la estructura hexagonal del  $ZnO$  lo convierte en un candidato potencial para emplearlo como dispositivo piezoeléctrico y optoelectrónico en aplicaciones como diodos emisores de luz, diodos láser, celdas solares de películas delgadas, transistores de películas delgadas y sistemas micro-electromecánicos [57]. Desde un punto de vista químico, la estructura del  $ZnO$  se puede describir como dos empaquetados hexagonales de  $Zn$  y de  $O$ , arreglados de tal manera que cada ion de  $Zn^{2+}$  se coordina con 4 iones de  $O^{2-}$  en una estructura tetragonal y de manera similar, cada ion de  $O^{2-}$  se coordina con 4 iones de  $Zn^{2+}$  [56], tal como se presenta en la figura 2-9.

Por otra parte, un semiconductor tipo II-IV como el  $ZnO$ , es reportado usualmente como un material con una conductividad tipo “n”, con una gran movilidad de portadores, usualmente en el rango de  $100cm^2V^{-1}s^{-1}$ , inclusive sin ser dopado intencionalmente [56]. Otra característica del  $ZnO$  es que al ser compuesto de iones muy activos químicamente, el material no se puede considerar inerte. Este hecho permite que sea un compuesto muy sencillo de fa-



**Figura 2-9:**  $ZnO$  en una celda tipo Wurtzita. El  $Zn$  es de color amarillo y el  $O$  es de color gris [56].

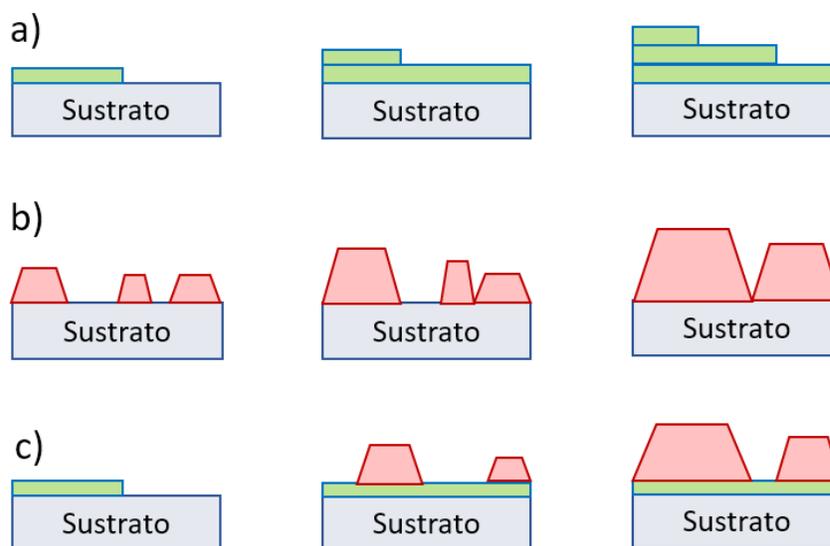
bricar ya que el  $ZnO$  se precipita fácilmente en soluciones y, dependiendo de las condiciones de la reacción, es factible obtener una gran cantidad de morfologías como nanocolumnas, nanohilos, nanohojas, nanofibras, nanoflores, nanopartículas y puntos cuánticos entre otros [56]. Adicionalmente, su baja toxicidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad hacen que las nanoestructuras y nanopartículas de  $ZnO$  sean de interés en aplicaciones biomédicas y medioambientales. Sin embargo, se debe tener precaución al emplear el  $ZnO$  en ambientes acuosos, ya que en bajas concentraciones el  $ZnO$  se puede disolver en agua y las altas concentraciones pueden causar daños en la vida. En este caso, se debe diseñar cuidadosamente la nanoestructura a emplear [56].

## 2.5. Técnicas de preparación del $ZnO$ : Aspectos generales

El óxido de zinc  $ZnO$  puede fabricarse con diferentes técnicas en donde cada una de ellas ofrece la posibilidad de sintetizar el material en diversas formas como grandes cristales, estructuras epitaxiales, películas delgadas y gruesas así como nanoestructuras y nanopartículas [56]. Dependiendo de la aplicación se debe seleccionar la técnica apropiada. Las películas delgadas de  $ZnO$ , por ejemplo, se pueden depositar sobre un sustrato empleando varias técnicas como la MBE, PLD, la MS y la ALD (Molecular Beam Epitaxy, Pulse Laser Deposition, Magnetron Sputtering y Atomic Layer Deposition, por sus siglas en inglés, respectivamente). A continuación se presenta una reseña de algunas de las técnicas empleadas para la fabricación del  $ZnO$  en aplicaciones de memorias no volátiles.

## Epitaxia de haz molecular: MBE - Molecular Beam Epitaxy

Las películas epitaxiales de *ZnO* se crecen empleando la técnica MBE. Esta técnica requiere de una atmósfera de ultra alto vacío ( $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  Torr) y elementos ultra puros (con una pureza de 99,999 % a 99,99999 %). En el caso del *ZnO*, el *Zn* se ubica en un crisol el cual se calienta para generar átomos libres de *Zn*, mientras que el *O* se genera de forma remota a través de un plasma de oxígeno. En la figura 2-10 se presenta las diferentes maneras en las que se puede depositar el material en el sustrato con la técnica de MBE [56].



**Figura 2-10:** Diagrama esquemáticos de las tres técnicas de crecimiento en MBE. a) Crecimiento por capa a capa. b) Crecimiento en modo isla. c) Crecimiento Stranski-Krastanov [56].

La técnica de MBE ha sido empleada para sintetizar películas delgadas de diversos materiales, entre ellos el *ZnO*. Por ejemplo, Angadi et al [58] emplearon la técnica MBE para realizar el crecimiento de películas delgadas de *ZnO* con el propósito de realizar estudios de fotoluminiscencia. Por otra parte, Liu et al [59] reportaron un estudio sobre la respuesta de dispositivos fotoresistivos basados en películas delgadas de *ZnO* sintetizadas con la técnica MBE. También se ha empleado la técnica MBE para sintetizar heteroestructuras; Yang et al [60] reportaron un análisis en donde, empleando rayos X, se analizó el comportamiento de heteroestructuras de películas delgadas de *ZnO* sintetizadas con la técnica MBE.

## Síntesis por láser pulsado: PLD - Pulse Laser Deposition

En la técnica PLD se emplea un haz de láser pulsante de alta potencia para generar un calentamiento local y una evaporación del material objetivo ocasionando un depósito en el sustrato [56]. En el caso del *ZnO*, el objetivo puede ser *ZnO* o *Zn* y el oxígeno puede ser añadido a la cámara para oxidar la película que crece. En la figura 2-11 se presenta un

diagrama esquemático de la técnica PLD.

Existen varios estudios en donde se analiza el comportamiento de películas delgadas de ZnO sintetizadas con la técnica PLD. Por ejemplo, Mourad et al [61] realizaron un análisis del efecto del recocido en presencia de oxígeno en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de ZnO dopadas con In. Por otra parte, Hasabeldaim et al [62] reportaron un estudio sobre las propiedades de luminiscencia de películas delgadas de ZnO dopadas con Eu y Triolo et al [63] elaboraron un análisis sobre la correlación entre las características estructurales y eléctricas de películas delgadas de ZnO en aplicaciones de materiales fotodetectores.

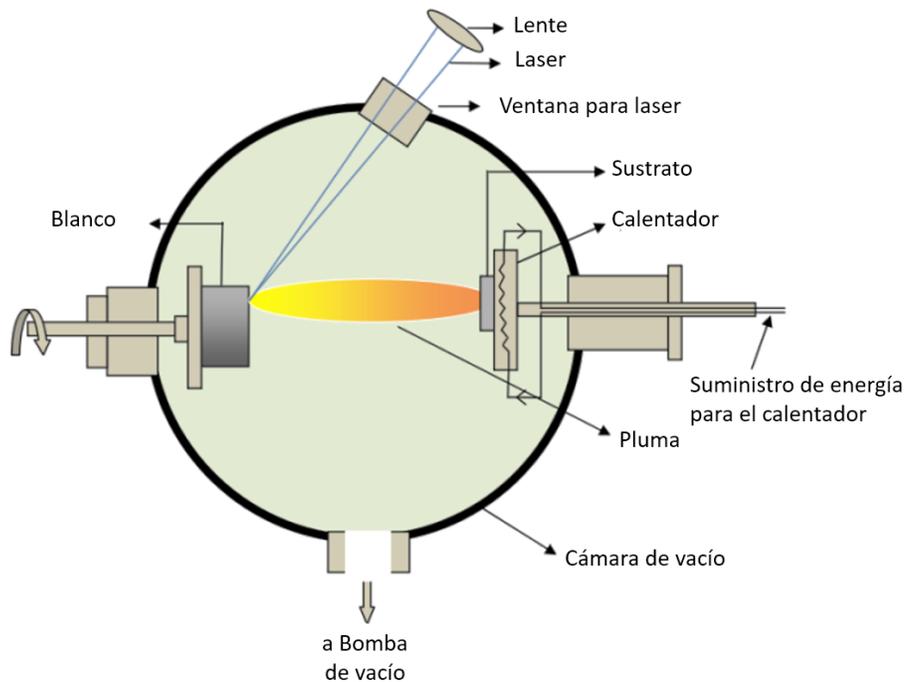


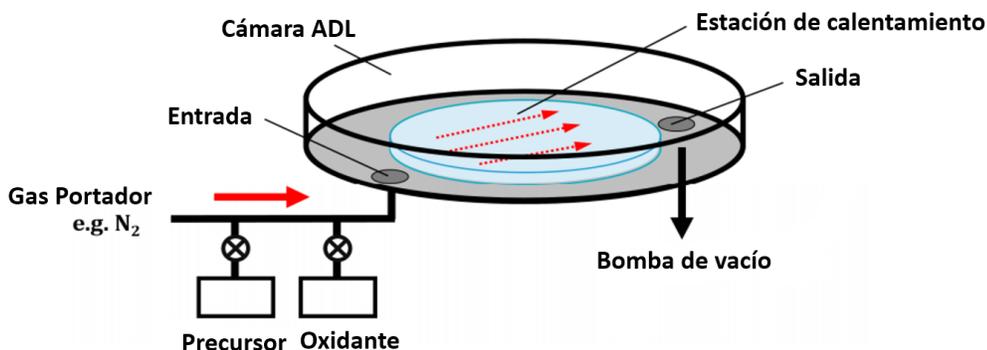
Figura 2-11: Diagrama esquemático de la técnica PLD [64].

## Depósito por capa atómica: ALD - Atomic Layer Deposition

En el caso de la técnica ALD es una técnica muy empleada para realizar el depósito de  $ZnO$  en películas delgadas, sin embargo es diferente a las dos técnicas mencionadas previamente ya que en este caso el depósito se hace de manera química. Esta técnica es una muy similar a la MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés). En esta técnica se emplean presiones moderadas (10 a 1000 Torr) y emplea reacciones químicas superficiales entre los precursores para controlar el crecimiento de la monocapa.

En el caso de la síntesis de nanoestructuras de  $ZnO$ , los precursores empleados son el dimetilzinc (DMZ) o el dietilzinc (DEZ) y puro oxígeno o agua para el  $O$ , sin embargo, la

diferencia entre ambas técnicas radica en que en ALD las condiciones del proceso son controladas de tal manera que la absorción química de las moléculas es promovida mientras que la absorción física es mucho menos probable [56]. En la figura 2-12 se presenta un diagrama esquemático de la técnica ALD.



**Figura 2-12:** Diagrama esquemático simplificado de un reactor ALD diseñado para el recubrimiento de muestras planas [65].

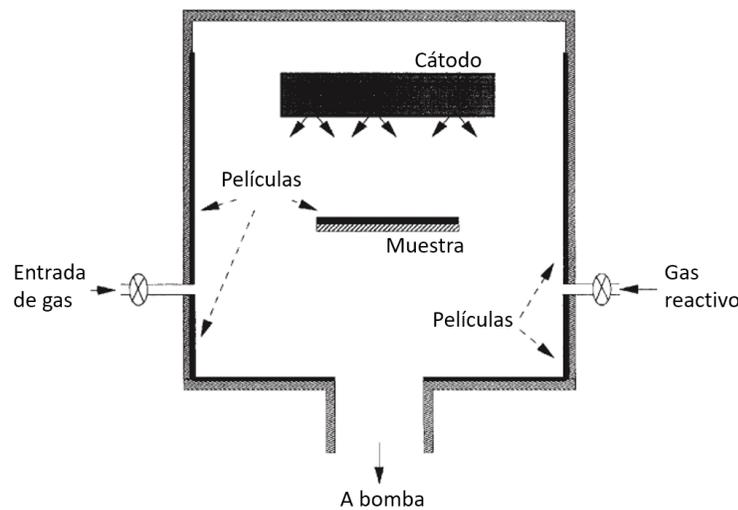
En la literatura se han reportado varios trabajos relacionados con películas delgadas de ZnO sintetizadas con la técnica ALD. Zaka et al [66], por ejemplo, realizaron un estudio de las propiedades dieléctricas y optoelectrónicas del crecimiento de películas delgadas de ZnO por medio de la técnica ALD. Por su parte, Boyadjiev et al [67] reportaron un estudio sobre la preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO en aplicaciones de sensores de gas. También se han realizado estudios sobre las propiedades de fotoluminiscencia de películas delgadas de ZnO sintetizadas por medio de la técnica ALD, como el presentado por Labzovskaya [68], en donde buscaba obtener información sobre los estados de polaritones y la interacción entre excitones y fonones a través de un análisis de fotoluminiscencia.

### Pulverización catódica: Magnetron Sputtering

La técnica de “sputtering”, comúnmente conocida como pulverización catódica, se lleva a cabo en un cámara en vacío ( $10^{-6}$  a  $10^{-8}$  Torr) en donde se introduce gas de argón,  $Ar$ , y gas de oxígeno, si este es requerido. En la cámara se ubica el blanco y el sustrato, y un potencial se aplica entre estos dos para generar la ionización del gas. Cuando el gas se ioniza, los iones bombardean el objetivo, expulsando el material en todas las direcciones dentro de la cámara, incluyendo el sustrato. En la figura 2-13 el blanco se ubica en el cátodo y el sustrato (Muestra) en la mitad de la cámara. En esta técnica se emplea un campo magnético para confinar el gas ionizado cerca del cátodo, incrementando el bombardeo del objetivo [69].

Se han reportado diversos estudios sobre películas delgadas de ZnO sintetizadas con la técnica de “sputtering”. Por ejemplo, Bose et al [70] elaboraron un estudio sobre las propiedades de

películas delgadas de ZnO dopadas con boro para su aplicación en celdas solares, Abed et al [71] analizaron las propiedades ópticas de películas delgadas de ZnO dopadas con óxido de magnesio, Mendil et al [72] estudiaron la influencia del tiempo de crecimiento y el tipo de sustrato sobre las propiedades de luminiscencia de películas delgadas de ZnO, y Fareed et al [73] reportaron un estudio sobre la influencia del dopado de cromo sobre la barrera Schottky de películas delgadas de ZnO.



**Figura 2-13:** Sistema típico de depósito por medio de la técnica de pulverización catódica “sputtering” [69].

A parte de las mencionadas, existen otro tipo de técnicas para realizar la síntesis de nanoestructuras de  $ZnO$ , sin embargo, éstas técnicas no son ampliadas en este documento dado que el alcance del presente trabajo no contempla la síntesis de nanoestructuras de  $ZnO$  con una técnica diferente a la pulverización catódica.

## 3 Métodos y técnicas experimentales involucradas

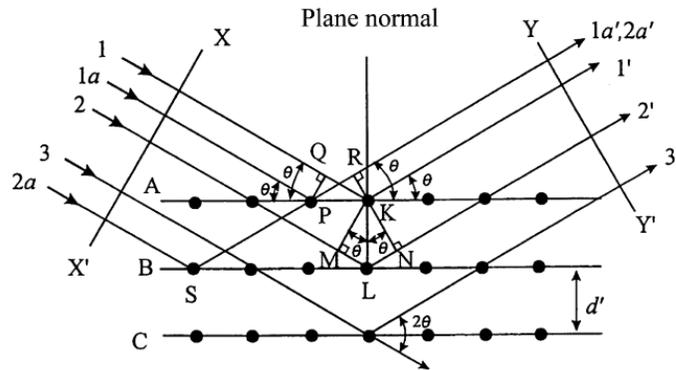
En esta sección se mencionan de forma general algunos conceptos básicos relacionados con las técnicas de difracción de rayos X (*X Ray Diffraction*, XRD por sus siglas en inglés) y de microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM por sus siglas en inglés), técnicas que se emplearon en el desarrollo del trabajo con el fin de realizar la caracterización estructural y morfológica de las nanoestructuras de *ZnO* sintetizadas. Por otra parte se presentan, de manera general y esquemática, los conceptos relacionados con la caracterización eléctrica de nanoestructuras (Curvas de Tensión-Corriente) y su relación con el comportamiento de conmutación resistiva asociado a las memorias no volátiles del tipo RRAM.

### 3.1. Propiedades estructurales - Difracción de rayos X

Cuando una tensión de varias centenas de kilovoltios se aplica entre dos electrodos, se extraen electrones con alta energía cinética desde el cátodo, y estos colisionan con el ánodo. En este punto, los electrones pierden energía cinética. Al perder energía, cada uno de los electrones emite rayos X y en conjunto se tiene un espectro de rayos X con diferentes longitudes de onda (0.001 nm - 10 nm) [74].

Por otra parte, al irradiar una muestra con un haz de rayos X, dicha radiación es dispersada por los electrones que rodean a los núcleos atómicos de la muestra, y ocurre inclusive en direcciones diferentes a la del haz incidente. Si el haz irradiado a la muestra se compone de ondas planas en fase, y cada una de las ondas incidentes se dispersa y refleja en diferentes átomos de la red, las ondas reflejadas pueden conformar un patrón de interferencia constructiva o destructiva, el cual depende de la magnitud del desfase existente entre las ondas reflejadas (ver figura 3-1). A este fenómeno se le conoce como la difracción de rayos X [74, 75].

Adicionalmente, en el fenómeno de difracción se puede observar que existe una relación entre los caminos que recorren cada uno de los haces y el desfase que tienen al formar el patrón de interferencia. Para que un haz reflejado se encuentre en fase con su respectivo haz incidente, se tiene que cumplir que el camino recorrido por dicho haz dentro del material sea un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. En este punto, se debe considerar la distancia

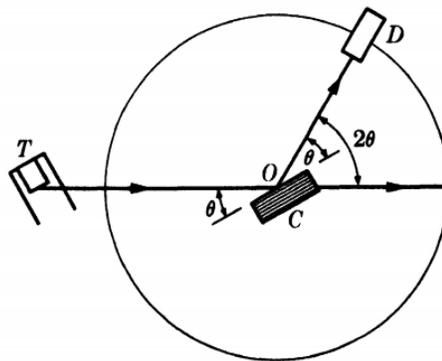


**Figura 3-1:** Diagrama esquemático del fenómeno de difracción de rayos X en un cristal (Condición de Bragg) [74].

entre los diversos planos cristalinos del material. Si se busca que el patrón de interferencia de los haces reflejados sea constructivo, se debe garantizar la condición de Bragg [74, 75], la cual está dada por la expresión 3-1:

$$2d' \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

En donde  $d'$  es la distancia entre los planos cristalinos del material,  $\theta$  es el ángulo del haz incidente,  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz. Cabe aclarar que la condición de Bragg se puede cumplir para diferentes planos cristalinos, por este motivo, el difractómetro realiza un barrido angular y captura la información de patrón de interferencia para cada uno de los ángulos. En la figura 3-2 se presenta un diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X.



**Figura 3-2:** Difractómetro de rayos X [75]. C: portamuestras, O: Muestra, T: Fuente de radiación, D: Detector,  $\theta$ : Ángulo de incidencia del haz sobre la muestra.

### 3.1.1. Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld es una herramienta para realizar la identificación de estructuras cristalinas presentes en un material. Esta técnica requiere del conocimiento previo aproximado de las estructuras cristalinas de las fases de interés halladas a través de un patrón de difracción [76]. El refinamiento Rietveld parte de la información teórica de las estructuras cristalinas de la muestras y realiza una variación de los diversos parámetros de la misma, buscando como objetivo que el modelo teórico se aproxime muy bien al patrón experimental hallado, por lo tanto, el refinamiento Rietveld es un proceso iterativo. El ajuste del modelo teórico se realiza minimizando la función residual dada por la expresión 3-2:

$$R = \sum_j w_j |I_{j(o)} - I_{j(c)}|^2 \quad (3-2)$$

en donde  $I_{j(o)}$  e  $I_{j(c)}$  son las intensidades observadas y calculadas en el paso  $j$  y  $w_j$  es su función de peso asociada. Esta técnica de análisis es mucho más exacta para el análisis cuantitativo de los patrones de difracción que cualquier otro análisis basado en la intensidad de los picos de difracción [16]. Teniendo en cuenta su importancia y las amplias consideraciones que éste involucra, el proceso de refinamiento Rietveld no será expuesto directamente en el documento.

### 3.1.2. Ecuación de Scherrer

Una vez obtenido el patrón de difracción, se pueden aplicar diferentes técnicas de análisis para identificar el tamaño de los cristalitos y las deformaciones internas presentes en la muestra. Los métodos que más se emplean para realizar este análisis acorde con Koch [77] son el método de Scherrer, el método de Williamson-Hall, el método de Warren-bach y modificaciones de estos. El primer y más simple de los métodos usados es el propuesto por Scherrer en 1918 [77], el cual asume que el tamaño del cristalito se relaciona directamente con el ancho de los picos de difracción de rayos X. La ecuación de Scherrer es:

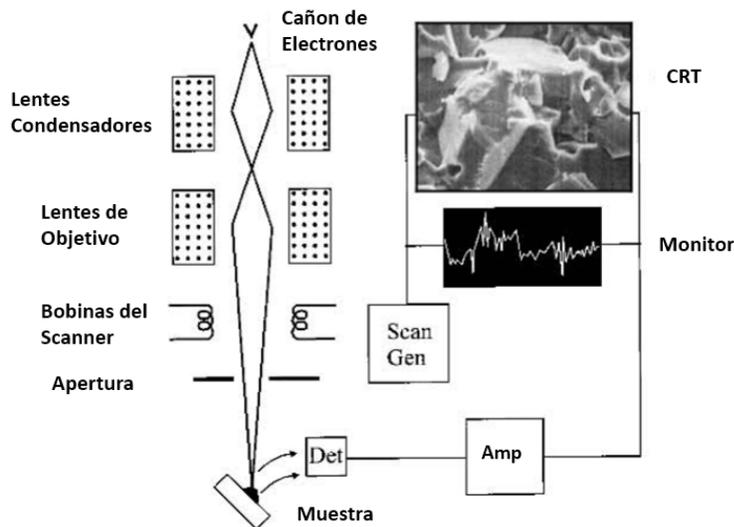
$$\Delta(2\theta) = \frac{0,9\lambda}{d \cos \theta_0} \quad (3-3)$$

en donde  $\Delta(2\theta)$  es el ancho del pico,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,  $\theta_0$  es la posición del máximo del pico y  $d$  es el volumen promedio de la dimensión del cristal normal al plano de difracción. Se debe tener en cuenta que la ecuación de Scherrer no considera el ensanchamiento de los picos de difracción debido a deformaciones internas en el material. Por este motivo, la ecuación de Scherrer sólo se debe emplear para identificar el tamaño promedio de los granos si se conoce de antemano que las deformaciones internas del material son despreciables. En general, las técnicas para estimar el tamaño de los granos a partir del análisis del ancho de los picos de difracción de rayos X puede ser empleado si el tamaño promedio de los granos no excede los  $100nm$  y si la distribución del tamaño de los granos

es muy cercana. Se debe considerar que el instrumento puede cometer errores apreciables que deben ser corregidos, especialmente si el tamaño de los granos es mayor a  $30nm$ . En los casos en los que se presenta una distribución no homogénea del tamaño de los granos, con algunos granos cuyo tamaño sea superior a  $100nm$ , es preferible emplear otra técnica de análisis como la microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM por sus siglas en inglés) [77].

### 3.2. Propiedades morfológicas - Microscopía Electrónica de Barrido

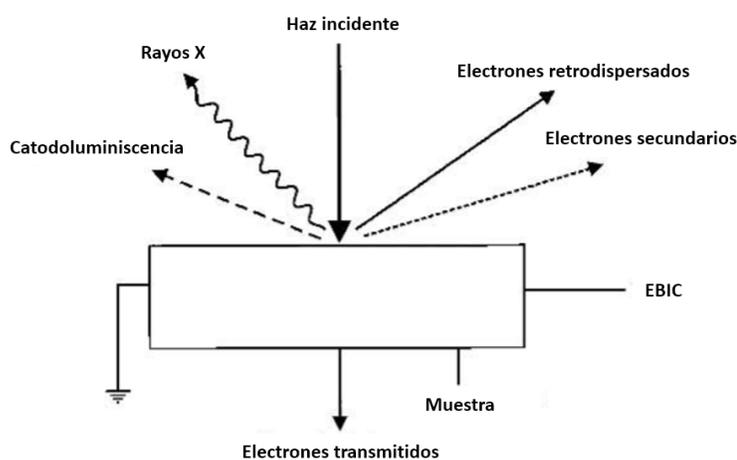
En un microscopio electrónico de barrido, se emplea un haz de electrones para obtener información de la muestra a observar. Dicho haz se genera a partir de un filamento de emisión termoiónica de tungsteno. Luego de ser generados, los electrones del haz se aceleran con un campo eléctrico aplicado, orientado de tal manera que los electrones viajen del filamento hacia la muestra. Dicho campo eléctrico los acelera hasta que los electrones adquieren una energía entre  $1keV$  y  $30keV$ . En este punto, el haz de electrones no se encuentra focalizado, motivo por el cual se hace necesario emplear un juego de lentes magnéticas que permitan confinar el haz hasta tener un diámetro aproximado entre  $2nm$  y  $10nm$ . Dicho haz finalmente llega a la muestra, y a través de un par de bobinas de barrido, el haz se puede orientar por diversas regiones de la muestra bajo estudio. Finalmente, la interacción entre el haz de electrones y la muestra va a generar algún efecto que puede ser observado por un detector y posteriormente puede ser visualizado en un monitor. En la figura 3-3 se presenta un esquema genérico de un microscopio electrónico de barrido [78].



**Figura 3-3:** Diagrama esquemático de los componentes de un microscopio electrónico de barrido [78].

Cuando los electrones del haz interactúan con los átomos de la muestra, se pueden generar diversos fenómenos debido al tipo de interacción. Estos fenómenos se pueden clasificar en tres grupos: dispersión elástica, dispersión inelástica y efectos secundarios. En el caso de la dispersión elástica, luego de la interacción entre el electrón y la muestra, el electrón no pierde una cantidad de energía apreciable a pesar de cambiar su dirección. Este fenómeno también es conocido como dispersión Rutherford y se debe principalmente a interacciones debido a las fuerzas de Coulomb. De forma contraria a la dispersión elástica, en la dispersión inelástica los electrones pierden una cantidad apreciable de su energía debido a la interacción con la muestra. Esta interacción puede ocurrir entre el electrón y un fonón, el electrón y un plasmón o entre el electrón y otro electrón de una de las capas atómicas más internas [78].

Los efectos secundarios hacen referencia a aquellos fenómenos causados por el haz de electrones que pueden ser detectados fuera de la muestra. En este caso, el efecto se puede detectar ya sea por electrones que viajan desde la muestra hacia el detector o por ondas electromagnéticas capturadas en el detector. Entre los efectos secundarios que se pueden presentar se encuentran los electrones secundarios (electrones con energías inferiores a  $50eV$ ), electrones retrodispersados (electrones primarios que no han perdido toda su energía), electrones Auger (electrones emitidos debido al efecto Auger), rayos X característicos (debido a la pérdida de energía de electrones de un átomo) y catodoluminiscencia [78]. En la figura 3-4 se presenta un esquema de las diversas interacciones que pueden ocurrir entre el haz de electrones y la muestra en un equipo de microscopía electrónica de barrido.

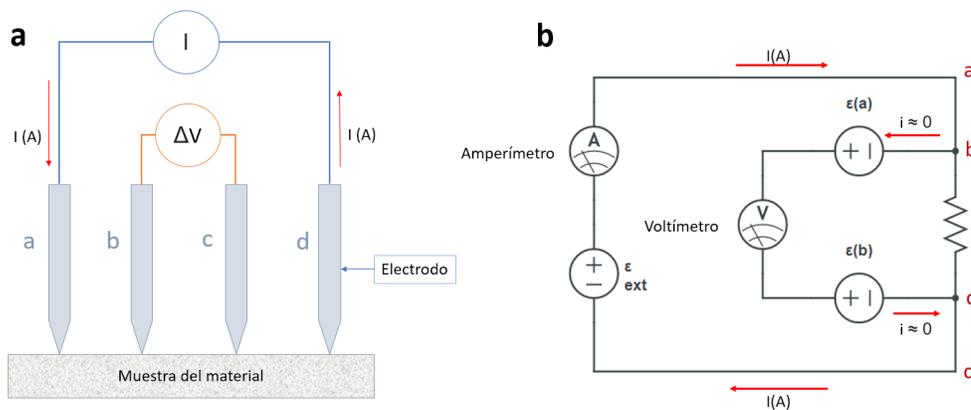


**Figura 3-4:** Tipos de interacciones entre el haz de electrones y la muestra en un equipo de microscopía electrónica de barrido [78].

Una imagen generada por un equipo SEM, conocida como micrografía, es el resultado de realizar el barrido del haz de electrones por la muestra, de esta manera la información proporcionada por la micrografía estará relacionada con el tipo de material y la forma, características que afecta directamente el tipo de interacción detectada [16].

### 3.3. Propiedades eléctricas - Resistencia

La resistencia eléctrica del material es una de las propiedades más relevantes a la hora de identificar su aplicabilidad como memoria resistiva no volátil. Para realizar la medición de la resistencia eléctrica superficial en películas delgadas, el método más empleado es el propuesto por Wenner, o también conocido como el “*método de las cuatro puntas*”. Este método consiste en aplicar corriente sobre la muestra por medio de dos electrodos externos, para posteriormente tomar una medida de la caída de tensión empleando otros dos electrodos internos (ver figura 3-5). Los cuatro electrodos se deben ubicar de forma alineada y equidistante, y se debe considerar que, si la conducción se da de forma superficial, se deben ubicar los electrodos de forma más cercana entre ellos [16, 79]. Conociendo la distancia entre los electrodos, la corriente aplicada y la caída de tensión, es posible determinar la resistencia del material.



**Figura 3-5:** Diagrama esquemático de la aplicación del método de Wenner para la medición de la resistividad superficial del material. *a)* Ubicación de los electrodos, *b)* esquema eléctrico. Basado en [79].

Acorde a la figura 3-5, la caída de tensión medida dependerá de la resistencia del material, del potencial de contacto del instrumento con las puntas y de la impedancia interna del voltímetro (generalmente muy elevada comparada con los valores resistivos medidos). Si se considera despreciable la corriente que ingresa hacia el voltímetro, la caída de tensión se puede calcular con la expresión 3-4:

$$V = \epsilon_a + I \cdot R - \epsilon_b \quad (3-4)$$

en donde  $V$  es la caída de tensión medida,  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$  son los potenciales de contacto,  $I$  es la corriente aplicada y  $R$  es la resistencia a medir. Para hallar el valor de la resistencia, se deben realizar dos medidas, cada una de ellas para una polaridad de la corriente diferente. Para el caso en donde  $I > 0$ , se obtiene:

$$V^+ = \epsilon_a + I^+ \cdot R - \epsilon_b \quad (3-5)$$

en el caso de polaridad contraria ( $I < 0$ ):

$$V^- = \epsilon_a + I^- \cdot R - \epsilon_b \quad (3-6)$$

Finalmente, al combinar las ecuaciones 3-5 y 3-6, se puede hallar la resistencia con la expresión 3-7:

$$R = \frac{V^+ - V^-}{I^+ - I^-} \quad (3-7)$$

### 3.4. Propiedades ópticas - Transmitancia espectral

La medida de transmitancia espectral es una de las técnicas más empleadas para realizar el estudio de las propiedades ópticas de los materiales. En esta técnica se emplea un espectrofotómetro de absorción óptica, el cual genera un haz de luz de amplio espectro de longitudes de onda, y lo hace incidir sobre la muestra a analizar. Las transiciones electrónicas o vibracionales del objeto bajo estudio absorben la luz cuya longitud de onda coincide, produciendo de esta manera regiones de menor intensidad en el espectro de luz transmitida (también conocidas como bandas de absorción). Este espectro es una característica indistinguible en cada material [80].

Las transiciones electrónicas causantes de las bandas de absorción del espectro dependen del valor de la brecha de energía o “gap” del material (denominado *Energy gap* o *Eg*, por sus siglas en inglés), el cual, a su vez se encuentra directamente relacionado con los parámetros de estructura, las impurezas presentes y las propiedades químicas básicas del material [15, 81]. Uno de los métodos más empleados para determinar el “gap” del material es el propuesto por Tauc [82], para el cual se deben realizar las siguientes consideraciones:

- El volumen básico de la celda unitaria del material contiene el mismo número de átomos en un material amorfo como en un material cristalino (con el fin de simplificar el cálculo, ignorando la diferencia de densidades de ambos estados).
- La perturbación que describe los cambios dentro del cristal es tal que las funciones de onda se pueden aproximar a cero a partir de combinaciones lineales de las funciones de onda en cada una de las bandas del material. Lo anterior aplica tanto para la banda de valencia como para la banda de conducción.
- Se asume que la sección central en los bordes de las bandas de valencia y de conducción tienen forma parabólica [82, 83].

Teniendo en cuenta lo anterior, la relación propuesta por Tauc se puede expresar como:

$$\hbar\omega\alpha(\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^r \quad (3-8)$$

en donde  $r$  es una constante de orden 1 [81, 82]. Al reemplazar  $E = \hbar\omega = h\nu$  en la ecuación 3-8 se obtiene:

$$\alpha E = A(E - E_g)^r \Rightarrow \alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^r \quad (3-9)$$

donde  $A$  es una constante de proporcionalidad y  $r$  depende del tipo de gap del material [15]. Al graficar  $(\alpha h\nu)^{1/r}$  como función de  $h\nu$ , se puede calcular el valor del gap  $E_g$  hallando el punto de intersección de la línea recta con el eje de energía.

## 4 Aspectos Experimentales

En esta sección se presentan los detalles experimentales empleados para la síntesis y el análisis del compuesto ZnO:Co. Se reportan los parámetros de síntesis y la variación de los mismos para la fabricación de películas delgadas por medio de la técnica DC Magnetron Sputtering, en adición a la descripción de los equipos empleados en las medidas de caracterización estructural, morfológica, eléctrica y óptica.

### 4.1. Fabricación del compuesto ZnO:Co

La síntesis de las películas delgadas de ZnO:Co fueron preparadas a través de la técnica de DC Magnetron “*co-sputtering*”, alcanzando condiciones de alto vacío del orden de  $10^{-6}$  Torr (aproximadamente  $10^{-4}$  Pa) y usando una presión de trabajo dentro de la cámara de  $2,5 \times 10^{-2}$  Torr (aproximadamente 3,3 Pa) al momento de sintetizar el compuesto. Como blancos se emplearon dos discos, uno de ZnO y el otro de Co, ambos de 762mm de diámetro, 3mm de espesor y con 99,99 % de pureza. Adicionalmente, de manera previa a cada proceso de síntesis, se realizó un procedimiento rutinario de limpieza de los equipos de depósito para garantizar un alto grado de vacío y eliminar la presencia de impurezas externas al interior de la cámara.

Los sustratos empleados para realizar el depósito del compuesto fueron oro, silicio (con orientación [100]), óxido de aluminio, ITO, titanio policristalino (con pureza de 99,99 %) y vidrio tipo soda lime. Antes de realizar el depósito, el sustrato de vidrio se sometió a un proceso de limpieza con detergentes, ultrasonido y solución ALCONOX, para eliminar impurezas. Posteriormente se sometió a un secado con nitrógeno grado N5 y se almacenó en vacío.

Los parámetros empleados para realizar la síntesis de las películas delgadas se resumen en las siguientes tablas 4-1 y 4-2. Considerando los parámetros de síntesis, en la figura 4-1 se presenta una de las rutinas implementadas para realizar el proceso de fabricación de las películas delgadas, en dónde se pueden apreciar las presiones empleadas, las temperaturas de sustrato y los tiempos establecidos en cada parte del proceso. Es importante notar que el tiempo de relajación de las muestras luego del recocido es elevado y se realiza de esta manera con el fin de preservar el alto vacío, para que, de esta manera, la temperatura des-

cienda de forma controlada, evitando procesos de estrés generados por elevados gradientes de temperatura.

**Tabla 4-1:** Parámetros de síntesis para la fabricación de películas delgadas de ZnO:Co ( $P$ : Potencia,  $P_T$ : Presión de trabajo,  $t_d$ : tiempo de depósito,  $T_S$ : Temperatura del sustrato,  $T_{rec}$ : temperatura de recocido in situ y posterior a la síntesis,  $t_{rec}$ : tiempo de recocido)

	Serie 0a	Serie 0b	Serie 0c	Serie 1a	Serie 1b	Serie 1c	Serie 1d
$P_{ZnO}$ [W]	100	80	120	100	100	100	100
$P_{Co}$ [W]	0	0	0	40	40	40	40
$P_T$ [ $\times 10^{-2}$ Torr / Pa]	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3
$t_d$ [min]	15	15	15	15	15	15	15
$T_S$ [K]	293	423	423	293	323	373	423
$T_{rec}$ [K]	473	473	473	473	473	473	473
$t_{rec}$ [min]	120	120	120	120	120	120	120

**Tabla 4-2:** Parámetros de síntesis para la fabricación de películas delgadas de ZnO:Co cont. ( $P$ : Potencia,  $P_T$ : Presión de trabajo,  $t_d$ : tiempo de depósito,  $T_S$ : Temperatura del sustrato,  $T_{rec}$ : temperatura de recocido in situ y posterior a la síntesis,  $t_{rec}$ : tiempo de recocido)

	Serie 2a	Serie 2b	Serie 2c	Serie 3a	Serie 3b	Serie 3c
$P_{ZnO}$ [W]	100	100	100	100	100	100
$P_{Co}$ [W]	40	40	40	0	20	60
$P_T$ [ $\times 10^{-2}$ Torr / Pa]	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3	2.5 / 3.3
$t_d$ [min]	10	20	30	15	15	15
$T_S$ [K]	423	423	423	423	423	423
$T_{rec}$ [K]	473	473	473	473	473	473
$t_{rec}$ [min]	120	120	120	120	120	120

El proceso de relajación del sistema finaliza cuando la cámara alcanza una temperatura igual a la del medio ambiente, manteniendo la condición de vacío. Una vez se alcanza la temperatura ambiente, es posible presurizar lentamente la cámara para retirar las muestras del equipo.

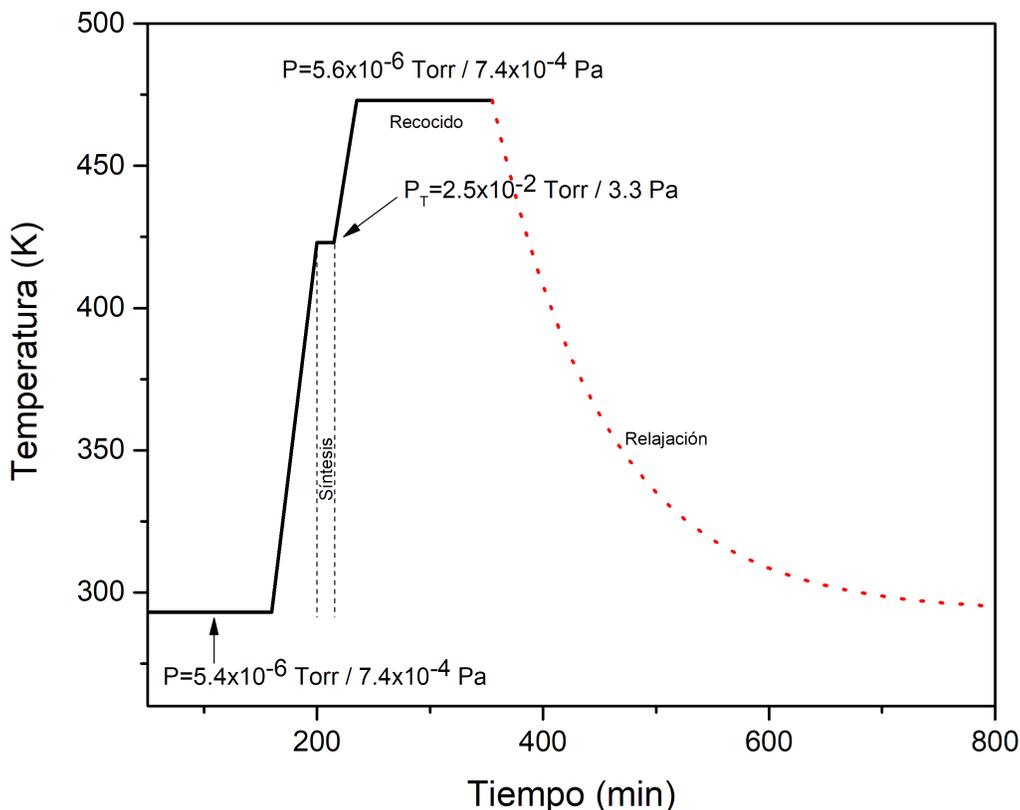


Figura 4-1: Esquema ejemplo del proceso de síntesis de las películas delgadas de ZnO:Co

## 4.2. Caracterización Estructural

Las muestras de ZnO:Co fueron caracterizadas empleando la técnica de difracción de rayos X, usando un difractómetro Polycrystal X'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de Cu-K $\alpha$ : 1.540598Å, y empleando una diferencia de potencial de 40kV, una corriente de 40mA y un detector X'Celerator. El procesamiento de los patrones de difracción obtenidos se realizó con ayuda del software X'Pert Pro HighScore Plus, por medio de refinamiento Rietveld.

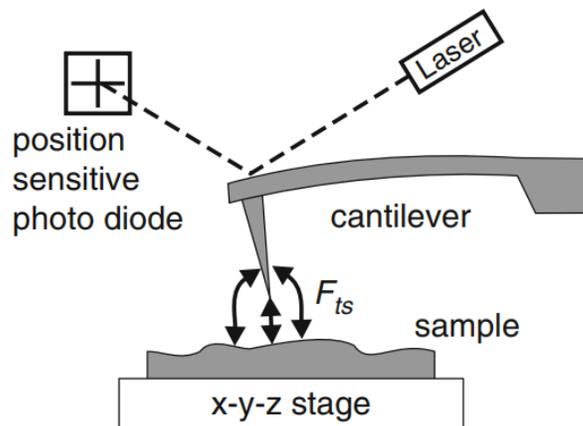
Los patrones de difracción se obtuvieron a partir de una configuración Bragg-Brentano (ver sección 3.1), en dónde se realizó un barrido angular en un rango de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  con pasos angulares de  $0,02^\circ$ .

### 4.3. Caracterización Morfológica

La morfología de las muestras de ZnO:Co se analizó a través de dos técnicas: microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM por sus siglas en inglés) y microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM por sus siglas en inglés).

Las micrografías SEM se tomaron con un microscopio VEGA3 SB, equipado con una fuente termoiónica de tungsteno. Las medidas se realizaron en condiciones de alto vacío ( $10^{-6}$  mbar /  $10^{-4}$  Pa), con un potencial de aceleración de 30 kV, empleando un detector XFlash Detector 410M y SDD de Bruker para microanálisis de EDXS. Debido a la naturaleza semiconductor de las muestras, se empleó la diferencia de potencial mencionada con el fin de mejorar la resolución de las micrografías obtenidas.

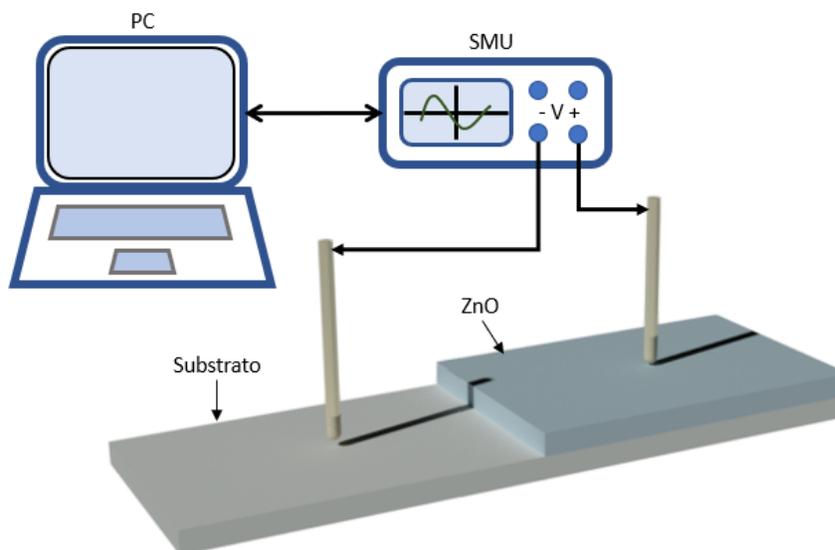
En el caso del estudio realizado con AFM, se empleó un microscopio de fuerza atómica Asylum Research MFP 3D Bio en disposición de contacto intermitente (o modo “*tapping*”). En esta configuración, la punta del instrumento, también denominada cantilever, oscila debido a la interacción de Van der Waals con la muestra. Estas fuerzas de interacción pueden ser atractivas o repulsivas, y pueden ser de naturaleza distinta a aquellas fuerzas de un enlace intramolecular (enlace iónico, metálico y covalente), como lo son las fuerzas entre dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y otro inducido, y entre dos dipolos inducidos instantáneamente [15]. En la figura 4-2 se presenta un esquema del funcionamiento del microscopio AFM.



**Figura 4-2:** Esquema de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica AFM [84].

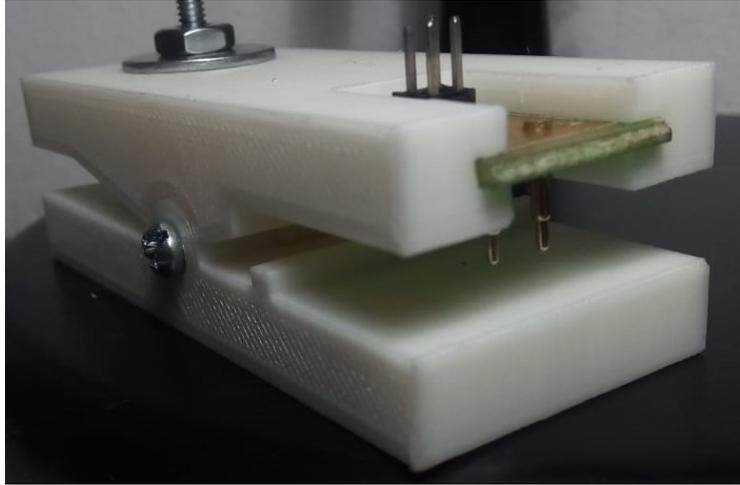
## 4.4. Caracterización Eléctrica

La propiedad de conmutación resistiva en memorias RRAM se caracteriza principalmente por la forma de la curva de tensión-corriente del dispositivo sintetizado. El método empleado para obtener dicha curva consiste en aplicar repetidamente diferentes potenciales eléctricos entre los contactos metálicos del dispositivo, y medir la intensidad de corriente que circula por el mismo. Este barrido de valores se debe realizar en orden, partiendo de un potencial nulo y con pequeños incrementos hasta llegar a un máximo determinado de forma experimental. Posteriormente, el potencial se debe reducir hasta llegar a cero y se debe hacer un cambio de polaridad para medir la excursión negativa de la curva. Una vez se llega al máximo de potencial negativo, se debe incrementar el potencial hasta regresar al punto de partida. El proceso de medida mencionado anteriormente se debe repetir varias veces, o por ciclos, para cada muestra, con lo cual se puede obtener experimentalmente el comportamiento del dispositivo frente a diferentes ciclos de barrido. En la figura 4-3 se presenta un diagrama esquemático del montaje experimental usado para realizar las medidas de las curvas IV.



**Figura 4-3:** Representación esquemática para medidas eléctricas sobre las muestras de ZnO:Co

Con el objetivo de facilitar la caracterización eléctrica de las muestras de ZnO:Co sintetizadas, como parte del presente trabajo se desarrolló la pinza de sujeción presentada en la figura 4-4. Este elemento se utilizó para conectar las muestras con el equipo de medición acorde al esquema de la figura 4-3. El equipo empleado para realizar las medidas eléctricas fue el Keithley 2460 SMU (*Source Meter Unit*, por sus siglas en inglés) utilizando una configuración de 4 puntas (ver sección 3.3).



**Figura 4-4:** Pinza de sujeción de muestras para caracterización eléctrica.

## 4.5. Caracterización Complementaria

Como medidas adicionales, y con el objetivo de complementar los resultados obtenidos, en el presente trabajo se realizaron mediciones de transmitancia espectral y de susceptibilidad magnética.

Los espectros de transmitancia espectral de cada una de las muestras se obtuvieron empleando un espectrofotómetro cuya longitud de onda se encuentra en el rango del ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. El equipo empleado fue el espectrofotómetro T70+UV/VIS de PG instruments. Las medidas se llevaron a cabo bajo condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente, realizando un barrido entre 300 y 1100 nm.

Las propiedades magnéticas de las muestras se determinaron a partir de la medición de la susceptibilidad magnética, la cual es una constante que representa el grado de sensibilidad a la magnetización de un material magnético frente a un campo magnético externo aplicado [16]. La susceptibilidad magnética se define a través de la expresión 4-1:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (4-1)$$

en donde  $\vec{M}$  es la magnetización del material,  $\vec{H}$  es la intensidad del campo magnético aplicado y  $\chi$  es la susceptibilidad magnética [16].

Los materiales magnéticos se pueden clasificar acorde al comportamiento de su magnetización remanente luego de aplicar y retirar un campo magnético externo. Cuando la magnetización remanente es nula luego de retirar el campo magnético externo, el material se puede clasificar como diamagnético y paramagnético, a diferencia de los materiales en donde parte de

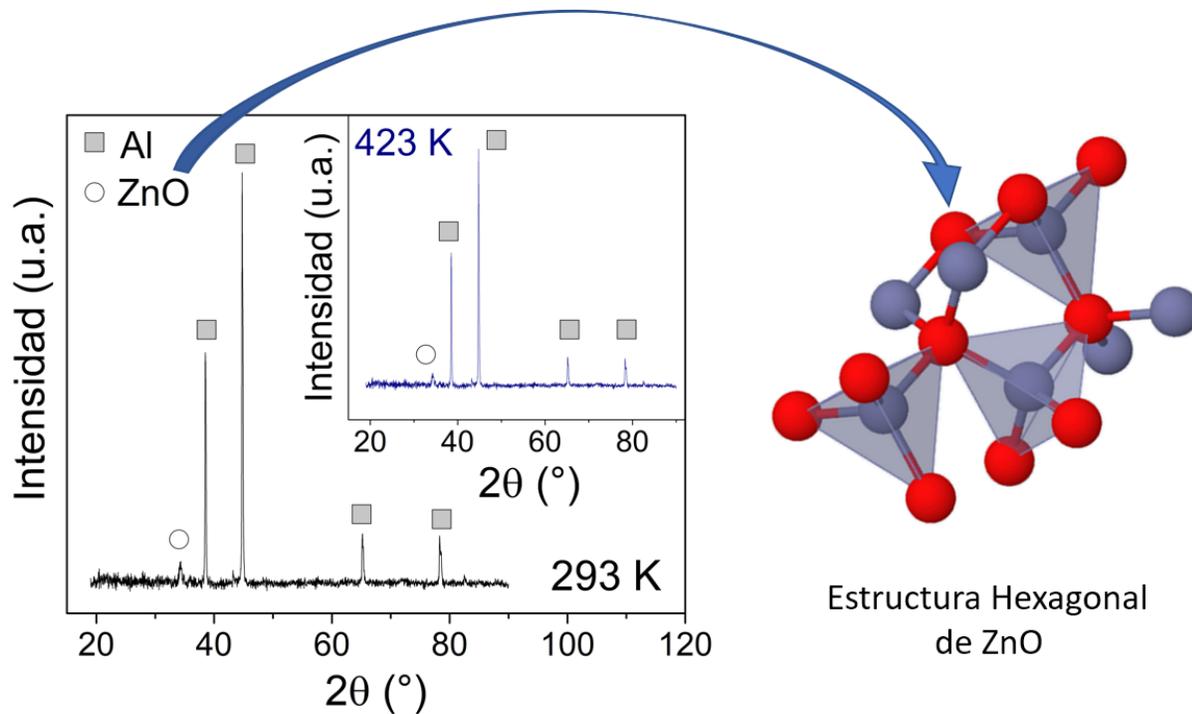
la magnetización inducida se mantiene luego de retirar el campo, en cuyo caso se clasifica como ferromagnético y ferrimagnético [16].

Para realizar las mediciones magnéticas de las muestras, se empleó un *Sistema de Medidas de Propiedades Magnéticas* (MPMS, por sus siglas en inglés) el cual se encuentra basado en el *Método de Muestra Vibrante* (VSM, por sus siglas en inglés). El campo magnético externo se induce a través de una bobina superconductora de Ti/Nb, la cual permite generar un campo magnético en el rango de  $-3 T$  a  $3 T$  ( $-30000 Oe$  a  $30000 Oe$ ) y con un rango de temperatura entre 4K a 400K.

# 5 Resultados y Análisis

## 5.1. Propiedades Estructurales

En la figura 5-1 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas en un sustrato de aluminio con tiempo de depósito de 15 minutos y recocido posterior de 2 horas a 473K, en donde se mantiene constante la potencia aplicada al blanco de ZnO en 100W y se varía la temperatura del depósito. En ambas imágenes se pudo evidenciar la formación de estructuras hexagonales de ZnO de tipo Wurtzita, en donde los átomos de  $Zn^{2+}$  se encuentran enlazados a tres átomos de  $O^{2-}$  en una geometría trigonal no coplanar [85]. Para las muestras sintetizadas, la longitud de los enlaces de Zn-O fue de  $1.96 \pm 0.09 \text{ \AA}$ .

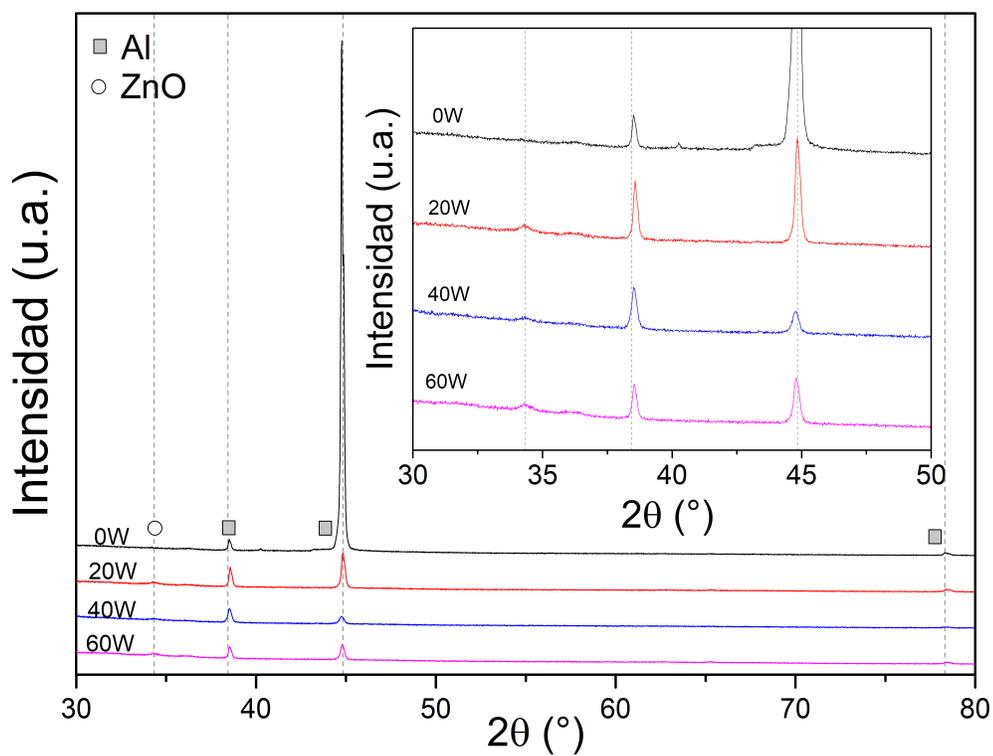


**Figura 5-1:** Patrón de difracción de rayos X de película delgada de ZnO para diferentes temperaturas de depósito (temperatura ambiente y 423K en el inset). La figura en la derecha representa la estructura hexagonal cristalina del ZnO obtenida a través del refinamiento Rietveld del patrón de difracción.

A partir de los patrones de difracción de rayos X se realizó un análisis por medio de la ecuación de Scherrer (ver sección 3.1.2) para obtener el tamaño de los cristalitas de las muestras sintetizadas. Los resultados de este análisis se muestran en la tabla 5-1, en donde se puede apreciar que el tamaño de los cristalitas incrementa en la medida en que se aumentan la temperatura de depósito y la potencia aplicada al blanco. El comportamiento anterior se encuentra en concordancia con el proceso de crecimiento de películas delgadas, el cual es favorecido por procesos de nucleación debido a la temperatura del sustrato  $T_s$  y debido al proceso de absorción de partículas asociado con un incremento en la potencia aplicada al blanco de ZnO.

**Tabla 5-1:** Tamaño de cristalitas de películas delgadas de ZnO en función de la temperatura de sustrato  $T_s$  y de la potencia aplicada al blanco  $P_{ZnO}$ .

Muestra	$T_s$ [K]	$P_{ZnO}$ [W]	Tamaño del Cristal [nm]
Serie 0a	293	100	$39.30 \pm 1.18$
Serie 3a	423	100	$63.61 \pm 1.91$
Serie 0b	423	80	$58.87 \pm 1.77$
Serie 0c	423	120	$72.04 \pm 2.16$



**Figura 5-2:** Patrón de difracción de rayos X de película delgada de ZnO para diferentes potencias del blanco de Cobalto (temperatura de 423K). Las líneas punteadas verticales representan los valores teóricos de los picos de difracción. Inset: acercamiento a los picos más representativos.

En la figura 5-2 se presentan los patrones de difracción de las muestras de ZnO dopadas con cobalto, en donde se mantuvo la potencia aplicada al blanco de ZnO en 100 W, se fijó la temperatura de depósito en 423K y se realizó una variación en la potencia aplicada al blanco de cobalto entre 0W y 60W. En este caso también se evidencia la formación de estructuras hexagonales de ZnO de tipo Wurtzita, sin embargo, en los patrones de difracción no se puede apreciar ningún pico relacionado a alguna fase de cobalto como óxidos o clústers. El cálculo del tamaño promedio de los cristalitos de las muestras dopadas con cobalto se presenta en la tabla 5-2. El resultado anterior puede ser un indicio de que el proceso de depósito logró una satisfactoria inclusión de iones de *Co* en la matriz semiconductoras sin cambiar la estructura del ZnO [86].

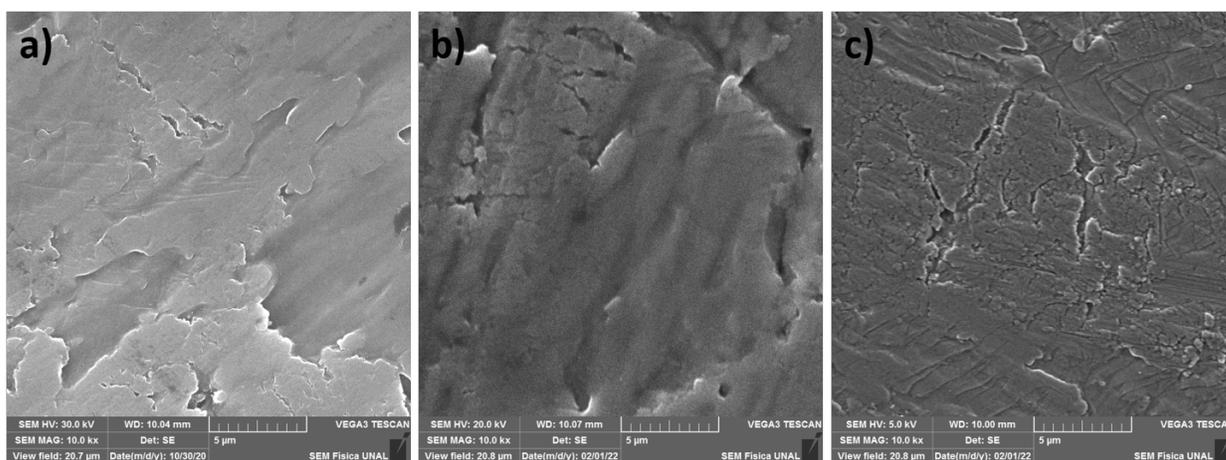
**Tabla 5-2:** Tamaño de Cristalitos de películas delgadas de ZnO en función de la temperatura de sustrato  $T_s$  y de la potencia aplicada al blanco  $P_{Co}$ .

Muestra	$T_s$ [K]	$P_{Co}$ [W]	Tamaño del Cristal [nm]
Serie 3a	423	0	$63.61 \pm 1.91$
Serie 3b	423	20	$54.49 \pm 2.29$
Serie 1d	423	40	$44.76 \pm 1.57$
Serie 3c	423	60	$45.17 \pm 1.57$

Por otra parte, en los patrones de difracción se puede apreciar que las muestras con contenido de cobalto presentan un ligero corrimiento de los picos de difracción respecto a sus valores teóricos. Para este caso también se realizó el cálculo del tamaño promedio de los cristalitos cuyos valores se presentan en la tabla 5-2. El corrimiento de los picos y el cambio en los tamaños de los cristalitos pueden estar relacionados con la presencia de microesfuerzos (microstrain) en la matriz semiconductoras debido a la inclusión del material dopante [87].

## 5.2. Propiedades Morfológicas

La caracterización morfológica se realizó para determinar el efecto que los parámetros de síntesis tienen sobre las superficies de las muestras fabricadas. Para este propósito se emplearon equipos SEM y AFM, con los cuales se tomaron las micrografías presentadas en esta sección.

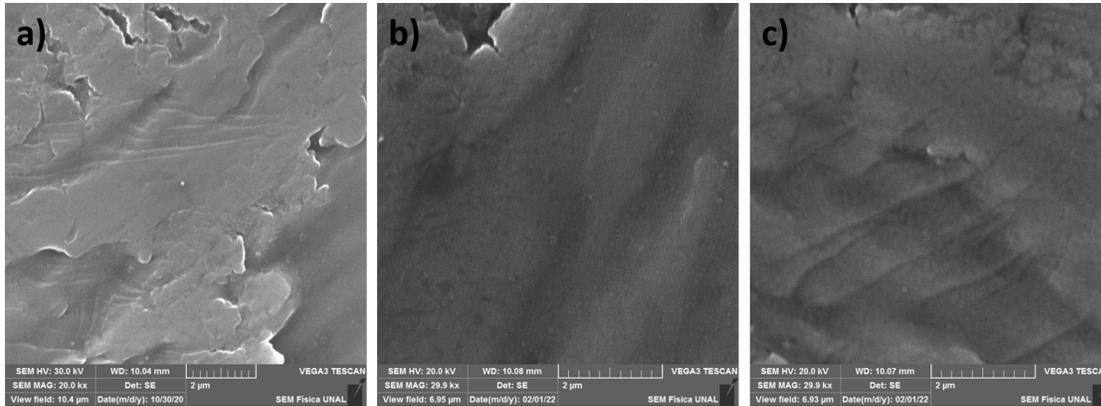


**Figura 5-3:** Cambio en las características morfológicas en función de la potencia aplicada al blanco de cobalto sobre sustrato de Titanio (acercamiento de  $5 \mu\text{m}$ ). *a)* 0W, *b)* 40W, *c)* 40W en posición 6 (2cm más cerca al blanco de Cobalto).

La figura 5-3 presenta las micrografías SEM de las muestras sintetizadas con una temperatura de depósito de 423K, tiempo de depósito de 15 minutos y recocido posterior de 2 horas a 473K, en donde se mantuvo constante la potencia aplicada al blanco de ZnO en 100W. En la imagen *a)* la potencia aplicada al blanco de cobalto fue de 0W, mientras que en la imagen *b)* fue de 40W y en la imagen *c)* también fue de 40W, pero con una posición 2 cm mas cercana al blanco de cobalto. En las imágenes *a)* y *b)* se observa un crecimiento en forma de capas o escamas. Esta característica de la superficie de las muestras puede estar relacionada con la morfología de la lámina de Titanio; dado que el sustrato tiene una superficie con formaciones tipo escamas, la morfología de la película depositada hereda parte de esta forma.

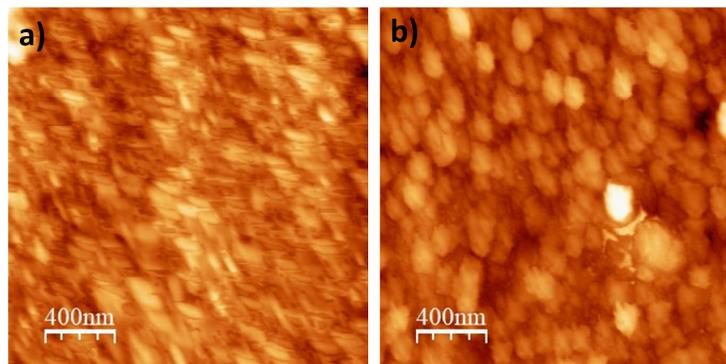
Adicionalmente, en la figura 5-3 se observa que las superficies de las muestras son irregulares, con regiones lisas y regiones agrietadas. En la medida en que se incrementa la potencia aplicada al blanco de cobalto se aprecia un incremento en la extensión de las regiones agrietadas; la muestra de 0W de cobalto (imagen *a)* presenta un agrietamiento comparativamente inferior a la muestra de 40W de cobalto que se encuentra más cercana al blanco (imagen *c)*). Al realizar un acercamiento (ver figura 5-4), se observa un cambio en la granulosidad de la superficie. La imagen *a)* (muestra con 0W de Cobalto) no presenta una granulosidad evidente, sin embargo, en las imágenes *b)* y *c)* se puede observar un ligero incremento en la cantidad

de gránulos, principalmente en las regiones más agrietadas. En adición, se puede apreciar que la muestra más cercana al blanco de cobalto (imagen *c*) es la que presenta una mayor granulosisidad en la superficie. Con lo anterior se evidencia que tanto la potencia aplicada al blanco como la posición dentro de la cámara afectan las características morfológicas de las muestras.

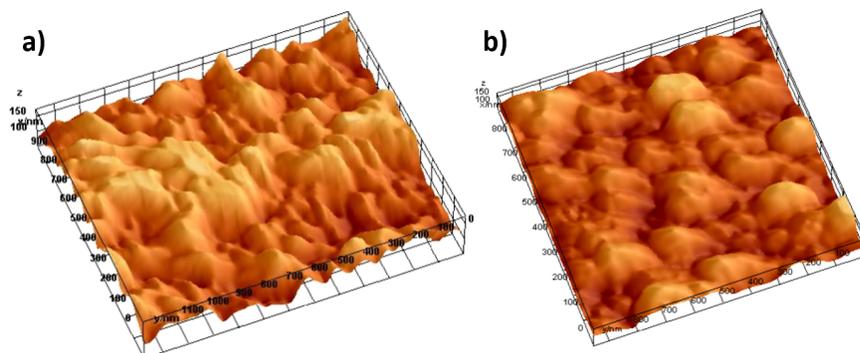


**Figura 5-4:** Cambio en las características morfológicas en función de la potencia aplicada al blanco de cobalto sobre sustrato de Titanio (acercamiento de  $2 \mu\text{m}$ ). *a*) 0W, *b*) 40W, *c*) 40W en posición 6 (2cm más cerca al blanco de Cobalto).

Por otra parte, se tomaron micrografías AFM de las muestras sintetizadas. En la figura 5-5 *a*) se puede observar la formación de granos elongados tipo escamas en la superficie de la película delgada de ZnO, la cual fue sintetizada a una temperatura de depósito de 423 K sobre un sustrato de vidrio, con  $P_{\text{ZnO}} = 100\text{W}$ . Al cambiar la potencia aplicada al blanco de ZnO a 120W (imagen *b*), se observa la formación de granos cuya forma es ovalada. Las anteriores características se pueden apreciar más claramente en la imagen 5-6, en donde se realiza la reconstrucción de la superficie de la película delgada de ZnO por medio del software *ImageJ* a partir de las mediciones del equipo de AFM.

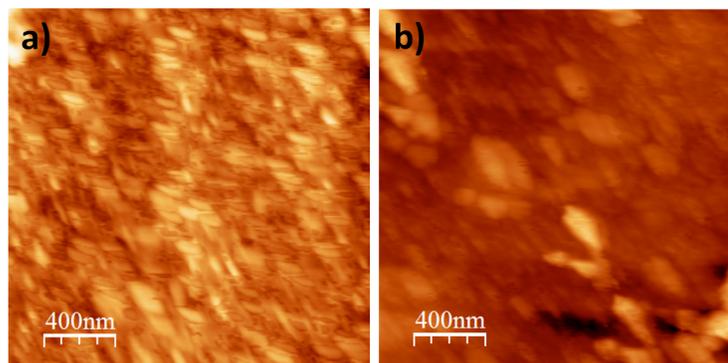


**Figura 5-5:** Micrografía AFM de película delgada de ZnO para una temperatura de depósito de 423K. *a*)  $P_{\text{ZnO}} = 100\text{W}$ , *b*)  $P_{\text{ZnO}} = 120\text{W}$



**Figura 5-6:** Reconstrucción de la superficie de película delgada de ZnO para una temperatura de depósito de 423K realizada con el software *ImageJ*. a)  $P_{ZnO} = 100W$ , b)  $P_{ZnO} = 120W$

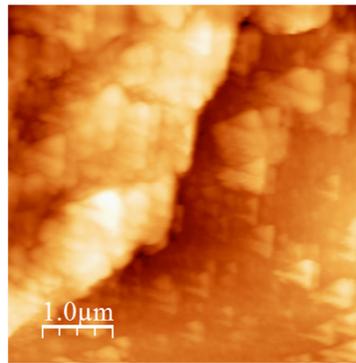
El cambio en las características de los granos, observados en las figuras 5-5 y 5-6, puede estar asociado con procesos de difusión superficial y bajas temperaturas de depósito, lo cual está en concordancia con el modelo propuesto por Movcham y Demchysim (MD), en donde se establece que propiedades como morfología y estructura de capas están relacionadas con la temperatura y son independiente del material depositado [80, 88, 89]. En el caso de las muestras sintetizadas, la baja temperatura de depósito reduce la movilidad de los átomos de Zn y los iones de O en la superficie del material durante el proceso de síntesis, lo cual provoca la formación de granos ovalados o con forma de escamas, obteniéndose un cambio en la rugosidad de la superficie cuantificable a través de la rugosidad RMS (Root Mean Square) [90], que en el caso de la muestra con  $P_{ZnO} = 100W$  fue de  $2.22 \pm 0.22$  nm, mientras que para la muestra de  $P_{ZnO} = 120W$  fue de  $5.15 \pm 0.51$  nm.



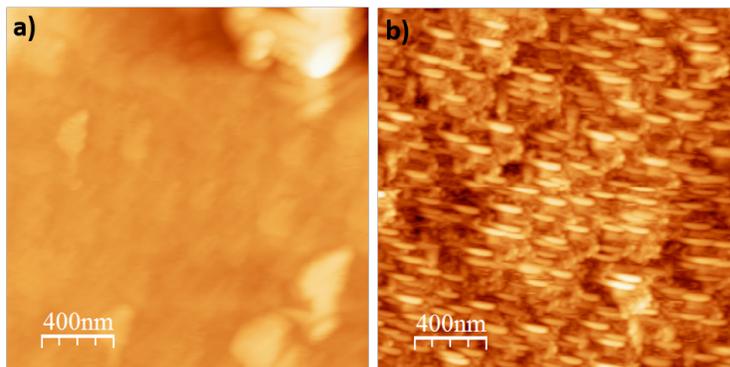
**Figura 5-7:** Cambio en las características morfológicas en función de la potencia aplicada al blanco de Cobalto. a) 0W, b) 20W

También se realizó el análisis morfológico de películas delgadas de ZnO dopadas con Cobalto. En la figura 5-7 se presentan las micrografías AFM de las muestras sintetizadas sobre un sustrato de vidrio, con una temperatura de depósito de 423K, tiempo de depósito de 15

minutos y recocido posterior de 2 horas a 473K, en donde se mantiene constante la potencia aplicada al blanco de ZnO en 100W y se varía la potencia aplicada al blanco de cobalto. Como se puede observar en la imagen *a*), sobre la superficie de la muestra predomina la formación de granos elongados tipo escamas, característica previamente mencionada para películas delgadas de ZnO. Sin embargo, al realizar el depósito simultáneo de ZnO y Cobalto, se observa la formación de granos elongados de mayor tamaño (imagen *b*), en donde algunos granos son ovalados y otros tienen forma de escamas. El efecto que produce el incremento en la potencia aplicada al blanco de Cobalto sobre la morfología de las muestras es más evidente en la figura 5-8, en donde, al emplear una potencia aplicada al blanco de Cobalto  $P_{Co} = 60W$ , ya no se observan granos de gran tamaño sino que aparecen conglomeraciones o clústers de material.



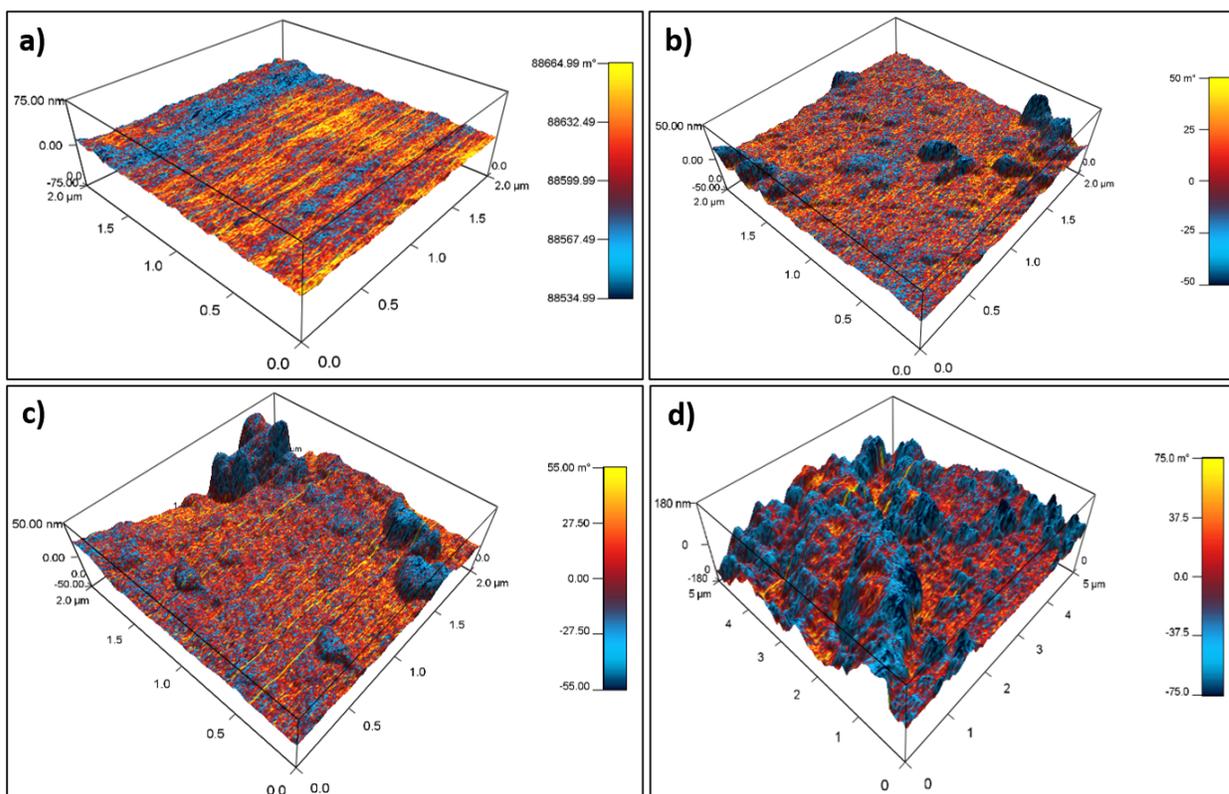
**Figura 5-8:** Características morfológicas de película delgada de ZnO con  $P_{Co} = 60W$



**Figura 5-9:** Cambio en las características morfológicas en función del tiempo de depósito para muestra con  $P_{Co} = 40W$ . *a*) 15 min, *b*) 20min.

Al incrementar el tiempo de depósito, también se observa un cambio en la morfología de las muestras. En la figura 5-9 se presentan las micrografías AFM de las muestras sintetizadas en un sustrato de vidrio con una temperatura de depósito de 423K y recocido posterior de 2 horas a 473K, se mantienen constantes las potencias de los blancos ( $P_{ZnO} = 100W$ ,  $P_{Co} =$

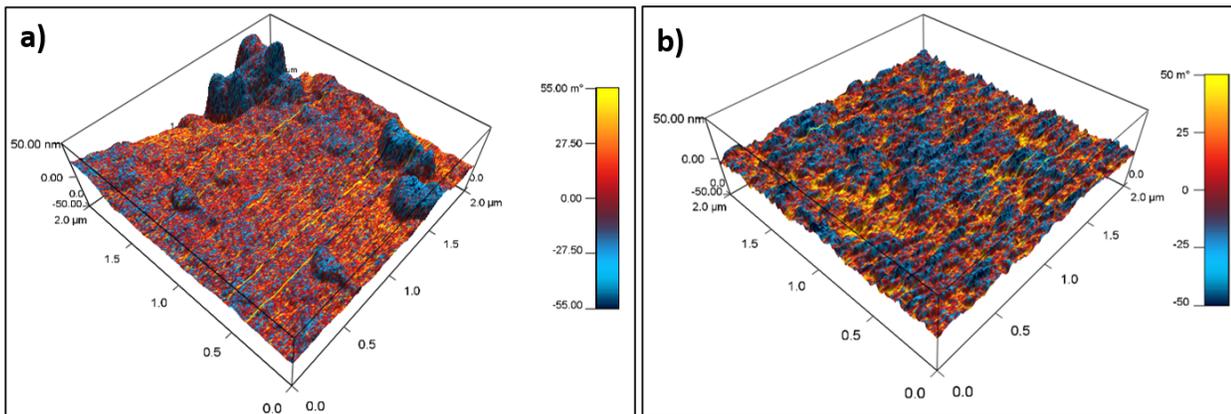
40W) y se varía el tiempo de depósito. En la imagen *a*) se aprecia la formación de granos con forma tipo escama cuyos contornos son difusos así como también se evidencia la formación de conglomeraciones o clústers de material de tamaños no uniformes. Esta característica es similar a la observada en la figura 5-7 *b*), en donde se empleó una potencia de 20W en el blanco de cobalto. Sin embargo, al incrementar el tiempo de depósito (imagen 5-9 *b*)) se observa un cambio significativo en la morfología de la muestra, en donde se evidencia la presencia de poros y la mayoría de los granos tienen forma alargada con contornos bien definidos e intercomunicados. Esta característica podría ser catalogada en la zona I del modelo MD [80], en donde los procesos de formación ocurren a bajas temperaturas ( $T_{sustrato} < 0,1 \cdot T_{fusion}$ ), provocando que las partículas incidentes cuenten con baja energía al llegar al sustrato, lo cual a su vez inhibe los procesos de crecimiento de grano [89]. Sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales en donde se evidencie el crecimiento de la película de forma transversal, para lo cual se puede hacer uso de microscopía TEM (*Transmission Electron Microscopy*, por sus siglas en inglés).



**Figura 5-10:** Cambio en las características magnéticas en función de la potencia aplicada al blanco de Cobalto. *a*) 0W, *b*) 20W, *c*) 40W, *d*) 60W. En la escala de colores el azul y el amarillo representan una deflexión atractiva y repulsiva de la punta hacia el sustrato, respectivamente.

En la figura 5-10 se presentan las micrografías AFM-depósito de las muestras sintetizadas con una temperatura de depósito de 423K, tiempo de depósito de 15 minutos y recocido

posterior de 2 horas a 473K, en donde se mantuvo constante la potencia aplicada al blanco de ZnO en 100W y se cambió la potencia aplicada al blanco de Cobalto. En la imagen **a** se puede observar una superficie en donde no se observan granos claramente definidos y la punta del instrumento no se deflecta considerablemente. Por el contrario, al incrementar la potencia aplicada al blanco de cobalto se puede apreciar la formación de granos y conglomeraciones de material sobre la superficie (imágenes **b**, **c** y **d**), así cómo se observa una mayor deflexión angular sobre las regiones en dónde se encuentran granos y conglomeraciones de material.

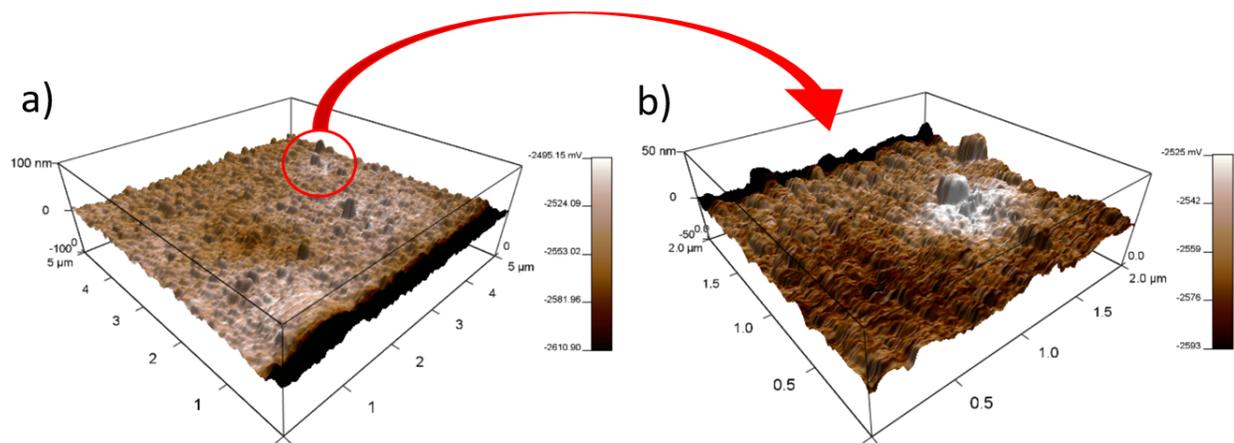


**Figura 5-11:** Cambio en las características topográficas y magnéticas en función del tiempo de depósito con  $P_{ZnO} = 100W$  y  $P_{Co} = 40W$ . a) 15 min, b) 20min.

Al incrementar el tiempo de depósito (ver figura 5-11) también se observa que la deflexión de la punta es mayor en las regiones en dónde se presentan granos, sólo que en este caso la superficie de la película delgada es más homogénea. Este fenómeno puede estar relacionado con el hecho de que un mayor tiempo de depósito permite que las frontera de los granos cuentan con el tiempo suficiente para distribuirse dentro del material, lo cual produce una superficie más homogénea. Por otra parte, dado que el Cobalto es un metal de transición con fuertes características magnéticas, la deflexión de la punta en las regiones con presencia de granos puede ser un indicio de que los granos pueden estar formados principalmente por cobalto.

Con el fin de identificar centros de atrapamiento de electrones en la superficie y realizar una correlación con la morfología de las película delgadas, se realizó una medida de AFM empleando la punta Kelvin Probe. En este caso, el objetivo de la prueba es medir la interacción eléctrica entre la superficie del material y la punta del instrumento, lo cual se realiza a través del potencial eléctrico. En la figura 5-12 se presentan las micrografías Kelvin Probe de las muestras sintetizadas con una temperatura de depósito de 423K, tiempo de depósito de 15 minutos y recocido posterior de 2 horas a 473K, en donde se mantuvo constante la potencia aplicada al blanco de ZnO en 120W. Acorde a esta figura, se observa que la punta del instrumento registra un potencial eléctrico negativo con respecto a la superficie de la

película delgada de ZnO. Este potencial negativo se genera debido a que el potencial aplicado permite realizar un balance de la interacción de la punta con las partículas cargadas positivamente en la superficie [91]. En este caso, las cargas positivas se encuentran asociadas a los enlaces Zn-O en la superficie de la película delgada. Adicionalmente, en la figura 5-12 *b*) se puede apreciar que el grano de mayor tamaño sobre la superficie del material posee la mayor diferencia de potencial de la región bajo estudio. Lo anterior puede ser un indicio de que el potencial eléctrico de la superficie del material puede estar asociado al proceso de nucleación de la película delgada.



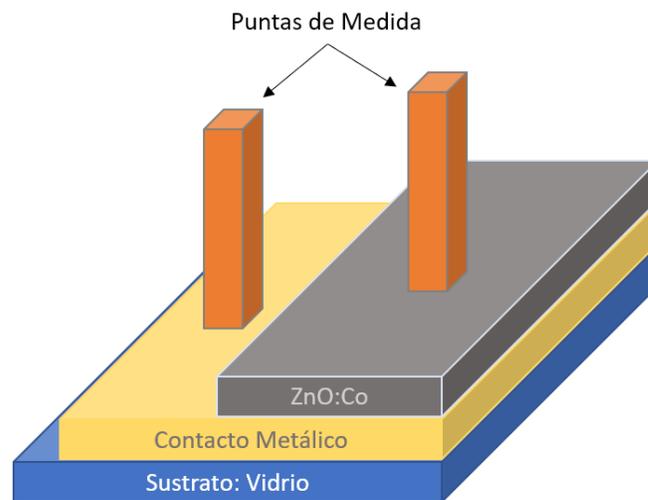
**Figura 5-12:** Micrografía Kelvin Probe de muestra con  $P_{ZnO}=120W$ . *a*) acercamiento a  $5\mu m$ , *b*) acercamiento a  $2\mu m$ .

## 5.3. Propiedades Eléctricas

Con el objetivo de comprobar si su comportamiento eléctrico es propicio para desarrollar memorias no volátiles, las muestras sintetizadas se sometieron a una serie de medidas a partir de las cuales se construyeron curvas IV (tensión - corriente) para diferentes rangos de tensión y múltiples ciclos de barrido. La forma de alas de mariposa en una curva IV, al ser graficada en escala logarítmica, es un comportamiento característico de las memorias no volátiles resistivas (memristores) y, en la mayoría de los casos, es factible identificar el fenómeno de conmutación resistiva.

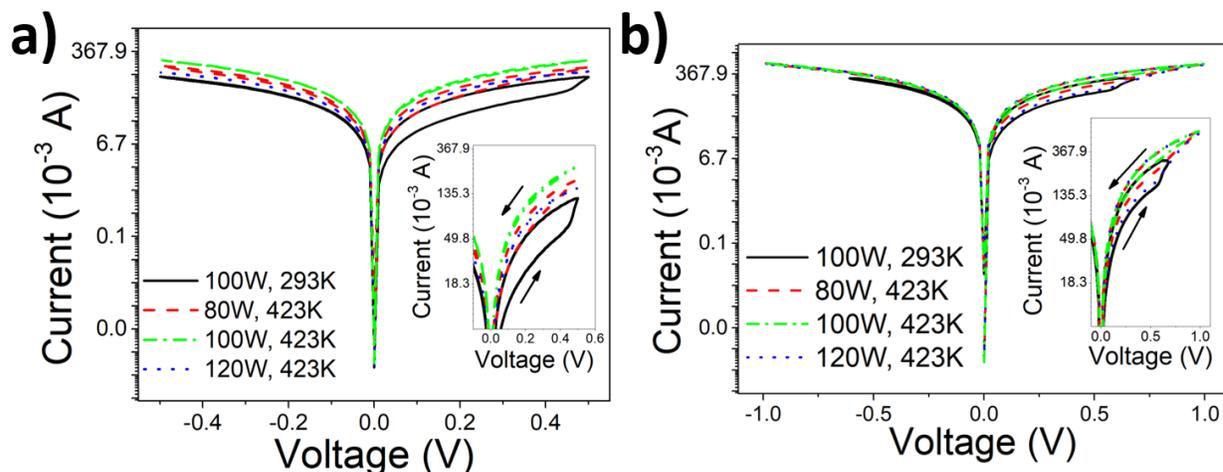
### 5.3.1. Configuración tipo memristor

En primer lugar, se realizó la caracterización de las muestras sintetizada en una configuración tipo memristor (ver figura 5-13). En esta configuración, la película delgada se construye sobre un sustrato metálico (oro, aluminio, ITO, titanio), y se emplean dos puntas de medida recubiertas de oro para realizar la conexión entre la película delgada y el instrumento de medida (ver sección 4.4). En esta configuración se debe considerar que la corriente aplicada al dispositivo circula a través de él, en forma transversal a la película delgada.



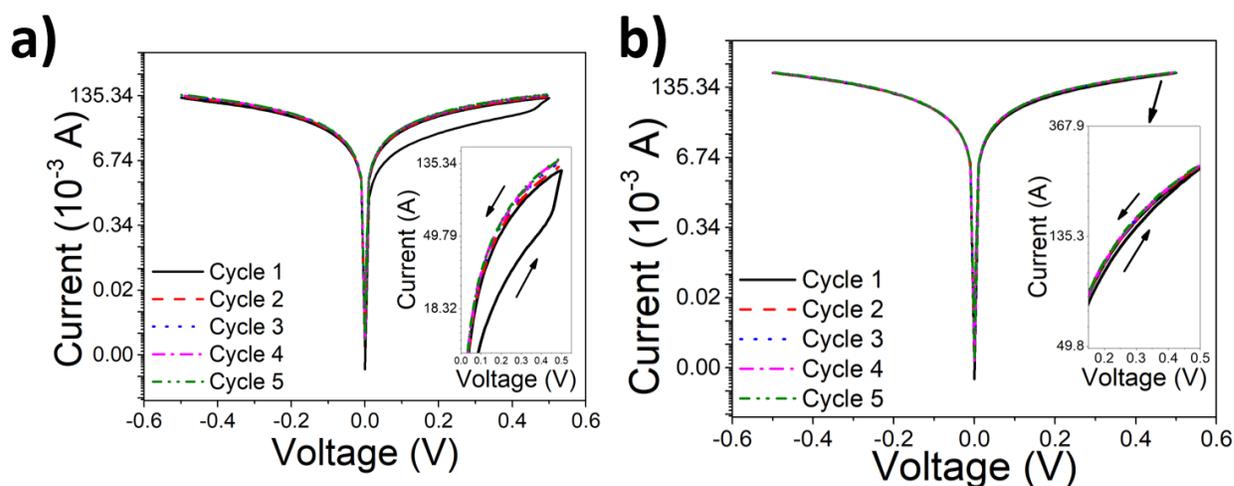
**Figura 5-13:** Configuración de película delgada tipo memristor.

En la figura 5-14 se presentan las curvas IV de muestras sintetizadas sobre sustrato de titanio, con tiempo de depósito de 15 minutos y recocido posterior de 2 horas a 473K, en donde no se deposita cobalto y se varía tanto la temperatura de depósito como la potencia de blanco de ZnO. En ambas imágenes se puede observar el comportamiento de alas de mariposa característico de las memorias no volátiles resistivas. Particularmente, la muestra sintetizada con  $P_{ZnO}=100W$  y 293K presenta una apertura en la región inicial del barrido.



**Figura 5-14:** Curvas IV de películas delgadas sintetizadas en sustrato de Titanio con  $P_{Co} = 0W$ . a) Barrido de un único ciclo de  $-0.5V$  a  $0.5V$ , b) barrido único de  $-1.0V$  a  $1.0V$ . Los inset presentan los ciclos de las curvas IV como evidencia del cambio de los estados resistivos. Las flechas representan la dirección del recorrido.

Cuando las muestras mencionadas anteriormente se someten a un barrido de tensión de 5 ciclos, se obtienen las curvas IV presentadas en la figura 5-15. En este caso se observa que la mayor apertura de las curvas ocurre en la región inicial del barrido (primer ciclo) mientras que dicha apertura se reduce a partir del segundo ciclo. Este comportamiento puede estar asociado con el proceso de formación del filamento conductor responsable del mecanismo de transporte, el cual es favorecido por la presencia de vacancias en las muestras [92].



**Figura 5-15:** Curvas IV de películas delgadas sintetizadas en sustrato de Titanio con  $P_{Co} = 0W$ . a) Barrido de múltiples ciclos con  $P_{ZnO} = 100W$  y  $T_s = 293K$ , y b) barrido de múltiples ciclos con  $P_{ZnO} = 100W$  y  $T_s = 423K$ . Los inset presentan los ciclos de las curvas IV como evidencia del cambio de los estados resistivos. Las flechas representan la dirección del recorrido.

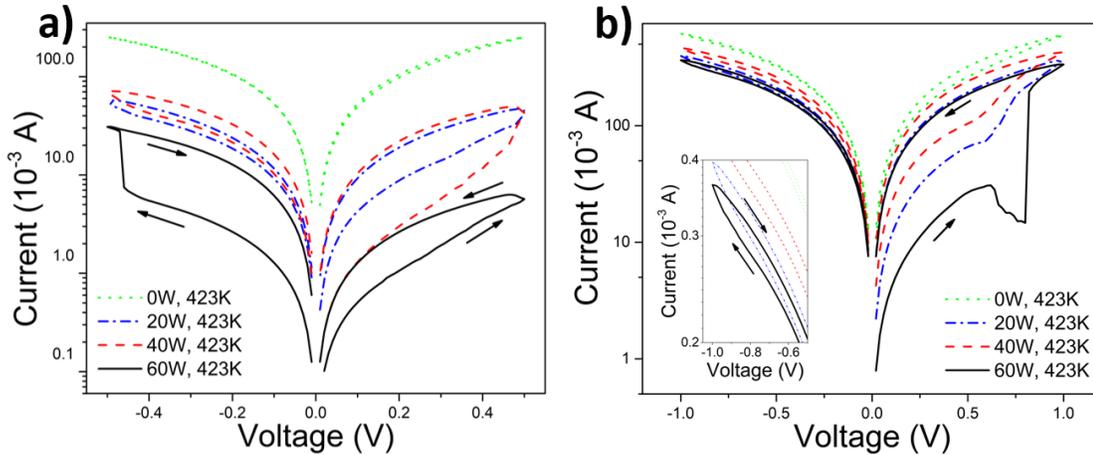
El filamento conductor se construye dentro del material durante el primer ciclo de barrido, razón por la cual se aprecia que en este ciclo la curva presenta un elevado valor resistivo (la región inferior de las curvas corresponde con un valor resistivo elevado). Una vez el filamento conductor se ha formado, y considerando que los defectos de la matriz semiconductor contribuyen a la presencia de un elevado número de vacancias, el material obtiene una densidad de portadores de carga suficiente para facilitar el proceso de transporte, por consiguiente, el valor resistivo decrece a partir del segundo ciclo en adelante.

Por otra parte, al incrementar la temperatura de depósito se aprecia un corrimiento en las curvas IV hacia la región superior de la gráfica (imagen *b* de la figura 5-15), la cual corresponde con un menor valor resistivo. Este efecto puede estar asociado con el incremento de la cristalinidad de la película delgada. Al incrementar la temperatura de depósito se observó un incremento en el tamaño de los cristalititos (ver tabla 5-1), efecto que modifica la estructura de la matriz semiconductor y altera el mecanismo de transporte.

El cambio resistivo observado también puede estar relacionado con el material y la forma del contacto eléctrico empleado para tomar la medida. En un estudio realizado por Alzahrani et al. [93], el material de contacto empleado en una muestra de ZnO tuvo una implicación directa en su comportamiento resistivo, obteniéndose curvas características de tipo óhmico. En el caso de este trabajo, se empleó como contacto metálico una punta de medición recubierta de oro y fue posible observar el comportamiento de conmutación resistiva en las diferentes muestras empleadas; no se evidenció un cambio en el comportamiento resistivo de las muestras ocasionado por el tipo de contacto usado. Por el contrario, si se observó una correlación directa entre los métodos de síntesis de las películas delgadas y la presencia de vacancias o intersticios en la matriz de ZnO, característica que contribuye a la formación del filamento conductor y a la distinción de estados resistivos [93].

En los resultados anteriores se evidenciaron las características eléctricas que tienen las películas delgadas sintetizadas empleando únicamente ZnO. En el caso de las muestras construidas aplicando un dopaje de cobalto, se observaron algunas diferencias. En la figura 5-16 se presentan las curvas IV para un barrido de un ciclo único de las muestras sintetizadas sobre sustrato de Titanio, con un tiempo de depósito de 15 minutos, temperatura de depósito de 423K y recocido posterior de 2 horas a 473K, en donde se mantiene constante la potencia aplicada al blanco de ZnO en 100W y se varía la potencia aplicada al blanco de Cobalto. En la imagen se puede apreciar que la apertura de las curvas es más prominente para las muestras con contenido de Cobalto comparadas con la muestra que contiene únicamente ZnO y se evidencia el fenómeno de conmutación resistiva. Adicionalmente, se puede apreciar un corrimiento de las curvas hacia la región de mayor resistividad (parte inferior de las gráficas) en la medida en que se incrementa la potencia aplicada al blanco de Cobalto. Este corrimiento puede estar asociado con la formación de granos de gran tamaño y conglomeraciones

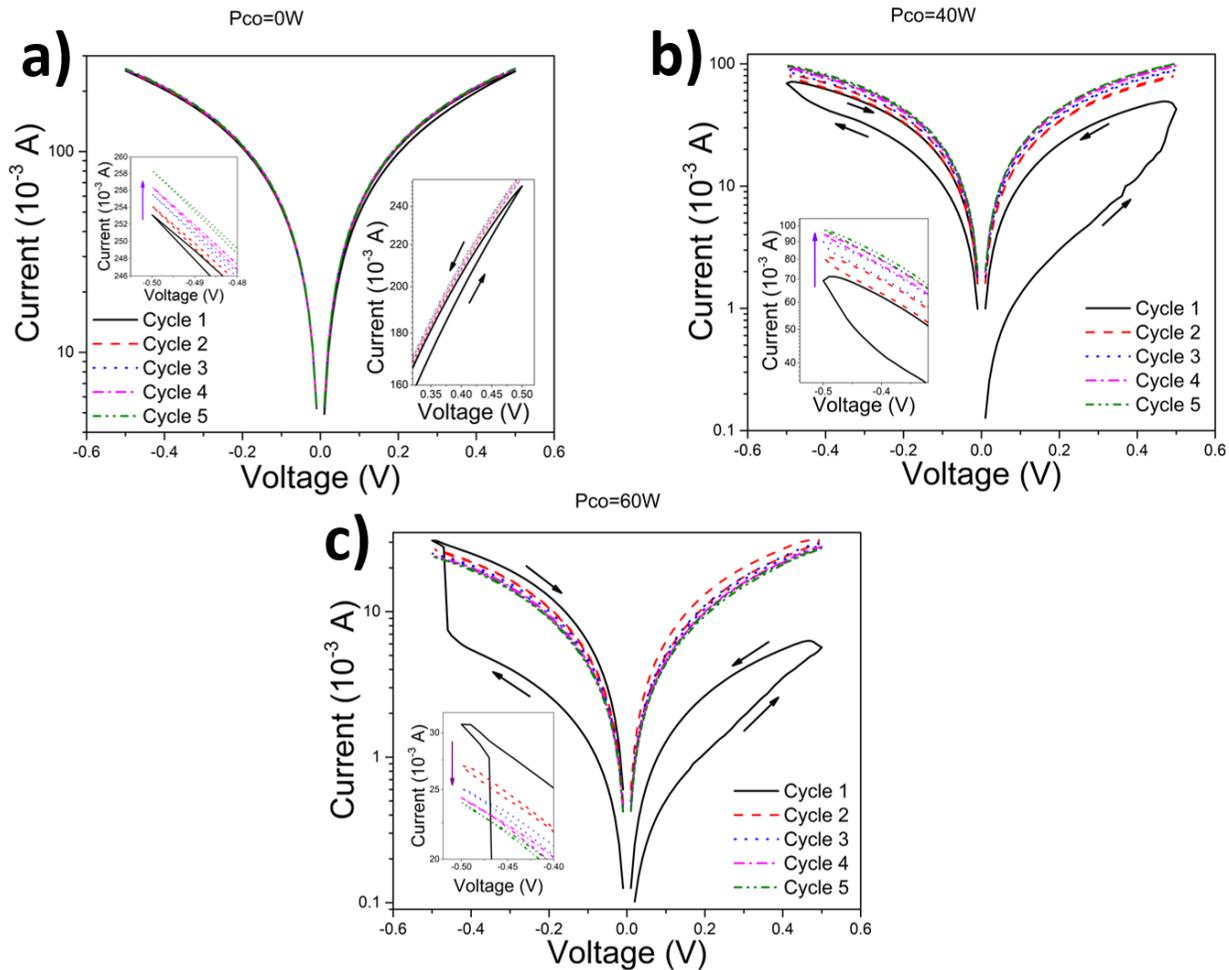
de material evidenciado en las micrografías AFM. El cambio en la rugosidad de la superficie afecta directamente la resistividad del material, en el caso de las muestras con contenido de Cobalto, un incremento en el tamaño de los granos y la formación de conglomeraciones provoca un incremento en el valor resistivo de las muestras.



**Figura 5-16:** Curvas IV de películas delgadas sintetizadas en sustrato de Titanio con  $P_{ZnO} = 100W$  y  $P_{Co}$  variable. a) Barrido de un único ciclo de  $-0.5V$  a  $0.5V$ , b) barrido de un único ciclo de  $-1.0V$  a  $1.0V$ . El inset presenta los ciclos de las curvas IV como evidencia del cambio de los estados resistivos. Las flechas representan la dirección del recorrido.

Por otra parte, las muestras sintetizadas con contenido de cobalto se sometieron a un barrido de múltiples ciclos cuyos resultados se presentan en la figura 5-17. En las imágenes se puede observar que la mayor apertura de las curvas ocurre en la región inicial del primer ciclo de barrido, mientras que dicha apertura se reduce a partir del segundo ciclo en adelante. Adicionalmente, también se aprecia un corrimiento de las curvas IV hacia la región de menor resistencia en el caso de las muestras con  $P_{Co} = 0W$  y  $P_{Co} = 40W$ , mientras que el corrimiento de las curvas en la muestra de  $P_{Co} = 60W$  se da hacia la región de mayor resistencia. Este hecho puede ser indicio de que no existe un camino estable por el cual los portadores de carga pueden circular de un electrodo hacia el otro y, por lo tanto, en cada ciclo de barrido se forma un hilo conductor diferente. En este caso, el proceso de formación del hilo conductor se puede ver alterado por la presencia de cobalto en la matriz semiconductor.

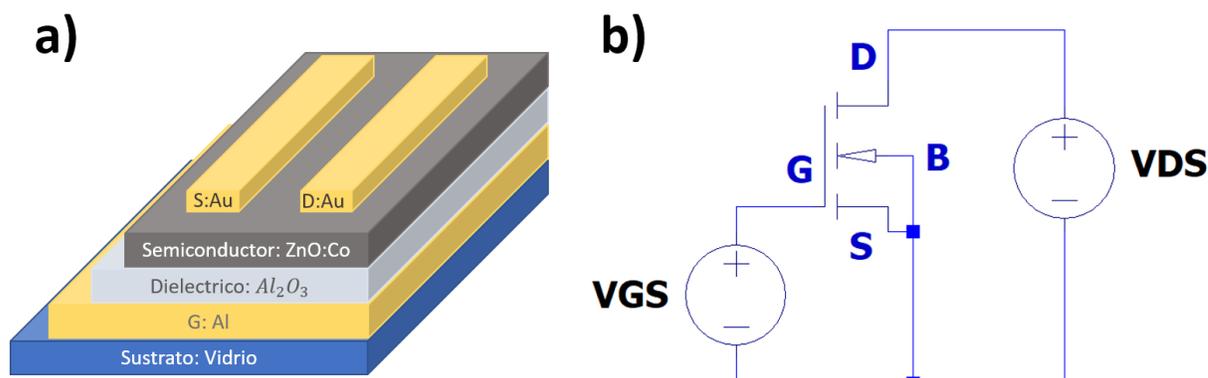
Acorde con el análisis de las propiedades morfológicas de las películas delgadas, se encontró que la distribución de los granos de cobalto en la superficie del material no es homogénea. Dado que el cobalto es una especie ávida de oxígeno, y considerando que la distribución de cobalto en la película delgada no es homogénea, se puede asociar el comportamiento observado del hilo conductor con una distribución no homogénea de las vacancias de oxígeno dentro del material [94], lo cual puede explicar el corrimiento de las curvas IV hacia las regiones de mayor y menor resistencia en las curvas de la figura 5-17.



**Figura 5-17:** Curvas IV de películas delgadas sintetizadas en sustrato de Titanio con  $P_{ZnO} = 100W$ . Barrido de múltiples ciclos de  $-0.5V$  a  $0.5V$ . a)  $P_{Co} = 0W$ . El inset de la derecha presenta los ciclos de las curvas IV como evidencia del cambio de los estados resistivos. El inset de la izquierda presenta un corrimiento de la curva hacia la región de menor resistencia en la medida en que se incrementa el número de ciclos. b)  $P_{Co} = 40W$ . El inset presenta un corrimiento de la curva hacia la región de menor resistencia en la medida en que se incrementa el número de ciclos. c)  $P_{Co} = 60W$ . El inset presenta un corrimiento de la curva hacia la región de mayor resistencia en la medida en que se incrementa el número de ciclos

### 5.3.2. Configuración tipo transistor

Otra de las medidas tomadas como parte de este trabajo se realizó sobre una muestra configurada en una topología tipo transistor, como se presenta en la imagen 5-18 a). Esta muestra se fabricó sobre un sustrato de Aluminio, el cual se sometió a un proceso de oxidación para generar una capa de alumina ( $Al_2O_3$ ). Posteriormente, se realizó el depósito con una temperatura de sustrato de 343K durante un tiempo de 7 minutos, en donde se mantuvo la potencia constante en 100W para el blanco de ZnO y 40W para el blanco de Co y se empleó como contactos superiores dos puntas de medición recubiertas de oro. En esta configuración se debe considerar que la corriente aplicada al dispositivo circula de forma superficial, a diferencia de la configuración tipo memristor, en donde la corriente atraviesa el material.

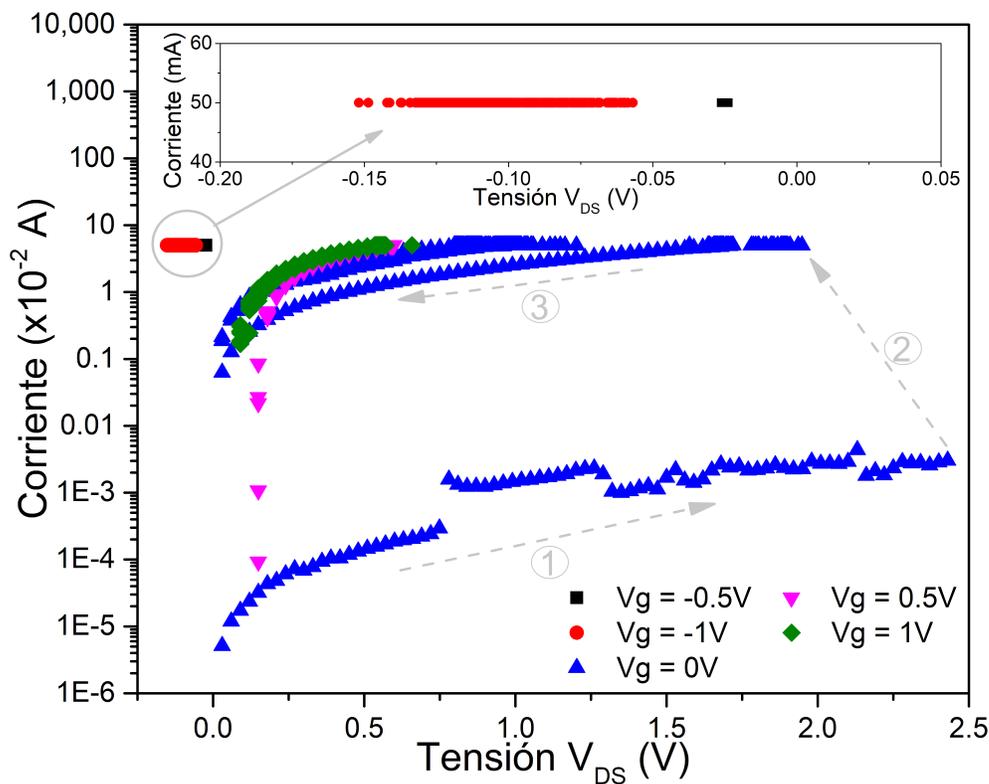


**Figura 5-18:** Configuración tipo transistor. a) Diagrama esquemático de un transistor de película delgada TFT, b) esquema eléctrico para medición. La nomenclatura de los terminales es **D**: Drain, **S**: Source, **G**: Gate, **B**: Bulk.

El objetivo del proceso de caracterización de esta muestra es identificar el comportamiento eléctrico que tiene la película delgada cuando se sintetiza en una topología tipo transistor, para lo cual se empleó el esquema eléctrico presentado en la figura 5-18 b), en donde  $V_{GS}$  es la tensión entre los terminales *Gate* y *Source* y  $V_{DS}$  es la tensión entre los terminales *Drain* y *Source*. En esta configuración, el terminal *Bulk* se unió al terminal *Source* y se realizó un barrido de la tensión  $V_{DS}$  entre 0 y 3V para diferentes valores constantes de  $V_{GS}$ , en donde se midió la corriente que ingresa al terminal *Drain*.

En la figura 5-19 se puede apreciar la curva característica en escala logarítmica del dispositivo sintetizado en una configuración tipo transistor. En la curva correspondiente a  $V_g = 0V$  se observa el comportamiento tipo ala de mariposa característico de las películas delgadas de ZnO:Co sintetizadas previamente, en donde también se evidencia el fenómeno de conmutación resistiva. Cabe aclarar que el barrido de  $V_{GS}$  se realizó en repetidas ocasiones, partiendo de 0V e incrementando la tensión lentamente hasta  $V_{GS} = 3.0V$  para de nuevo

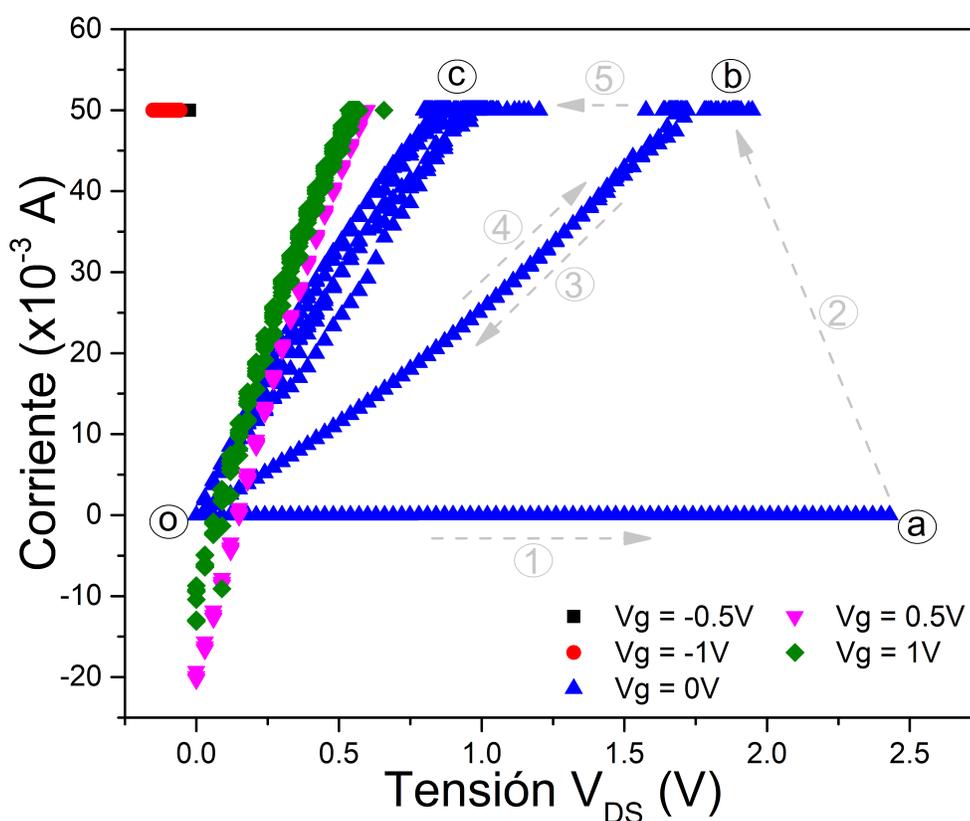
retornar a 0V, repitiendo este recorrido un total de 5 veces. Por el motivo anterior, en la figura se observan diversas líneas para la misma tensión de  $V_g = 0V$ ; cada línea representa un recorrido del barrido de tensión de  $V_{GS}$ . En la medida en que se incrementa el ciclo de barrido, la curva trata de establecerse en una región definida. El comportamiento anterior puede estar asociado al proceso de formación del filamento conductor. Sin embargo, en este caso los portadores circulan sobre la superficie del material. Una vez el filamento conductor se ha establecido, el proceso de transporte se facilita y la curva IV se establece en una región definida, tal como se puede observar en las curvas para  $V_g = 0.5V$  y  $V_g = 1.0V$ , en donde, a pesar de realizar el mismo barrido 5 veces, la curva prácticamente es la misma.



**Figura 5-19:** Curva IV de la configuración tipo transistor en escala logarítmica. Las flechas indican el sentido del recorrido. El inset muestra un acercamiento a las curvas obtenidas para  $V_g$  igual a  $-0.5V$  y  $-1.0V$ .

Para el caso de las curvas de la figura 5-19 con  $V_g = -0.5V$  y  $V_g = -1.0V$ , se puede apreciar que la corriente que circula por el material toma un valor constante, limitada por medio del equipo de medición a 50mA para no destruir la muestra. Este fenómeno indica que la polaridad de los terminales del dispositivo deben ser los apropiados para aprovechar las características memristivas de la película delgada. Por otra parte, en la figura 5-20 se presenta la curva característica del dispositivo sintetizado en una configuración tipo transistor pero usando una escala lineal. En este caso, el recorrido de la curva de  $V_g = 0V$  inicia en el

origen y avanza en dirección positiva del eje de tensión hacia el punto a. Posteriormente, se presenta el fenómeno de conmutación resistiva, motivo por el cual el recorrido de la curva salta a la posición b. En esta ubicación se alcanza el valor máximo de tensión del barrido de  $V_{DS}$ . Al disminuir el valor de tensión aplicada, la curva empieza a moverse en dirección del origen hasta llegar a 0V, lugar en donde se cumple el primer ciclo del barrido. Al iniciar el segundo ciclo, la tensión empieza a incrementarse poco a poco en dirección del punto b. El comportamiento anterior se puede asociar al fenómeno de formación del filamento conductor mencionado previamente. Una vez se vuelve a alcanzar la tensión  $V_{DS}$  máxima, la tensión decrece, pero siguiendo el recorrido hacia el punto c, en donde ocurre nuevamente la conmutación resistiva. Este fenómeno se repite para cada uno de los ciclos del barrido, y se puede apreciar que poco a poco la curva trata de establecerse en una única región, en donde el valor resistivo del dispositivo tiende a ser constante. En el caso de las curvas con  $V_g = 0.5V$  y  $V_g = 1.0V$  se observa que el dispositivo mantiene un valor resistivo constante (la pendiente de la curva IV es constante) a pesar de la variación en la tensión  $V_{DS}$ . Este comportamiento puede estar asociado a una formación completa del filamento conductor, motivo por el cual el valor resistivo se mantiene constante para diferentes valores de tensión  $V_{DS}$ .

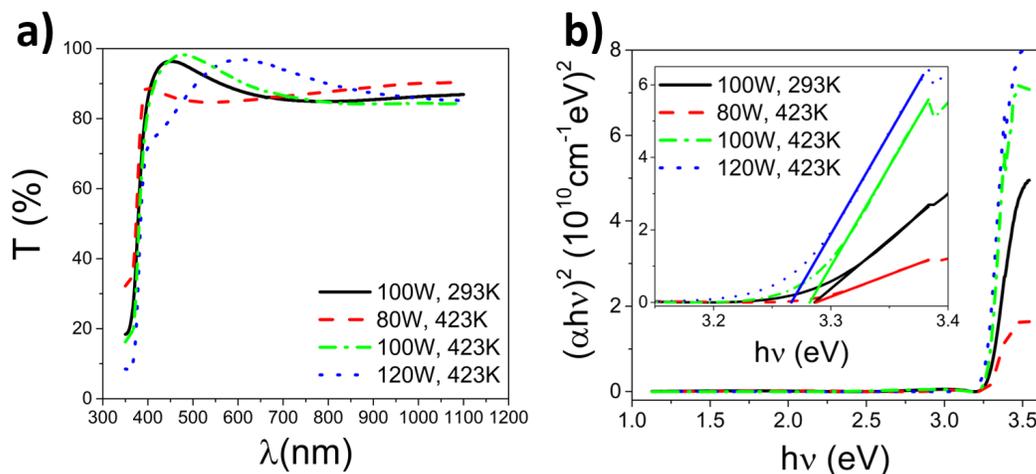


**Figura 5-20:** Curva IV de la configuración tipo transistor en escala lineal. Las flechas indican el sentido del recorrido (o - a - b - o - b - c).

## 5.4. Propiedades Ópticas

Con el fin de obtener información complementaria, las muestras sintetizadas se sometieron a una serie de medidas de transmitancia espectral. A partir de los espectros de transmitancia, se puede realizar un análisis empleando el modelo de Tauc para identificar el valor del gap óptico de cada muestra. Adicionalmente, se emplea la técnica de Swanepoel para identificar la función dieléctrica y la frecuencia de plasma de las muestras, propiedades que otorgan información complementaria sobre los mecanismos de transporte eléctrico de las películas sintetizadas.

### ZnO en ausencia de Cobalto



**Figura 5-21:** Propiedades ópticas de películas delgadas con  $P_{Co} = 0W$  para diferentes potencias del blanco de ZnO y diferentes temperaturas de sustrato. a) Espectro de transmitancia. b) Curvas de absorción, inset: estimación de la intercepción en el eje x empleando el modelo de Tauc para un bandgap indirecto.

En la figura 5-21 se presentan el espectro de transmitancia y las curvas de absorción de las muestras sintetizadas sobre sustrato de vidrio, con un tiempo de depósito de 15 minutos y recocido posterior de 2 horas a 473K, en donde se mantiene constante la potencia aplicada al blanco de Co en 0W y se varían la potencia aplicada al blanco de ZnO y la temperatura de depósito. En el espectro de transmitancia se puede observar que las muestras son transparentes en el rango de 400 nm a 1100 nm, región en donde la transmitancia toma un valor aproximado del 90%. Este resultado coincide con lo reportado en la literatura [56], en donde se resalta la propiedad de transparencia como factor de interés en el desarrollo de aplicaciones optoelectrónicas. También se realizó el cálculo del gap óptico de las muestras empleando el modelo de Tauc [95], para lo cual se elaboraron las curvas de absorción y se

identificó la intercepción de la región lineal de las curvas con el eje x (procedimiento detallado en la sección 3). Los valores estimados se presentan en la tabla 5-3, en donde se puede apreciar que la variación de los parámetros de síntesis no tuvo un impacto en el valor del gap óptico de las muestras (valor estimado alrededor de 3.28 eV). Sin embargo, el valor estimado del gap óptico es inferior comparado con lo reportado en la literatura [56] (3.28 eV para las películas delgadas comparado con 3.37 eV para material en bloque). Esta discrepancia puede estar asociada a la diferencia entre las características estructurales del ZnO en bloque comparadas con ZnO sintetizado en forma de películas delgadas, dado que un cambio en las características estructurales de las muestras, particularmente el tamaño del cristalito, provoca cambios en el valor del bandgap óptico [96, 97].

**Tabla 5-3:** Estimación de la frecuencia de plasma ( $\omega_p$ ), constante dieléctrica de alta frecuencia ( $\epsilon_\infty$ ), densidad de portadores (N) y bandgap óptico ( $E_g$ ) para películas de ZnO con variación en los parámetros de síntesis.

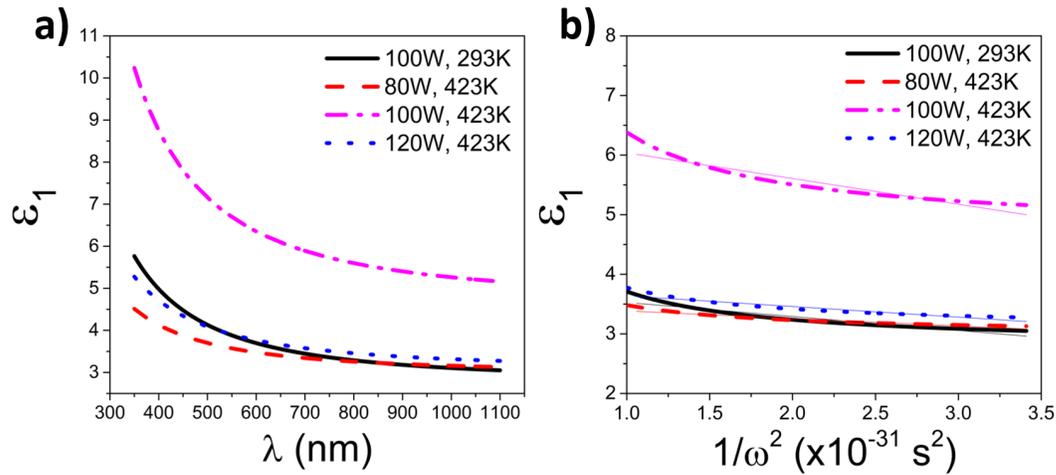
Ts [k]	$P_{ZnO}$ [W]	$E_g$ [eV] $\pm$ 0.01	$\epsilon_\infty$	$\omega_p$ [ $\times 10^{14}$ rad $s^{-1}$ ]	N [ $cm^{-3}$ ]
293	100	3.28	$3.761 \pm 0.005$	$7.89 \pm 0.03$	$4504 \times 10^{19}$
423	100	3.28	$3.511 \pm 0.003$	$5.98 \pm 0.05$	$2588 \times 10^{19}$
423	80	3.26	$3.816 \pm 0.004$	$6.83 \pm 0.03$	$3376 \times 10^{19}$
423	120	3.28	$6.469 \pm 0.009$	$8.16 \pm 0.04$	$4820 \times 10^{19}$

Adicionalmente, partiendo del espectro de transmitancia y aplicando el modelo propuesto por Swanepoel [88, 98, 99, 100], se realizó la estimación del índice de refracción (n), del coeficiente de extinción (k) y de las partes real ( $\epsilon_1$ ) e imaginaria ( $\epsilon_2$ ) de la función dieléctrica de las muestras (ver tabla 5-4 y figura 5-22), cuyo procedimiento se explica en la sección 3. Como se puede apreciar en la figura 5-22 a), la parte real de la función dieléctrica decrece en la medida en que incrementa el valor de la longitud de onda, además se evidencian valores superiores para la muestra fabricada con  $P_{ZnO} = 100W$  a una temperatura de 423K comparada con la muestra de 293K. Este comportamiento puede estar asociado con una modificación en el mecanismo de transporte debido a la alta concentración de defectos en la muestra (vacancias de Zn, o vacancias de oxígeno) [101, 102].

**Tabla 5-4:** Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) con partes real ( $\epsilon_1$ ) e imaginaria ( $\epsilon_2$ ) de la función dieléctrica de muestras con  $P_{ZnO} = 100W$  para diferentes temperaturas de depósito.

$\lambda$ [nm]	Ts = 293K				Ts = 423K			
	n	k	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	n	k	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
350	$2.50 \pm 0.13$	$0.70 \pm 0.04$	$5.77 \pm 0.29$	$3.50 \pm 0.18$	$3.28 \pm 0.16$	$0.70 \pm 0.04$	$10.23 \pm 0.51$	$4.59 \pm 0.23$
600	$2.1 \pm 0.1$	$0.70 \pm 0.04$	$3.70 \pm 0.19$	$2.86 \pm 0.14$	$2.62 \pm 0.13$	$0.70 \pm 0.04$	$6.35 \pm 0.32$	$3.66 \pm 0.18$
900	$1.9 \pm 0.1$	$0.70 \pm 0.04$	$3.18 \pm 0.16$	$2.68 \pm 0.13$	$2.43 \pm 0.12$	$0.70 \pm 0.04$	$5.40 \pm 0.27$	$3.40 \pm 0.17$
1100	$1.88 \pm 0.09$	$0.70 \pm 0.04$	$3.05 \pm 0.15$	$2.64 \pm 0.13$	$2.38 \pm 0.12$	$0.70 \pm 0.04$	$5.16 \pm 0.26$	$3.33 \pm 0.17$

Dado que el ZnO es un cristal polar [99], es posible encontrar la relación entre la función dieléctrica  $\epsilon$  y la frecuencia de los fotones incidentes al analizar la contribución de los electrones libres en la banda de valencia de un material semiconductor [103]. Debido a lo anterior, en la estimación de la función dieléctrica  $\epsilon$  se aprecia una disminución en su valor en la medida en que incrementa la longitud de onda del haz incidente, dado que el gap óptico del ZnO se encuentra en la región ultravioleta y es transparente en la región de luz visible.



**Figura 5-22:** Propiedades ópticas de películas delgadas con  $P_{Co} = 0\text{W}$  para diferentes potencias del blanco de ZnO y diferentes temperaturas de sustrato. a) Parte real de la función dieléctrica. b) Estimación de la frecuencia de plasma.

Adicionalmente, tomando como base las medidas de transmitancia espectral y empleando el modelo de Swanepoel, se realizó una estimación del espesor de las películas delgadas. En la tabla 5-5 se presenta el espesor estimado de las películas para las muestras sintetizadas sin un dopaje de Cobalto. Como se puede apreciar, el cambio en la potencia aplicada al blanco de ZnO provoca un cambio en el espesor de las películas (una mayor potencia aplicada provoca películas más gruesas).

**Tabla 5-5:** Estimación de espesores de películas delgadas de ZnO por medio del modelo de Swanepoel.

Muestra	Ts [K]	$P_{ZnO}$ [W]	Espesor estimado [nm]
Serie 0a	293	100	$205.5 \pm 10.3$
Serie 3a	423	100	$166.1 \pm 8.3$
Serie 0b	423	80	$223.5 \pm 11.2$
Serie 0c	423	120	$257.5 \pm 12.9$

Por otra parte, a partir del cálculo de la función dieléctrica y empleando el método propuesto por Bhattacharyya [83], se realizó la estimación del valor la frecuencia de plasma de las muestras sintetizadas, cuyos valores son presentados en la tabla 5-3. El método de Bhattacharyya consiste en graficar  $\epsilon_1$  como una función de  $1/\omega^2$  (ver figura 5-22 b), para posteriormente identificar la intercepción con el eje x y la pendiente de la recta acorde con la ecuación:

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - (\epsilon_\infty \omega_p^2)/\omega^2$$

en donde  $\epsilon_\infty$  es la constante dieléctrica de alta frecuencia y  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma. Como resultado se puede determinar la densidad de portadores de las películas delgadas de ZnO con la fórmula:

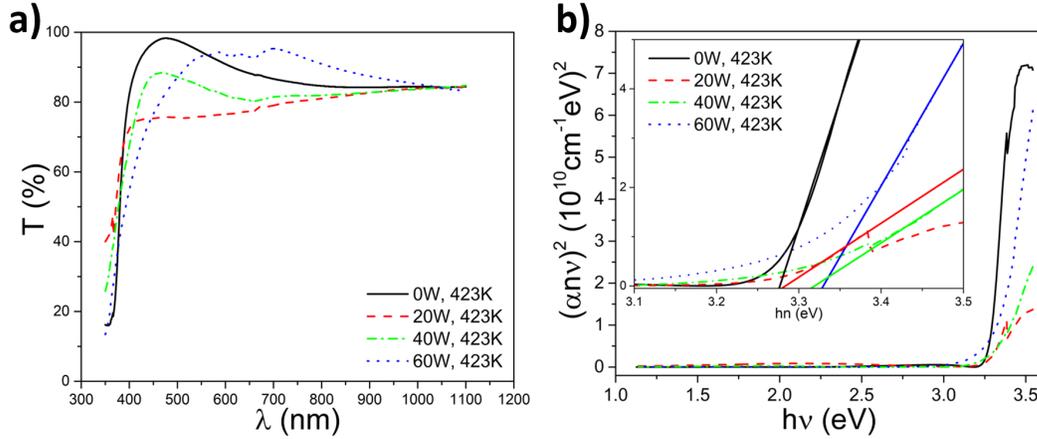
$$\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m^*}$$

siendo  $N$  la densidad de portadores,  $q$  la carga del electrón,  $\epsilon_0$  la permitividad eléctrica del vacío y  $m^*$  la masa efectiva del electrón para el ZnO. Acorde a la literatura, el valor estimado de  $m^*$  es  $0.23 m_0$  con  $m_0$  representando la masa del electrón [104, 105].

En la tabla 5-3 se presentan los valores estimados de la frecuencia de plasma, de la constante dieléctrica de alta frecuencia y de la densidad de portadores para las películas delgadas de ZnO sintetizadas. Como se puede apreciar en la tabla 5-3, la densidad de portadores se encuentra en el orden de  $10^{19}$  portadores/cm<sup>3</sup>, valor acorde con lo reportado en la literatura [104, 106] para películas delgadas de ZnO, en donde los cambios en la densidad de los portadores de carga pueden estar asociados a los defectos en la matriz semiconductor generados por los parámetros de síntesis y los métodos de fabricación. En estudios previos [107] se reportó que un decremento en la transmitancia de películas delgadas de ZnO dopadas de Al, se encontraba asociado con un incremento en la conductividad del material. En el caso de las muestras sintetizadas, el decremento en la transmitancia de las películas delgadas de ZnO puede estar relacionado a un incremento en la densidad de portadores de carga y a un decremento en la frecuencia de plasma, acorde a lo presentado en la tabla 5-3.

## ZnO dopado con Cobalto

En el caso de las muestras de películas delgadas de ZnO dopadas con cobalto, la síntesis se realizó sobre sustrato de vidrio, con un tiempo de depósito de 15 minutos, temperatura de sustrato de 423K y recocido posterior de 2 horas a 473K, en donde se mantiene constante la potencia aplicada al blanco de ZnO en 100W y se varía la potencia aplicada al blanco de Cobalto.



**Figura 5-23:** Propiedades ópticas de películas delgadas con  $P_{ZnO} = 100W$  para diferentes potencias del blanco de Cobalto y diferentes temperaturas de sustrato. a) Espectro de transmitancia. b) Curvas de absorción, inset: estimación de la intercepción en el eje x empleando el modelo de Tauc para un bandgap indirecto.

En la figura 5-23 se presentan el espectro de transmitancia y las curvas de absorción de las muestras sintetizadas bajo los parámetros mencionados anteriormente. En este caso se puede apreciar que la transmitancia de las muestras tiene un valor aproximado del 80 % en el rango de 700 nm a 1100 nm, resultado que indica que estas muestras son más opacas comparadas con las muestras sin dopaje de cobalto. Por otra parte, también se realizó el cálculo del gap óptico por medio del modelo de Tauc, cuyos valores se presentan en la tabla 5-6. En este caso, el valor del gap calculado para la muestra con  $P_{Co} = 20W$  es igual al valor del gap para las muestras sin dopar (3.28eV), sin embargo, en las muestras con  $P_{Co} = 40W$  y  $P_{Co} = 60W$  se observa que el valor del gap se incrementa (3.32eV y 3.33eV, respectivamente).

**Tabla 5-6:** Estimación de la frecuencia de plasma ( $\omega_p$ ), constante dieléctrica de alta frecuencia ( $\epsilon_\infty$ ), densidad de portadores (N) y bandgap óptico ( $E_g$ ) para películas de ZnO con variación en la potencia aplicada al blanco Cobalto.

Ts [k]	$P_{Co}$ [W]	$E_g$ [eV] $\pm$ 0.01	$\epsilon_\infty$	$\omega_p$ [ $\times 10^{14}$ rad $s^{-1}$ ]	N [ $cm^{-3}$ ]
423	0	3.28	$6.51 \pm 0.01$	$8.30 \pm 0.04$	$4979 \times 10^{19}$
423	20	3.28	$3.107 \pm 0.005$	$8.09 \pm 0.04$	$4737 \times 10^{19}$
423	40	3.32	$3.927 \pm 0.005$	$7.28 \pm 0.03$	$3838 \times 10^{19}$
423	60	3.33	$4.360 \pm 0.008$	$8.65 \pm 0.04$	$8655 \times 10^{19}$

En este caso también se realizó la estimación del índice de refracción, del coeficiente de extinción y de la función dieléctrica de las muestras empleando el modelo de Swanepoel (ver tabla 5-7 y figura 5-24). En el caso de las muestras con Cobalto también se puede apreciar que la parte real de la función dieléctrica decrece en la medida en que incrementa el valor

de la longitud de onda (ver figura 5-24 a), sin embargo este valor es inferior comparado con las muestras de ZnO sin dopaje de cobalto.

**Tabla 5-7:** Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) con partes real ( $\epsilon_1$ ) e imaginaria ( $\epsilon_2$ ) de la función dieléctrica de muestras con  $P_{ZnO} = 100W$  para diferentes potencias del blanco de Cobalto.

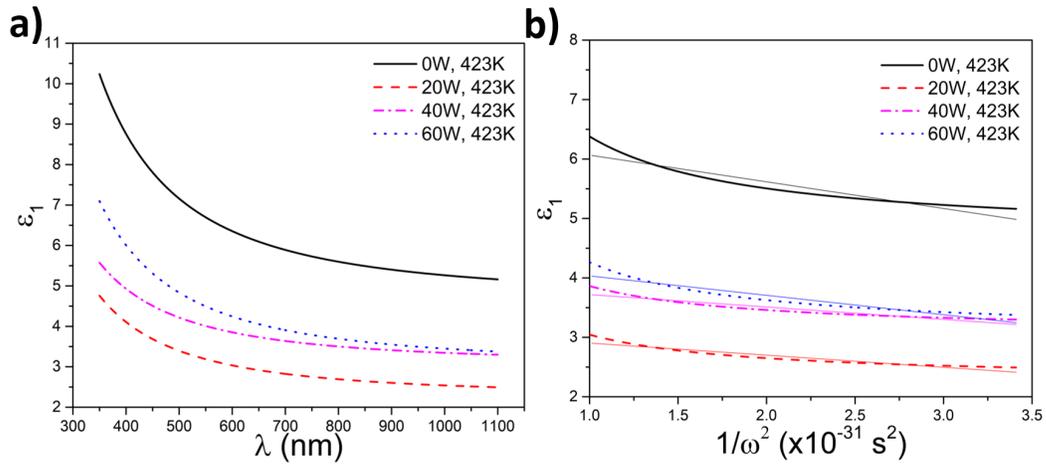
$\lambda$ [nm]	$P_{Co} = 0W$				$P_{Co} = 60W$			
	n	k	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	n	k	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
350	3.28±0.16	0.70±0.04	10.23±0.51	4.59±0.23	2.75±0.14	0.70±0.04	7.10±0.36	3.86±0.19
600	2.62±0.13	0.70±0.04	6.35±0.32	3.66±0.18	2.18±0.11	0.70±0.04	4.24±0.21	3.05±0.15
900	2.47±0.12	0.70±0.04	5.60±0.28	3.45±0.17	2.1±0.1	0.70±0.04	3.69±0.18	2.86±0.14
1100	2.43±0.12	0.70±0.04	5.40±0.27	3.40±0.17	2.0±0.1	0.70±0.04	3.55±0.18	2.81±0.14

Adicionalmente, se realizó una estimación del espesor de las películas delgadas sintetizadas. En la tabla 5-8 se presenta el espesor estimado de las películas para las muestras sintetizadas con un dopaje de Cobalto. Cómo se puede apreciar, en la medida en que se incrementa la potencia aplicada al blanco de cobalto, el espesor de la película delgada incrementa. Lo anterior se debe a que en el proceso de síntesis por sputtering, una mayor potencia aplicada al blanco provoca un mayor desprendimiento de material, el cual finalmente se deposita sobre la muestra.

**Tabla 5-8:** Estimación de espesores de películas delgadas de ZnO:Co por medio del modelo de Swanepoel con  $P_{ZnO} = 100W$ .

Muestra	Ts [K]	$P_{Co}$ [W]	Espesor estimado [nm]
Serie 3a	423	0	166.1 ± 8.3
Serie 3b	423	20	175.9 ± 8.8
Serie 1d	423	40	224.5 ± 11.2
Serie 3c	423	60	223.0 ± 11.1

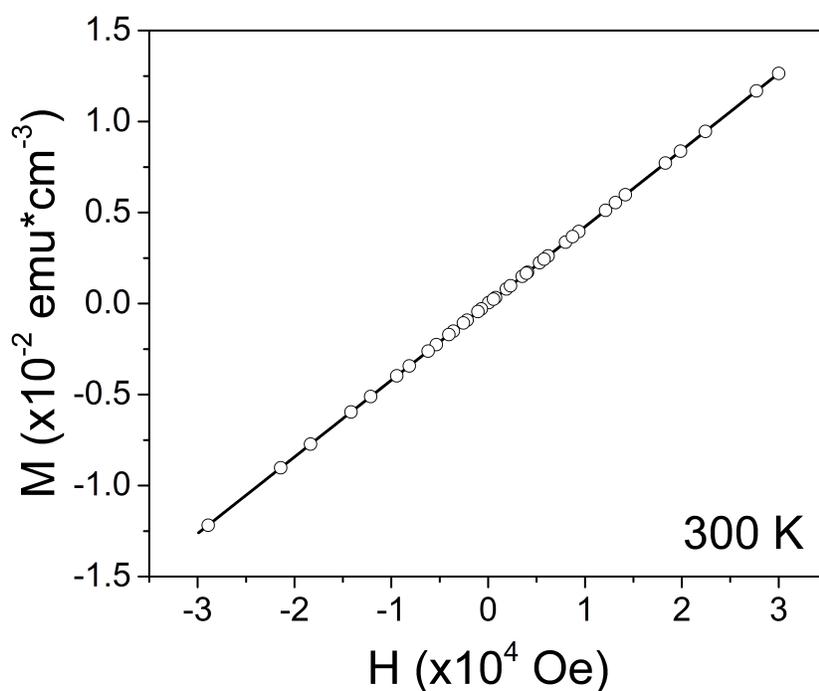
Por otra parte, en las muestras con Cobalto también se realizó la estimación de la densidad de portadores a partir de la frecuencia de plasma, aplicando el método de Bathacharyya [83] (ver tabla 5-6 y figura 5-24). En este caso también se observa que la densidad de portadores se encuentra en el orden reportado en la literatura ( $10^{19}$  portadores/ $cm^3$ ), sin embargo, se observa que en el caso de la muestra de  $P_{Co} = 60W$  el valor de la densidad de portadores es mayor que en el caso en donde no se agrega cobalto a la película delgada. Este hecho puede estar asociado a una modificación del mecanismo de transporte debido a la presencia de los átomos de cobalto en la matriz semiconductor.



**Figura 5-24:** Propiedades ópticas de películas delgadas con  $P_{ZnO} = 100W$  para diferentes potencias del blanco de Cobalto y diferentes temperaturas de sustrato. a) Parte real de la función dieléctrica. b) Estimación de la frecuencia de plasma.

## 5.5. Propiedades Magnéticas

Para obtener información complementaria sobre el comportamiento de las muestras, se realizó una medida de magnetización en función de la intensidad de campo magnético. En la figura 5-25 se presenta la curva de magnetización en función de la intensidad de campo magnético a una temperatura de 300K de la muestra con parámetros de síntesis  $T_s = 423K$ ,  $t_d = 10$  min y con recocido posterior de 2 horas a 473K, en donde la potencias aplicadas a los blancos de ZnO y Co fueron de 100W y 40W, respectivamente.



**Figura 5-25:** Curva de Magnetización en función del campo magnético para película delgada con  $P_{ZnO} = 100W$  y  $P_{Co} = 40W$ , para una temperatura de 300K

En la gráfica se observa una relación lineal entre la magnetización del material  $\vec{M}$  y el campo magnético externo aplicado  $\vec{H}$ , cuya constante de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética  $\chi$ , cuyo valor estimado es  $421.44 \pm 0.01 \times 10^{-9} [emu \cdot cm^{-3}/Oe]$ . Dado que la susceptibilidad magnética estimada es una constante positiva, el comportamiento magnético asociado corresponde al paramagnetismo. Como se reporta en la literatura [108, 109, 110, 111], la matriz de óxido de zinc presenta un comportamiento diamagnético ( $\chi < 0$ ), lo que nos indica que no hay momentos magnéticos asociados entre sí a través de energía de intercambio y lo que se observa es la reacción del material debido a la ley de Lenz [112].

En consecuencia, la inclusión de iones de Cobalto en la matriz de óxido de zinc ha dotado a la

muestra con propiedades paramagnéticas, lo que puede estar relacionado con la distribución aleatoria de los mismos dentro del semiconductor y a que la distancia entre iones es suficiente para evitar una interacción de intercambio relevante, evitando una apertura de la curva de  $\vec{M}$  vs  $\vec{H}$  y, por lo tanto, la ausencia de histéresis bajo estas condiciones. Además, no fue posible evidenciar la formación de dominios magnéticos tanto en el interior del material como en su superficie, lo que se encuentra en concordancia con el análisis de las medidas de XRD y lo mostrado por medio de las medidas de AFM-MFM.

## 6 Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron películas delgadas de ZnO:Co a través de la técnica DC "magnetron co-sputtering". Considerando los parámetros de fabricación, como potencia de los blancos y temperatura de depósito, se evidenció que estos no afectan la estructura cristalina de las películas delgadas, pero tienen un efecto sobre la distribución del Co dentro de la matriz semiconductor.

El estudio de la morfología de las muestras evidenció una relación entre los parámetros de síntesis y la forma de la superficie de las películas delgadas. Se evidenciaron formaciones de tipo escamas en las muestras sin dopado de cobalto, mientras que en las muestras con cobalto se observó la formación de granos y conglomeraciones de material. Adicionalmente, se encontró la formación de granos alargados y distribuidos de forma homogénea en las muestras con mayor tiempo de depósito.

Acorde con las medidas de depósito, se encontró que los granos en la superficie de las muestras tienen una característica magnética posiblemente debido a la presencia de cobalto. Así mismo, la medida de Kelvin Probe permitió encontrar una correlación entre el potencial eléctrico de las muestras y los procesos de nucleación de las películas delgadas.

Por otra parte, se observó el fenómeno de conmutación resistiva en las muestras sintetizadas en una configuración tipo memristor, encontrándose un cambio en el comportamiento eléctrico en función de la potencia del blanco de cobalto. Este hecho se asoció a la distribución no homogénea del cobalto en la matriz semiconductor, provocando un cambio en la distribución de vacancias de oxígeno responsables de la formación del hilo conductor.

En la configuración tipo transistor, en donde el transporte de portadores de carga se realiza sobre la superficie de la muestra, se evidenció el fenómeno de conmutación resistiva. Así mismo se observó un comportamiento unipolar, en donde la disposición de los electrodos del dispositivo debe ser la correcta para que se forme el hilo conductor. En adición, se encontró que el dispositivo se comporta como un elemento óhmico una vez el hilo conductor se halla formado.

Para determinar las propiedades ópticas de las películas delgadas, se emplearon medidas de transmitancia espectral. Empleando el modelo de Tauc, se determinó el valor del gap, encontrando que la presencia de cobalto en la matriz semiconductoras provoca una disminución en su valor comparado con lo reportado en la literatura. Adicionalmente, se observó una reducción en el valor de la transmitancia de las muestras con contenido de cobalto. Por otra parte, empleando el método de Bhattacharyya, se realizó una estimación de la frecuencia de plasma y de la densidad de portadores de carga en las películas delgadas, encontrándose un cambio en el valor del número de portadores en función de la temperatura de depósito y de la potencia aplicada a los blancos de ZnO y de Co.

Finalmente, se realizó una medida de magnetización en función del campo magnético aplicado a temperatura ambiente. Se encontró que la presencia de Cobalto en la matriz semiconductoras dota a la película delgada sintetizada con características paramagnéticas con un valor de susceptibilidad magnética constante positivo. Lo anterior puede estar asociado al proceso de depósito, en donde la distribución de cobalto en la matriz semiconductoras es diluida y no se forman dominios magnéticos.

# 7 Perspectivas

En este trabajo se presentó un estudio sobre la síntesis y la caracterización de películas delgadas de ZnO:Co como un material semiconductor para aplicación en memorias no volátiles. Considerando los resultados obtenidos y la aplicabilidad del material como dispositivo memristivo, se proponen los siguientes temas para realizar estudios complementarios a futuro:

- Análisis del efecto de la temperatura de sustrato y de recocido en las propiedades estructurales de las películas delgadas. Esto permitirá determinar las condiciones con mejor cristalización del material, lo cual a su vez permitirá estudiar con mejor resolución el efecto de la inclusión de Cobalto en parámetros cristalinos como el tamaño del cristalito y las microdeformaciones.
- Realizar medidas de microscopía a las secciones transversales de las muestras (HRSEM, TEM). Esto permitirá caracterizar el proceso de crecimiento de las películas delgadas.
- Realizar un protocolo de síntesis de películas delgadas que permita fabricar muestras con un mayor control en la reproducibilidad. Lo anterior permitirá realizar estudios de umbrales de estados SET y RESET de los dispositivos, así como análisis de retención de la información.
- Sintetizar muestras en configuración tipo transistor con parámetros de síntesis que permitan el estudio en detalle del carácter unipolar del dispositivo y del fenómeno de conmutación resistiva superficial.
- Realizar medidas complementarias de resistividad y efecto hall para determinar los mecanismos de transporte de las películas delgadas.
- Realizar análisis óptico de muestras en donde se varíe el tiempo de depósito para encontrar una relación entre la homogeneidad de la muestra, el espectro de transmitancia, el valor del gap y el cálculo teórico de portadores de carga.
- Sintetizar otras muestras en donde se varíe la relación entre las potencias de los blancos con el objetivo de encontrar el conjunto de parámetros en donde el contenido de cobalto en la matriz semiconductor favorezca la generación de dominios magnéticos y produzca un cambio en las propiedades magnéticas de la película delgada.

## 8 Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por la Universidad Nacional de Colombia a través de la beca de Asistente Docente otorgada a mi persona, y por COLCIENCIAS gracias a la beca de Doctorados Nacionales otorgada mi compañero Jorge A. Calderon, miembro del grupo de investigación *MNSYA - Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones*, a través de la Convocatoria 785 - 2017.

# 9 Productos derivados de este trabajo

## Publicaciones

- **Optical properties and bipolar resistive switching of ZnO thin films deposited via DC magnetron sputtering.** Cristian L. Terán, Jorge A. Calderón, Heiddy P. Quiroz, A. Dussan. *Chinese Journal of Physics* 74 (2021) 1–8. *Published by Elsevier B.V.*
- **Effect of Cobalt doping on Resistive Switching Process in ZnO and TiO<sub>2</sub> Nanostructures for Flexible Non-Volatile Memories.** A. Dussan, Heiddy P. Quiroz, Jorge A. Calderón, Cristian L. Terán. *(Sometido a publicación)*

## Participación en eventos

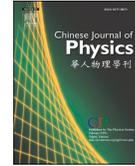
- **2<sup>nd</sup> Virtual Congress on Materials Science & Engineering: Outlining the Importance of Materials Science for a Better Future.** Congreso virtual, del 29 al 31 de Marzo de 2021 - Presentación Oral

Chinese Journal of Physics 74 (2021) 1–8



Contents lists available at ScienceDirect

Chinese Journal of Physics

journal homepage: [www.sciencedirect.com/journal/chinese-journal-of-physics](http://www.sciencedirect.com/journal/chinese-journal-of-physics)

## Optical properties and bipolar resistive switching of ZnO thin films deposited via DC magnetron sputtering

Cristian L. Terán, Jorge A. Calderón, Heiddy P. Quiroz\*, A. Dussan

Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Dpto. de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, Cra. 30 No. 45-03 Edificio 404 Yu Takeuchi, Lab. 121C/121B-1 Ciudad Universitaria - Bogotá, Cundinamarca, 110001, Colombia

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
NVM  
RRAM  
Sputtering  
Switching  
ZnO

### ABSTRACT

This work presents a study of the resistive switching behavior of ZnO thin films deposited via DC magnetron sputtering. Thin films were deposited on soda-lime glass and Ti foils, varying ZnO target power, between 80 W and 120 W, and substrate temperature, between 293 K and 423 K. All samples were submitted to annealing processes *in situ* at 473 K for 2 h. XRD measurements allowed identifying the ZnO wurtzite phase, while AFM micrographs showed the surface formation characterized by small, elongated grains of approximately 80 nm wide. Optical properties were determined by the Swanepoel method using transmittance spectra in the range of 300 nm to 1100 nm. The band-gap obtained was about 3.28 eV for the ZnO thin film, and the refractive index and extinction coefficient were calculated. Modification of the transport mechanism was associated with high defect concentration in the samples and contributed to resistive changes. I-V curves were performed in the -1 V–1 V range and showed a bipolar switching behavior in all samples. A correlation between the variation of synthesis parameters, structural characterization, and shape of bipolar switching effect was evidenced through a change in the resistance states and thickness of thin films. This research provides an insight into the fabrication and control of the resistive switching behavior for resistive random access memories.

### 1. Introduction

Among non-volatile memories (NVM) with further development in recent years, there are resistive memories (Resistive Random Access Memory - RRAM) based on the resistive phenomena of insulating materials, and more recently of metal oxides such as NiO [1], TiOx [2], CuOx [3], and ZnO [4], among others [5]. RRAMs have shown advantages such as long retention, high degradation times, stability, high storage density and low energy consumption [6].

RRAMs can include different typologies depending on the memory mechanism and device structures. Within resistive memories devices, there is Conductive-Bridging Random Access Memory (CBRAM), which is based on the voltage-driven electrochemical formation and dissolution of metal filaments (conducting filaments formed by transition metals such as Cu, Ni, and Co, among others) [7]. This filament is accountable for the changes in resistive states (SET and RESET) [7]. On the other hand, Phase-Change Random Access Memory (PCRAM) is based on information storage via reversible crystalline-amorphous structure transformation [8]. In this case, the continuous change of resistance or dynamic variables, such as crystallization ratio and size of the conducting filament (related to the thickness of the material), need to be considered according to a write pulse [9]. Finally, memories based on metallic oxides (ReRAM)

\* Corresponding author.

E-mail address: [hpquirozg@unal.edu.co](mailto:hpquirozg@unal.edu.co) (H.P. Quiroz).

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.09.009>

Received 7 May 2021; Received in revised form 2 August 2021; Accepted 1 September 2021

Available online 20 September 2021

0577-9073/© 2021 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.



# Bibliografía

- [1] J. S. Meena, S. M. Sze, U. Chand, and T. Y. Tseng, “Overview of emerging nonvolatile memory technologies,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 1–33, 2014.
- [2] T. M. Coughlin, *Digital Storage in Consumer Electronics*. Springer, second edi ed., 2018.
- [3] A. C. Samli, *International ConsumerBehavior in the 21st CenturyImpact on Marketing Strategy Development*. Springer, 2013.
- [4] S. Hong, O. Auciello, and D. Wouters, *Emerging Non-Volatile Memories*, vol. 9781489975. Springer, 2014.
- [5] P. Lacaze, *Non-volatile memories*. London New York: ISTE Ltd John Wiley and Sons, Inc, 2014.
- [6] D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, and C. S. Hwang, “Emerging memories: Resistive switching mechanisms and current status,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 7, 2012.
- [7] A. Chen, “A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and applications,” *Solid-State Electronics*, vol. 125, pp. 25–38, 2016.
- [8] R. Tetzlaff, *Memristors and memristive systems*, vol. 9781461490. Springer, 2014.
- [9] D. Ielmini, “Resistive switching memories based on metal oxides: Mechanisms, reliability and scaling,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, no. 6, 2016.
- [10] L. Chua, “Memristor - The missing circuit element,” *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. C, no. 5, pp. 507–519, 1971.
- [11] L. Chua, “Memristive devices and systems,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 64, no. 2, 1976.
- [12] T. C. Chang, K. C. Chang, T. M. Tsai, T. J. Chu, and S. M. Sze, “Resistance random access memory,” *Materials Today*, vol. 19, no. 5, pp. 254–264, 2016.

- [13] F. Pan, C. Chen, Z.-s. Wang, Y.-c. Yang, J. Yang, and F. Zeng, “Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges,” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 20, pp. 1–15, 2010.
- [14] B. Mohammad, M. A. Jaoude, V. Kumar, D. M. Al Homouz, H. A. Nahla, M. Al-Qutayri, and N. Christoforou, “State of the art of metal oxide memristor devices,” *Nanotechnology Reviews*, vol. 5, no. 3, pp. 311–329, 2016.
- [15] H. P. Quiroz Gaitán, *Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> para su aplicación en sensores ópticos*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [16] H. P. Quiroz Gaitán, *Estudio de las propiedades físicas del TiO<sub>2</sub> : Co como un semiconductor magnético diluido para aplicaciones en espintrónica*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2019.
- [17] S. B. Torres Avila, *Preparación y Evaluación de Nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> Para Aplicaciones Tecnológicas en Memorias No Volátiles (NVM)*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2019.
- [18] F. Gul and H. Efeoglu, “Bipolar resistive switching and conduction mechanism of an Al/ZnO/Al-based memristor,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 101, pp. 172–179, 2017.
- [19] W. Shen, P. Huang, M. Fan, R. Han, Z. Zhou, B. Gao, H. Wu, H. Qian, L. Liu, X. Liu, X. Zhang, and J. Kang, “Stateful Logic Operations in One-Transistor-One-Resistor Resistive Random Access Memory Array,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 40, no. 9, pp. 1–1, 2019.
- [20] F. Gul and H. Efeoglu, “ZnO and ZnO<sub>1-x</sub> based thin film memristors: The effects of oxygen deficiency and thickness in resistive switching behavior,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 14, pp. 10770–10775, 2017.
- [21] S. Paul, P. G. Harris, C. Pal, A. K. Sharma, and A. K. Ray, “Low cost zinc oxide for memristors with high On-Off ratios,” *Materials Letters*, vol. 130, pp. 40–42, 2014.
- [22] B. J. La Meres, *Introduction to logic circuits and logic design with VHDL*. Springer, 2016.
- [23] W.-c. Huang, P.-y. Wu, Y.-f. Tan, Y.-l. Xu, and Y.-c. Zhang, “Overcoming Limited Resistance in 1T1R RRAM Caused by Pinch-Off Voltage During Reset Process,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. PP, pp. 1–4, 2019.

- [24] E. J. Merced-Grafals, N. Dávila, N. Ge, R. S. Williams, and J. P. Strachan, “Repeatable, accurate, and high speed multi-level programming of memristor 1T1R arrays for power efficient analog computing applications,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 36, 2016.
- [25] I. Vourkas and G. C. Sirakoulis, “Emerging memristor-based logic circuit design approaches: A review,” *IEEE Circuits and Systems Magazine*, vol. 16, no. 3, pp. 15–30, 2016.
- [26] S. Kvatinsky, G. Satat, N. Wald, E. G. Friedman, A. Kolodny, and U. C. Weiser, “Memristor-based material implication (IMPLY) logic: Design principles and methodologies,” *IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems*, vol. 22, no. 10, pp. 2054–2066, 2014.
- [27] G. Papandroulidakis, I. Vourkas, N. Vasileiadis, and G. C. Sirakoulis, “Boolean logic operations and computing circuits based on memristors,” *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, vol. 61, no. 12, pp. 972–976, 2014.
- [28] Y. Zhang, Y. Shen, X. Wang, and L. Cao, “A novel design for memristor-based logic switch and crossbar circuits,” *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, vol. 62, no. 5, pp. 1402–1411, 2015.
- [29] P.-e. Gaillardon, L. Amar, A. Siemon, E. Linn, R. Waser, A. Chattopadhyay, and G. D. Micheli, “The Programmable Logic-in-Memory ( PLiM ) Computer,” pp. 427–432, 2016.
- [30] Z. R. Wang, Y. T. Su, Y. Li, Y. X. Zhou, T. J. Chu, K. C. Chang, T. C. Chang, T. M. Tsai, S. M. Sze, and X. S. Miao, “Functionally complete Boolean logic in 1T1R resistive random access memory,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 38, no. 2, pp. 179–182, 2017.
- [31] K. M. Kim and R. S. Williams, “A Family of Stateful Memristor Gates for Complete Cascading Logic,” *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, vol. PP, pp. 1–8, 2019.
- [32] E. G. Friedman, *Grids in Very Large Scale Integration Systems*. PhD thesis, University of Rochester, 2019.
- [33] Y. Yu, F. Yang, S. Mao, S. Zhu, Y. Jia, L. Yuan, M. Salmen, and B. Sun, “Effect of anodic oxidation time on resistive switching memory behavior based on amorphous TiO<sub>2</sub> thin films device,” *Chemical Physics Letters*, vol. 706, pp. 477–482, 2018.
- [34] W. K. Hsieh, K. T. Lam, and S. J. Chang, “Characteristics of tantalum-doped silicon oxide-based resistive random access memory,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 27, no. 1, pp. 293–296, 2014.

- [35] Y. Abbas, A. S. Sokolov, Y. R. Jeon, S. Kim, B. Ku, and C. Choi, "Structural engineering of tantalum oxide based memristor and its electrical switching responses using rapid thermal annealing," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 759, pp. 44–51, 2018.
- [36] H. L. Chee, T. N. Kumar, and H. A. Almurib, "Electrical model of multi-level bipolar Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TaO<sub>x</sub> Bi-layered ReRAM," *Microelectronics Journal*, vol. 93, no. March, p. 104616, 2019.
- [37] H. Abunahla, B. Mohammad, M. A. Jaoude, M. Al-qutayri, A. Mathematics, A. Dhabi, and U. A. Emirates, "Novel Hafnium Oxide Memristor Device switching behaviour and size effect," pp. 7–10, 2017.
- [38] H. Nili, S. Walia, S. Balendhran, D. B. Strukov, M. Bhaskaran, and S. Sriram, "Nanoscale resistive switching in amorphous perovskite oxide ( $\alpha$ -SrTiO<sub>3</sub>) memristors," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 43, pp. 6741–6750, 2014.
- [39] I. Banerjee, P. Harris, A. Salimian, and A. K. Ray, "Graphene oxide thin films for resistive memory switches," *IET Circuits, Devices and Systems*, vol. 9, no. 6, pp. 428–433, 2015.
- [40] M. Lorenz, M. S. Ramachandra Rao, T. Venkatesan, E. Fortunato, P. Barquinha, R. Branquinho, D. Salgueiro, R. Martins, E. Carlos, A. Liu, F. K. Shan, M. Grundmann, H. Boschker, J. Mukherjee, M. Priyadarshini, N. Dasgupta, D. J. Rogers, F. H. Teherani, E. V. Sandana, P. Bove, K. Rietwyk, A. Zaban, A. Veziridis, A. Weidenkaff, M. Muralidhar, M. Murakami, S. Abel, J. Fompeyrine, J. Zuniga-Perez, R. Ramesh, N. A. Spaldin, S. Ostanin, V. Borisov, I. Mertig, V. Lazenka, G. Srinivasan, W. Prellier, M. Uchida, M. Kawasaki, R. Pentcheva, P. Gegenwart, F. Miletto Granozio, J. Fontcuberta, and N. Pryds, "The 2016 oxide electronic materials and oxide interfaces roadmap," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, no. 43, 2016.
- [41] V. L. Patil, A. A. Patil, S. V. Patil, N. A. Khairnar, N. L. Tarwal, S. A. Vanalakar, R. N. Bulakhe, I. In, P. S. Patil, and T. D. Dongale, "Bipolar resistive switching, synaptic plasticity and non-volatile memory effects in the solution-processed zinc oxide thin film," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 106, no. April 2019, p. 104769, 2020.
- [42] K. J. Gan, P. T. Liu, S. J. Lin, D. B. Ruan, T. C. Chien, Y. C. Chiu, and S. M. Sze, "Bipolar resistive switching characteristics of tungsten-doped indium–zinc oxide conductive-bridging random access memory," *Vacuum*, vol. 166, no. April, pp. 226–230, 2019.
- [43] G. Hassan, J. Bae, M. U. Khan, and S. Ali, "Resistive switching device based on water and zinc oxide heterojunction for soft memory applications," *Materials Science*

- and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 246, no. April, pp. 1–6, 2019.
- [44] S. Ren, W. Dong, H. Tang, L. Tang, Z. Li, Q. Sun, H. Yang, Z. Yang, and J. Zhao, “High-efficiency magnetic modulation in Ti/ZnO/Pt resistive random-access memory devices using amorphous zinc oxide film,” *Applied Surface Science*, vol. 488, no. March, pp. 92–97, 2019.
- [45] W. Wang, R. Dong, X. Yan, B. Yang, and X. An, “Memristive behavior of ZnO/Au film investigated by a TiN CAFM Tip and its model based on the experiments,” *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 11, no. 6, pp. 1135–1139, 2012.
- [46] T. Movlaroooy, “Transition metals doped and encapsulated ZnO nanotubes: Good materials for the spintronic applications,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 441, pp. 139–148, 2017.
- [47] S. S. Ghosh, C. Choubey, and A. Sil, “Photocatalytic response of Fe, Co, Ni doped ZnO based diluted magnetic semiconductors for spintronics applications,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 125, no. July 2018, pp. 271–280, 2019.
- [48] R. Siddheswaran, R. Medlín, C. E. Jeyanthi, S. G. Raj, and R. V. Mangalaraja, “Structural, morphological, optical and magnetic properties of RF sputtered Co doped ZnO diluted magnetic semiconductor for spintronic applications,” *Applied Physics A*, vol. 125, no. 9, pp. 1–9, 2019.
- [49] L. Chen, S. Li, Y. Cui, Z. Xiong, H. Luo, and Y. Gao, “Manipulating the electronic and magnetic properties of ZnO monolayer by noble metal adsorption: A first-principles calculations,” *Applied Surface Science*, vol. 479, no. February, pp. 440–448, 2019.
- [50] S. U. Awan, Z. Mehmood, S. Hussain, S. A. Shah, N. Ahmad, M. Rafique, M. Aftab, and T. A. Abbas, “Correlation between structural, electrical, dielectric and magnetic properties of semiconducting Co doped and (Co, Li) co-doped ZnO nanoparticles for spintronics applications,” *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 103, no. April, pp. 110–121, 2018.
- [51] Y. Babacan, A. Yesil, and F. Gul, “The Fabrication and MOSFET-Only Circuit Implementation of Semiconductor Memristor,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 65, no. 4, pp. 1625–1632, 2018.
- [52] D. Sharma and R. Jha, “Analysis of structural, optical and magnetic properties of Fe/Co co-doped ZnO nanocrystals,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 11, pp. 8488–8496, 2017.

- [53] B. U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari, A. Afaq, B. A. Tahir, and R. Khenata, “First-principles investigations of Mn doped zinc-blende ZnO based magnetic semiconductors: Materials for spintronic applications,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 29, pp. 256–261, 2015.
- [54] S. S. Nkosi, I. Kortidis, D. E. Motaung, G. F. Malgas, J. Keartland, E. Sideras-Haddad, A. Forbes, B. W. Mwakikunga, S. Sinha-Ray, and G. Kiriakidis, “Orientation-dependent low field magnetic anomalies and roomerature spintronic material - Mn doped ZnO films by aerosol spray pyrolysis,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 579, pp. 484–494, 2013.
- [55] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1st editio ed., 2009.
- [56] M. A. Borysiewicz, “ZnO as a Functional Material, a Review,” *Crystals*, vol. 9, no. 10, p. 505, 2019.
- [57] E. Flores-García, P. González-García, J. González-Hernández, and R. Ramírez-Bon, “Statistical Analysis of Sputter Parameters on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Sputtering,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, no. 9, pp. 5537–5547, 2018.
- [58] B. Angadi, R. Kumar, D. H. Park, J. W. Choi, and W. K. Choi, “Photoluminescence studies on MBE grown Co-doped ZnO thin films fabricated through ion implantation and swift heavy ion irradiation,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 272, pp. 305–308, 2012.
- [59] F. J. Liu, Z. F. Hu, J. Sun, Z. J. Li, H. Q. Huang, J. W. Zhao, X. Q. Zhang, and Y. S. Wang, “Ultraviolet photoresistors based on ZnO thin films grown by P-MBE,” *Solid-State Electronics*, vol. 68, pp. 90–92, 2012.
- [60] X. Yang, J. Zhang, Z. Bi, Y. He, Q. Xu, W. Hongbo, W. Zhang, and X. Hou, “Glancing-incidence X-ray analysis of ZnO thin films and ZnO/ZnMgO heterostructures grown by laser-MBE,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 284, no. 1-2, pp. 123–128, 2005.
- [61] S. Mourad, J. El Ghouli, A. Khettou, B. Mari, N. Abdel All, G. Khouqeer, L. El Mir, and K. Khirouni, “Effect of oxygen annealing treatment on structural, optical and electrical properties of In doped ZnO thin films prepared by PLD technique,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 626, no. November 2021, p. 413577, 2022.
- [62] E. H. Hasabeldaim, O. M. Ntwaeaborwa, R. E. Kroon, E. Coetsee, and H. C. Swart, “Luminescence properties of Eu doped ZnO PLD thin films: The effect of oxygen partial

- pressure,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 139, no. October 2019, p. 106432, 2020.
- [63] C. Triolo, E. Fazio, F. Neri, A. M. Mezzasalma, S. Trusso, and S. Patanè, “Correlation between structural and electrical properties of PLD prepared ZnO thin films used as a photodetector material,” *Applied Surface Science*, vol. 359, pp. 266–271, 2015.
- [64] J. Mitra, G. J. Abraham, M. Kesaria, S. Bahl, A. Gupta, S. M. Shivaprasad, C. S. Viswanadham, U. D. Kulkarni, and G. K. Dey, “Role of substrate temperature in the pulsed laser deposition of zirconium oxide thin film,” *Materials Science Forum*, vol. 710, no. January, pp. 757–761, 2012.
- [65] T. M. Onn, R. Küngas, P. Fornasiero, K. Huang, and R. J. Gorte, “Atomic layer deposition on porous materials: Problems with conventional approaches to catalyst and fuel cell electrode preparation,” *Inorganics*, vol. 6, no. 1, 2018.
- [66] H. Zaka, B. Parditka, Z. Erdélyi, H. E. Atyia, P. Sharma, and S. S. Fouad, “Investigation of dispersion parameters, dielectric properties and opto–electrical parameters of ZnO thin film grown by ALD,” *Optik*, vol. 203, no. September 2019, p. 163933, 2020.
- [67] S. I. Boyadjiev, V. Georgieva, R. Yordanov, Z. Raicheva, and I. M. Szilágyi, “Preparation and characterization of ALD deposited ZnO thin films studied for gas sensors,” *Applied Surface Science*, vol. 387, pp. 1230–1235, 2016.
- [68] M. E. Labzowskaya, I. K. Akopyan, B. V. Novikov, A. E. Serov, N. G. Filosofov, L. L. Basov, V. E. Drozd, and A. A. Lisachenko, *Exciton photoluminescence of ZnO thin films grown by ALD-technique*, vol. 76. Elsevier B.V., 2015.
- [69] K. Seshan, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*. William Andrew Publishing, 2002.
- [70] S. Bose, S. Mandal, A. K. Barua, and S. Mukhopadhyay, “Properties of boron doped ZnO films prepared by reactive sputtering method: Application to amorphous silicon thin film solar cells,” *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 55, pp. 136–143, 2020.
- [71] C. Abed, S. Fernández, and H. Elhouichet, “Studies of optical properties of ZnO:MgO thin films fabricated by sputtering from home-made stable oversize targets,” *Optik*, vol. 216, no. March, p. 164934, 2020.
- [72] D. Mendil, F. Challali, T. Touam, A. Chelouche, A. H. Souici, S. Ouhenia, and D. Djouadi, “Influence of growth time and substrate type on the microstructure and luminescence properties of ZnO thin films deposited by RF sputtering,” *Journal of Luminescence*, vol. 215, no. May, p. 116631, 2019.

- [73] S. Fareed, A. Jamil, N. Tiwari, and M. A. Rafiq, "Influence of Cr doping on Schottky barrier height and visible light detection of ZnO thin films deposited by magnetron sputtering," *Micro and Nano Engineering*, vol. 2, pp. 48–52, 2019.
- [74] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [75] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1956.
- [76] R. A. Young, *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press, 2002.
- [77] C. C. Koch, I. A. OVID'KO, S. Seal, and S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials*. Cambridge University Press, 2007.
- [78] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor & Francis, third edit ed., 2001.
- [79] N. Seña, *Caracterizacion Electrica Y Estudio De Las Propiedades De Transporte Del Compuesto Cu<sub>2</sub>Znsnse<sub>4</sub> Para Ser Usado Como Capa Absorbente En Celdas Solares*. PhD thesis, 2013.
- [80] J. M. Albella Martín, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003. OCLC: 1097843669.
- [81] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Springer Science & Business Media, Dec. 2012. Google-Books-ID: YKnfBwAAQBAJ.
- [82] J. Tauc, R. Grigorovic, and A. Vanc, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *Physica Status Solidi*, vol. 15, pp. 627–637, 1966.
- [83] S. R. Bhattacharyya, R. N. Gayen, R. Paul, and A. K. Pal, "Determination of optical constants of thin films from transmittance trace," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 18, pp. 5530–5536, 2009.
- [84] S. Sadewasser and T. Glatzel, *Kelvin Probe Force Microscopy*. Springer, 2012.
- [85] R. Ghomri, M. N. Shaikh, M. I. Ahmed, M. Bououdina, and M. Ghers, "(Al, Er) co-doped ZnO nanoparticles for photodegradation of rhodamine blue," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 122, no. 10, pp. 1–9, 2016.
- [86] G. A. Ali, M. Eman-Ismail, M. El-Hagary, E. R. Shaaban, S. H. Moustafa, M. I. Amer, and H. Shaban, "Optical and microstructural characterization of nanocrystalline Cu doped ZnO diluted magnetic semiconductor thin film for optoelectronic applications," *Optical Materials*, vol. 119, no. May, p. 111312, 2021.

- [87] E. Gürbüz, R. Aydın, and B. Şahin, “A study of the influences of transition metal (Mn,Ni) co-doping on the morphological, structural and optical properties of nanostructured CdO films,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 3, pp. 1823–1831, 2018.
- [88] H. P. Quiroz, E. F. Galíndez, A. Dussan, A. Cardona-Rodriguez, and J. G. Ramirez, “Super-exchange interaction model in DMOs: Co doped TiO<sub>2</sub> thin films,” *Journal of Materials Science*, vol. 56, no. 1, pp. 581–591, 2021.
- [89] A. F. Mahecha Gómez, “Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y desgaste adhesivo de recubrimientos nanoestructurados de la aleación Zirconia ( ZrO<sub>2</sub> ) -Sílice ( SiO<sub>2</sub> ) depositados con la técnica Sputtering reactivo,” p. 158, 2017.
- [90] W. Yang, J. Liu, Z. Guan, Z. Liu, B. Chen, L. Zhao, Y. Li, X. Cao, X. He, C. Zhang, Q. Zeng, and Y. Fu, “Morphology, electrical and optical properties of magnetron sputtered porous ZnO thin films on Si(100) and Si(111) substrates,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 5, pp. 6605–6611, 2020.
- [91] E. Roduner, “Metal–Support Interaction for Metal Clusters in Oxides,” pp. 520–526, 2018.
- [92] H. P. Quiroz, J. E. Serrano, and A. Dussan, “Magnetic behavior and conductive wall switching in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>:Co self-organized nanotube arrays,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 825, p. 154006, 2020.
- [93] A. O. M. Alzahrani, M. S. Abdel-wahab, M. Alayash, and M. S. Aida, “Metals and ITO Contact Nature on ZnO and NiO Thin Films,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 51, no. 4, pp. 1159–1165, 2021.
- [94] J. Zhao, J. Y. Dong, X. Zhao, and W. Chen, “Role of oxygen vacancy arrangement on the formation of a conductive filament in a ZnO thin film,” *Chinese Physics Letters*, vol. 31, no. 5, 2014.
- [95] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018.
- [96] I. Loyola Poul Raj, S. Valanarasu, R. S. Rimal Isaac, M. Ramudu, Y. Bitla, V. Ganesh, and I. S. Yahia, “The role of silver doping in tuning the optical absorption, energy gap, photoluminescence properties of nio thin films for uv photosensor applications,” *Optik*, vol. 254, p. 168634, Mar 2022.
- [97] A. Herklotz, S. F. Rus, and T. Z. Ward, “Continuously controlled optical band gap in oxide semiconductor thin films,” *Nano Letters*, vol. 16, no. 3, pp. 1782–1786, 2016.
- Cited By :33.

- [98] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, vol. 16, 1983.
- [99] K.-L. Ching, G. Li, Y.-L. Ho, and H.-S. Kwok, "The role of polarity and surface energy in the growth mechanism of ZnO from nanorods to nanotubes," *CrystEngComm*, vol. 18, pp. 779–786, Jan. 2016.
- [100] F. Woote, *Optical properties of solids*. Academic Press Inc, 1972.
- [101] E. Mammadov, N. Naghavi, Z. Jehl, G. Renou, T. Tiwald, N. Mamedov, D. Lincot, and J. F. Guillemoles, "Dielectric function of zinc oxide thin films in a broad spectral range," *Thin Solid Films*, vol. 571, no. P3, pp. 593–596, 2014.
- [102] E. Agocs, B. Fodor, B. Pollakowski, B. Beckhoff, A. Nutsch, M. Jank, and P. Petrik, "Approaches to calculate the dielectric function of ZnO around the band gap," *Thin Solid Films*, vol. 571, no. P3, pp. 684–688, 2014.
- [103] J. A. Calderón, H. P. Quiroz, and A. Dussan, "Optical and structural properties of GaSb-doped Mn based diluted magnetic semiconductor thin films grown via DC magnetron sputtering," *Advanced Materials Letters*, vol. 8, pp. 650–655, May 2017.
- [104] Y. E. Kesim, E. Battal, and A. K. Okyay, "Plasmonic materials based on ZnO films and their potential for developing broadband middle-infrared absorbers," *AIP Advances*, vol. 4, no. 7, 2014.
- [105] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. K. Meyer, "Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO," *Physical Review B*, vol. 65, p. 075207, Jan. 2002.
- [106] E. Guziewicz, M. Godlewski, L. Wachnicki, T. A. Krajewski, G. Luka, S. Gieraltowska, R. Jakiela, A. Stonert, W. Lisowski, M. Krawczyk, J. W. Sobczak, and A. Jablonski, "ALD grown zinc oxide with controllable electrical properties," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, p. 074011, July 2012.
- [107] H. Ennaceri, A. Taleb, M. Boujnah, A. Khaldoun, J. Ebothé, A. Ennaoui, and A. Benyoussef, "Theoretical and experimental studies of Al-doped ZnO thin films: optical and structural properties," *Journal of Computational Electronics*, vol. 20, no. 5, pp. 1948–1958, 2021.
- [108] E. Abdeltwab and F. A. Taher, "Polar and nonpolar self-assembled Co-doped ZnO thin films: Structural and magnetic study," *Thin Solid Films*, vol. 636, pp. 200–206, 2017.

- 
- [109] G. Sanon, R. Rup, and A. Mansingh, “Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (sno<sub>2</sub>) films,” *Physical Review B*, vol. 44, no. 11, pp. 5672–5680, 1991. Cited By :203.
- [110] K. . Berggren and B. E. Sernelius, “Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 24, no. 4, pp. 1971–1986, 1981. Cited By :423.
- [111] S. C. Jain, J. M. McGregor, and D. J. Roulston, “Band-gap narrowing in novel iii-v semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 7, pp. 3747–3749, 1990. Cited By :203.
- [112] J. A. Calderón Cómbita, “Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas del compuesto ga<sub>1-x</sub>mn<sub>x</sub>sb usado para aplicaciones en espintrónica,” Sep 2016.