



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Estudio de las propiedades electro-ópticas de películas de
óxido de zinc dopadas con aluminio**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

ING. GABRIEL JAIME LORA JARAMILLO

Tutor: Dra. Betsabé Marel Monroy Peláez





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Deseo expresar mis sentimientos de gratitud a todas aquellas personas que de una u otra manera me brindaron su apoyo, su conocimiento, su comprensión y ayuda incondicional durante la realización de mi maestría. Éste paso en mi vida es también gracias a ellos!

Gracias a Dios por el espíritu de lucha, por las bendiciones, por su compañía y guía en mi vida.

Gracias a mi familia, quienes me han acompañado de manera incondicional en mi proyecto de vida y a pesar de la distancia han estado atentos y dándome ánimo desde el principio hasta hoy para alcanzar mis sueños.

Al Comité doctoral, Doctor Luis Rodríguez, Doctor Guillermo Santana y en especial a la Doctora Betsabeé Monroy Peláez por brindarme la oportunidad de aprender y crecer como persona y como profesional gracias a sus valiosos aportes, su dedicación y la confianza que depositaron en mí; por su calidez y lazos de amistad construidos a lo largo de éste tiempo.

Gracias también a los amigos y a mi familia adoptiva en México que me apoyaron y permitieron entrar en su vida durante estos casi tres años siendo parte y testigos de este proceso.

A los parceros en Colombia gracias también por esta ahí y darme ánimos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a los y las integrantes del Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales y al Instituto de Investigaciones en Materiales por su apoyo moral y material desde que llegué a ser parte de este equipo,

Al Gobierno Mexicano a través de CONACyT por abrirme sus puertas y otorgarme el financiamiento para realizar este trabajo, Beca con número (CVU/Becario): 370371/245749 y a los proyectos PICCO 10-73 por ICyTDF, #IA100411 por DGAPA-IACOD (continuación con el proyecto PAPIIT #IB101612), #IN102411-2 por DGAPA-PAPIIT, CONACyT Ciencia Básica #153948, PICCO 10-75 por ICyTDF y a la beca otorgada por el proyecto PAPIIT #IN115010 al inicio de mis estudios de Maestría.

A los técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales Adriana Tejeda Cruz por las medidas de difracción de rayos X de las muestras, Omar Novelo Peralta por las medidas de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersada y Carlos Flores Morales por las medidas de microscopía de fuerza atómica de las muestras. A Manuel García Hipólito por su apoyo con los tratamientos térmicos.

A los técnicos académicos del Instituto de Física, UNAM Karim López Guzmán y Francisco Javier Jaimés Bristain por su asistencia en el acelerador Pelletron y Juan Gabriel Morales Morales por su asistencia en la preparación de muestras.

A los miembros del Jurado por sus valiosos comentarios acerca del trabajo.

A todos de nuevo y los que se me escapan...GRACIAS!!!

Resumen

En años recientes uno de los más importantes campos de interés de la ciencia de materiales son los aspectos fundamentales y aplicaciones de películas delgadas de óxidos conductores transparentes (TCO por sus siglas en inglés). Los TCO tienen una amplia gama de aplicaciones como en electrónica portátil, pantallas electrónicas flexibles, electrodos transparentes para celdas solares, transistores, láseres semiconductores, dispositivos electroluminiscentes, sensores, etc. Las características principales que presentan son baja resistividad y alta transmitancia en el visible.

El óxido de zinc dopado con Al, B, Ga o In es el material con el que se está trabajando en los últimos años, por estar compuesto de elementos abundantes y de bajo costo relativo. En el presente trabajo sintetizamos y caracterizamos películas delgadas de óxido de zinc dopadas con aluminio (ZnO:Al) por medio de una técnica de bajo costo como es rocío pirolítico. Esta técnica consiste en la atomización de una solución precursora que contiene las sales que constituirán nuestra película, las cuales se descompondrán en un sustrato caliente. Se analizan los efectos de la variación de la concentración de dopaje en la película, el post-tratamiento térmico tanto en plasma de hidrógeno como en aire y la irradiación con iones de Si^{2+} en las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas de ZnO:Al. Las muestras fueron analizadas por diferentes técnicas como son Difracción de Rayos X, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford, características I-V con cuatro puntas y transmitancia en el rango visible. Las películas delgadas de ZnO:Al antes de cualquier post-tratamiento presentaron una alta transmitancia en el rango de 80% - 90% en la región del visible y una baja resistividad eléctrica $\sim 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$. Los difractogramas de rayos X presentan una estructura hexagonal wurtzita con picos bien definidos y de orientación preferencial al plano [101]. A partir de medidas de AFM se observa que las películas tienen una topografía uniforme, sin agujeros, que presenta una rugosidad $\sim 7\text{nm}$ en cualquiera de las muestras.

Por otro lado, los cambios en las propiedades ópticas o eléctricas que presentaron las películas delgadas de ZnO:Al fueron explicados a partir de la teoría de defectos puntuales intrínsecos: vacancias (V_{O} y V_{Zn}), intersticiales (O_i , Zn_i) y antisitios (O_{Zn} y Zn_{O}). Estos defectos influyen en las propiedades eléctricas y ópticas de un semiconductor afectando el dopaje, la difusión y el tiempo de vida de las cargas minoritarias y generando niveles electrónicos dentro del gap que pueden actuar como centros de luminiscencia. La resistividad eléctrica de las películas delgadas de ZnO:Al disminuyó un orden de magnitud ($\sim 10^{-2}$ a $\sim 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$) después de ser sometidas a irradiación con iones de Si^{2+} . Esta disminución en la resistividad se interpretó en términos del aumento de defectos donadores superficiales Zn_i o Zn_{O} aumentando la concentración de portadores o debido a que con la energía de irradiación se activan las vacancias del oxígeno al estado V_{O}^+ o V_{O}^{+2} inyectando más electrones a la banda de conducción. También después de un tratamiento en plasma de hidrógeno se incrementó la conductividad en un orden de magnitud debido a la incorporación del hidrógeno en las V_{O} aportando electrones a la banda de conducción o a la pasivación de las trampas del material

reduciendo la barrera de potencial Φ_b en las fronteras de grano por lo que aumentó la movilidad de portadores.

Sin embargo, la transmitancia decreció a medida que se aumentaba la dosis de irradiación de ~ 90% a ~80%, causado por los niveles de defectos dentro del gap del material que se incrementaron conforme se aumentó la dosis de irradiación, permitiendo transiciones dentro del espectro visible. En contraste, la transparencia de las películas no fue afectada por ninguno de los dos tratamientos térmicos: en plasma de hidrógeno o en atmósfera de aire. Todas las películas siguen presentando una estructura preferencial a lo largo del plano [101], la cual no es afectada por el incremento del bombardeo de iones en el plasma de hidrógeno, ni por el aumento del tiempo de tratamiento térmico en aire. En conclusión, las películas delgadas de ZnO:Al obtenidas post-tratamiento presentaron una mejora en sus propiedades optoelectrónicas con lo cual serían excelentes candidatas para ser utilizadas como electrodos conductores en celdas solares y/o dispositivos electroluminiscentes.

Abstract

In recent years one of the important fields of interest in materials science is the study of fundamental aspects and the application of transparent conductive oxide thin films (TCO). TCOs have a wide spectrum of applications like portable electronics, flexible electronic screens, transparent electrodes for solar cells, transistors, semiconductor lasers, electroluminescence devices, sensors, etc. Their principal characteristics are low DC electrical resistivity and high transmittance in the visible and near infrared region.

Zinc oxide doped with Al, B, Ga or In has become a very intensively researched material in recent years since it is composed of abundant elements with relatively low cost. In the present work we synthesize aluminum doped zinc oxide thin films (ZnO:Al) through a low-cost technique such as spray pyrolysis. This technique is based on the atomization of a precursor solution which contains the salts that constitute our film, decomposing over a hot substrate. We characterize the effect of changing the doping concentration in the films, as well as the effects of post-deposition treatments such as annealing the films in hydrogen plasma or in air, and irradiating the films with Si^{2+} ions. We study the optoelectronic properties of ZnO thin films before and after these treatments. The films were analyzed using different techniques like X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), I-V curves using a four point probe and UV-Vis Transmittance Spectroscopy. Before any post-treatment, the ZnO:Al films presented high transmittance between 80% and 90% in the visible and near infrared region and low DC electrical resistivity $\sim 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$. The XRD patterns show that all the films present the typical hexagonal wurtzite structure with well defined peaks. The samples have a preferred orientation along the [101] plane. AFM and SEM measurements show that the films have a uniform topography, without pinholes, with a surface roughness $\sim 7\text{nm}$.

On the other hand, changes in the optical or electrical properties of ZnO:Al thin films after post-deposition treatments were explained based on the theory of intrinsic point defects such as: vacancies (V_O and V_Zn), interstitials (O_i , Zn_i) and antisites (Zn_O and O_Zn). These defects influence in electrical and optical properties of a semiconductor affecting doping, diffusion and minority charge carrier lifetime and generating electronic levels within gap that can act as deep luminescence centers. The DC electrical resistivity of the ZnO:Al thin films decreased one order of magnitude (from $\sim 10^{-2}$ to $\sim 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$) after the ion bombardment with Si^{2+} . This decrease was interpreted in terms of the creation of shallow donor defects (Zn_o or Zn_i) that increase the carrier concentration or due to the activation of oxygen vacancies to the states V_O^+ or V_O^{+2} that inject more electrons to the conduction band. The conductivity also increased in one order of magnitude after annealing in hydrogen plasma. This can be due to hydrogen incorporation into V_O sites providing electrons in the conduction band or the passivation of traps in the material that reduce the potential barrier at the grain boundaries thus increasing the carrier's mobility.

However, the thin films transparency decreased with the increase of the dose during ion bombardment (from $\sim 90\%$ to $\sim 80\%$). This is caused by defect levels within the material bandgap that are increased with the irradiation dose, allowing transitions in the visible spectrum. In contrast,

the transmittance is not affected with any annealing treatment, either in hydrogen plasma or in air. All films continue to have a preferred orientation along the (101) plane after post-deposition treatments. This is not affected by the increment of ion bombardment in hydrogen plasma or by increasing the heat treatment duration in air. In conclusion, the obtained ZnO:Al thin films showed an improvement in their optoelectronic properties with the application of optimized post-deposition treatments, so they would be excellent candidates to be used as transparent conductive oxides in solar cells and/or electroluminescent devices.

Contenido

1.	<i>Introducción</i>	1
2.	<i>Justificación del proyecto</i>	5
3.	<i>Objetivos</i>	6
	3.1 <i>Objetivo General</i>	6
	3.2 <i>Objetivos Particulares</i>	6
4.	<i>Características del óxido de zinc</i>	7
	4.1 <i>Propiedades estructurales</i>	7
	4.2 <i>Propiedades eléctricas</i>	9
	4.3 <i>Propiedades ópticas</i>	15
5.	<i>Metodología</i>	17
	5.1 <i>Crecimiento: Rocío pirolítico</i>	17
	5.2 <i>Modelo de depósito</i>	18
	5.3 <i>Técnicas de caracterización</i>	22
	5.3.1 <i>Difracción de Rayos X (XRD)</i>	22
	5.3.2 <i>Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)</i>	23
	5.3.3 <i>Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	24
	5.3.4 <i>Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)</i>	24
	5.3.5 <i>I-V dos puntas y cuatro puntas</i>	24
	5.3.6 <i>%Transmitancia UV-Vis</i>	26
6.	<i>Tratamientos post-depósito</i>	27
	6.1 <i>Irradiación de películas de ZnO</i>	27
	6.2 <i>Recocido en atmósfera oxidante</i>	30
	6.3 <i>Tratamiento en plasma de hidrógeno</i>	31

7.	<i>Resultados y discusión</i>	32
7.1	Muestras recién crecidas	32
7.2	Muestras irradiadas	40
7.3	Muestras con recocido en atmósfera oxidante	46
7.4	Muestras con tratamiento en plasma de hidrógeno	48
8.	<i>Conclusiones</i>	53
9.	<i>Referencias</i>	55

Índice de Tablas

Tabla 1. Valores reportados de los parámetros de red de algunas estructuras wurtzita de ZnO.....	8
Tabla 2. Elementos donadores y aceptores para dopar el ZnO.....	11
Tabla 3. Estados electrónicos introducidos por la incorporación de hidrógeno (puntos) en el diagrama de bandas de diferentes óxidos metálicos.....	12
Tabla 4. Se muestran los parámetros fijos y los que se modificaron durante el crecimiento de las películas de ZnO:Al.....	22
Tabla 5. Condiciones del tratamiento térmico en aire a tiempo constante.....	30
Tabla 6. Condiciones del tratamiento térmico en aire a temperatura constante.....	30
Tabla 7. Condiciones de tratamiento térmico en plasma de hidrógeno.....	31
Tabla 8. Condiciones de crecimiento, espesor, % Transmitancia promedio y resistividad de las muestras antes de tratamientos post-crecimiento.....	33-34
Tabla 9. Condiciones de irradiación de las muestras.....	40
Tabla 10. Tamaño de grano medido en el plano principal a diferentes fluencias.....	45
Tabla 11. Tamaño de grano en los planos principales antes y después de tratamiento con plasma.....	51

Índice de Figuras

Figura 1. Resumen de los Materiales empleados como TCO y los diferentes elementos que se usan como dopante.....	2
Figura 2. Espectro de transmitancia de películas delgadas de ZnO:Al.....	2
Figura 3. Resistividad eléctrica de ZnO:Al en función de la temperatura del sustrato para diferentes concentraciones de aluminio.....	3
Figura 4. a) Red cúbica con estructura de zinc-blenda. b) Estructura tipo red hexagonal wurtzita. Los átomos de la unidad base de la molécula ($2\times\text{ZnO}$) están marcados con rojo y la celda primitiva con líneas verdes.....	7
Figura 5. Esquema de los mecanismos de transporte en películas delgadas de óxido de zinc. Arreglo lineal de los granos con longitud idéntica L , dopaje N , barrera de potencial Φ_b causada por una distribución continua de la densidad de estados de las trampas de electrones N_t . E_C , E_V y E_F son la energía de la banda de conducción, de valencia y la energía de Fermi respectivamente.....	14
Figura 6. Diagrama de bandas de un material cristalino sin defectos (a), diagrama de bandas para un material con defectos (b).....	15
Figura 7. Gráfica de %T para un vidrio y una película delgada de ZnO.....	16
Figura 8. Esquema del proceso de Rocío Pirolítico.....	17
Figura 9. Representación del proceso de descomposición con rocío pirolítico.....	20
Figura 10. Sistema de rocío pirolítico usado en el laboratorio.....	21
Figura 11. Ilustración geométrica de la ley de Bragg, $n\lambda = AB + BC = 2d\text{sen}\theta$	22
Figura 12. Diagrama de los componentes del EDS y Microscopio electrónico donde observamos la columna del sistema de enfriamiento y el detector EDS.....	23
Figura 13. Esquema de un sistema de microscopia de fuerza atómica.....	24
Figura 14. Esquema de un sistema de cuatro puntas.....	25
Figura 15. Representación de un proceso de colisión en cascada con irradiación de iones.....	29
Figura 16. Gráfica del %T de una película que explica la estimación de la transmitancia promedio usando un ajuste lineal.....	32
Figura 17. Espectros de difracción de rayos X correspondientes a películas depositadas con diferentes concentraciones de aluminio en la solución (ZnO:Al), $T=500^\circ\text{C}$	35
Figura 18. Parámetro u de las muestras a diferentes temperaturas de crecimiento y concentraciones de aluminio en la solución precursora.	36
Figura 19. Tamaño promedio de grano en función de la concentración de aluminio.....	37

Figura 20. Incorporación de aluminio en la película en función de la concentración atómica en la solución precursora.....	37
Figura 21. Porcentaje de transmitancia en función de la concentración de Al en la solución precursora.....	38
Figura 22. Resistividad de las películas delgadas en función de la concentración de Al en la solución precursora.....	39
Figura 23. Esquema del acelerador Pelletron del Instituto de Física, UNAM.....	40
Figura 24. Medidas de XPS para la muestra irradiada D1 con las condiciones Tabla 9 (a), zoom de la zona del carbono a diferentes tiempos de erosión (b).....	41
Figura 25. Espectros de rayos X de las muestras irradiadas.....	42
Figura 26. Medidas de resistividad en función de la fluencia de las muestras irradiadas (a), Medida de la transmitancia para la muestra F2 (ver Tabla 8) a diferentes dosis de irradiación (b).....	43
Figura 27. Topografía de la muestra H1 sin irradiar (a), e irradiada (b) en dos diferentes zonas.....	44
Figura 28. Morfología por SEM de la muestra D1 sin irradiar (a), e irradiada a una fluencia de 1.5×10^{16} iones/cm ² (b).....	45
Figura 29. Medidas del cambio en la resistividad en función de la temperatura de recocido en un tiempo de 60min.....	46
Figura 30. Medida del cambio en la resistividad en función del tiempo de recocido a una temperatura de 350°C de la muestra F3.....	47
Figura 31. Medida de la transmitancia de la muestra F3 antes y después del tratamiento térmico con las condiciones dadas de la Tabla 7.....	47
Figura 32. SEM de la muestra F3 (ver tabla 4): muestra testigo (a), muestra tratada durante 3h (b).....	48
Figura 33. Cambio de la resistividad de la muestra D12 antes y después del tratamiento con plasma de hidrógeno a una potencia de 10W y 50W.....	49
Figura 34. Medidas de la transmitancia de la muestra D12 antes y después del tratamiento con plasma de hidrógeno a una potencia de 10W y 50W.....	50
Figura 35. Medida de AFM a la muestra H8 antes (a) y después (b) del tratamiento térmico en plasma de hidrógeno en dos diferentes zonas de cada muestra.....	50
Figura 36. SEM muestra testigo D1 (a), muestra en tratamiento térmico en plasma de hidrógeno (b).....	51

1. Introducción

Las películas delgadas han tenido una gran aceptación en diferentes campos, entre los cuales se puede mencionar la industria microelectrónica, metal-mecánica, óptica, etc. La investigación, fabricación y caracterización de nuevos materiales con aplicaciones electrónicas y ópticas ha crecido fuertemente en la industria en los últimos diez años. En particular, los históricamente llamados óxidos conductores transparentes (en inglés Transparent Conductive Oxides, TCO), materiales que son eléctricamente conductores y ópticamente transparentes, han sido objeto de gran interés. El incremento en la demanda para la síntesis, caracterización y producción de óxidos conductores transparentes es debido a la amplia gama de aplicaciones en los que se requieren hoy en día como electrónica portátil, pantallas electrónicas flexibles, electrodos transparentes para celdas solares, transistores, láseres semiconductores, dispositivos electroluminiscentes, etc. [1-2]. Estos últimos son de gran interés en el área de energías renovables ya que se puede realizar la generación de luz a bajo consumo de energía eléctrica. Estos dispositivos y otros están conformados por toda una cadena de materiales que incluye semiconductores, polímeros orgánicos, moléculas, cerámicos, vidrios, metales y plásticos.

Los TCO son materiales especiales que encuentran muchas aplicaciones en la optoelectrónica debido a su alta transparencia óptica y conductividad eléctrica [2]. Desde el punto de vista de la estructura electrónica de bandas, la composición de estas dos propiedades es contradictoria, porque un material transparente es aislante (ancho de banda grande y pocos portadores). En estos materiales la conducción aparece cuando modificamos el nivel de Fermi dopando el material. Dentro de la familia de TCO podemos citar el óxido de estaño (SnO_2), el óxido de zinc (ZnO), el óxido de indio (In_2O_3) y el óxido de cadmio (CdO) dopados y no dopados (figura 1). Este último material es de los TCO menos estudiados y posee la más alta conductividad eléctrica pero la más baja transmitancia óptica en la región visible del espectro, debido al relativamente pequeño ancho de su banda prohibida o gap (2.4eV), característica que ha limitado su uso para aplicaciones optoelectrónicas y particularmente en las celdas solares. El ZnO es un material que en su forma natural es cerámico, aislante, con una abundancia en la corteza terrestre de 132ppm y 49% para el Zn y O, respectivamente. Este material presenta buena transmitancia de aproximadamente 80-90% entre los 400-800nm [3]. El ZnO dopado con aluminio es con el

que se está trabajando en los últimos años, por estar compuesto de elementos abundantes y de bajo costo relativo.

Material	Dopant or compound
SnO ₂	Sb, F, As, Nb, Ta
In ₂ O ₃	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Mo, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, S, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
Ga ₂ O ₃	
ZnO-SnO ₂	Compounds Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃
ZnO-In ₂ O ₃	Zn ₂ In ₂ O ₅ , Zn ₃ In ₂ O ₆
In ₂ O ₃ -SnO ₂	In ₄ Sn ₃ O ₁₂
CdO-SnO ₂	Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₃
CdO-In ₂ O ₃	CdIn ₂ O ₄
MgIn ₂ O ₄	
GaInO ₃ , (Ga, In) ₂ O ₃	Sn, Ge
CdSb ₂ O ₆	Y
Zn-In ₂ O ₃ -SnO ₂	Zn ₂ In ₂ O ₅ -In ₄ Sn ₃ O ₁₂
CdO-In ₂ O ₃ -SnO ₂	CdIn ₂ O ₄ -Cd ₂ SnO ₄
ZnO-CdO-In ₂ O ₃ -SnO ₂	

Figura 1. Resumen de los Materiales empleados como TCO y los diferentes elementos que se usan como dopante. Tomado de Minami, Semiconductor Science and Technology 20, S35 (2005).

El óxido de zinc dopado (Al, B, Ga, In) o no dopado tiene un amplio uso en aplicaciones optoelectrónicas a gran escala en comparación a los otros TCO. Por lo que ha aumentado como tema de estudio en los últimos años tanto en sus propiedades ópticas como eléctricas. En este contexto tomaremos resultados que servirán como punto de referencia para este trabajo de tesis que consiste en obtener películas de óxido de zinc dopadas con aluminio (ZnO:Al). En la figura 2 se muestra una curva característica de transmitancia de películas de óxido de zinc dopadas con aluminio (siglas en ingles AZO) donde se muestra cómo la transmitancia varía con la concentración de aluminio al 1, 3 y 5% atómico. El promedio se toma entre 400-800nm y es de 77.40, 75.54, 86.37 y 79.57% para ZnO, AZO1, AZO3 y AZO5, respectivamente [4].

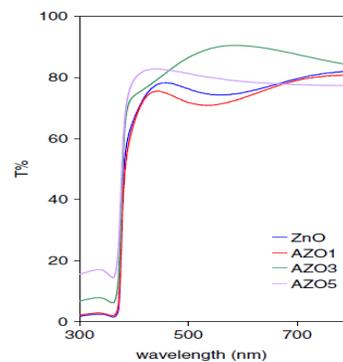


Figura 2. Espectro de transmitancia de películas delgadas de ZnO:Al [4]

Las propiedades eléctricas del ZnO se han estudiado desde 1912 cuando Somerville midió la resistividad a altas temperaturas $\sim 1125^{\circ}\text{C}$. Hoy día tenemos datos reportados de películas delgadas de este material con buena resistividad del orden de $2.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ a temperatura ambiente [5], teniendo en cuenta que hay diferentes parámetros que cambian esta propiedad como son la temperatura de depósito y la concentración de dopante (figura 3).

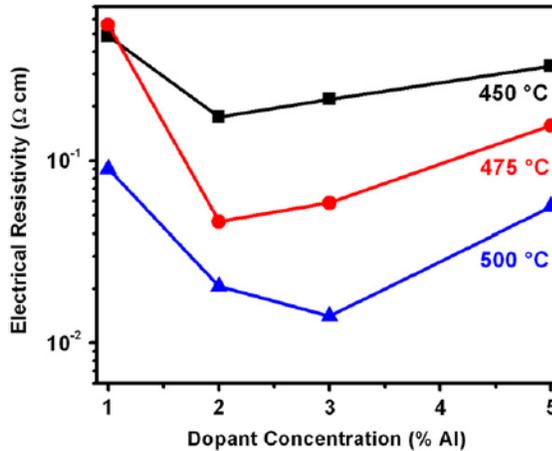


Figura 3. Resistividad eléctrica de ZnO:Al en función de la temperatura del sustrato para diferentes concentraciones de aluminio [6].

En la figura 3 se observa la resistividad dependiente de la concentración de Al en el material. En este caso, se están introduciendo iones de Al^{+3} en los sitios correspondientes a iones de Zn^{+2} , generando electrones extras. Se observa que a medida que aumenta la temperatura de depósito se mejora la incorporación del Al en la red de ZnO. A partir de estos resultados se estima una movilidad de carga de $1 \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [6].

Asimismo, se han estudiado los cambios en las propiedades opto-electrónicas de las películas delgadas de óxido de zinc después de tratamientos post-depósito, siendo los más comunes los tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno [7], aire [7-8-9], nitrógeno [7-8-10] e hidrógeno [10-11]. En los dos primeros casos se ha mostrando un aumento de la resistividad en uno o dos órdenes de magnitud mientras que en los dos últimos casos se ha observado una disminución de la resistividad, por lo que la elección de la atmósfera de tratamiento es importante. En todos los casos la transmitancia no cambió con ningún tratamiento post-deposito.

Sin embargo, existen muy pocos estudios del efecto que tiene un tratamiento térmico con plasma de hidrógeno donde la resistividad disminuye hasta un orden de magnitud [12-13-

14-15]. Se han realizado estudios de irradiación de películas delgadas de ZnO con diferentes iones como son Cr, Fe, Ni [16] y Al [17] con bajas energías (KeV) o con iones de H, Li, O y Si [18] con energías de pocos MeV y se busca la implantación de estos iones en el material. Se ha estudiado principalmente el daño estructural que se causa en las películas de ZnO. Muy recientemente, se han reportado estudios de irradiación con iones a **altas energías** (MeV), en su mayoría iones de Si^{2+} [19-20], estudiando los defectos estructurales causados por la irradiación. Por lo tanto, hay muchos aspectos de estudio que no se han abordado en la literatura, como son los cambios en las propiedades optoelectrónicas causadas por los iones de Si^{2+} a estas energías en películas de óxido de zinc y dopadas con aluminio (ZnO:Al); siendo uno de los temas que trataremos de abordar en esta tesis.

2. Justificación del proyecto

En los últimos años, ha habido un incremento en el número de aplicaciones de películas delgadas, debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, las cuales son diferentes a las de esos mismos materiales en volumen. Esas propiedades hacen que ellas jueguen un rol cada vez más irremplazable en muchas áreas que hoy en día demandan un rápido desarrollo tecnológico, especialmente en la industria optoelectrónica.

De acuerdo con la teoría electromagnética, la alta conductividad y la transparencia óptica de los TCO son propiedades mutuamente excluyentes, ya que los fotones son fuertemente absorbidos por la alta densidad de portadores de carga. Aunque hay materiales que separadamente son más conductores o más transparentes, en los materiales transparentes conductores es deseable que se exhiban ambas propiedades. Se requiere la simultánea ocurrencia de alta transparencia óptica (> del 80%) en la región visible y una resistividad eléctrica igual o menor de $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ [21].

La optimización de la conductividad eléctrica y la transparencia representa un considerable desafío en el depósito de películas delgadas de óxido de zinc dopadas con aluminio. Por tanto, optimizar las propiedades de estas películas requiere también buscar cómo mejorar las propiedades ópticas y eléctricas. Lo que se busca es: (i) obtener un TCO por medio de una técnica de depósito de relativo bajo costo que llegue a igualar o mejorar las propiedades ópticas y eléctricas reportadas en la bibliografía, (ii) modificar la resistividad de las películas variando la concentración de dopante, pero manteniendo la transparencia y (iii) modificar el material a través de irradiación, recocido térmico o con tratamiento con plasma y ver su efecto en la resistividad y transparencia del material.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Estudio del efecto de la concentración de impurezas y características estructurales en las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de óxido de zinc impurificado con aluminio antes y después de tratamientos posteriores (recocido, irradiación o modificación por plasma).

3.2 Objetivos Particulares

- Depositar películas delgadas de óxido de zinc impurificado con aluminio por la técnica de rocío pirolítico buscando que sean densas y homogéneas.
- Encontrar la concentración óptima de aluminio que maximice la transmitancia y minimice la resistividad alrededor de los $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$.
- Modificar las características estructurales o químicas del material depositado a través de recocido, irradiación o tratamiento en atmósfera de plasma con diferentes condiciones experimentales.
- Estudiar el efecto de las modificaciones del material, después del tratamiento correspondiente, sobre la resistividad y transparencia de las películas.

4. Características del óxido de zinc

4.1 Propiedades estructurales

El óxido de zinc presenta tres estructuras en la naturaleza, las cuales son zinc blenda, sal de roca y wurtzita. En la figura 4 se muestran dos tipos de redes cristalinas, siendo la más estable entre ellas la wurtzita. Se presentan cuatro cationes (círculos grises) rodeando un anión (círculos negros) en las esquinas del tetraedro o viceversa (por lo que las posiciones de los átomos de zinc y de oxígeno son intercambiables). La coordinación tetraedral es típicamente sp^3 . Los enlaces presentan un carácter iónico que tiende a incrementar el ancho de banda prohibida (gap en inglés) y también se consideran éstos enlaces polares, debido a la electronegatividad del oxígeno que es de las más altas de la escala de Pauli con 3.5.

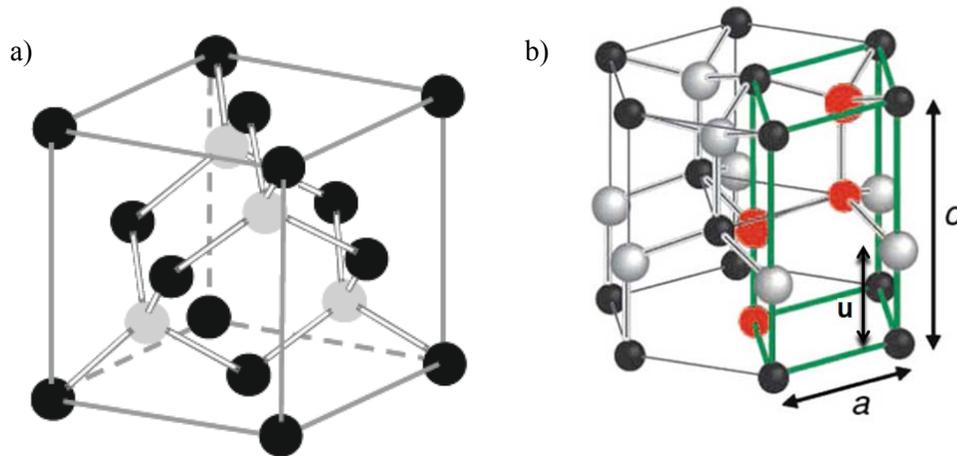


Figura 4. a) Red cúbica con estructura de zinc-blenda. b) Estructura tipo red hexagonal wurtzita. Los átomos de la unidad base de la molécula ($2 \times \text{ZnO}$) están marcados con rojo y la celda primitiva con líneas verdes.

La estructura zinc-blenda (figura 4a) es un arreglo de dos subredes interpenetradas BCC desplazadas por $\frac{1}{4}$ del eje diagonal. Los enlaces orbitales son directamente a lo largo de cuatro ejes diagonales, la celda primitiva de esta estructura no es una celda primitiva cúbica, sino una celda primitiva que es un paralelepípedo que al menos contiene un par de iones, en este caso, Zn^{2+} y O^{2-} .

La red hexagonal wurtzita (figura 4b), consiste en dos subredes hexagonales interpenetradas (HCP), cada cual consiste de un tipo de átomo desplazado con respecto al otro a lo largo del eje c por la cantidad u . Este parámetro es definido como la longitud del enlace paralelo al

eje c (longitud enlace anión-cación o la distancia más cerca entre vecinos) dividido por el parámetro de red c y está determinado por la relación $uc/a=(3/8)^{1/2}$, donde $c/a=(8/3)^{1/2}$ y $u=3/8$ para un cristal ideal. Por ejemplo, u nos dice cuánto estaría o no estresada la red del ZnO cuando se dopa con Al. En contraste con la zinc-blenda, la celda primitiva de la wurtzita contiene dos pares de iones, cada ion de una clase (Grupo II) es rodeado por otros cuatro de otra clase (grupo VI) o viceversa.

Los parámetros de red de la estructura dependen de factores como son: la concentración de electrones libres deformando el potencial de la banda de conducción, la concentración de defectos o impurezas y su diferencia con el radio atómico con respecto a la matriz, los esfuerzos externos inducidos mayormente por el sustrato usado y la temperatura de depósito [22]. Estos parámetros de red son calculados con difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD por sus siglas en inglés). La tabla 1 muestra medidas tabuladas y calculadas del cociente c/a y el parámetro u para un grupo de cristales de ZnO en estructura wurtzita. La primera línea de la tabla corresponde a los valores ideales.

a (Å)	c (Å)	c/a	u
		1.633	0.375
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817
3.286	5.241	1.595	0.383

Tabla 1. Valores reportados de los parámetros de red de algunas estructuras wurtzita de ZnO [23].

En general, las constantes de red para la estructura wurtzita van del rango de 3.2475Å a 3.2501Å para el parámetro a , de 5.2042Å a 5.2075Å para el parámetro c , y los parámetros c/a y u varían en el rango 1.5930 a 1.6035 y 0.3830 a 0.3856, respectivamente. La desviación de los datos de la estructura ideal puede ser debida a la presencia de defectos intrínsecos en la red e ionicidad.

4.2 Propiedades eléctricas

Los óxidos semiconductores tienen una conductividad eléctrica entre 2×10^2 y 1.4×10^6 S/m. Esta conductividad puede ser debida a defectos intrínsecos o dopantes extrínsecos. La mayoría de los TCO son tipo n. La conductividad eléctrica de los óxidos transparentes conductores tipo n depende de la densidad de electrones en la banda de conducción y la movilidad $\mu = e\tau / m^*$, donde τ es el tiempo medio de colisión, m^* la masa efectiva y e la carga del electrón. Para explicar las características de conducción en óxidos semiconductores se toman en cuenta varios modelos: transporte a través de los defectos intrínsecos, efectos del dopaje en la conductividad, transporte limitado por la barrera de grano, entre otros [3-24].

Defectos puntuales intrínsecos: Los defectos puntuales intrínsecos son una desviación de la estructura ideal causada por el desplazamiento o remoción de átomos de la red [25-26-27-28]. Estos defectos influyen en las propiedades eléctricas y ópticas de un semiconductor afectando el dopaje, la difusión y el tiempo de vida de las cargas minoritarias y generando niveles electrónicos dentro del gap que pueden actuar como centros de luminiscencia. Los defectos puntuales son vacancias, intersticios y antisitios que en el ZnO se denotan como V_{Zn} y V_O , Zn_i y O_i , y como Zn_O y O_{Zn} , respectivamente [27-29]. Hay también combinación de defectos como Schottky neutral (vacancia anión y catión) y par Frenkel (vacancia anión y catión intersticial) que son abundantes en compuestos iónicos [27-29]. Como regla fundamental, la energía para crear un defecto depende de la diferencia de cargas entre el defecto y el lugar de la red a ocuparse por él. En ZnO vacancias e intersticiales pueden llevar carga de ± 2 mientras el antisitio puede tener hasta ± 4 .

Históricamente se le ha atribuido la conductividad intrínseca tipo n en ZnO a las V_O . Sin embargo, algunos autores han reportado que estos defectos intrínsecos no causan la conductividad tipo n bajo condiciones de equilibrio [28-29]. Las vacancias de oxígeno tienen la más baja energía de formación de todos los defectos puntuales del ZnO por lo que son las más abundantes en el material. Sin embargo, el nivel de energía de V_O ocurre 1eV por debajo del mínimo de la banda de conducción, indicando que ciertamente estas vacancias no son superficiales y no pueden introducir suficientes cargas porque la energía de ionización es muy grande, es decir, actúan como donadores profundos [30]. Por otro lado, Zn_i son donadores superficiales, teniendo baja energía de ionización, por lo que serían considerados como los donadores intrínsecos, pero se argumenta que su energía de

formación es muy alta y no existen en concentración suficiente como para explicar la conductividad tipo n intrínseca del material [31]. Los antisitios Zn_O también actúan como donadores superficiales, pero tienen la energía de formación más alta de todos los donadores intrínsecos. Esto no excluye la posibilidad de que se puedan formar durante procesos de no equilibrio como la irradiación [31]. Recientemente se ha reportado que las vacancias V_O en un estado metaestable (excitadas a V_O^+ ó V_O^{+2} por luz visible) también podrían permitir la conductividad, ya que estos sí son donadores superficiales [29-31]. Los defectos puntuales intrínsecos actúan como compensadores de dopantes extrínsecos donadores y aceptores, limitando el dopaje tipo p y tipo n. V_{Zn} son aceptores y compensan (limitan) el dopaje tipo n, mientras que V_O son donadores y compensan el dopaje tipo p [24-31].

Dopaje: Para los materiales intrínsecos la densidad de electrones de conducción a menudo ha sido atribuida a la presencia de centros donadores introducidos usualmente como metales intersticiales o sustitucionales que producen donadores superficiales o estados de impureza localizados cerca de la banda de conducción. Las características más importantes de estos materiales que determinan un ZnO tipo n o ZnO tipo p se resume en la tabla 2. Los donadores son materiales del grupo III (B, Al, Ga e In) que substituyen un átomo de Zn. Estos átomos actúan como donadores superficiales ya que el electrón extra se ubica cerca de la banda de conducción a bajas temperaturas pero, conforme se aumenta la temperatura el electrón se excita a la banda de conducción. Estos materiales se han usado para alcanzar una alta conductividad y alta transmitancia [24-31]. Otro átomo donador es el flúor que, cuando se inserta en el lugar del oxígeno, actúa como un donador superficial pues tiene un electrón de más. Esta sustitución tiene una baja energía de formación indicando una incorporación más fácil a la red del ZnO [24-31]. En los TCO de hoy día se incluyen dopantes o se forman compuestos binarios, ternarios y cuaternarios, con lo cual se logran resistividades hasta de $\rho \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

Del otro lado tenemos las impurezasceptoras. Los primeros reportes se tienen de elementos del grupo I (Li-Na). Estos dopantes pueden usarse para compensar el fondo de donadores. El litio tiene un comportamiento tanto donador como aceptor en el ZnO, dependiendo de la posición que ocupe en la red. El comportamiento de donador sucede cuando el litio ocupa un sitio intersticial y el comportamiento aceptor cuando substituye un átomo de Zn. El Na tiene un comportamiento anfotérico, actuando como aceptor cuando

substituye un Zn y como donador cuando ocupa sitios intersticiales [31]. Muchos grupos han reportado que la eficiencia del dopaje tipo p de los elementos del grupo I (Li, Na y K) en ZnO esta limitado por la autocompensación por los defectos intrínsecos. Hoy en día los esfuerzos por obtener ZnO tipo p se enfocan en el grupo V (N, P, As) que pueden ser aceptores cuando ocupan lugares del oxígeno en la red. Comparado con el Li y Na, éstos presentan más facilidad de inyectar huecos en la banda de valencia, lo que es prometedor para obtener altas concentraciones de huecos. El cobre es un aceptor profundo que puede reducir la concentración de carga en ZnO tipo n actuando como centro de compensación (produciendo huecos) [32]. El nitrógeno ha sido considerado impurificador aceptor que sustituye al oxígeno, porque son muy parecidos en radio atómico y estructura electrónica. Sin embargo el nitrógeno también es un aceptor en semiconductores del grupo II-VI. En la tabla 2a observamos que la energía de ionización de los aceptores es mucho más grande que la de los donadores, tabla 2b. Por lo tanto, esto explica la dificultad de alcanzar altas concentraciones de huecos en ZnO. En conclusión, la obtención de ZnO tipo p sigue siendo un reto científico y tecnológico hasta nuestros días [31].

Element	Structure	Energy E_{CB-E} (meV)	Type	Element	Structure	Energy $E-E_{VB}$ (meV)	Type
Al	Al_{Zn}	65/53	Donor	Ag	Ag_{Zn}/Ag_i	200	Amphoteric
B	B_{Zn}		Donor	As	As_{Zn}		Donor
Cr	Cr_{Zn}		Donor	Cu	Cu_{Zn}	380/190	Deep acceptor
Ga	Ga_{Zn}	54.5	Donor	Li	Li_{Zn}	800	Deep acceptor
H	H_i	37/46	Donor	N	N_O	110	Acceptor
In	In_{Zn}	63.2	Donor	Na	Na_{Zn}	600	Deep acceptor
Li	Li_i		Donor	P	P_O		Acceptor
O	$V_O?$	300	Donor				
Zn	Zn_i	46	Donor				

a)

b)

Tabla 2. Elementos donadores y aceptores para dopar el ZnO [24-31].

Alternativamente, se sugiere que el hidrógeno forma donadores poco profundos en ZnO, causando conductividad tipo n [33]. Teórica y experimentalmente, el hidrógeno ha jugado un papel de intersticial en todos los semiconductores, incorporándose como un aceptor H^- en materiales tipo n y como un donador H^+ en materiales tipo p [32]. El rol del hidrógeno como donador superficial fue descrito en los comienzos de los trabajos de investigación del óxido de zinc en la década del 50. Mollow [34], Thomas y Lander [35-36] observaron que la conductividad se incrementaba en cristales de ZnO después de haber difundido hidrógeno

en el material. Estos trabajos fueron retomados en el 2001 en donde se reportaron otros experimentos que evidenciaban el incremento de la conductividad en películas delgadas de ZnO debido a la incorporación de H [11-12]. Poco después fue probado que el hidrógeno constituye un donador superficial en el ZnO [37-38]. El rol del hidrógeno en el óxido de zinc es comparado con otros semiconductores (tabla 3), donde se encontró que el hidrógeno se incorpora en el ZnO creando niveles directamente en la banda de conducción.

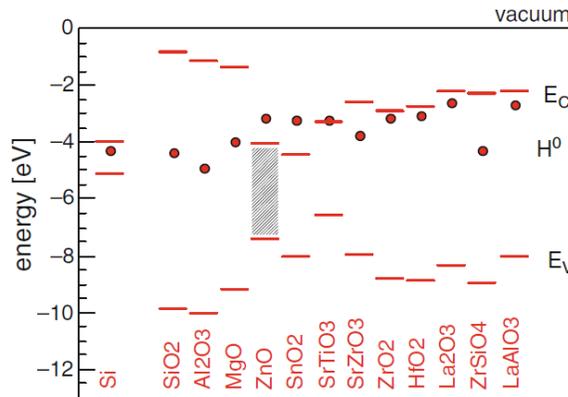


Tabla 3. Estados electrónicos introducidos por la incorporación de hidrógeno (puntos) en el diagrama de bandas de diferentes óxidos metálicos [21].

Para muchos otros materiales semiconductores se ha visto que el hidrógeno introducido en atmósfera de hidrógeno [11-12-13] o implantado [39-40] a relativas bajas temperaturas forma complejos con varias especies donadoras oceptoras y a menudo son eléctricamente neutras (este fenómeno se llama pasivación de hidrógeno). Por supuesto, el H^+ puede servir como pasivador de aceptores en ZnO como ha sido reportado en la literatura [41-42-43]. Esta pasivación de aceptores por el H^+ puede significar grandes cambios en las propiedades eléctricas si la concentración de aceptores es grande [14].

El papel del hidrógeno en la conductividad en películas de ZnO ha sido discutido en diferentes artículos. Se ha observado que después de realizar un tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno después del crecimiento por depósito químico en fase vapor (CVD) la resistividad de estas películas disminuyó de 1×10^{-2} a $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [11]. En ese artículo se discuten dos posibles mecanismos para explicar este resultado. Primero, hay una salida de átomos de oxígeno de la película y segundo se considera esta disminución debido a iones intersticiales actuando como donadores. Los tratamientos con plasma de hidrógeno causan un incremento en la concentración de donadores (electrones y trampas de huecos) que es

consistente con reportes anteriores [14]. Una posible explicación es que el H induce estados donadores y, por lo tanto, aumenta la concentración de electrones libres. Por otro lado, se propone un modelo para bajas concentraciones ($< 10^{19} \text{cm}^{-3}$) donde los electrones son transportados a través de las barreras de fronteras de grano por emisión termoiónica debido a una pasivación de las fronteras de grano [44-45], como se explicará a continuación.

Fronteras de grano: Otro punto importante en el estudio de las propiedades eléctricas del ZnO es el papel que juegan las fronteras de grano en los mecanismos de transporte de la carga eléctrica. Las películas delgadas de óxido de zinc son policristalinas. Dependiendo del tamaño medio de los granos, exhiben una gran cantidad de fronteras de grano que constituyen cristalográficamente una región de poco orden. Esto genera defectos electrónicos en el gap del semiconductor. Estos defectos son barreras energéticas en la frontera debidas a la distribución de cargas que se mueven desde el interior del grano. Dependiendo del tipo de portador (electrones o huecos) y el tipo de defecto (trampa de electrones o trampa de huecos) se causa una depleción (zona de carga espacial) o una acumulación de cargas alrededor de las barreras. En el ZnO esta zona es generada en ambos lados de los interfaces de los granos acompañada por una barrera de potencial Φ_b . Esto es debido a una trampa de electrones inducida por átomos aislados u otros defectos. La figura 5 muestra un modelo de transporte en policristales que fue descrito por Seto [45]. Él asume como un delta de densidad a los estados de trampa de electrones en la interfaz del material, que está completamente lleno formando las barreras. Así, con este modelo, el transporte de portadores libres (e^-) a través de las barreras de grano es descrito por la emisión termoiónica TE (flujo de partículas cargadas desde una superficie de metal u óxido causada por una energía térmica de tipo vibracional que provoca una fuerza electrostática que empuja a los electrones hacia la superficie, aumentando dramáticamente al subir la temperatura [46]). A muy altas concentraciones de portadores en las fronteras de grano el ancho de la zona de depleción es muy estrecho permitiendo tunelamiento cuántico (T) de las barreras por los electrones.

El modelo predice que la movilidad efectiva μ_{eff} para la emisión termoiónica a través de las barreras de los granos con una altura energética Φ_b es:

$$\mu_{eff} = \mu_0 \exp(-\Phi_b/kT)$$

donde T es la temperatura de la muestra y k es la constante de Boltzmann, respectivamente. La constante μ_o puede ser vista como la movilidad dentro del grano, de tamaño L :

$$\mu_o = \frac{eL}{2\pi m^* kT}$$

Dependiendo de la concentración de dopante en los granos, las expresiones para la altura de la barrera son:

$$\Phi_b = \frac{e^2 N_t^2}{8\epsilon_0 \epsilon N} \quad \text{para } LN > N_t$$

$$\Phi_b = \frac{e^2 L^2 N}{8\epsilon_0 \epsilon} \quad \text{para } LN < N_t$$

donde e es la carga elemental, N_t es la densidad de las trampas de portadores en la frontera, $\epsilon_0 \epsilon$ son las constantes dieléctricas del vacío y del medio, respectivamente, y N es la densidad de impurezas extrínsecas en el interior de los granos.

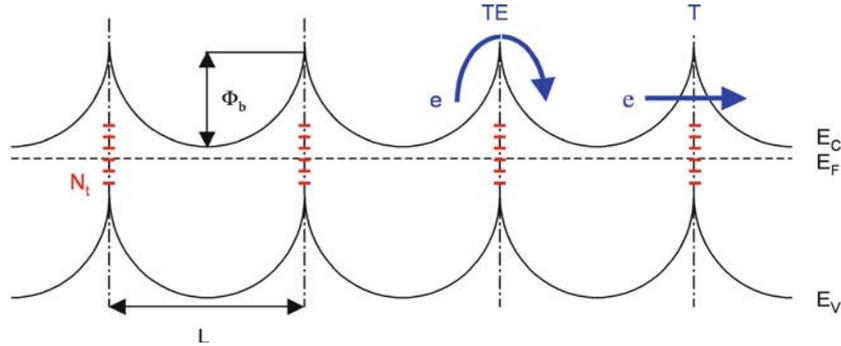


Figura 5. Esquema de los mecanismos de transporte en películas delgadas de óxido de zinc. Arreglo lineal de los granos con longitud idéntica L , dopaje N , barrera de potencial Φ_b causada por una distribución continua de la densidad de estados de las trampas de electrones N_t .

E_C , E_V y E_F son la energía de la banda de conducción, de valencia y la energía de Fermi respectivamente [3-24].

Para $LN > N_t$ las trampas están parcialmente llenas por lo que el Φ_b disminuye facilitando la emisión termoiónica. Para dopajes muy altos ($N > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), se presenta el tunelamiento cuántico para atravesar la barrera Φ_b , ya que el ancho de la barrera disminuye como $1/N$.

4.3 Propiedades ópticas

Los TCO deben tener muy buena transmisión (>80%) en el rango del espectro visible. La transmisión en el ultravioleta (UV) cercano es limitada por la energía de la brecha prohibida o gap (E_g) (figura 6a) ya que los fotones con energía mayor que E_g son absorbidos. Una segunda absorción existe en el IR-cercano principalmente debido a la resonancia en la frecuencia de plasma, la absorción de fotones por portadores libres o a la absorción por niveles inducidos por defectos afectando a la estructura de bandas (figura 6b). Además de los defectos, las reflexiones e interferencias debidas a las interfaces de la película y el sustrato, por ejemplo, también afectan la transmisión.

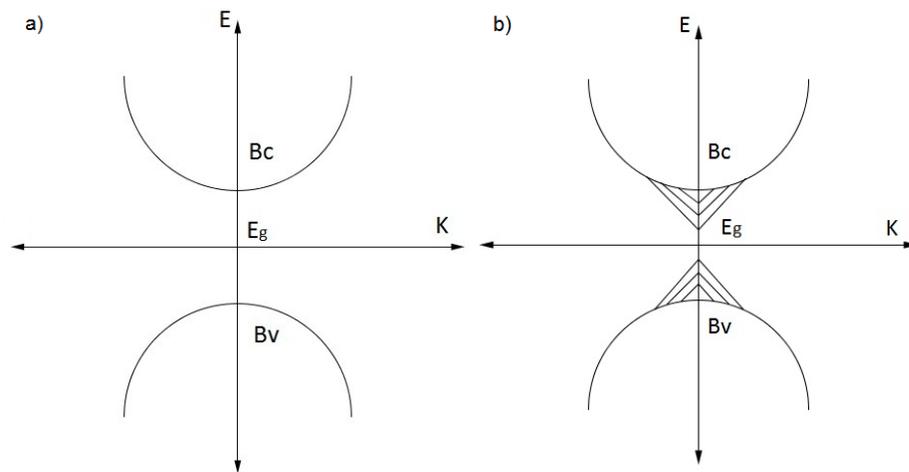


Figura 6. Diagrama de bandas de un material cristalino sin defectos (a), diagrama de bandas para un material con defectos (b).

La figura 7 muestra dos curvas de transmitancia. La curva negra corresponde a un vidrio que tiene ~98% de transmitancia y el espectro es casi horizontal en el rango visible. La curva roja representa la transmitancia de una película delgada de ZnO en la cual ya se observa una disminución de la transmitancia y aparición de ondulaciones debidas a interferencia entre las reflexiones producidas en las interfaces de la película y del sustrato. Las propiedades ópticas (transmitancia, reflectancia y absorción) de los TCO son determinadas por la composición química, la estructura del material, la concentración de dopantes, el coeficiente de absorción, la energía del gap, el espesor, la uniformidad y la rugosidad superficial de la película.

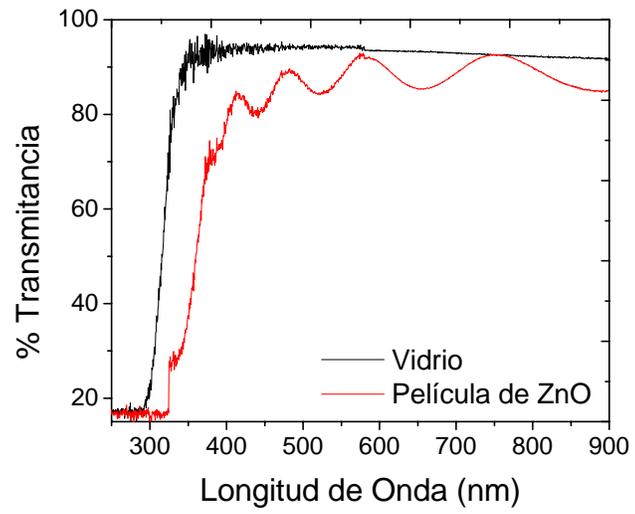


Figura 7. Gráfica de %T para un vidrio y una película delgada de ZnO.

5. Metodología

5.1 Crecimiento: Rocío pirolítico

El rocío pirolítico (o spray pyrolysis en inglés) es una técnica para depositar películas delgadas, considerada simple y de bajo costo (por el equipamiento utilizado) para preparar películas delgadas y gruesas, recubrimientos cerámicos y polvos. Esta técnica no requiere alta calidad de sustratos (porque el crecimiento no es epitaxial). Ha sido usada por décadas en la industria debido a su economía y su capacidad de escalamiento del proceso.

El equipamiento consiste en un atomizador, un sistema de calentamiento del sustrato con control de temperatura y un sistema de transporte de la solución precursora atomizada hacia el sustrato. Hay diferentes tipos de sistemas de rocío; dependiendo del tipo de atomizador como son: neumático que utiliza una boquilla con aire a presión (los líquidos son atomizados con el aire a presión) [47], ultrasónico (frecuencias ultrasónicas producen ondas con longitudes de onda cortas necesarias para una atomización fina) [47-48] y electroestáticos (el líquido es cargado electrostáticamente mediante campos electromagnéticos) [47-49]. El depósito de películas delgadas usando rocío pirolítico se basa en el transporte de una solución en gotas por energía potencial (intrínseco) o cinética (extrínseco) hacia un sustrato caliente encima del cual tiene lugar la reacción de pirólisis que forma la película (figura 8).

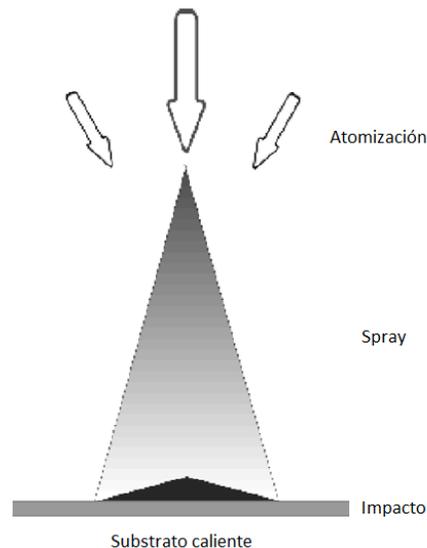


Figura 8. Esquema del proceso de rocío pirolítico.

Influencia de la Temperatura: La temperatura del sustrato está involucrada en la descomposición de los precursores por medio de la reacción de pirólisis y en la cinética de crecimiento de la película. Consecuentemente, es el parámetro más importante que determina la morfología de la película y sus propiedades. Con el incremento de la temperatura la morfología de la película tiende a cambiar hasta obtener poros microestructurados. Las propiedades ópticas y eléctricas en películas de óxido de zinc tienden a cambiar por la influencia del cambio de la temperatura [50-51]. Generalmente para que las películas de TCO presenten una disminución de la resistividad utilizando diferentes dopantes (indio, magnesio y aluminio) y una alta transmitancia (90-95%) en el rango visible [52-53-54].

Influencia del Precursor: La solución precursora es el segundo factor importante que influye en la calidad del depósito. El solvente, el tipo de sales, la concentración y el uso de aditivos determinan las propiedades físicas y químicas de la solución que repercuten en la estructura y propiedades de las películas [55].

5.2 Modelo de depósito

El crecimiento por spray involucra procesos que ocurren simultáneamente o secuencialmente y se divide principalmente en:

Atomización: proceso de desintegración o fragmentación de un fluido empezando con la continua distribución de éste. Lo más importante es entender que el proceso de atomización requiere conocer qué tipo de atomizador es el mejor para su aplicación y conocer cómo es afectado por las condiciones de uso y variaciones de las propiedades del precursor [47-56]. En nuestro caso utilizamos el mecanismo de atomización por ultrasonido donde las gotas se forman a través de una membrana que vibra con este intervalo de frecuencias. La atomización ocurre cuando la presión del aire es mayor a la presión de la gota. El líquido se desintegra primero en hilos que después se transformarán en gotas [57]. El tamaño y número de gotas va a estar determinado por el número de Weber [47]:

$$W_e = \frac{\rho_a U_o^2 d_0}{\sigma}$$

donde ρ_d es la densidad del fluido (ambiente), d_o es el diámetro inicial de la gota, σ es la tensión superficial y U_o es la velocidad del fluido. Un número de Weber alto indica un rompimiento de las gotas más rápidamente. Sin embargo, también es importante el número de viscosidad llamado número Ohnesorge (Oh) que es la relación entre la viscosidad de las gotas y la tensión superficial [47]:

$$Oh = \frac{\mu_d}{\sqrt{\rho_d d_o \sigma}}$$

donde ρ_d es la densidad de la gota y μ_d es la viscosidad de la gota. Las fuerzas de viscosidad de la gota son significativas cuando $Oh > 0.1$. Por debajo de este valor el proceso de rompimiento de la gota es independiente de Oh.

Transporte del aerosol: Durante el transporte de las gotas al sustrato caliente se ejercen diferentes fuerzas que determinan la trayectoria del flujo de gotas y su evaporación cuando llegan al sustrato, como son fuerzas gravitacionales, eléctricas, fuerzas de Stokes y fuerzas termoforéticas. Ésta última empuja las gotas hacia el sustrato caliente ya que las moléculas del gas tienen una gran energía cinética. Muchos autores creen que la dispersión de las gotas en el sustrato es una manera de CVD donde las gotas reaccionan en fase vapor y los productos se depositan en el sustrato. Sin embargo, hay autores que no consideran la dispersión de gotas como importante para el crecimiento de las películas.

Descomposición del precursor: En el transcurso en el cual las gotas llegan al sustrato ocurren diferentes procesos como: evaporación del solvente, dispersión de las gotas y descomposición de las sales, etc. En la figura 9 se describe esquemáticamente el proceso de descomposición en función de la temperatura del sustrato. En las temperaturas más bajas (procesos A) las gotas salpican el sustrato sin descomponerse y sin que se evapore el solvente. A temperaturas más altas (proceso B) el solvente se evapora completamente durante el vuelo de las gotas y el precipitado llega al sustrato. A muy altas temperaturas (proceso C) el solvente se evapora antes de que las gotas lleguen al sustrato. Luego el sólido precipitado se transforma en vapor y ocurren las reacciones entre los precursores cuyos productos se difunden hacia el sustrato como en un proceso CVD. A las temperaturas más altas (proceso D) la vaporización y reacción de los precursores ocurre mucho antes de que se alcance el sustrato y consecuentemente el sólido de partículas formadas después de

la reacción química en la fase de vapor es el que se precipita sobre el sustrato. En los procesos A y D se obtienen generalmente películas con mucha rugosidad y poca adherencia. Las películas con mejor adherencia se consiguen a las temperaturas de los procesos C, aún cuando los procesos B también permiten obtener películas adherentes. Por otro lado, para que ocurra el proceso C se debe buscar la temperatura óptima donde ocurra la reacción de pirólisis, tomando en cuenta las temperaturas de descomposición de las sales precursoras (figura 9).

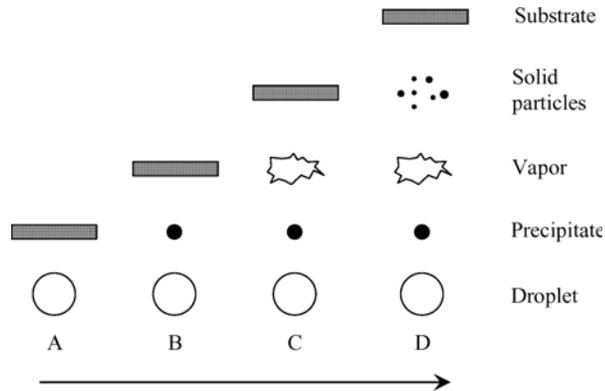


Figura 9. Representación del proceso de descomposición con rocío pirolítico [56].

Impacto: El impacto de las gotas en una superficie sólida, su compactación y crecimiento de la película dependen de la superficie del sustrato, su morfología y afinidad química con las especies precursoras. La forma y tamaño de la gota depende del momento y volumen de la gota, así como de la temperatura del sustrato. Consecuentemente, las películas delgadas de TCO son usualmente compuestas de discos de sales metálicas convertidas en óxidos sobre el sustrato.

El equipo que se utilizó en este proyecto consiste de un atomizador ultrasónico, una campana de nebulización, una boquilla de reacción, dos reguladores de flujo y un controlador de la temperatura (figura 10).



Figura 10. Sistema de rocío pirolítico usado en el laboratorio.

Las variables que hay que tener en cuenta durante el crecimiento de las películas son: temperatura del sustrato, velocidad de flujo portador (lleva la solución precursora hacia la boquilla de reacción), velocidad de flujo director (lleva la solución precursora hacia el sustrato), tiempo de depósito y concentración de las soluciones precursoras. Después de hacer crecimientos con los diferentes parámetros encontramos que los mejores parámetros para trabajar se muestran en la tabla 4, buscando obtener las condiciones de crecimiento donde se presenten las mejores propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas. Se realizaron varios crecimientos utilizando como sales precursoras el acetilacetato de aluminio y el acetilacetato de zinc hidratado, disueltas en una mezcla de metanol con agua (84.6 ± 0.1 ml de metanol y 15.4 ± 0.1 ml de agua). Trabajamos con una solución 0.1M y variamos el porcentaje en peso del aluminio para obtener concentraciones de 3.7×10^{-3} mol, 5.5×10^{-3} mol, 7.4×10^{-3} mol, 9.25×10^{-3} mol y 1.11×10^{-2} mol de aluminio en la solución, que en porcentaje atómico son 2.22, 3.31, 4.45, 5.57 y 6.68 respectivamente. En estudios anteriores encontramos que el tiempo de depósito debe ser de 10 minutos y se estableció la velocidad de los flujos (tabla 4), ya que esto corresponde al espesor ideal de un TCO comercial ~ 500 nm.

Variable fija	Tiempo de depósito 10 min	Velocidad de flujo precursor 0.9 L/min	Velocidad de flujo director 2.5 L/min
Variable no fija	% Atómico Al en solución		Temperatura (°C)
	2.22		450
	3.31		475
	4.45		500
	5.57		
	6.68		

Tabla 4. Se muestran los parámetros fijos y los que se modificaron durante el crecimiento de las películas de ZnO:Al.

5.3 Técnicas de caracterización

5.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Es la técnica por excelencia para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales y da una medida de las propiedades estructurales (tamaño de grano, estado de esfuerzos, estructura cristalina, fases cristalinas presentes en la muestra, orientación preferencial, etc.).

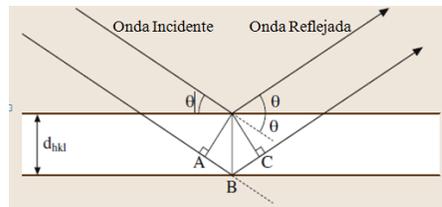


Figura 11. Ilustración geométrica de la ley de Bragg, $n\lambda = AB + BC = 2d\text{sen}\theta$ [58].

El concepto básico detrás de esta técnica es la interacción materia-radiación y su dispersión. Esta técnica está estrechamente relacionada con la difracción y la distribución espacial e intensidad dispersada de rayos X que proveen información sobre el arreglo de los átomos en la muestra. Los rayos X son dispersados por la nube electrónica de los átomos. La geometría de difracción está gobernada por la ley de Bragg. Esta ecuación describe la condición para que la difracción de un haz monocromático de rayos X por los planos de la red cristalina sea coherente.

La figura 11 ilustra las condiciones geométricas asociadas con la difracción de Bragg de rayos X incidentes en un ángulo θ producida por los planos [hkl] espaciados una distancia

d_{hkl} . La diferencia de camino óptico de los rayos X reflejados desde los planos sucesivos debe ser equivalente a un número entero (n) de la longitud de onda (λ) para que la interferencia constructiva ocurra. Los espectros de XRD de esta tesis fueron realizados con un difractómetro Bruker D8 operado a un voltaje de 35 KeV usando una radiación Cu-K α (0.1542nm) en el rango de 30° a 70°.

5.3.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Es una técnica de análisis químico de una muestra, que permite medir la concentración atómica de todos los elementos químicos presentes en ella, donde el límite mínimo de detección es para un número atómico $Z > 11$. La principal ventaja de esta técnica es la velocidad de colección de datos y su desventaja es la resolución pobre de la energía de los picos.

Su funcionamiento consiste en que se mandan electrones que interactúan con la muestra y se obtienen rayos X que proceden de las transiciones electrónicas de las capas internas de los átomos. Estos rayos X pasan a través de una ventana de protección y luego al detector donde se procede a su análisis. Finalmente, se tiene un sistema de cómputo de control de los detectores, se realiza un procesamiento de señales y se despliega el espectro figura 12a. La figura 12b muestra un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) donde se encuentra el detector para hacer EDS. Las mediciones de SEM se realizaron en el equipo del Instituto de Investigaciones en Materiales (JSM-7600F Scanning Electron Microscope).

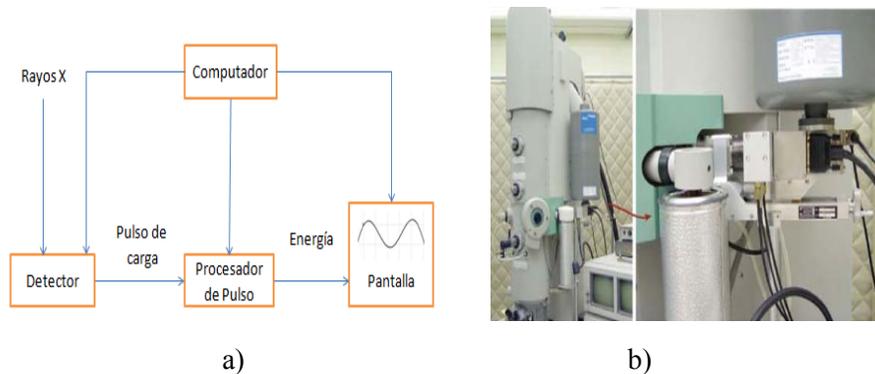


Figura 12. Diagrama de los componentes del EDS y Microscopio electrónico donde observamos la columna del sistema de enfriamiento y el detector EDS [59].

5.3.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Es una versión de alta energía del efecto fotoeléctrico descubierto por Hertz en 1887. Es usado para identificar especies químicas de la superficie de un material, permitiendo conocer todos los elementos menos el H y He. En XPS se hacen incidir rayos X en el material que expulsan electrones de los átomos que lo componen. A través de un análisis de la energía cinética de los electrones expulsados por efecto fotoeléctrico de la muestra, se puede identificar el elemento del cual provienen y el entorno químico de ese átomo. También se pueden hacer perfiles de concentración al erosionar la muestra y medir la composición en cada profundidad.

5.3.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Esta técnica consiste en barrer la superficie de una muestra sólida con una punta localizada a pocos angstroms de la superficie. Las fuerzas interatómicas entre los átomos de la superficie y la punta causan una deflexión, porque la magnitud de la fuerza de interacción atómica (relacionada con la deflexión) depende de la separación entre la superficie y la punta (figura 13). Esto se usa para obtener una topografía de la superficie, con resolución nanométrica en 3-D.

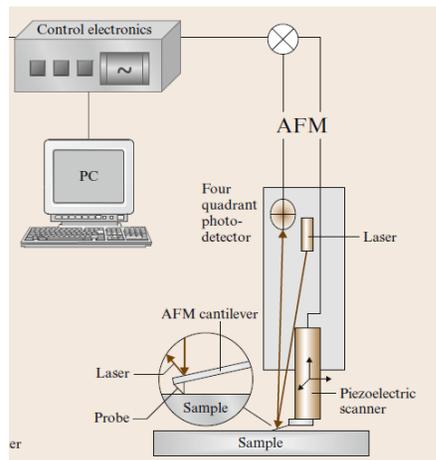


Figura 13. Esquema de un sistema de microscopía de fuerza atómica [59].

5.3.5 I-V dos puntas y cuatro puntas.

La resistividad (ρ) de los materiales es un parámetro fundamental para caracterizar sus propiedades de transporte eléctrico. Conocer este parámetro es muy importante para materiales aplicados como óxidos conductores transparentes (TCO) en todo tipo de

dispositivos electrónicos. La resistividad es generalmente uniforme en crecimientos epitaxiales y contribuye a la resistencia en serie, capacitancia, voltaje umbral y otros parámetros de funcionamiento del dispositivo. Ésta depende de la densidad de electrones y huecos (e^-h) y sus respectivas movilidades, dimensión y altura de la barrera de potencial Φ_b de fronteras de grano, longitud de difusión del material y concentración de portadores libres.

Los métodos de dos y cuatro puntas permiten medir la resistencia del material. La figura 14 muestra un esquema de la medición por cuatro puntas donde los parámetros dados son:

$$R_T = V / I = 2R_W + 2R_C + R_{DUT}$$

con R_W =Resistencia de la punta , R_C = Resistencia del contacto, y R_{DUT} =Resistencia de la muestra. Las cuatro puntas están separadas por una distancia s . La corriente entra y sale por los extremos de las puntas (1-4) y con las dos puntas del medio (2-3) obtenemos la medida del voltaje de la película a medida que se varía la corriente. Así obtenemos una curva I-V, la cual nos permite obtener la resistencia de la película a partir de la pendiente de la curva.

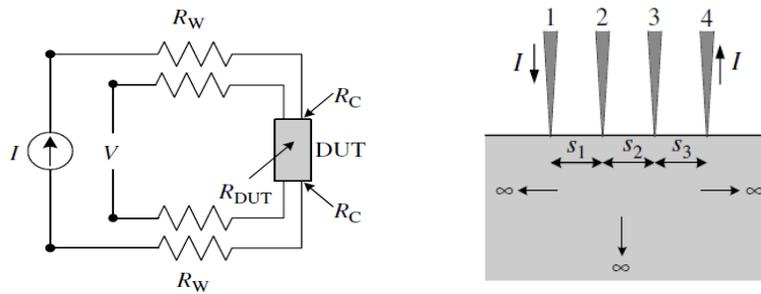


Figura 14. Esquema de un sistema de cuatro puntas [60].

La resistividad de una película delgada de espesor t , determinada por cuatro puntas a través del voltaje aplicado (V) y la corriente (I) medida en el equipo que se utilizó está dada por:

$$\rho = 4.532t \frac{V}{I}$$

Así de la curva I-V, sacando la pendiente ($1/R$), multiplicando por el espesor de la película y el factor de corrección 4.532, el cual depende de la geometría del sistema de cuatro puntas, se obtiene como resultado la resistividad de la película.

La medición por cuatro puntas es usada más ampliamente ya que no se requiere recurrir a calibraciones extra para las medidas de ρ , puesto que los parámetros geométricos se incluyen en los equipos y la calibración es proporcionada por el fabricante. La medición por

dos puntas es más fácil de implementar, pero el cálculo de ρ a partir de la medida es difícil, pues los errores asociados a la polarización de los electrodos causada por corrientes parásitas entre éstos y la superficie del material hacen que la medida no sea la mejor.

5.3.6 %Transmitancia UV-Vis

A partir de mediciones de transmitancia, se puede estimar el coeficiente de absorción óptico y la brecha de absorción del material. Las medidas de transmitancia se realizan en función de la longitud de onda abarcando todo el espectro visible, el UV y el IR-cercano (190-1000nm). Durante las medidas de transmitancia la luz incide sobre la muestra y la transmisión de la luz es medida en función de la longitud de onda. A partir de los espectros de transmitancia se puede observar la región donde la muestra es transparente y la región donde la muestra es fuertemente absorbente (transmisión cercana a cero). A partir de este comportamiento se puede estimar la brecha de absorción del material.

6. Tratamientos post-depósito

Las propiedades de las películas de ZnO no sólo son determinadas por las condiciones de crecimiento. Los tratamientos post-depósito son considerados como un proceso o paso a seguir después de obtener las películas, buscando modificar los defectos intrínsecos o las características estructurales para mejorar sus propiedades tanto ópticas como eléctricas. Los tratamientos que realizamos son:

6.1 Irradiación de películas de ZnO

La interacción de iones energéticos bombardeados hacia un material blanco es un proceso de interacción ion-átomo que involucra muchos campos de la física actual. Se necesita conocer en detalle la estructura del blanco y de los iones que se usan. Cuando un haz de iones es acelerado a energías entre KeV y MeV hacia un blanco sólido, los iones experimentan una serie de colisiones con los átomos del blanco, perdiendo su energía en el proceso [61]. En los sólidos hay tres mecanismos en donde los iones pueden perder su energía:

1. Colisiones nucleares: El ion transfiere su energía a los núcleos de los átomos del blanco. Es llamada colisión elástica (la energía de la colisión se conserva).
2. Colisiones electrónicas: Se produce por la energía transferida de los iones a los electrones del blanco.
3. Energía perdida debido al intercambio de carga entre el ion y el átomo del blanco. Esto es un fenómeno relativista y es poco probable de ser observado a bajas energías (en el rango de los KeV).

Las colisiones nucleares pueden involucrar una gran pérdida de energía teniendo como consecuencia una deflexión de la trayectoria del ion. Este proceso produce un desorden en la red debido al desplazamiento de los átomos de sus posiciones originales. Las colisiones electrónicas involucran menos pérdida de energía por colisión, por lo que se pueden despreciar la deflexión de los iones en su trayectoria y el desorden de la red ocasionado por este proceso. Cuando un haz incidente de iones transfiere su energía cinética a los átomos del blanco y la energía de las partículas involucradas se conserva se llama colisión elástica. Si el ion transfiere su energía a los electrones causando excitación o ionización, la

transferencia de energía y momento en la colisión no se conservan y es una colisión inelástica. Por lo general los iones pasan a través del sólido con estos dos tipos de procesos simultáneos. Cuando la energía del ion es alta, las colisiones inelásticas dominan y cuando es baja las colisiones elásticas dominan.

La importancia relativa de estos dos mecanismos de pérdida de energía cambia drásticamente porque ambos dependen de la energía E y el número atómico Z de la partícula o ion. Las pérdidas nucleares son predominantes a baja energía y alto Z , mientras que las pérdidas electrónicas ocurren a altas energías y bajos Z . Las unidades utilizadas en la razón de pérdida de energía son eV·Volt/nm. La importancia de conocer estos mecanismos radica en que se puede conocer la profundidad de penetración de los iones en el material blanco y también se puede determinar la naturaleza del desorden producida por la irradiación con iones o implantación de estos en el sólido.

Daño: En los procesos de irradiación con iones, no únicamente se implantan iones en el sólido, alterando las propiedades de éste, sino también se debe considerar que la energía de los iones irradiados en el sólido causa un daño a su estructura. Cuando el ion interactúa con los electrones y átomos de la red del blanco, les transfiere gradualmente su energía cinética hasta que pierde completamente su energía. Este proceso se llama frenado [27] de los iones en el blanco.

Debido a la irradiación de iones, los átomos de la estructura se mueven de sus posiciones originales a posiciones fuera de la red, lo que se conoce como desplazamiento atómico. La energía requerida para desplazar un átomo de la red es llamada energía crítica de desplazamiento, E_d . Si la energía transferida a la red es mucho menor que E_d , ésta se disipa en vibraciones dejando la estructura en su posición inicial. Si la energía de transferencia es mucho mayor que E_d , el impacto puede mover los átomos fuera de la barrera de potencial de la red estable y los mueve fuera de ésta produciendo que desplace a los otros átomos vecinos en un proceso de cascada (colisión cascada) [27] (figura 15). O, en los casos más simples, el desplazamiento deja una vacancia y ocupa un lugar intersticial en la red. Este defecto vacancia-intersticial se conoce como un defecto Frenkel o par Frenkel, como se había mencionado anteriormente. El átomo desplazado puede ocupar una posición intersticial o sustitucional, dejando una vacancia en la posición original.

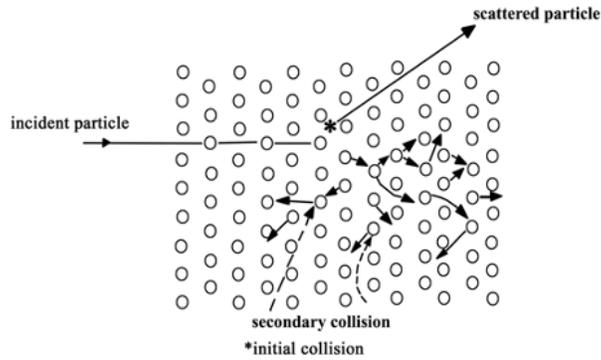


Figura 15. Representación de un proceso de colisión en cascada con irradiación de iones.

En la irradiación con haz de iones hay factores importantes a considerar cuando se llevan a cabo con muestras sólidas:

- La dosis de irradiación o afluencia ($\phi = \text{iones implantados/cm}^2$)
- El ángulo de incidencia del haz de iones irradiados con respecto a la normal a la superficie del sustrato.
- El tipo de iones irradiados, ya que la penetración depende del número atómico de los iones.
- Tipo de material del blanco.

A medida que aumenta la dosis de irradiación aumenta el número de defectos producidos en la muestra. Como aumenta el número de colisiones en la muestra una vacancia simple puede combinarse y formar una doble vacancia, o bien, se generan defectos que en condiciones de equilibrio no se generarían. La variación del ángulo de incidencia concentra la densidad de defectos más cerca de la superficie a medida que éste es diferente de cero. El tipo de iones influye en el frenado, ya que a mayor Z la penetración o alcance dentro del blanco será menor a comparación de si Z es menor, donde el alcance será mayor. El tipo de blanco puede ser polímero, semiconductor, cerámico, etc. Esto determinará su estabilidad bajo la irradiación, ya que se puede crear daño en la muestra o destruirla. Dependiendo de las condiciones de irradiación, se obtienen cambios en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del material, que al final van a depender de la naturaleza del haz de iones, los efectos de pérdida de energía, la densidad de colisión de los iones, la movilidad y el tiempo

de vida de los defectos introducidos durante la irradiación y la descomposición de materiales durante el bombardeo.

6.2 Recocido en atmósfera oxidante

El estudio de cómo se ven afectadas las propiedades estructurales y opto-electrónicas de películas delgadas de ZnO bajo condiciones de recocido variando condiciones como tiempo, atmósfera (aire, nitrógeno y oxígeno) y temperatura de tratamiento han sido estudiadas por diferentes autores [7-62-63-64]. En este trabajo se investigaron los efectos de un recocido en aire tomando en el primer caso como variable la temperatura y manteniendo el tiempo constante (tabla 5) y en el segundo caso tomamos una temperatura constante y como variable el tiempo (tabla 6). Con este tratamiento post-depósito buscamos mejorar las propiedades ópticas y eléctricas del material, a través de disminuir sus defectos estructurales.

Temperatura (°C)	350	400	450
Tiempo (min)	60	60	60

Tabla 5. Condiciones del tratamiento térmico en aire a tiempo constante.

Temperatura (°C)	350	350	350	350
Tiempo (hrs)	1	2	3	4

Tabla 6. Condiciones del tratamiento térmico en aire a temperatura constante.

6.3 Tratamiento en plasma de hidrógeno

Al igual que el post-tratamiento en aire, los post-tratamientos con plasma de hidrógeno buscan afectar las propiedades estructurales u opto-electrónicas de películas de ZnO. Como referente se han reportado pocos artículos sobre cómo afecta el plasma a estas propiedades, pero sí se han reportado estudios bajo condiciones de vacío en atmósferas de hidrógeno [11-12-65]. Cuando se trabaja con plasma de hidrógeno o alto vacío es de esperar que mejoren las propiedades eléctricas del material. En este caso, el oxígeno se enlaza con el hidrógeno formando enlaces O-H. Por otro lado, el hidrógeno atómico es liviano y pequeño lo cual facilita su difusión dentro de la película [65]. El tratamiento en plasma de hidrógeno (H₂) se realizó con un equipo PECVD bajo las condiciones de la tabla 7, donde la muestra elegida presentaba alta resistividad originalmente y se dividió en pedazos iguales dejando una muestra testigo.

Temperatura (°C)	Potencia (W)	Presión (mTorr)	Tiempo (h)
350	10	330	1
350	50	330	1

Tabla 7. Condiciones de tratamiento térmico en plasma de hidrógeno.

7. Resultados y discusión

7.1 Muestras recién crecidas

Se depositaron varias películas de ZnO:Al en substratos de vidrio con dimensiones de 1.5cm×2cm utilizando las condiciones descritas anteriormente (sección 5.2, Tabla 4, pág. 22). Después se analizaron las propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas de ZnO:Al mediante medidas de transmitancia y resistividad reportadas en la tabla 8. La transmitancia promedio se tomó a partir de un ajuste lineal del espectro de transmitancia entre 400nm y 750nm que es la parte visible del espectro. El criterio que se siguió fue el siguiente: se medía el %T correspondiente al punto medio (575nm) y tomábamos como una desviación estándar la diferencia de los valores de %T correspondientes a los máximos o mínimos en el intervalo de 400nm a 750nm con el %T del punto medio (figura 16).

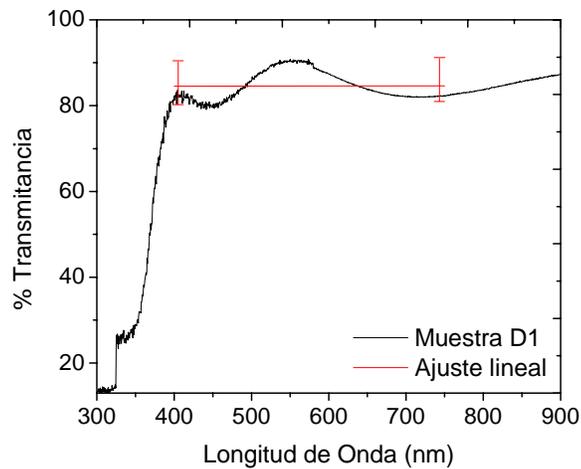


Figura 16. Gráfica del %T de una película que explica la estimación de la transmitancia promedio usando un ajuste lineal.

En el caso de la resistividad, las medidas se realizaron con el método de cuatro puntas anteriormente descrito, tomando valores de la resistencia en al menos tres puntos distintos de la misma película. El promedio de estos valores se tomó de base para reportar la resistividad de la tabla 8. Esta tabla muestra todos los crecimientos realizados con las medidas anteriormente descritas.

Muestra	% Atómico Al en solución	Temp (°C)	Espesor (nm)	T _{prom} (%)	Resistividad (Ω·cm ± Desv)
D1	2.22	450	150	88	$(3.41 \pm 0.76) \times 10^{-1}$
D2	2.22	450	230	88	$(2.99 \pm 0.95) \times 10^{-1}$
D3	2.22	450	320	85	$(4.36 \pm 0.11) \times 10^{-1}$
D4	2.22	450	510	81	$(3.92 \pm 0.06) \times 10^{-1}$
D5	2.22	450	400	82	$(5.26 \pm 0.28) \times 10^{-1}$
D6	2.22	475	510	90	$(1.40 \pm 0.01) \times 10^{-1}$
D7	2.22	475	380	87	$(3.42 \pm 2.43) \times 10^{-1}$
D8	2.22	475	500	82	$(1.49 \pm 0.07) \times 10^{-1}$
D9	2.22	475	540	80	$(1.34 \pm 0.07) \times 10^{-1}$
D10	2.22	475	520	82	$(1.88 \pm 0.03) \times 10^{-1}$
D11	2.22	500	550	90	$(6.11 \pm 0.02) \times 10^{-2}$
D12	2.22	500	500	92	$(1.21 \pm 0.04) \times 10^{-1}$
D13	2.22	500	590	84	$(9.24 \pm 0.54) \times 10^{-2}$
D14	2.22	500	500	82	$(1.38 \pm 0.04) \times 10^{-1}$
D15	2.22	500	760	78	$(8.85 \pm 0.94) \times 10^{-2}$
D16	2.22	520	385	85	$(5.82 \pm 0.78) \times 10^{-2}$
F1	3.31	500	250	90	$(3.36 \pm 0.072) \times 10^{-2}$
F2	3.31	500	350	90	$(6.38 \pm 0.39) \times 10^{-2}$
F3	3.31	500	260	83	$(5.77 \pm 0.31) \times 10^{-2}$
F4	3.31	500	320	80	$(5.98 \pm 0.84) \times 10^{-2}$
F5	3.31	475	550	88	$(4.99 \pm 1.71) \times 10^{-3}$
F6	3.31	475	430	89	$(9.78 \pm 0.04) \times 10^{-2}$
F7	3.31	475	620	88	$(6.31 \pm 0.20) \times 10^{-2}$
F9	3.31	450	530	85	$(9.71 \pm 0.46) \times 10^{-2}$
F10	3.31	450	510	85	$(4.76 \pm 3.86) \times 10^{-2}$
F11	3.31	450	480	84	$(1.39 \pm 0.18) \times 10^{-2}$
G1	4.45	500	350	90	$(1.67 \pm 0.038) \times 10^{-1}$
G2	4.45	500	410	83	$(7.52 \pm 0.44) \times 10^{-2}$
G3	4.45	500	360	91	$(7.43 \pm 0.01) \times 10^{-2}$
G4	4.45	475	350	90	$(5.64 \pm 0.29) \times 10^{-2}$
G5	4.45	475	310	90	$(9.19 \pm 6.65) \times 10^{-2}$
G6	4.45	475	330	85	$(7.94 \pm 0.44) \times 10^{-2}$
G7	4.45	450	350	90	$(1.20 \pm 0.01) \times 10^{-1}$
G8	4.45	450	330	90	$(1.28 \pm 0.07) \times 10^{-1}$
G9	4.45	450	380	85	$(1.27 \pm 0.04) \times 10^{-1}$
H1	5.57	500	300	88	$(6.34 \pm 6.49) \times 10^{-2}$
H2	5.57	500	340	89	$(1.81 \pm 0.08) \times 10^{-1}$
H3	5.57	500	330	86	$(1.04 \pm 0.09) \times 10^{-1}$
H4	5.57	475	460	85	$(4.22 \pm 0.13) \times 10^{-2}$
H5	5.57	475	580	88	$(5.42 \pm 0.20) \times 10^{-2}$
H6	5.57	475	420	81	$(3.81 \pm 0.44) \times 10^{-2}$
H7	5.57	450	490	88	$(5.67 \pm 3.66) \times 10^{-2}$
H8	5.57	450	530	88	$(6.06 \pm 0.64) \times 10^{-2}$
H9	5.57	450	450	83	$(5.10 \pm 0.13) \times 10^{-2}$

I1	6.68	500	580	88	$(9.74 \pm 0.11) \times 10^{-2}$
I2	6.68	500	700	83	$(7.39 \pm 0.09) \times 10^{-2}$
I3	6.68	500	707	79	$(5.08 \pm 0.12) \times 10^{-2}$
I4	6.68	475	650	82	$(3.09 \pm 0.10) \times 10^{-2}$
I5	6.68	475	568	83	$(5.30 \pm 0.24) \times 10^{-2}$
I6	6.68	475	437	83	$(6.55 \pm 0.38) \times 10^{-2}$
I7	6.68	450	510	87	$(2.89 \pm 0.12) \times 10^{-2}$
I8	6.68	450	550	84	$(4.98 \pm 0.36) \times 10^{-2}$
I9	6.68	450	310	83	$(1.10 \pm 0.086) \times 10^{-2}$

Tabla 8. Condiciones de crecimiento, espesor, % Transmitancia promedio y resistividad de las muestras antes de tratamientos post-crecimiento.

Se realizaron mediciones de XRD en el equipo D8-Bruker a diferentes películas delgadas de la tabla 8 para determinar qué estructura cristalina presentaba el ZnO que se obtuvo durante el depósito y observar si había más de una fase cristalina en las películas. Los espectros obtenidos presentan picos muy bien definidos de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO que corresponde al grupo espacial $P6_3mc$ [66] (figura 17). Vemos que la muestra tiene un carácter policristalino que es típico de las películas delgadas, aunque la orientación cristalina cambia con la concentración de Al en la solución en el $2\theta = 36.30^\circ$ correspondiente al pico de reflexión 002. Los otros picos principales de la estructura correspondientes a los planos (101), (102), (110), (103) y (112) se presentan en 36.430° , 47.55° , 56.61° , 62.87° y 67.971° , respectivamente, de acuerdo con las reflexiones teóricas de las tablas cristalográficas. Comparando el espectro experimental con la teoría, los picos obtenidos presentan un corrimiento de 0.062° hacia la derecha. Esto sugiere que los iones Al^{+3} reemplazan a los iones Zn^{+2} en la red de forma sustitucional y como el radio atómico de los iones de aluminio (0.54\AA) es pequeño comparado con el del zinc (0.74\AA) se produce una distorsión en los parámetros de red que provocan este corrimiento. También se observa que se exhibe una fuerte orientación hacia el plano (101), ya que conforme aumenta la cantidad de aluminio se pierde la orientación preferencial con respecto al eje c, plano (002). Esto puede indicar un incremento de los defectos y aumento de tensiones en la estructura del ZnO [67]. Por otro lado, a partir de los difractogramas de las películas delgadas de ZnO:Al se descartó la presencia de cualquier fase de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) [68], considerando que la resolución del equipo es del 3% en volumen.

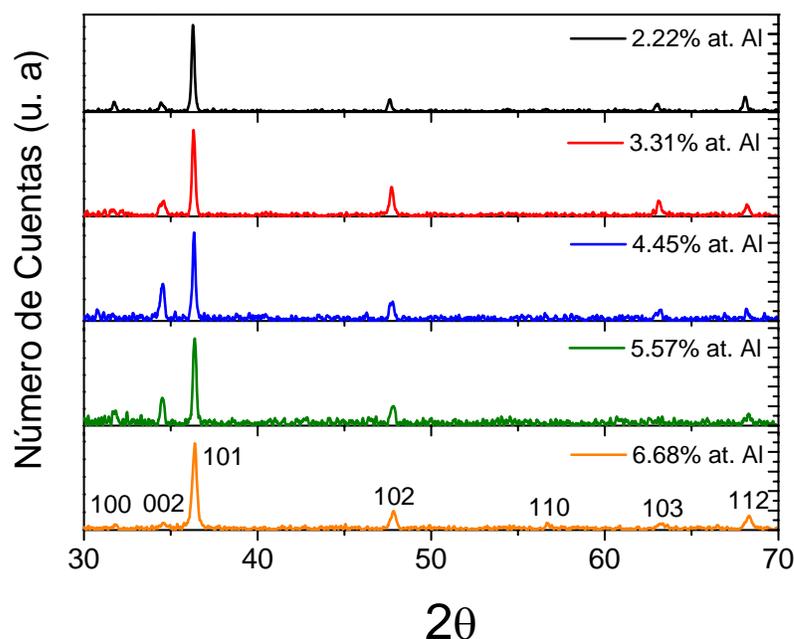


Figura 17. Espectros de difracción de rayos X correspondientes a películas depositadas con diferentes concentraciones de aluminio en la solución (ZnO:Al), T=500°C.

A partir de los resultados de XRD correspondientes a películas delgadas depositadas a diferentes temperaturas y concentraciones de Al se determinaron los parámetros de red de la estructura. Con ayuda del software Difrac Plus Eva del equipo D8-Bruker obtenemos las distancias interplanares d_{hkl} y con la fórmula del sistema hexagonal:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

se obtuvieron los parámetros a y c , los cuales son muy parecidos a los reportados en la literatura [8]. Los valores que obtuvimos están en el rango de 3.2453Å a 3.2495Å para el parámetro a y de 5.1491Å a 5.2027Å para el parámetro c . Estos fueron utilizados para calcular el parámetro u definido en el capítulo 4. En la figura 18 observamos que el parámetro u se incrementa y está un poco alejado del valor ideal (0.375); ya que la relación c/a crece. A partir de esto se puede observar que la red sufre una distorsión que puede atribuirse a los esfuerzos entre los cristales de ZnO de la película y el sustrato que es amorfo. También puede afectar la introducción de impurezas de Al que distorsiona la red.

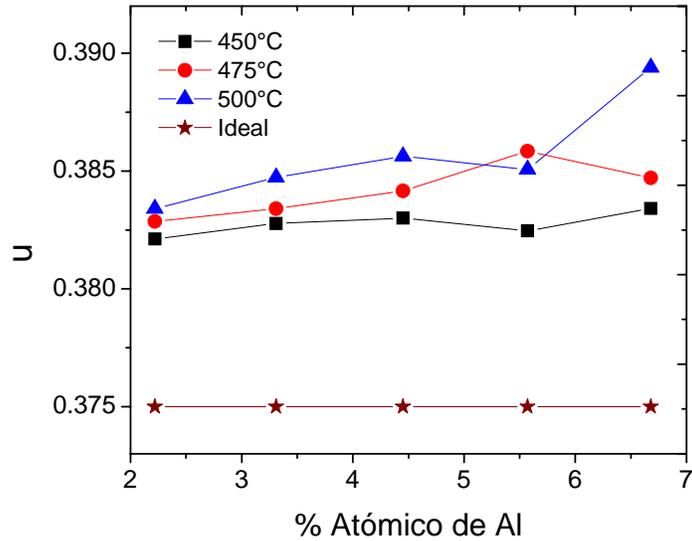


Figura 18. Parámetro u de las muestras a diferentes temperaturas de crecimiento y concentraciones de aluminio en la solución precursora.

El tamaño promedio de los granos en las películas fue calculado usando la fórmula de Scherrer [68]:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda_{hkl}}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})}$$

donde D_{hkl} es el tamaño promedio del cristal, λ_{hkl} es la longitud de onda de la radiación incidente (0.1542nm), β_{hkl} es el ancho del pico hkl a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) en radianes, θ_{hkl} es el ángulo de difracción de Bragg y se asume $K = 1$. La figura 20 muestra el promedio de tamaño de grano a medida que aumentamos la concentración de dopante (Al), observamos que en la mayoría de las concentraciones usadas el rango se encuentra de 35nm a 50nm. Tampoco se observa una tendencia unívoca con la variación de los parámetros de crecimiento.

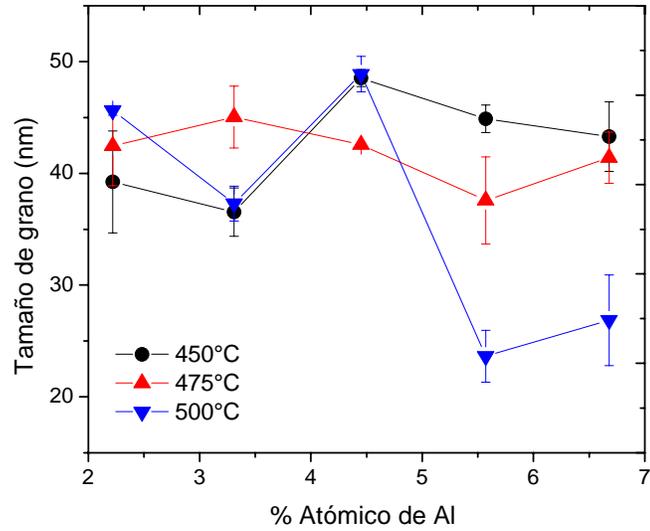


Figura 19. Tamaño promedio de grano en función de la concentración de aluminio.

A partir de mediciones de EDS se pudo determinar cuánto Al se incorpora en la película y correlacionarlo con la cantidad de Al en la solución. El % atómico de aluminio en la película se incrementa con el aumento de la concentración de aluminio en la solución (figura 20), como se esperaba. En la gráfica se puede observar una tendencia creciente pero no alcanzamos el punto máximo o de saturación para determinar a partir de qué concentración se comienza a autocompensar el dopaje o se forman otras fases como alúmina.

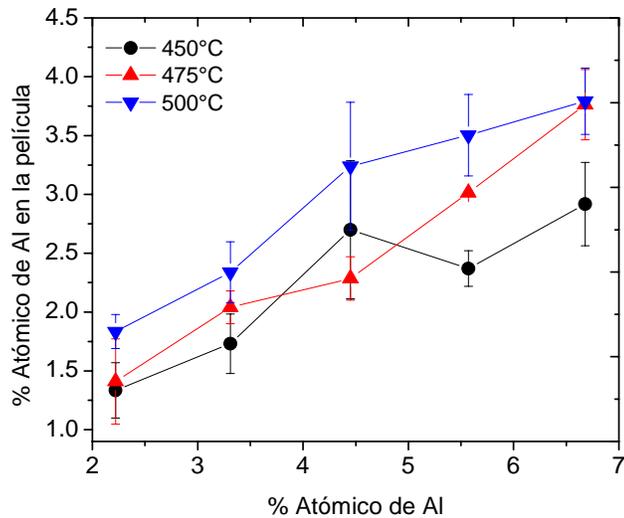


Figura 20. Incorporación de aluminio en la película en función de la concentración atómica en la solución precursora.

Todas las películas analizadas muestran una transmitancia promedio entre el rango de 80% y 90% (figura 21) para diferentes concentraciones de aluminio en el rango UV-visible-NIR (350nm-900nm) del espectro óptico, por lo tanto son adecuadas para aplicar el material como un óxido transparente conductor. Las barras de error corresponden a la desviación estándar. Se muestra que hay error considerable en la estimación de la transmitancia de ciertas muestras con el método empleado. La disminución de la transmitancia respecto a la del vidrio puede ser debido a las altas concentraciones de aluminio o los defectos intrínsecos en las películas. Esto origina la dispersión o absorción de fotones por defectos del cristal creados por el dopaje, en las fronteras de grano [69], o bien, por absorción en los niveles de defectos intrínsecos del material [70]. También pueden producirse reflexiones en la interfaz película-sustrato que disminuyen la transmisión de luz.

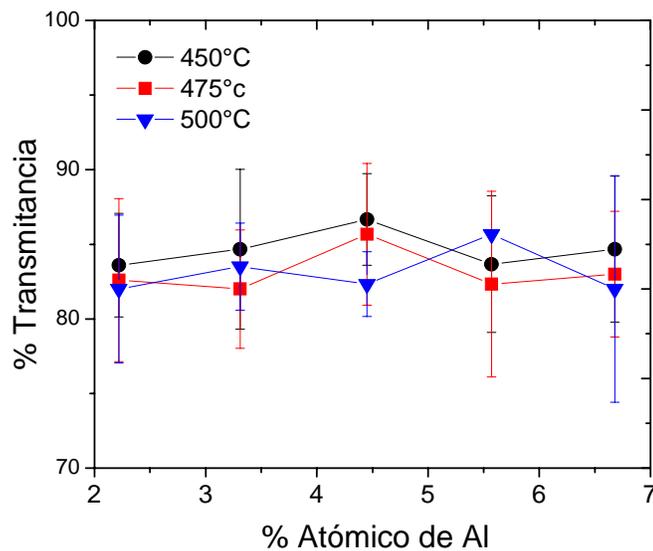


Figura 21. Porcentaje de transmitancia en función de la concentración de Al en la solución precursora.

Además de las propiedades ópticas, las propiedades eléctricas también son un aspecto importante para la aplicación de películas delgadas de ZnO:Al como TCO. Se estudió el efecto de la concentración de dopante en la resistividad de las películas delgadas (figura 22). La resistividad disminuye con el aumento de la concentración de aluminio en la solución para las películas delgadas crecidas a 450 y 475°C. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las diferentes resistividades que se midieron a cada película delgada de ZnO:Al. Esto es un indicio de la homogeneidad de las películas.

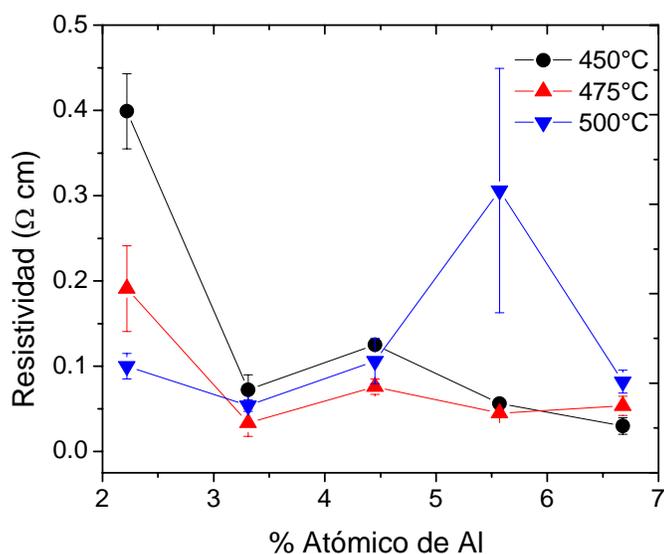


Figura 22. Resistividad de las películas delgadas en función de la concentración de Al en la solución precursora.

Este comportamiento en la disminución de la resistividad puede ser explicado en términos del reemplazo de iones de Zn^{2+} por Al^{3+} en la red en concordancia con los difractogramas obtenidos anteriormente y porque una cantidad de electrones libres son producidos en las películas delgadas dopadas [70]. También podría deberse a la segregación de aluminio en las fronteras de grano disminuyendo la barrera Φ_b , como se explicó anteriormente [3-69]. Resultados similares han sido obtenidos en la literatura [71-72]. También tenemos que a pequeñas concentraciones de aluminio la resistividad es alta. Esto puede deberse a que hay un efecto de autocompensación del dopaje producido por los defectos intrínsecos (V_{Zn} , por ejemplo) del material, como se explicó en el capítulo 4. Otra posibilidad es que el Al ocupa lugares intersticiales en la red del ZnO que actúan como trampas por lo que la resistividad es mayor. Por otro lado, se espera que a medida que se va aumentando la concentración de aluminio llegue un punto donde éste no se pueda acomodar en la red del ZnO debido al límite de solubilidad formando Al_2O_3 , $Al(OH)_3$ o fases intermedias como $ZnAl_2O_4$ [69]. Sin embargo, estas fases no fueron evidenciadas en los resultados de rayos X, ni se observó un aumento de la resistividad por lo que se piensa que no se ha llegado a estos límites.

7.2 Muestras irradiadas

En la mayoría de los estudios del efecto de la irradiación de materiales sobre sus propiedades ópticas y eléctricas para aplicaciones tecnológicas se toman pequeñas dosis y pequeñas energías (KeV) buscando la implantación de los iones en el material. En este caso las irradiaciones se realizaron a altas energías para asegurar que la implantación de los iones de Si^{2+} ocurriera en el sustrato de vidrio y atravesaran completamente la película. Se busca investigar cómo afecta el depósito de energía y la generación de defectos durante la irradiación en las propiedades ópticas y eléctricas de nuestras películas delgadas de ZnO:Al. Por lo tanto, como primer tratamiento post-depósito, se realizaron pruebas de irradiación de las películas con Si^{2+} a una energía de 5 MeV en el acelerador electrostático tandem Pelletron de 3MV del Instituto de Física, UNAM, (figura 23).

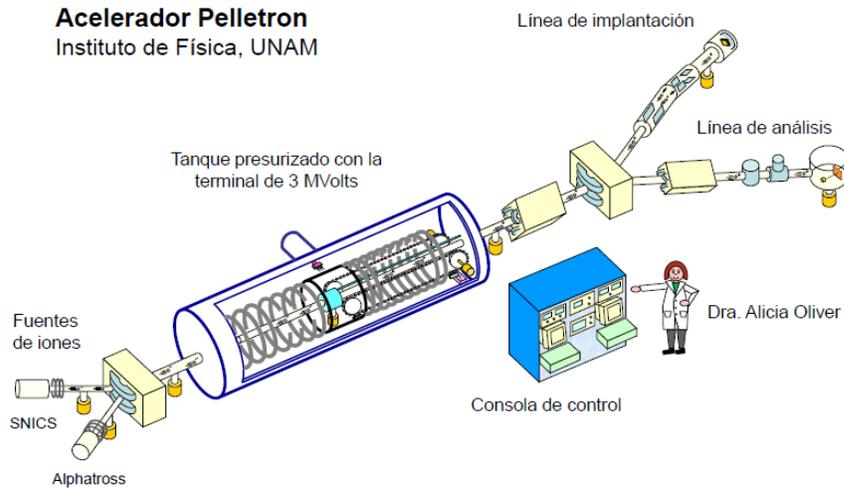


Figura 23. Esquema del acelerador Pelletron del Instituto de Física, UNAM.

Se utilizaron muestras con diferentes parámetros de crecimiento (temperatura y concentración de Al distintos), las cuales se irradiaron con las fluencias mostradas en la tabla 9.

Muestra	F2	G4	H4	I1	I7	D1	H1
Fluencia (iones/cm ²)	0.5x10 ¹⁶						
Fluencia (iones/cm ²)	1x10 ¹⁶	1.5x10 ¹⁶	1x10 ¹⁶				
Fluencia (iones/cm ²)	2x10 ¹⁶	1.5x10 ¹⁶					
Fluencia (iones/cm ²)							2x10 ¹⁶

Tabla 9. Condiciones de irradiación de las muestras.

Se eligió primero una muestra con alta resistividad, que en este caso fue la muestra D1 (ver tabla 8, pág. 34), con el propósito de observar cambios más significativos de la resistividad. La película se cortó en pedazos que se irradiaron con las condiciones de la tabla 9. Se conservó una muestra testigo (sin irradiar) para comparar. Se realizó un espectro de XPS después de la irradiación (figura 24a) para descartar cualquier contaminación por carbono proveniente del aceite de las bombas de vacío. Se observa que hay carbono en la superficie de la muestra, pero su contenido disminuye conforme se erosiona hacia el interior (figura 24b). Esto significa que el carbono proviene de contaminación superficial. Por lo tanto, creemos que esta contaminación no está influyendo significativamente en las medidas de la resistividad, o en las propiedades ópticas de esta película después de la irradiación.

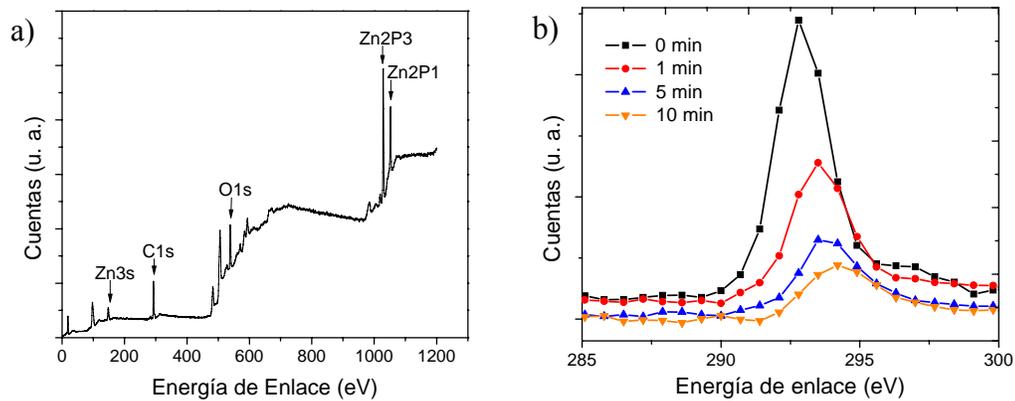


Figura 24. Medidas de XPS para la muestra irradiada D1 con las condiciones Tabla 9 (a), zoom de la zona del carbono a diferentes tiempos de erosión (b).

La figura 25 muestra los patrones XRD de las muestras irradiadas y la muestra testigo. La estructura sigue siendo hexagonal wurtzita del óxido de zinc, en todos los casos. Sin embargo, encontramos un corrimiento de $\sim 0.0908^\circ$ en el pico de mayor intensidad con respecto a la muestra testigo. Esto se puede deber a un aumento de tensiones en las películas de ZnO causado por la dosis de irradiación que, como se mencionó anteriormente, genera defectos y desplazamientos atómicos en el material [27]. Sin embargo, es importante notar que la irradiación no modifica la estructura de la película ni introduce nuevas fases.

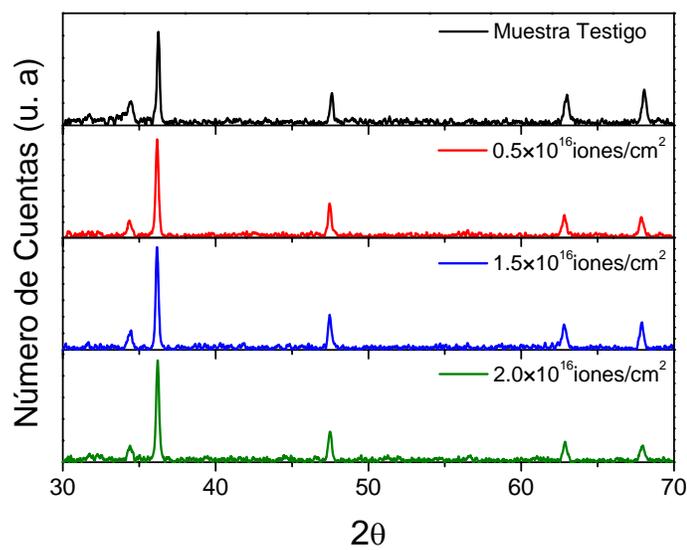


Figura 25. Espectros de rayos X de las muestras irradiadas.

Todas las muestras irradiadas presentaron una disminución en la magnitud de la resistividad de 10^{-1} a $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ o de 10^{-2} a $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$. La figura 26a muestra la resistividad de las muestras irradiadas vs. la fluencia de irradiación. También se incluye la resistividad original de las muestras (ρ_0). El proceso de irradiación involucra un aumento de defectos durante la colisión del haz de iones con los átomos de la película [73]. Por lo tanto, es de esperarse que se aumenten las vacancias de zinc y de oxígeno, así como los intersticiales y antisitios en la red al irradiar la muestra. En particular, se mencionó anteriormente que Zn_i y Zn_O actúan como donadores superficiales, pero su energía de formación es muy alta. Con ayuda de la energía proporcionada por las colisiones con los iones del haz se pueden desplazar numerosos átomos de Zn hacia sitios intersticiales Zn_i o antisitios Zn_O y entonces la concentración de portadores (e^-) aumenta [30-31]. Otra opción, es que la energía proporcionada por el proceso de irradiación “active” las vacancias de oxígeno hacia su estado V_O^+ o V_O^{+2} que inyectan electrones en la banda de conducción [31]. Esto podría explicar el aumento en uno o dos órdenes de magnitud de la resistividad. Cabe notar que este resultado estaría corroborado con los espectros de XRD donde se observa un corrimiento en los picos sin modificar la estructura, indicando la presencia de un mayor número de defectos estructurales en el material. La generación de defectos en el material no es monótona con la fluencia, por lo que no se observa una tendencia clara en la figura 26a. Esto significa que así como se generan defectos donadores que aportan a la conductividad,

también se generan otros defectos que pueden actuar como trampas de electrones, como las vacancias de Zn, en este caso.

Otra propiedad que se modificó con la irradiación fue la transmitancia. Todas las películas presentaron un cambio de color claro a oscuro a medida que la dosis de irradiación de Si^{2+} aumentaba de 0.5×10^{16} iones/cm² a 1×10^{16} iones/cm² y 2×10^{16} iones/cm². Esta disminución de la transmitancia se corroboró con los espectros medidos desde una longitud de onda de 300nm a 900nm (figura 26b). Esta disminución es causada porque los niveles de defectos dentro del gap aumentan a medida que aumenta la fluencia. Estos defectos absorben en el visible disminuyendo la transmitancia del material.

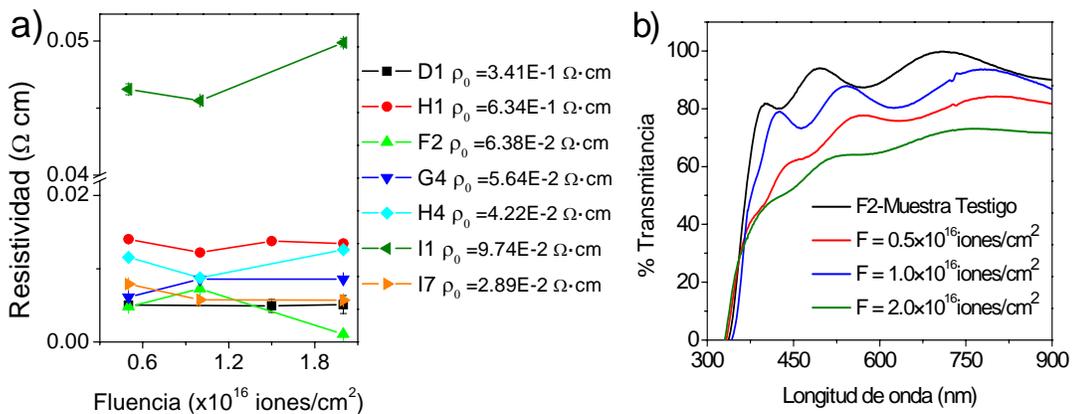


Figura 26. Medidas de resistividad en función de la fluencia de las muestras irradiadas (a), Medida de la transmitancia para la muestra F2 (ver Tabla 8, pág. 34) a diferentes dosis de irradiación (b).

Tomamos una muestra antes y después de la irradiación a la mayor fluencia (Muestra H1, ver tabla 8, pág. 34). Investigamos su morfología para poder observar si se presentaron cambios por estar sometida a irradiación. Se tomaron mediciones de AFM en dos puntos distintos de cada película con barridos de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. La muestra testigo (figura 27a) y la muestra irradiada (figura 27b) presentan morfologías muy similares, pero con la diferencia de que la muestra irradiada presenta una disminución de su rugosidad cuadrática media (rms). La rugosidad promediada a partir de diferentes zonas estudiadas de las películas delgadas antes y después disminuye de $8.14 \pm 1.25\text{nm}$ en la muestra testigo a $6.85 \pm 0.70\text{nm}$ después de la irradiación. Esto puede ser provocado por la remoción o reacomodo de átomos debido a la irradiación causando una perturbación en la topografía del material [65-74].

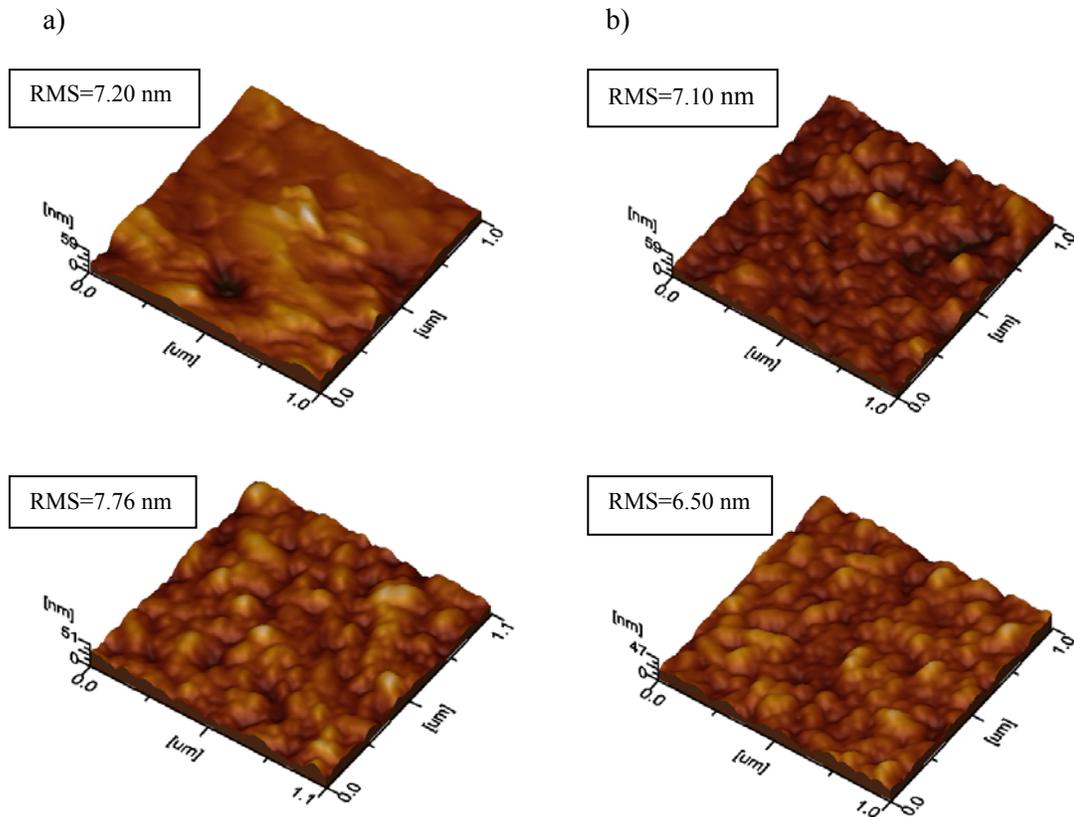


Figura 27. Topografía de la muestra H1 sin irradiar (a), e irradiada (b) en dos diferentes zonas.

Para corroborar estos resultados se estudió la morfología superficial por microscopía electrónica de barrido (SEM). Observamos una variación en la superficie de las películas antes y después de la irradiación. En el primer caso encontramos granos de forma no uniforme y aglomerados aleatoriamente (figura 28a). El tamaño de grano promedio corresponde a los calculados por rayos X anteriormente (figura 19). En el segundo caso, en la muestra irradiada los granos están mucho mejor definidos, y con una morfología más homogénea y uniforme en toda la superficie (figura 28b). El tamaño de grano calculado a partir de los difractogramas DRX es un poco menor al original como se corrobora en la tabla 10. Se evidencia una ligera disminución del tamaño de grano a medida que aumentamos la fluencia sobre la película. La relevancia de estudiar la morfología de la película antes y después de la irradiación radica en que necesitamos películas delegadas de ZnO con poca rugosidad y uniformes que servirán como substrato para construir dispositivos optoelectrónicos como celdas solares [75], dispositivos electroluminiscentes [2-3-23], entre otros.

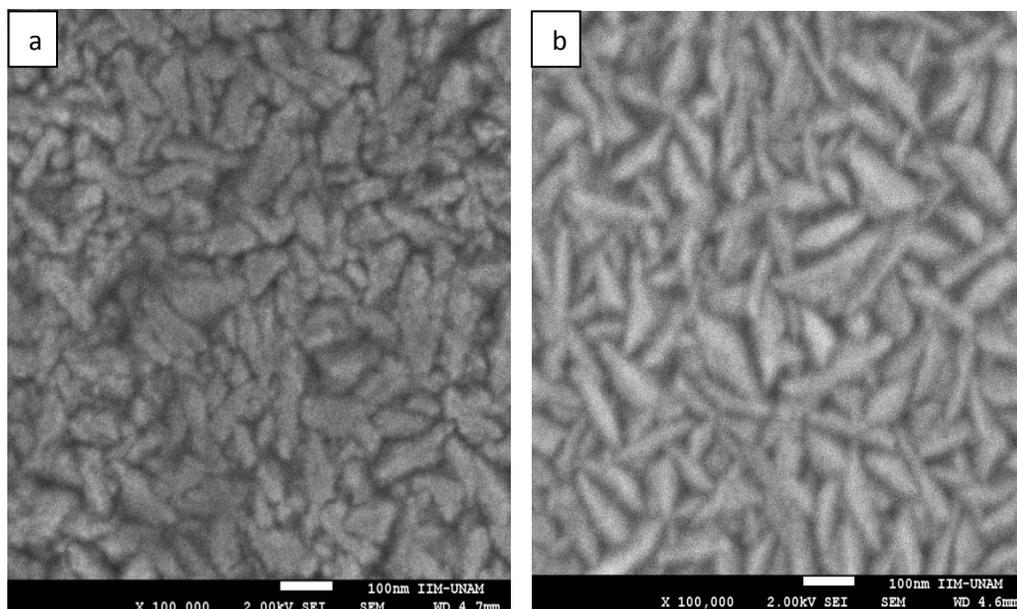


Figura 28. Morfología por SEM de la muestra D1 sin irradiar (a), e irradiada a una fluencia de 1.5×10^{16} iones/cm² (b).

Fluencia (iones/cm ²)	Tamaño de grano (nm)
Muestra Testigo	42 ± 4
0.5×10^{16}	39 ± 6
1.5×10^{16}	38 ± 2
2.0×10^{16}	34 ± 5

Tabla 10. Tamaño de grano medido en el plano principal a diferentes fluencias.

En conclusión, el efecto de la irradiación con iones de Si²⁺ en películas delgadas de ZnO permite obtener mejores resistividades. Sin embargo, afecta sus propiedades ópticas, ya que hay una disminución en la transmitancia que llega hasta un 60% en el rango visible, pero a pesar de esto, serían buenas candidatas para ser utilizadas como electrodos conductores transparentes.

7.3 Muestras con recocido en atmósfera oxidante

Para este tratamiento post-depósito se utilizaron las condiciones de la tabla 5 (pág. 30) en una atmósfera de aire a presión atmosférica. Trabajamos con una muestra que presentaba buena resistividad de inicio (muestra H5, ver tabla 8, pág. 34). Ésta se dividió en partes iguales dejando una como testigo. Encontramos que a medida que aumenta la temperatura de recocido, la resistividad aumenta. La figura 29 muestra el delta de resistividad (resta del promedio de los datos de resistividad medidos antes y después del recocido, con el valor inicial ρ_0) vs. la temperatura de recocido. La barra de error corresponde a la desviación estándar de las mediciones realizadas en diferentes sitios de la muestra. Este comportamiento se puede explicar debido al aumento de defectos aceptores profundos V_{Zn} que actúan como compensadores tipo n, por lo que el aluminio sería compensado por estas vacancias. También hay que tomar en cuenta la disminución de las V_O por la incorporación del oxígeno de la atmósfera en la película, teniendo como resultado una disminución en la concentración de portadores (e^-) y, por lo tanto, un aumento de la resistividad. Con estos resultados observamos que las propiedades eléctricas de películas delgadas de ZnO:Al está estrechamente condicionada a las condiciones de depósito y post-depósito, por lo que es de tener de cuenta a la hora de aplicarlo en dispositivos optoelectrónicos.

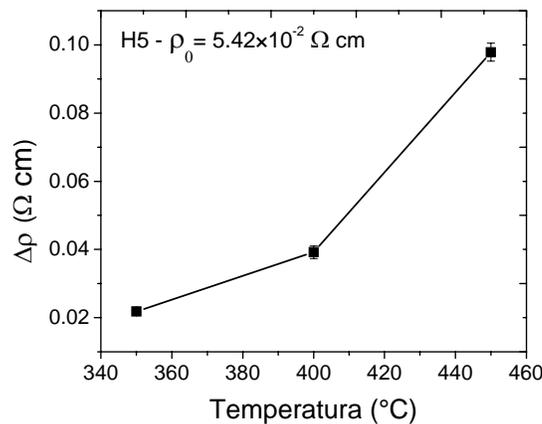


Figura 29. Medidas del cambio en la resistividad en función de la temperatura de recocido en un tiempo de 60min.

Realizamos otro post-tratamiento de la misma manera que en el caso anterior (muestra F3, ver tabla 8), pero con las condiciones de la tabla 6 (pág. 30). En este caso hay una disminución y luego un aumento de la resistividad. El aumento de resistividad se debe a lo descrito anteriormente (figura 29); pero la disminución de la resistividad se puede deber a

una relajación inicial de la red disminuyendo los defectos puntuales que permiten disminuir la resistividad (figura 30).

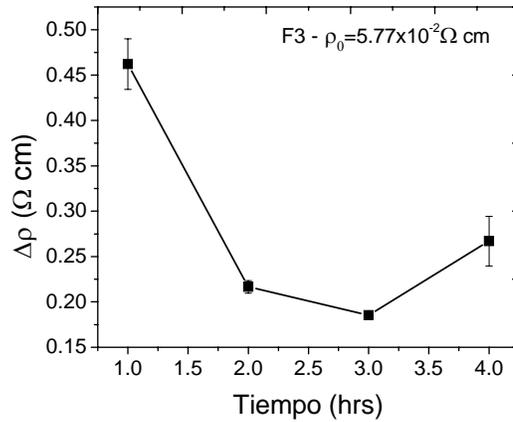


Figura 30. Medida del cambio en la resistividad en función del tiempo de recocido a una temperatura de 350°C de la muestra F3.

Analizando la transmitancia antes y después del recocido (figura 31), todas las películas presentan una alta transmitancia en el rango 80%-90%, sin cambios significativos en ambas. Esto es debido a que no se generaron niveles dentro del gap en cantidad suficiente para afectar las propiedades de absorción. Puesto que estos niveles son los responsables principales de transiciones ópticas en el visible, no se observa una disminución de la transmitancia.

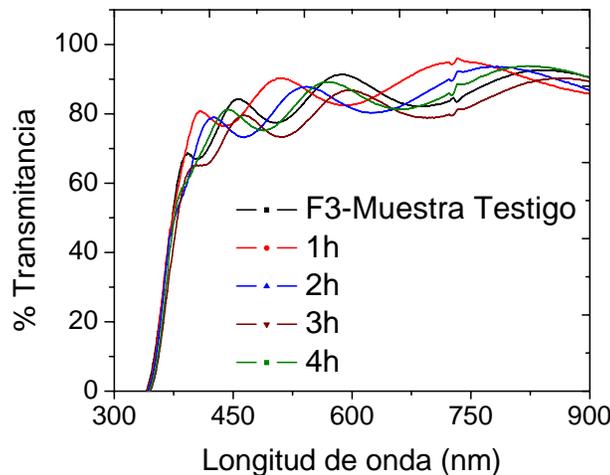


Figura 31. Medida de la transmitancia de la muestra F3 antes y después del tratamiento térmico con las condiciones dadas de la Tabla 7 (pág. 31).

Se analizó la morfología por SEM y se encontró que no hay cambios significativos antes y después del tratamiento térmico en atmósfera oxidante (figura 32 a, b).

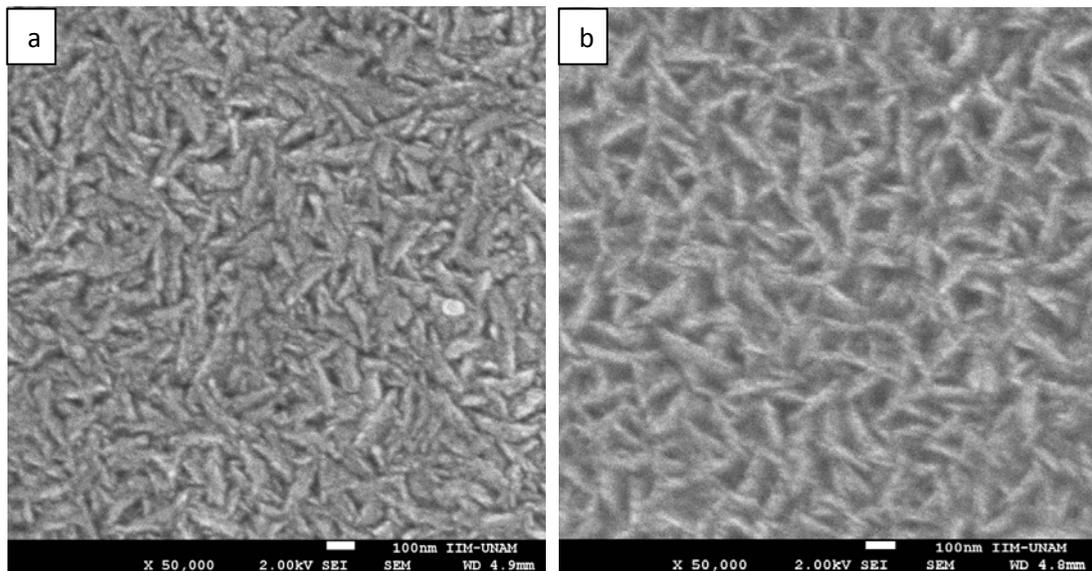


Figura 32. SEM de la muestra F3 (ver tabla 4, pág. 22): muestra testigo (a), muestra tratada durante 3h (b).

En conclusión, encontramos que el tratamiento térmico en atmósfera oxidante no sirve para mejorar las propiedades eléctricas de nuestro material, aun con el conocimiento que su estructura cristalina no cambio, como lo mostro el análisis de rayos X obtenidos de las películas delgadas tratadas térmicamente; por lo que estas películas no servirían para aplicarse como TCO.

7.4 Muestras con tratamiento en plasma de hidrógeno

Se realizó un tratamiento en plasma de hidrógeno a la muestra D12 que originalmente presentaba alta resistividad. Las condiciones del tratamiento en plasma se indican en la tabla 7 (pág. 31). Encontramos que la magnitud de la resistividad bajó de 10^{-1} a $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ para la muestra D12 (figura 33). Esta reducción en la resistividad es debida a dos factores importantes: a) hay un aumento de la concentración de portadores debido a que los átomos de hidrógeno ocuparán las vacancias de oxígeno aportando siempre un electrón por cada átomo de hidrógeno que estará por encima de la banda de conducción y al aumento de los donadores superficiales de tipo Zn_i y Zn_o [14], y b) debido a la pasivación de la densidad de trampas dentro del material (como por ejemplo V_{Zn}) llevando a la reducción de la barrera de potencial de los granos Φ_b , por lo que hay un aumento de la movilidad de portadores,

mejorando las propiedades eléctricas de la película delgada de ZnO. Este tratamiento post-depósito es una alternativa para mejorar la resistividad de las películas y que puedan usarse como TCO [8-65-76].

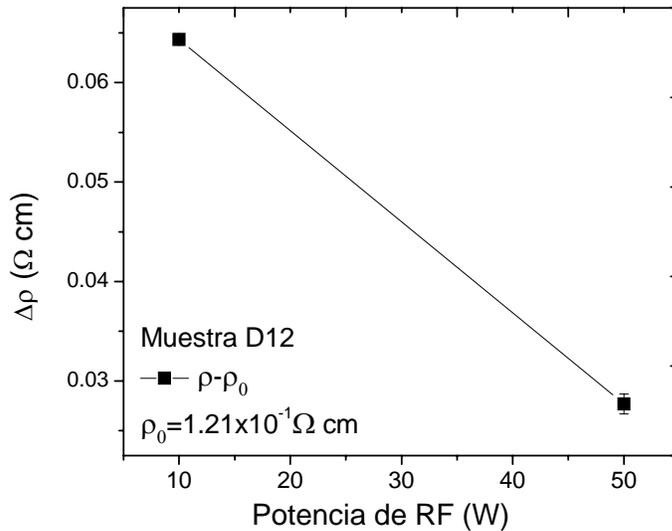


Figura 33. Cambio de la resistividad de la muestra D12 antes y después del tratamiento con plasma de hidrógeno a una potencia de 10W y 50W.

En la figura 33 se puede observar que la disminución de la resistividad es más marcada conforme aumenta la potencia de activación del plasma de hidrógeno. Esto se debe a que se genera más hidrógeno atómico en estas condiciones. Este hidrógeno es más susceptible de incorporarse a la película pasivando defectos en las fronteras de grano o vacancias de oxígeno en la red. La figura 34 muestra el comportamiento de la transmitancia post-tratamiento en comparación con la inicial. No aparecen cambios significativos en el valor de la transmitancia [10]. Este resultado nos muestra nuevamente que no se generan defectos ópticamente activos que produzcan cambios en la transmitancia, por lo que la incorporación de hidrógeno en el material no modifica los bordes de las bandas ni introduce niveles en medio de la brecha prohibida. Esto es consistente con el modelo presentado en la tabla 3 (pág. 15) donde se muestra que los niveles introducidos por el hidrógeno en ZnO se encuentran dentro de la banda de conducción y no afectan el gap del material.

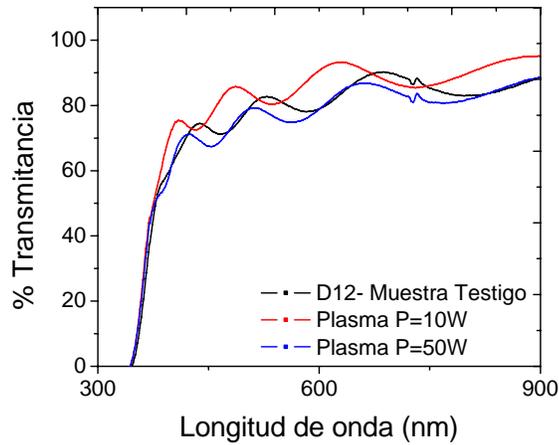


Figura 34. Medidas de la transmitancia de la muestra D12 antes y después del tratamiento con plasma de hidrógeno a una potencia de 10W y 50W.

Para analizar la morfología de la superficie tomamos la muestra H8 (tabla 8, pág. 34) antes y después del tratamiento con plasma de hidrógeno durante 30 min con una potencia de 10W (tabla 7, pág. 31). Investigamos su morfología por AFM en dos puntos distintos de cada película a $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$.

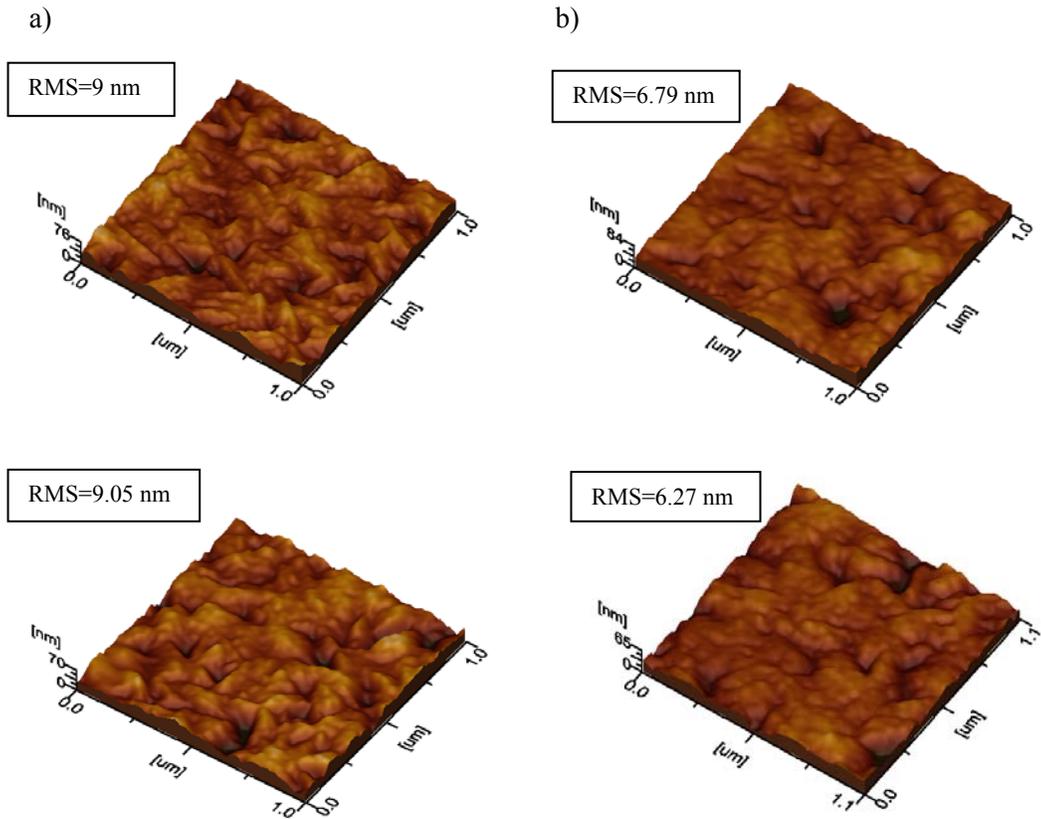


Figura 35. Medida de AFM a la muestra H8 antes (a) y después (b) del tratamiento térmico en plasma de hidrógeno en dos diferentes zonas de cada muestra.

La morfología de la muestra testigo (figura 35a) y de la muestra con tratamiento en plasma de hidrógeno (figura 35b) muestran cambios importantes dependiendo de la región donde fueron medidas, por lo que es difícil atribuir los cambios de morfología al tratamiento en plasma o a la inhomogeneidad intrínseca del depósito. Sin embargo, todas las muestras post-tratamiento presentan una disminución significativa de su rugosidad cuadrática media (rms) de $8.66 \pm 0.440\text{nm}$ a $5.87 \pm 0.798\text{nm}$. Esto puede ser por la remoción de átomos debido al ataque del plasma de hidrógeno sobre la superficie que causa una perturbación en la topografía del material [74]. También se observó la superficie de las películas antes y después del tratamiento en plasma de hidrógeno por SEM (figura 36 a, b) y, en este caso, no se observaron cambios significativos en la morfología.

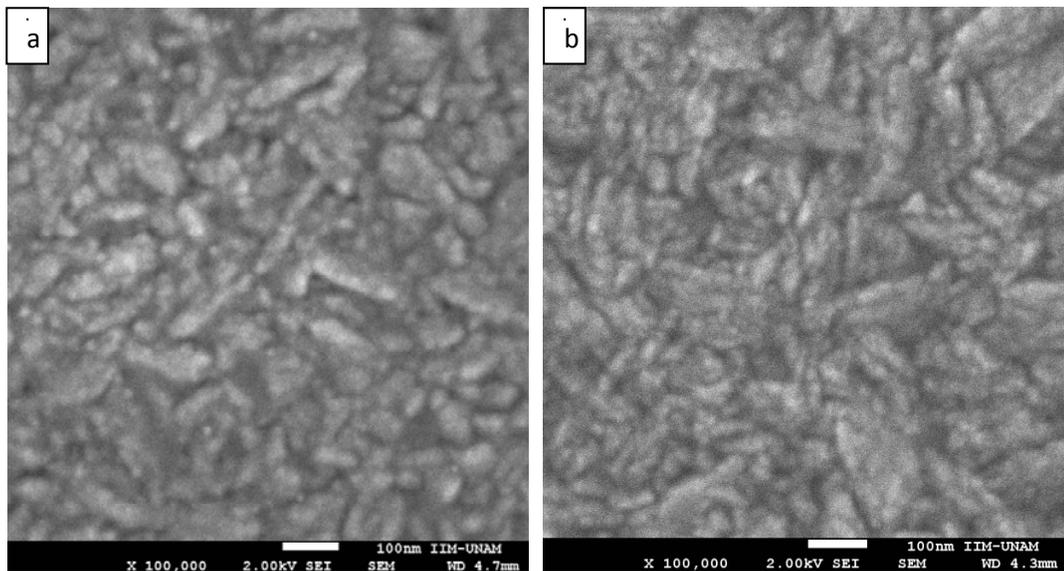


Figura 36. SEM muestra testigo D1 (a), muestra en tratamiento térmico en plasma de hidrógeno (b).

Un análisis por difracción de rayos X de las muestras indica una ligera disminución del tamaño de grano de las películas. Pero no es lo suficientemente significativo como para estar fuera del error experimental (Tabla 11).

Muestra	Tamaño grano (nm)
Base	49.3 ± 6
Plasma 50W	46.9 ± 3

Tabla 11. Tamaño de grano en los planos principales antes y después de tratamiento con plasma.

En conclusión, el efecto del plasma de hidrógeno en películas delgadas de ZnO permite obtener mejores resistividades sin afectar negativamente sus propiedades ópticas, ya que se obtiene buena transmitancia (igual a la original) con lo cual serían excelentes candidatas para ser utilizadas como electrodos conductores en celdas solares y dispositivos electroluminiscentes.

8. Conclusiones

- La concentración atómica del aluminio en las películas crece con el incremento de aluminio en la solución.
- El estudio de la difracción de rayos X muestra que las películas crecidas son policristalinas con picos bien definidos correspondientes a la estructura hexagonal wurtzita del ZnO. Sin observar fases cristalinas de Al o Al₂O₃.
- La resistividad de las películas decrece con el incremento de aluminio en la solución.
- La transmitancia en el rango visible se encuentra entre 80% y 90% para todas las muestras en general, antes de cualquier tratamiento post-depósito.
- La resistividad decrece hasta dos órdenes de magnitud para las muestras que fueron irradiadas con Si²⁺. Un estudio de rayos X de estas muestras indica que se conserva la estructura hexagonal wurtzita. Este cambio en la resistividad se asocia al aumento de defectos donadores superficiales Zn_i o Zn_O aumentando la concentración de portadores o debido a que con la energía de irradiación se activan las vacancias del oxígeno al estado V_O⁺ o V_O⁺² inyectando más electrones a la banda de conducción.
- Hay una gran disminución de la transmitancia hasta ~60% en el rango visible a medida que aumenta la dosis de irradiación de Si²⁺ porque los niveles de defectos dentro del gap del material se incrementan conforme se incrementa la dosis de irradiación. De este modo, los defectos absorben en el visible reduciendo la transmitancia.
- La resistividad aumentó para las muestras tratadas térmicamente en aire, tanto a temperatura como a tiempo constante debido en el primer caso al incremento de compensadores tipo n (defectos aceptores profundos V_{Zn}) que compensan el aluminio que se introdujo y la disminución de V_O por la incorporación de éste al encontrarse en una atmósfera oxidante.
- En las muestras tratadas térmicamente con plasma de hidrógeno la resistividad decrece a medida que aumentamos la potencia del plasma debido a la incorporación del hidrógeno en las V_O aportando electrones a la banda de conducción y a la

pasivación de las trampas del material reduciendo Φ_b , consecuentemente habrá un aumento de la movilidad de portadores.

- La transmitancia en el rango visible para todas las muestras tratadas térmicamente tanto en aire como con plasma de hidrógeno, sigue variando entre 80% y 90%. Este resultado nos muestra que los defectos dentro del gap están cerca de los bordes de la banda de conducción y banda de valencia, así que no alcanzamos a observar transiciones dentro del visible que permitan cambiar la transmitancia.
- Las imágenes de AFM de todas las películas irradiadas y tratadas térmicamente en plasma de hidrógeno muestran una topografía uniforme y homogénea, con una disminución de su rugosidad RMS de $8.14 \pm 1.25\text{nm}$ a $6.85 \pm 0.70\text{nm}$ y $8.66 \pm 0.440\text{nm}$ a $5.87 \pm 0.798\text{nm}$ para las muestras irradiadas y tratadas en plasma de hidrógeno, respectivamente. No se observaron pequeños agujeros (pinholes) en la mayoría de muestras. Esto asegura que las películas antes y después del tratamiento son buenas como substrato para construir dispositivos opto-electrónicos, aun si tener una rugosidad casi cero que seria lo ideal.
- Las imágenes de SEM no muestran cambios significativos en la superficie de las películas antes y después de la irradiación o con plasma de hidrógeno.
- De acuerdo a los resultados obtenidos, las mejores condiciones de crecimiento para obtener buenos óxidos transparentes conductores serían a un % atómico de 6.68 en la solución a temperaturas de 400°C , 450°C y 500°C , ya que se presenta la menor resistividad de todas las películas delgadas obtenidas.
- El mejoramiento de las propiedades opto-electrónicas con tratamientos post-depósitos se ve reflejada dos casos: a) un tratamiento con plasma de hidrógeno a una potencia de 50W durante una hora y b) una irradiación de iones de Si^{2+} a una fluencia de $0.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. En ambos casos la disminución de la resistividad fue de uno o dos órdenes de magnitud. Por otro lado, la transmitancia no es afectada para el tratamiento con plasma pero sí disminuye $\sim 10\%$ para las muestras irradiadas. Aún así sigue siendo un buen material para ser usado como TCO.

9. Referencias

- [1] H. Hosono, D. S. Ginley, N. Ichinose, Y. Shigesato, "Proceedings of the 3rd International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics", *Thin Solid Films*, 445, 2 (2003).
- [2] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, "Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications", (Springer 2010).
- [3] D. S. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine, "Handbook of Transparent Conductor", (Springer 2010).
- [4] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, "The effects of Al doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method", *Journal of Materials Science: Materials for Electronics*, 19, 8-9 (2008), 704-708.
- [5] L. Martínez Pérez, M. Aguilar-Frutis, O. Zelaya-Angel, and N. Muñoz Aguirre, "Improved electrical, optical, and structural properties of undoped ZnO thin films grown by water-mist-assisted spray pyrolysis", *Physica Status Solidi*, 203, 10 (2008), 2411–2417.
- [6] L. Castañeda, R. S. González, J. M. Gracia Jiménez, M. E. Hernández Torres, M. Avendaño Alejo, C. Márquez Beltrán, M. de la L. Olvera, J. Vega Pérez, A. Maldonado, "Influence of aluminum concentration and substrate temperature on the physical characteristics of chemically sprayed ZnO:Al thin solid films deposited from zinc pentanedionate and aluminum pentanedionate", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13, 2 (2010), 80–85.
- [7] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, "Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films", *Thin Solid Films* 517, 23 (2009), 6305-6309.
- [8] P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins, "Influence of Post-Treatment on the Properties of ZnO Thin Films", *Thin Solid Films* 383, 1-2 (2001), 277–280.
- [9] H. Jun Cho, S. Uk Lee, B. Hong, Y. Deok Shin, J. Young Ju, H. Dong Kim, M. ark, W. Seok Choi, "The effect of annealing on Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering method for transparent electrodes", *Thin Solid Films* 518 (2010), 2941-2944.
- [10] J. Hong Lee, B. Ok Park, "Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment", *Materials Science and Engineering B* 106, 3 (2004), 242–245.
- [11] Y. Natsume, H. Sakata, "Electrical conductivity and optical properties of ZnO films annealed in hydrogen atmosphere after chemical vapor deposition", *Journal of Materials Science: Materials In Electronics* 12, 2 (2001) 87-92.
- [12] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, K. Ip, M. E. Overberg, "Hydrogen plasma treatment effects on electrical and optical properties of n-ZnO", *Journal of Applied Physics* 94, 1 (2003), 400-407.
- [13] S. Kim, J. Seo, H. Woo Jang, J. Bang, W. Lee, T. Lee, J. Myoung, "Effects of H₂ ambient annealing in fully 0 0 2-textured ZnO:Ga thin films grown on glass substrates using RF magnetron co-sputter deposition", *Applied Surface Science* 255, 8 (2009), 4616-4622.
- [14] H.P. Chang, F.H. Wang, J.Y. Wu, C.Y. Kung, H.W. Liu, "Enhanced conductivity of aluminum doped ZnO films by hydrogen plasma treatment", *Thin Solid Films* 518, 24 (2010), 7445-7449.
- [15] K. Seomoon, J. Kim, S. Ju, P. Jang, Kwang-Ho Kim, "Inductively coupled plasma post-treatment of Al-doped ZnO thin films", *Current Applied Physics* 11 (2011) S30-S32.
- [16] S. OKucheyev, C. Jagadish, J. S. Williams, P. N. K. Deenapanray, M. Yano, "Implant Isolation of ZnO", *Journal Applied Physics* 93, 5 (2003) 2972-2978.
- [17] Z. A. Chen, M. Maekawa, S. Yamamoto and A. Kawasuso, "Evolution of Voids in Al⁺ - Implanted ZnO Probed by a Slow Positron Beam", *Physical Review B* 69, 3 (2004), 035210.

- [18] S. OKucheyev, P. N. K. Deenapanray, C. Jagadish and J. S. Williams, “Electrical isolation of ZnO by ion bombardment”, *Applied Physics Letter* 81(2002), 3350-3353.
- [19] I. Muntele, P. Thevenard, C. Muntele, B. Chhay, R. L. Zimmerman, S. Sarkisov, D. Ila, “Properties of zinc oxide thin films bombarded with 5 MeV silicon ions”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 242 (2006), 512-516.
- [20] D. R. Hernandez-Socorro, Z. Montiel-Gonzales, S. E. Rodil-Posada, L. Flores-Morales, H. Cruz-Manjarrez, J. M. Hernandez-Alcántara, L. Rodriguez-Fernandez, “Effect of 8 MeV Si ions irradiation and thermal annealing in ZnO thin films”, *Journal of Crystal Growth* 354 (2012), 169-173.
- [21] F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki-Yoshida, “Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, 350, 1-2 (1999), 192–202.
- [22] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Sukolrat, “Dependence of optical properties on doping metal, crystallite size and defect concentration of M-doped ZnO Nanopowder (M=Al, Mg, Ti)”, *Ceramics International*, 37, 4 (2011), 1359–1365.
- [23] H. Morkoç, M. Özgür, “Zinc Oxide: Fundamental, Materials and Device Technology”, (Wiley 2009).
- [24] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, “Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells”, (Springer-Verlag 2008).
- [25] F. A. Kroger, “The Chemistry of Imperfect Crystals” (North-Holland 1964).
- [26] J. Maier, “Physical Chemistry of Ionic materials”, (Wiley-VCH 2004)
- [27] M. Nastasi, J.W. Mayer, “Ion Implantation and Synthesis of Materials”, (Springer-Verlag 2006).
- [28] A. Janotti, C. G. Van de Walle, “New insights into the role of native point defects in ZnO”, *Journal of Crystal Growth* 287, 1 (2006), 58–65.
- [29] S. Lany, A. Zunger, “Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides”, *Physical Review Letters* 98, 4 (2007), 045501.
- [30] A. Janotti, Chris G. V. de Walle, “Oxygen vacancies in ZnO”, *Applied Physics Letters* 87, 12 (2005), 122102.
- [31] A. Janotti, C. G. Van de Walle “Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor”, *Reports on Progress in Physics*, 72, 12 (2009), 126501.
- [32] C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins, “Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications”, (Wiley 2011).
- [33] C. G. Van de Walle, “Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide”, *Physical Review Letters* 85, 5 (2000), 1012–1015.
- [34] E. Mollow, Z. “Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristallen”, *Physik* 138, 2-3 (1954), 478-488.
- [35] D. G. Thomas, J. J. Lander, “Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide”, *Journal of Chemical Physics*. 25, 6 (1956), 1136.
- [36] D. G. Thomas, J. J. Lander, “In Halbeiter uns Phosphore”, ed. By M. Schon, H. Welker (Vieweg, Braunschwei, 1958), 534.
- [37] S. Zh. Karazhanov, E. S. Marstein, A. Holt, “Hydrogen complexes in Zn deficient ZnO”, *Journal of Applied Physics* 105, 033712 (2009), 033712-033712-4;
- [38] A. Janotti, C. G. Van de Walle, “Hydrogen multicentre bonds”, *Nature Materials* 6, (2007), 44 - 47.
- [39] Z. Zhou, K. Kato, T. Komaki, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, “ Effects of hydrogen doping through ion implantation on the electrical conductivity of ZnO”, *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 3 (2004), 323-327.
- [40] Z. Zhou, K. Kato, T. Komaki, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, K. Morita, “Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO”, *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1 (2004), 136-146.

- [41] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga and A. Shimizu, "Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition", *Japanese Journal of Applied Physics* 36, (1997), L1453-L1455.
- [42] D. C. Look, "Progress in ZnO Material and Devices", *Journal of Electronic Material* 35, 6 (2006), 1299-1305.
- [43] D. C. Look, "Unusual electrical properties of hydrothermally grown ZnO", *Superlattices and Microstructures* 42, 1-6 (2007), 284-289.
- [44] C. Jagadish, S. J. Pearton, "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications", (Elsevier Science November 8, 2006).
- [45] J. Y. Seto, "The electrical properties of polycrystalline silicon films", *Journal of Applied Physics* 46, 12 (1975), 5247-5254.
- [46] M. Grundmann, "The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications", (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010).
- [47] N. Ashgriz, "Handbook of Atomization and Sprays Theory and Applications", (Springer 2011).
- [48] R. Rajan, A.B. Pandit, "Correlation to Predit Droplet Size in Ultrasonic Atomisation", *Ultrasonics* 39, 4 (2001), 235-255.
- [49] J. M. Grace and J. TC. M. Marijnissen, "A Review of Liquid Atomization by Electrical Means", *Journal of Aerosol Science* 25, 6 (1994), 1005-1019.
- [50] B. Josepha, K.G. Gopchandran, P.V. Thomasa, P. Koshyb, V.K. Vaidyana, "A study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin Films and their structural and electrical properties", *Materials Chemistry and Physics* 58, 1 (1999), 71-77.
- [51] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, J. Vega-Pérez, O. Solorza-Ferriab, "Aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al) thin films deposited on glass substrates by chemical spray starting from zinc pentanedionate and aluminum chloride", *Materials Science and Engineering B* 174, 1-3 (2010), 42-45.
- [52] L. Vines, E. V. Monakhov, R. Schifano, W. Mtangi, F. D. Auret, and B. G. Svensson, "Lithium and electrical properties of ZnO", *Journal of Applied Physics* 107, 10 (2010), 103707-103714.
- [53] H. Gómez, J. L. González-Vidal, L. Castellanos, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, "ZnO:In thin solid films deposited by chemical spray. Effect of deposition temperature on the electrical, optical, structural and morphological properties", *IEEE* 01, (2010), 1-4.
- [54] H. T. Cao, Z.L. Pei, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, and L.S. Wen, "Preparation and characterization of Al and Mn doped ZnO (ZnO: (Al, Mn)) transparent conducting oxide films", *Journal of Solid State Chemistry* 177, 4-5 (2004), 1480-1487.
- [55] E. Arca, K. Fleischer, I. V. Shvets, "Influence of the Precursors and Chemical Composition of the Solution on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Spray Pyrolysis", *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 50 (2009), 21074-21081.
- [56] D. Perednis, Ludwig J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis", *Journal of Electroceramics* 14, 2 (2005), 103-111.
- [57] R. Rajan and A.B. Pandit, *Ultrasonics*, "Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomization", *Ultrasonic* 39, 4 (2001), 235-255.
- [58] S. Kasap, P. Capper, "Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials", (Springer 2007).
- [59] D. b. Williams, C. Barry Carter, "Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science", (Springer 2009).
- [60] D. Schroder, "Semiconductor Material and Devices Characterization", (John Wiley & Sons 2006).
- [61] H. Goldstein, C. P. Poole, J. L. Safko, "Classical Mechanics", Addison (Wesley, 2001).
- [62] H. Gabriel Braunsteina, H. Patilb, N. Dhareb, "Effect of thermal treatment in oxygen, nitrogen, and air atmospheres on the electrical transport properties of zinc oxide thin films", *Thin Solid Films* 489, 1-2 (2005), 303-309.

- [63] C. H. Huang, D.Y. Chen, C.Y. Hsu, "Influence of deposition parameters and annealing treatment on the properties of GZO films grown using rf magnetron sputtering", *Ceramics International* 38, 2 (2012), 1057-1063.
- [64] C. Y. Hsua, Y.C. Lina, L.M. Kaob, Y.C. Linc, "Effect of deposition parameters and annealing temperature on the structure and properties of Al-doped ZnO thin films", *Materials Chemistry and Physics* 124, 1 (2010).
- [65] M. de la L. Olvera_, H. Gómez, A. Maldonado, "Doping, vacuum annealing, and thickness effect on the physical properties of zinc oxide films deposited by spray pyrolysis", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 15-16 (2007), 1449-1453.
- [66] *Tablas Internacionales para Cristalografía, Volumen A.*
- [67] C. M. Muiva, T.S. Sathiaraj, K. Maabong, "Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications", *Ceramics International* 37, 2 (2011), 555-560.
- [68] S. S. Badadhea, I.S. Mulla, " Effect of aluminium doping on structural and gas sensing properties of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis", *Sensors and Actuators B* 156, 2 (2011), 943-948.
- [69] Z. Deng, C. Huang, J. Huang, M.Wang, H. He, H. Wang, Y. Cao, "Effects of Al content on the properties of ZnO:Al films prepared by Al₂O₃ and ZnO co-sputtering", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 21, 10 (2010), 943-948.
- [70] M. Soliman Selim, M. Chandra Sekhar, A.R. Raju, "Preparation and characterization of thin films of ZnO:Al by nebulized spray pyrolysis", *Applied Physics A* 78, 8 (2004), 1215-1218.
- [71] L. Dghoughi, F. Ouachtari, M. Addou, B. Elidrissi, H. Erguig, A. Rmili b, A.Bouaoud, "The effect of Al-doping on the structural, optical, electrical and cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis", *Physica B: Condensed Matter* 405, 9 (2010), 2277-2282.
- [72] T. Young Ma, S. Chul Lee, "Effects of aluminum content and substrate temperature on the structural and electrical properties of aluminum-doped ZnO Films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 11, 4 (2000), 305-309.
- [73] A. Yu. Azarov, A.I. Titov, P.A. Karaseov, S.O. Kucheyev, A. Hallén, A.Yu. Kuznetsov, B.G. Svensson, A.P. Pathak, "Structural damage in ZnO bombarded by heavy ions", *Vacuum* 84, 8 (2010), 1058-1061.
- [74] S. Bhattacharjeea, P. Karmakar, A.K. Sinhaa, A. Charkrabartib, "Ripple topography on thin ZnO films by grazing and oblique incidence ion sputtering", *Applied Surface Science*, 257, 15 (2011), 6775-6778.
- [75] C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 17 (2007), 1529-1598.
- [76] H. Tonga, Z. Denga, Z. Liua, C. Huanga, J. Huanga, H. Lana, C. Wanga, Y. Caoa, "Effects of post-annealing on structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO thin films", *Applied Surface Science* 257, 11 (2011), 4906-4911.