



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE FÍSICA

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS CONDUCTORES  
TRANSPARENTES DE ALTO RENDIMIENTO BASADOS EN ÓXIDO DE  
ZINC: UNA ALTERNATIVA PARA EL ÓXIDO DE INDIO-ESTAÑO  
COMERCIAL**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**MCIM. IVÁN RICARDO CISNEROS CONTRERAS**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**DR. ARTURO RODRÍGUEZ GÓMEZ**  
INSTITUTO DE FÍSICA

**COMITÉ TUTOR:**

**DR. MAYO VILLAGRÁN MUNIZ**  
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

**DR. ALEJANDRO REYES CORONADO**  
FACULTAD DE CIENCIAS

**CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO. ABRIL, 2023**



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.



# Dedicatoria

A mis amados padres, Leticia y Enrique, quienes con su amor incondicional y apoyo inquebrantable me han llevado de la mano a lo largo de esta hermosa vida. Gracias por ser tan maravillosos padres y arroparme con su amor. Su guía y presencia han sido fundamentales para alcanzar este logro, y no hay palabras suficientes para expresar lo agradecido que estoy por tenerlos como padres. Los amo con todo mi ser.

A mis amado hermano, Enrique, quien con su compañía, ejemplo y amor he crecido y disfrutado cada día de mi vida. Me ha encantado crecer a tu lado y verte crecer. Me alientas e inspiras a siempre seguir adelante. Te amo con el corazón. ¡Vamos juntos compañero!

# Agradecimientos

*Estoy y siempre estaré agradecido con Dios por darme salud y bienestar, brindarme una hermosa y amorosa familia, permitirme disfrutar cada día junto a ella y mi amada novia, así como también por darme la oportunidad de cumplir este importante logro en mi vida. Gracias Señor por todo.*

*A mis papás, Enrique Cisneros Martínez y Herlinda Leticia Contreras Zenteno, y mi hermano, Eduardo Enrique Cisneros Conteras. No basta estar en las dedicatorias para expresarles toda mi gratitud. Los amo, gracias por todo.*

*A mi dulce, hermosa y amada novia, Frida Paulino González, quien me llena con su luz. Gracias por todo tu apoyo, amor y comprensión. Eres el amor de mi vida. Vamos juntos, humanita vitamina.*

*A Diego Rafael Mora Contreras, mi queridísimo sobrino quien me ha acompañado en los últimos meses en este proceso. Gracias por tu compañía, pláticas y anécdotas, siempre me alegran el día.*

*A mi querida cuñadita, Jennifer Martínez Ruíz. Gracias por todas pláticas, momentos lindos y apoyo, siempre es muy bonito coincidir.*

*A mi toda mi amada familia, quien siempre ha estado a mi lado, motivandome con amor, confianza y respeto. Este logro es nuestro.*

*Quiero dar un agradecimiento especial al Dr. Arturo Rodríguez Gómez, quien es un extraordinario tutor, un excelente humano y un querido amigo. Sus charlas y guías me han ayudado a sanar, crecer y conseguir este gran logro. Muchas gracias por todo su apoyo, paciencia, aportaciones y consejos.*

*A todos mis amigos por todo su apoyo, alegrías y maravillosos momentos que hemos pasado juntos.*

*A mi segundo hogar, mi querida Universidad Nacional Autónoma de México, que me ha arropado y me ha ayudado a crecer disfrutando de sus aulas, sendas, amigos y guías.*

*Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por darme la oportunidad y honor de estudiar su doctorado, permitiéndome crecer y dar otro paso más en mi formación y carrera.*

*Al Instituto de Física de la UNAM, por brindarme el uso de sus instalaciones y equipos para el desarrollo del presente trabajo, así como el uso de sus servicios y apoyo de su excelente personal.*

*Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, que me ha brindado espacios para ampliar y cultivar mis conocimientos.*

*Al Dr. Mayo Villagrán Muniz, miembro de mi comité tutor, por todos los consejos y asesorías que me aportó con paciencia y dedicación a lo largo del doctorado.*

*Al Dr. Alejandro Reyes Coronando, también miembro de mi comité tutor, quien con pericia y amabilidad me nutrió con sus consejos y aportaciones a lo largo de este posgrado.*

*A los investigadores que forman parte de mi jurado por su tiempo y dedicación para la revisión de esta tesis:*

- *Dra. Patricia Goldstein Menache - Facultad de Ciencias - Presidenta*
- *Dr. Arturo Rodríguez Gómez - Instituto de Física - Primer Vocal y Director de Tesis*
- *Dr. Antonio Enrique Salas Reyes - Facultad de Química - Segundo Vocal*
- *Dra. Ana Laura Pérez Martínez - Facultad de Ingeniería - Tercer Vocal*
- *Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa - Instituto de Física - Secretario*

*Al Dr. José Reyes Gasga quien a lo largo de mi estadía en los posgrados del PCeIM me ha brindado su apoyo y amistad, así como permitirme desarrollar mi proyecto con espacios de exposición en el seminario que organiza. Gracias también a todos los miembros del seminario.*

*Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, quien aún sin ser miembro de mi comité tutor o jurado me ha ayudado con sus nutritivos consejos y asesorías.*

*Al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa por su ayuda en la obtención de micrografías y valiosas explicaciones. Al laboratorista Diego Quintero Vargas por su ayuda en la preparación de muestras. Al técnico Antonio Morales Espino por su apoyo en la obtención de patrones de difracción de rayos X. Al técnico Pablo López Arriaga por todo su apoyo.*

*A todas las personas que no he mencionado anteriormente pero me han brindado su apoyo.*

*Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca doctoral que me fue otorgada a lo largo de mi posgrado con CVU No. 781505.*

*Finalmente, agradezco el financiamiento recibido para la realización y publicación de esta tesis proveniente de los proyectos: (a) proyecto PAPIIT-UNAM número IN109020, (b) proyecto PAPIIT-UNAM número IN111723 (Ciudad de México, México), y (c) CONACYT - Apoyos para Adquisición y Mantenimiento de Infraestructura en Instituciones y Laboratorios de Investigación Especializada 2019, con número de proyecto 299881 (bajo la administración técnica del Dr. Arturo Rodríguez Gómez).*

# Resumen

En este trabajo se depositaron contactos conductores transparentes (CCTs) de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) por rocío pirolítico ultrasónico, utilizando un sistema de rocío pirolítico de bajo costo diseñado en nuestro grupo de trabajo, a una temperatura de depósito de 380 °C. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, sílice fundida y cristales de NaCl. Su estructura, morfología, resistencia de capa y transmitancia óptica fueron estudiadas, evaluadas y comparadas con otros CCTs y métodos de depósito para su uso en aplicaciones en dispositivos electrónicos. Se alcanzó una transmitancia del 80 % promedio en el rango visible del espectro electromagnético y una resistencia de capa de 31  $\Omega/\square$ , resultando competitivas con depósitos de ITO.

Además, se utilizaron mapas de contorno para representar gráficamente las figuras de mérito  $FOM_{F\&C}$  y  $FOM_H$ . De esta manera, se demostró que ambas definiciones son casos específicos de una figura de mérito generalizada ( $FOM_G$ ). Utilizando esta  $FOM_G$ , evaluamos la calidad del óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) depositado con el sistema de depósito de diseño propio. Así, se identificó que la definición de Fraser & Cook tiene una mayor resolución que la definición de Haacke. Sin embargo, la definición de Haacke es mucho más útil para una evaluación efectiva de la calidad de los CCTs. También se mostró que si se reescribe la FOM de Haacke utilizando el concepto de figura de mérito generalizada, es posible mejorar su resolución en más de dos órdenes de magnitud.

# Abstract

In this work, transparent conductive contacts (TCCs) of aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al) were deposited by ultrasonic spray pyrolysis, using a low-cost spray pyrolysis system designed in our research group, at a deposition temperature of 380 °C. The films were deposited on glass, fused silica, and NaCl crystals substrates. Their structure, morphology, sheet resistance, and optical transmittance were studied, evaluated, and compared with other TCCs and deposition methods for use in electronic device applications. An average transmittance of 80% was achieved in the visible range of the electromagnetic spectrum, and a sheet resistance of 31  $\Omega/\square$ , resulting in competitiveness with ITO deposits.

Furthermore, contour maps were used to graphically represent the figures of merit  $FOM_{F\&C}$  and  $FOM_H$ . In this way, it was demonstrated that both definitions are specific cases of a generalized figure of merit ( $FOM_G$ ). Using this  $FOM_G$ , we evaluated the quality of aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al) deposited with the in-house designed deposition system. Thus, it was identified that the Fraser & Cook definition has higher resolution than the Haacke definition. However, the Haacke definition is much more useful for an effective evaluation of the quality of TCCs. It was also shown that if the Haacke FOM is rewritten using the concept of a generalized figure of merit, it is possible to improve its resolution by more than two orders of magnitude.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2. Objetivos e hipótesis</b>	<b>11</b>
2.1. Objetivo general	11
2.2. Objetivos específicos	11
2.3. Hipótesis	11
<b>3. Marco teórico</b>	<b>12</b>
3.1. Contactos conductores transparentes: propiedades, características y caracterización	12
3.2. Óxidos conductores transparentes	12
3.2.1. Características generales de los óxidos conductores transparentes	12
3.2.2. Características electrónicas de los óxidos conductores transparentes	13
3.2.3. Modelo de Zanatta	14
3.2.4. Óxidos conductores transparentes más relevantes	15
3.2.5. Características del óxido de zinc y su dopaje	15
3.3. Métodos de depósito de contactos conductores transparentes	16
3.3.1. Técnica de crecimiento: Rocío pirolítico ultrasónico	16
3.3.2. Procesos del rocío pirolítico ultrasónico	17
3.3.3. Parámetros de depósito por rocío pirolítico ultrasónico	18
3.4. Depósito de películas delgadas de ZnO:Al por rocío pirolítico ultrasónico	19
3.4.1. Disolución precursora para el depósito de ZnO:Al	19
3.4.2. Fenómeno de dopaje de ZnO con Al durante el depósito	20
3.5. Figura de mérito para contactos conductores transparentes	20
3.6. Técnicas de caracterización de películas delgadas	21
3.6.1. Espectroscopía UV-Vis	21
3.6.2. Técnica de Van der Pauw	22
3.6.3. Difracción de rayos X (XRD)	24
3.6.4. Microscopía electrónica de barrido	24
3.6.5. Microscopía electrónica de transmisión	25
<b>4. Metodología experimental</b>	<b>27</b>
4.1. Preparación de sustratos	27
4.2. Proceso de depósito (Rocío pirolítico)	27
4.3. Caracterización de películas delgadas	28
<b>5. Resultados</b>	<b>29</b>
5.1. Evaluación de figuras de mérito	29
5.2. Caracterización de películas delgadas de ZnO:Al	38
5.2.1. Caracterización óptica	39
5.2.2. Espesor de depósitos	39
5.2.3. Caracterización eléctrica	39
5.3. Caracterización nanoestructural	42
5.3.1. Caracterización por difracción de rayos X	42
5.3.2. Caracterización por SEM	42
5.3.3. Caracterización por TEM	44
<b>6. Discusión de resultados</b>	<b>45</b>
<b>7. Conclusiones</b>	<b>47</b>
<b>8. Referencias bibliográficas</b>	<b>48</b>
<b>9. Publicaciones originadas de la tesis</b>	<b>54</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Durante las últimas décadas ha habido una importante revolución tecnológica que trae consigo un incremento de interés por parte de la comunidad científica en el estudio de áreas de investigación aplicadas. Una de gran relevancia es la de la microelectrónica y su uso en dispositivos fotovoltaicos [1,2].

Los contactos conductores transparentes (CCT) son materiales que han atraído la atención debido a sus únicas y útiles propiedades [1,3]. Éstos ofrecen un balance entre una elevada conductividad eléctrica (del orden de  $10^{-3} - 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) y una alta transparencia en el rango visible del espectro electromagnético (cerca de un 80% promedio en su transmitancia) [3,4] por lo que son usados en una gran variedad de dispositivos. Los óxidos metálicos dopados, también llamados óxidos conductores transparentes (OCTs), son los más ampliamente utilizados en la actualidad.

Los OCTs han sido considerados materiales atractivos por a su alta conductividad eléctrica y su amplia transparencia en el espectro visible y de infrarrojo cercano [3,5]. Debido a sus características tienen una amplia área de aplicaciones, por ejemplo en celdas solares, diodos de emisión de luz (LEDs), diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), pantallas de cristal líquido, pantallas táctiles, sistemas de conversión fototérmica y ventanas inteligentes [6–8]. La resistencia de capa requerida para un electrodo delgado transparente depende estrictamente del tipo de aplicación que se le dé. Para pantallas táctiles  $200 - 500 \Omega/\square$  es suficiente, mientras que para celdas solares y OLEDs es necesario que sea menor a  $50 \Omega/\square$  junto con una transmitancia superior al 80% [9].

Para evaluar la calidad de los OCTs, los investigadores utilizan el concepto de figura de mérito (FOM). La FOM arroja un valor numérico que proviene de los dos parámetros más importantes de un CCT: la transmitancia (T) y la resistencia de capa ( $R_s$ ). Por tanto, utilizando la misma definición de FOM, es posible comparar la calidad de diferentes CCT. Existen diferentes definiciones de FOM [10]. Sin embargo, las más utilizadas por su simplicidad y principalmente porque se definen utilizando implícitamente el espesor de la película son (1) la de Fraser & Cook, definida como  $FOM_{F\&C} = T/R_s$  [11] y (2) la de Haacke, definida como  $FOM_H = T^{10}/R_s$  [12].

Actualmente, la comunidad científica sigue utilizando activamente ambas definiciones porque les permite comparar sus resultados con estudios publicados anteriormente. No obstante, ambas definiciones deben utilizarse con precaución, ya que existe el riesgo de rechazar un TCO prometedor sólo por tener un FOM aparentemente bajo, o viceversa.

Dentro de los OCTs, el más ampliamente utilizado es el óxido de indio-estaño (ITO) por sus excepcionales características electro-ópticas [13]. Sin embargo, debido a la creciente demanda de dispositivos electrónicos, la escasez de indio y su creciente precio, ha generado la necesidad de encontrar un sustituto a éste [14]. Por su abundancia, bajo costo y estabilidad comparado con el ITO, el óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al o AZO) ha sido estudiado como posible sustituto. Una variedad de técnicas de depósito, como el sputtering [9], depósito por pulsación láser [15,16], recubrimiento por centrifugación (spin coating) [17], sol-gel [8], rocío pirolítico neumático [18] y rocío pirolítico ultrasónico [6,19], han sido usadas para obtener películas de ZnO:Al con baja resistividad eléctrica y alta transparencia óptica. Aunque las técnicas de sputtering y pulsación láser permiten el depósito de películas delgadas de ZnO:Al con buenas propiedades eléctricas y ópticas, son caras debido al requerimiento de un sistema de vacío. Las técnicas de sol-gel, spin coating y rocío pirolítico, son mucho más baratas porque generalmente no necesitan sistemas de vacío. Sin embargo, las técnicas de spin coating y sol-gel toman largos tiempos ya que requieren múltiples procesos de recubrimiento, secado y recocido [8,17].

La técnica de rocío pirolítico es simple y puede ser escalada a grandes áreas, además provee la posibilidad de manipular los parámetros de depósito utilizados con relativa facilidad. Es por ello que se han llevado a

cabo diferentes estudios que utilizan este método de depósito para el depósito de películas de ZnO:Al. No obstante, son pocos los estudios que se han realizado utilizando sistemas de rocío que puedan ser construidos con facilidad y de forma barata, mientras conservan propiedades lo suficientemente adecuadas de películas de ZnO:Al para su uso en diferentes aplicaciones [20,21], y en ocasiones obteniendo películas de ZnO:Al que otorgan resultados interesantes, pero no es posible usarlos en aplicaciones de dispositivos electrónicos [22] o utilizando procedimientos adicionales al depósito [21]. Sin embargo, no hay trabajos que reporten el uso de un sistema de rocío pirolítico muy asequible, de diseño propio y construcción propia, que pueda generar películas delgadas de ZnO:Al de alto rendimiento, es decir, con características optoelectrónicas comparables con un OCT comercial de ITO[21,23]. Es por ello que en este trabajo de investigación se busca realizar depósitos de ZnO:Al competitivos utilizando el sistema de rocío pirolítico de fabricación propia.

# Capítulo 2

## Objetivos e hipótesis

### 2.1. Objetivo general

Realizar el depósito de películas delgadas de ZnO:Al a través de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico por medio del sistema de bajo costo, diseñado por nuestro grupo de trabajo, capaces de representar una alternativa comercial para el ITO en su uso en diversas aplicaciones.

### 2.2. Objetivos específicos

- Determinar los parámetros para llevar a cabo el depósito uniforme de películas delgadas de ZnO:Al a través del uso del sistema de rocío pirolítico.
- Realizar un estudio exhaustivo de las figuras de mérito existentes para determinar cual de ellas es la mas adecuada para evaluar de forma consistente los diferentes CCTs.
- Caracterizar las películas delgadas de ZnO:Al obtenidas a través del uso de las técnicas de UV-Vis, método de Van der Pauw, XRD y microscopía electrónica.
- Comparar las características alcanzadas por las películas delgadas de ZnO:Al obtenidas a través del uso de nuestro sistema de rocío pirolítico, a través del uso de la figura de mérito más conveniente, con las de los CCTs que han reportado las características más competitivas para su uso en aplicaciones diversas.
- Evaluar si las películas de ZnO:Al depositadas a través de nuestro sistema de rocío pirolítico son capaces de rivalizar con las características pertenecientes a las películas de ITO y otros CCTs reportados en la literatura.

### 2.3. Hipótesis

El uso de un sistema de rocío pirolítico de bajo costo y diseño propio para el depósito de películas delgadas de ZnO:Al puede ser una alternativa competitiva y rentable al uso de ITO en aplicaciones optoelectrónicas, gracias a su bajo costo, versatilidad y capacidad de ser reescalado.

# Capítulo 3

## Marco teórico

### 3.1. Contactos conductores transparentes: propiedades, características y caracterización

Los contactos conductores transparentes (CCTs), son materiales eléctricamente conductivos con alta transmitancia óptica en el rango visible del espectro electromagnético. Por lo anterior, ofrecen un balance entre ambas características, pues la brecha prohibida que poseen es más grande que la que poseen los materiales conductores, lo que previene que la luz visible sea absorbida [1,3].

Un CCT debe cumplir con una transmitancia óptica en el rango visible del espectro electromagnético de aproximadamente 80 %, y una baja resistividad (cerca a  $10^{-3} \Omega/\square$ ).

Existe una amplia variedad de CCTs, entre los que se encuentran las capas metálicas ultrafinas, los nanocables metálicos, los polímeros conductores, el grafeno, el óxido de grafeno y diversos óxidos metálicos dopados [1]. Los óxidos metálicos dopados, también llamados óxidos conductores transparentes (OCTs), y son los más ampliamente utilizados en la actualidad.

### 3.2. Óxidos conductores transparentes

#### 3.2.1. Características generales de los óxidos conductores transparentes

Los OCTs pueden ser producidos como conductores tipo-p o tipo-n [24], por lo que abren una amplia gama de circuitos opto-eléctricos ahorradores de energía y aplicaciones tecnológicas [6–8].

Se han obtenido OCTs, con características ópticas adecuadas para su uso en diferentes aplicaciones, mediante el uso de los óxidos de estaño, indio y zinc. Por ejemplo, el bien conocido óxido de indio-estaño (ITO) [13], y el óxido de zinc dopado con menos del 5 % de aluminio [9].

Dos parámetros que son medidas prácticas de la conductividad y transparencia son la resistencia de capa  $R_s$  y la transmitancia promedio dentro del rango visible.  $R_s$  se relaciona con la resistividad [25] mediante la expresión:

$$R_s = \frac{\rho(t)}{t} = \frac{1}{\sigma(t)t} \quad (3.1)$$

siendo  $\rho$  la resistividad eléctrica y  $\sigma$  la conductividad eléctrica, la cual está dada por

$$\sigma = \eta e \mu \quad (3.2)$$

donde  $\eta$  es el número de electrones (portadores de carga)  $e$  es la carga del electrón y  $\mu$  es la movilidad electrónica. Es importante notar que la conductividad eléctrica ( $\sigma$  en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) es función del espesor ( $t$  en cm). Esta dependencia se manifiesta a través de cambios microestructurales que ocurren debido a diferencias en el espesor de las películas. Por otra parte, la unidad de medida de la  $R_s$  es  $\Omega/\square$  que es dimensionalmente equivalente al Ohm ( $\Omega$ ), pero es usada exclusivamente como medida de la resistencia de capa, por lo que no puede ser tomada fuera de contexto.

La transmitancia óptica ( $T$ ) está dada por la razón entre la radiación  $I_0$  que incide en la película y la radiación  $I$  que es transmitida [20,21] a través de la muestra, de forma que

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad (3.3)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica en la región visible medida en  $cm^{-1}$  [26], la cual es obtenida a través de la expresión:

$$\alpha = \sigma_0 \eta \quad (3.4)$$

con  $\eta$  el número de electrones libres y  $\sigma_0$  la sección transversal de absorción. Es preciso mencionar que aún cuando la expresión 3.3 es una ecuación idealizada y se han propuesto ecuaciones que incluyen otros factores que influyen en la transmitancia, como por ejemplo la rugosidad, ésta continua siendo válida y será usada en el presente trabajo por su utilidad y sencillez.

Las influencia del espesor tanto en las propiedades ópticas como en el transporte electrónico, puede ser debida a diferentes factores, como la presencia de capas superficiales ricas en oxígeno, movilidad aumentada resultante del incremento de tamaño de grano y el cambio en la orientación preferencial de los cristales con el espesor. Debido a esta dependencia, ambas propiedades se encuentran fuertemente relacionadas, lo que conduce a una cierta compensación entre ellas. La naturaleza exacta de esta interdependencia es dictada por la influencia de varios parámetros de depósito en las propiedades electro-ópticas de estas películas.

### 3.2.2. Características electrónicas de los óxidos conductores transparentes

El comportamiento de las cargas libres de un material ante una perturbación electromagnética puede ser descrito a través del modelo de Drude [27], el cual supone que el material se encuentra formado por un gas de electrones y por iones estacionarios.

Suponiendo que una onda electromagnética plana se propague en dirección  $u_y$  a lo largo de un medio que tiene un índice de refracción  $n = n_R - in_I$  con  $n_R$  la parte real del índice de refracción y  $n_I$  la parte imaginaria. La ecuación que describe tal onda es:

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{\omega n_I y}{c}\right) \cos\left(\omega t - \left(\frac{n_R y}{c}\right)\right) \quad (3.5)$$

Por tanto, esta onda avanza con velocidad  $c/n_R$ , siendo  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Considerando que la irradiancia está dada por:

$$I(y) = I_0 e^{-\alpha t} \quad (3.6)$$

donde  $I_0$  es la irradiancia en la interfaz y  $\alpha = 2\omega n_I/c$ , el coeficiente de absorción. Es posible interpretar  $1/\alpha$  como la profundidad de penetración. Por tanto, para que un material sea translúcido, la profundidad de penetración deberá ser más grande que su espesor. En el caso de los metales, la profundidad de penetración es muy pequeña, por lo que son opacos. Un aumento de la absorbancia se deberá al aumento de  $n_I$  causado por una nube de cargas libres.

Para que un material sea transparente debe tener una brecha de banda ( $E_g$ ) más grande que la energía de los fotones incidentes en el espectro visible [26], de modo que éstos no exciten los electrones que se encuentran en el nivel de energía correspondiente al orbital molecular ocupado más alto en el estado base, que es llamado el máximo de la banda de valencia (MBV), al menor orbital molecular no ocupado, llamado mínimo de la banda de conducción (MBC) [28].

$$E_g = E_{MBC} - E_{MBV} \quad (3.7)$$

De acuerdo con este modelo simple, al ampliar la brecha de banda de un material a un valor mayor a  $E_g=3.1$  eV, se permite transparencia en el rango visible del espectro (cuyos fotones tienen energías de 1.6 a 3.1 eV).

Para que los portadores de carga confieran al material conductividad eléctrica, deben existir estados cercanos a la banda de conducción que permitan que los portadores realicen transiciones a la banda de conducción con facilidad. Al existir un exceso de electrones, se crean niveles adicionales cercanos al MBC desde donde es posible que los electrones ocupen estados de la banda de conducción mediante excitaciones térmicas.

Es posible conseguir tal exceso de electrones a través de un dopaje interno o externo. El interno es producido mediante la generación de vacancias en la red del material, en el caso de los OCTs por ejemplo, se producen vacancias de oxígeno en la red [28]. Por otra parte, el dopaje externo se produce adicionando átomos de mayor valencia que los pertenecientes a la red. La creación de un exceso de electrones a través de dopaje es llamado dopaje tipo-n, mientras que a la creación de huecos se le conoce como dopaje tipo-p.

Mediante dopaje tipo-n, la banda óptica puede cambiar a través del llamado cambio de Burnstein-Moss [26,29]. Tras este cambio, el estado desocupado más bajo se encuentra más arriba que antes en la banda de conducción. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) cambia y la brecha óptica ( $E_g^{opt}$ ) se ensancha pasando de obedecer la ecuación 3.7 a seguir la ecuación:

$$E_g^{opt} = E_{MBC} - E_{MBV} + E_{BM} \quad (3.8)$$

donde  $E_{BM}$  es el cambio de Burnstein-Moss. La energía que necesita un fotón para excitar un electrón desde la banda de valencia se ha incrementado tras el cambio [30]. Prevenir la excitación de los electrones a estados más altos dentro de la banda de conducción se logra a través de una separación suficientemente grande entre el nivel de Fermi en la banda de conducción y el siguiente nivel energético (de al menos 3.1 eV, como se mencionó anteriormente), evitando así la presencia de absorción óptica [26]. Lo anterior se ilustra en el diagrama de la Figura 3.1.

Las propiedades ópticas de los semiconductores pueden proporcionar información con respecto a la brecha de banda óptica que poseen. La relación entre el coeficiente de atenuación

$$(\alpha h\nu)^{1/a} = A(h\nu - E_g) \quad (3.9)$$

donde  $A$  es una constante,  $E_g$  es la brecha de banda del material y el exponente  $a$  depende del tipo de transiciones que posee el material. Para transiciones directas permitidas  $a = 1/2$  y para transiciones directas prohibidas  $a = 3/2$ , mientras que para transiciones indirectas permitidas  $a = 2$  y para prohibidas  $a = 3$ .

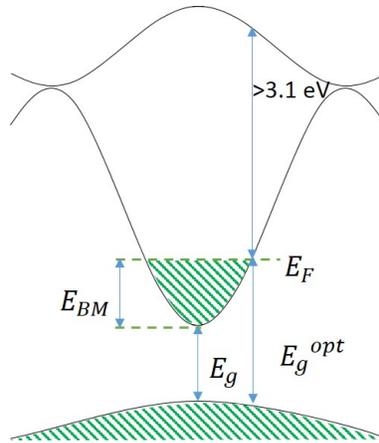


Figura 3.1: Diagrama del efecto de expansión óptica del cambio de Moss-Burstein.

### 3.2.3. Modelo de Zanatta

Este modelo permite determinar la energía de inicio de la absorción ajustando el coeficiente de absorción  $\alpha$  a una función sigmoidea de Boltzmann. En su artículo, Zanatta realizó una profunda discusión sobre las

bases teóricas de su modelo y la fiabilidad de sus resultados [33]. Además, Zanatta demostró que su propuesta es válida para determinar el inicio de la absorción de cualquier semiconductor para el que se conozca  $\alpha$  en función de la energía del fotón, independientemente de la naturaleza de la banda de transición (directa o indirecta).

La determinación del inicio de la absorción mediante el modelo de Zanatta puede resumirse en un procedimiento de tres pasos:

1. Obtener un gráfico de dispersión del coeficiente de absorción del semiconductor ( $\alpha$ ) frente a la energía del fotón ( $h\nu$ ).
2. Realizar un ajuste de la curva del coeficiente de absorción según la función sigmoide-Boltzmann expresada en la siguiente ecuación:

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{x-x_0}{dx}\right)} \quad (3.10)$$

donde  $A_1$  y  $A_2$  son los valores mínimo y máximo del coeficiente de absorción del semiconductor estudiado respectivamente,  $x_0$  es el valor numérico de la coordenada  $x$  (energía del fotón) correspondiente al punto en el que el coeficiente de absorción se encuentra a medio camino entre  $\alpha$  mínimo ( $A_1$ ) y  $\alpha$  máximo ( $A_2$ ) y  $dx$  es la pendiente de la región central de la curva sigmoidea.

3. Identificar los valores de  $x_0$  y  $dx$  a partir de los resultados del ajuste de Boltzmann, y luego introducirlos en la ecuación:

$$E_{Absorción}^{Inicio} = x_0 - (4,3 \times dx) \quad (3.11)$$

### 3.2.4. Óxidos conductores transparentes más relevantes

A lo largo de las últimas décadas se han estudiado una gran cantidad de OCTs, de entre ellos algunos de los más ampliamente estudiados son el ITO, el óxido de zinc dopado con aluminio, el óxido de zinc dopado con indio (ZnO:In), entre otros.

En dispositivos comerciales, el ITO es el CCT más usado debido a sus propiedades ( $R_s \sim 10 \Omega/\square$  y  $T > 85\%$ ) [13,34,35]; sin embargo debido a la alta demanda que ha tenido en los últimos años y la poca abundancia de indio, se ha incrementado su precio y su suministro se ha complicado [36]. Por ello existe un gran interés por obtener CCTs a bajo precio, que sean capaces de competir con las propiedades ópticas y electrónicas del ITO [14].

De entre las alternativas, el sustituto más prometedor del ITO es el ZnO:Al pues presenta ventajas como la abundancia de zinc y aluminio en la naturaleza, propiedades ópticas y electrónicas competitivas propiedades ( $R_s \sim 20 \Omega/\square$  y  $T > 80\%$ ) [37], alta estabilidad química y nula toxicidad [38–40]. Por lo anterior, la comunidad científica ha llevado a cabo estudios extensivos sobre las propiedades, aplicaciones y métodos de depósito de las películas delgadas de ZnO:Al [7,41,42]. Pese a ello, aún no se ha conseguido que las características del ZnO:Al sean suficientemente cercanas a las que presenta el ITO, especialmente con respecto a su espesor, como para reemplazarlo en diversas aplicaciones y dispositivos [36].

### 3.2.5. Características del óxido de zinc y su dopaje

Las películas delgadas de ZnO conservan la estructura wurtzita presente en el ZnO en bulto y son compuestas por cristales columnares con tamaños de grano en el rango de 50 – 300 Å [25]. La figura 3.2 ilustra la estructura cristalina del ZnO [43]. En adición a lo anterior, el ZnO es un compuesto semiconductor con una ancha brecha de banda (3.37 eV) [44], que es adecuado para aplicaciones optoelectrónicas con longitud de onda corta debido a su alta transparencia en la región del ultravioleta cercano y visible.

Es importante mencionar que el ZnO no es estable, especialmente a altas temperaturas, por lo que dopar el ZnO puede reducir dicha desventaja. El dopamiento se logra sustituyendo catiónicamente átomos  $Zn^{2+}$

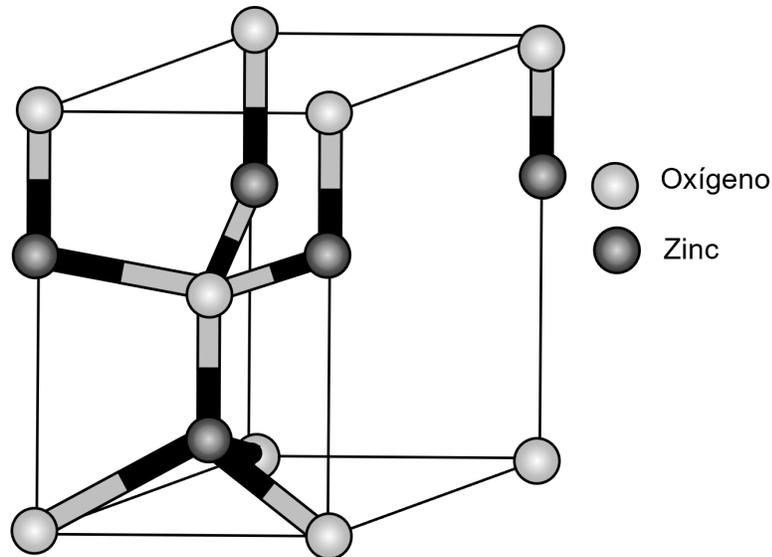


Figura 3.2: Celda unidad de estructura cristalina de ZnO. Las esferas grises corresponden al oxígeno, las negras al zinc.

con átomos de elementos con mayor valencia y con un átomo trivalente como los de aluminio y galio. La eficiencia de los elementos dopantes depende de la electronegatividad y diferencia entre su radio atómico y el radio iónico del zinc [45].

En diversos artículos de revisión de CCTs, los autores sitúan empíricamente las propiedades del ZnO:Al muy cercanas a las del ITO demostrando la posibilidad de usarlo como sustituto [1,46,47]. Es debido a esto que continúa siendo actualmente estudiado.

### 3.3. Métodos de depósito de contactos conductores transparentes

Algunos de los métodos de depósito de películas delgadas más empleados para el crecimiento de CCTs son el depósito por sputtering (el cual es un proceso de depósito físico que consiste en la extracción de átomos de la superficie de un blanco sólido a través de su bombardeo con iones energéticos. Éste método también es llamado pulverización catódica) [48,49], vapor químico [7], haz pulsado [50], sol-gel [41,51] y rocío pirolítico [20,45,52,53]. Éstos métodos presentan ventajas y desventajas entre sí debido a las diferentes condiciones de depósito que poseen, lo que produce ligeras variaciones en la microestructura de las películas fuertemente relacionadas con las propiedades ópticas y electrónicas. Mientras las técnicas de vapor químico, sputtering y haz pulsado requieren equipos de vacío para llevar a cabo el depósito de películas delgadas, las técnicas de sol-gel y rocío pirolítico son en general más baratas debido a la ausencia de este requerimiento, sin embargo estas técnicas generalmente requieren altas temperaturas para su depósito o recocido. En el caso de la técnica de sol-gel, la preparación de películas de OCT toma largos periodos de tiempo (de al menos 180 minutos)[41,51] y requiere de múltiples procesos de recubrimiento, secado y recocido a altas temperaturas (400 – 500 °C) [20,21]. Por su parte, la técnica de rocío pirolítico requiere que el sustrato se encuentre a una temperatura suficientemente alta para descomponer los precursores químicos, dando origen a una reacción pirolítica en la superficie del sustrato que garantiza las mejores condiciones de crecimiento de la película delgada.

#### 3.3.1. Técnica de crecimiento: Rocío pirolítico ultrasónico

La técnica de rocío pirolítico consiste en rociar un compuesto disuelto en un líquido de bajo punto de ebullición sobre una superficie caliente para efectuar un proceso de pirólisis.

Esta técnica involucra reacciones químicas térmicamente estimuladas entre finas gotas de diferentes especies químicas. Para el uso de esta técnica, una disolución que contiene sales solubles de los átomos constituyentes del compuesto buscado, es rociada a un sustrato caliente en forma de finas gotas que pasan por una descomposición pirolítica justo antes de llegar a éste. La energía térmica necesaria para la descomposición y recombinación del material es suministrada por el sustrato, el cual se encuentra a una alta temperatura [54].

Mientras que la atomización neumática de la disolución, llevada a cabo antes de ser transportada al sustrato, se hace comúnmente con aire a presión forzando a la disolución a pasar por un pequeño agujero que produce un chorro de finas gotas, la técnica de pulverización ultrasónica de la disolución consiste en excitar el precursor con un atomizador ultrasónico (100 W, 2.56 MHz) [54].

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico es simple y económica. Permite obtener películas delgadas homogéneas y con alta adherencia al sustrato donde se lleva a cabo el crecimiento. Otra ventaja que presenta esta técnica es la posibilidad de llevar a cabo depósitos sobre grandes áreas y superficies irregulares [55].

El crecimiento de una película delgada a través de esta técnica es producto de una reacción que toma lugar en la superficie caliente del sustrato cuando una disolución, que contiene sales solubles de átomos constituyentes del compuesto y es generalmente acuosa, es rociada en forma de finas gotas con la ayuda de un gas de arrastre. A través de esta disolución precursora es posible agregar con facilidad dopantes al producto final. La figura 3.3 muestra un diagrama del sistema de depósito por rocío pirolítico.

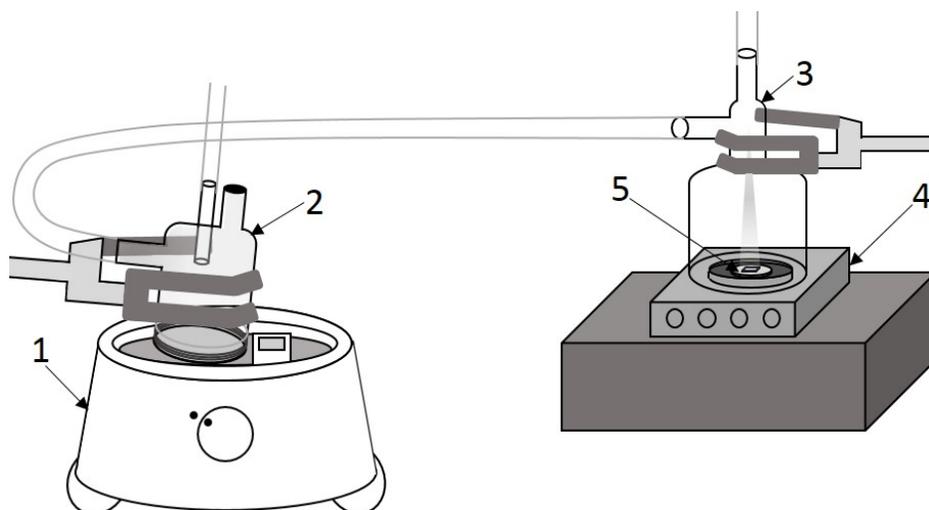


Figura 3.3: Diagrama de rocío pirolítico ultrasónico: 1) pulverizador ultrasónico, 2) cilindro de atomización, 3) campana de depósito, 4) mufla, 5) sustrato.

Para realizar depósitos a través del método de rocío pirolítico ultrasónico, deben producirse una serie de procesos [54], mismos que se describirán a continuación.

### 3.3.2. Procesos del rocío pirolítico ultrasónico

#### *Atomización ultrasónica.*

La disolución precursora es convertida en aerosol a través de ondas ultrasónicas. Para ello se utiliza un sistema ultrasónico, que genera ondas ultrasónicas (10 KHz-10 MHz) a través del uso de un piezoeléctrico que entran en resonancia con la disolución. Cuando se sobrepasa cierto umbral de intensidad, se producen gotas muy pequeñas, generando así el aerosol.

#### *Transporte.*

El aerosol es arrastrado hasta el sustrato por medio del flujo laminar de dos gases llamados gas de arrastre y gas director, los cuales no deben reaccionar con ningún compuesto del aerosol ni incorporarse al mismo, a

través de un conducto.

#### *Pirólisis.*

Los disolventes del aerosol se evaporan conforme se aproximan al sustrato caliente, lo que produce una reacción pirolítica sobre la superficie del éste. Los productos de la reacción son depositados en la superficie del sustrato.

Por otra parte, para llevar a cabo el depósito de las películas delgadas a través de este método, es necesario tener control sobre los parámetros de depósito [55], como se describe a continuación.

### 3.3.3. Parámetros de depósito por rocío pirolítico ultrasónico

#### *Concentración de la disolución.*

A través de este parámetro es posible controlar el porcentaje de dopaje que tendrá la película delgada resultante del depósito. Es necesario conocer la solubilidad de los compuestos y la temperatura de descomposición de los mismos para alcanzar reproducibilidad.

#### *Flujo de los gases de transporte.*

Para realizar el transporte del aerosol se utilizan dos gases de transporte, el gas de arrastre y el gas director. El control del flujo de ambos gases es esencial:

El gas de arrastre se utiliza para transportar el aerosol desde la zona en la que se produce el aerosol hasta la zona en donde se encuentra el sustrato. Se debe evitar la presencia de turbulencias. Del mismo modo es necesario que la tasa de flujo de este gas no sobrepase la tasa de producción de aerosol, de modo que se obtenga homogeneidad en el flujo de aerosol transportado.

El gas director es usado para dirigir el aerosol, previamente transportado por el gas de arrastre, hasta el sustrato de una forma homogénea, continua y estable. El flujo de este gas debe ser lo suficientemente grande para evitar que el aerosol reaccione antes de llegar al sustrato, pero suficientemente pequeño de modo que la reacción tenga suficiente tiempo para llevarse a cabo.

#### *Temperatura del sustrato.*

La temperatura es el parámetro más relevante para el proceso de esta técnica de depósito, pues influye directamente en la reacción pirolítica que se lleva a cabo durante el proceso de depósito, misma que determina las propiedades del material depositado

En la figura 3.4 se muestra un diagrama esquemático, basado en el propuesto por Viguie y Spitz [56] y en el presentado por Dainius y Perednis [55], de las etapas de descomposición de la disolución precursora que exhibe cuatro situaciones posibles dependientes de la temperatura que se explican a continuación:

Situación A. Dado que el sustrato se encuentra a baja temperatura, las gotas del aerosol llegan a su superficie aún en fase líquida, lo que provoca que el solvente de la disolución se evapore lentamente, dejando así un precipitado dividido sobre el sustrato.

Situación B. El sustrato se encuentra a mayor temperatura que en la situación anterior, lo que le proporciona el tiempo suficiente al solvente para evaporarse antes de llegar al sustrato, provocando a su vez que el precipitado lo alcance en fase sólida.

Situación C. El sustrato está a temperatura tal que la evaporación del solvente y la sublimación del precipitado se producen en sucesión, lo que ocasiona que los vapores generados se propaguen sobre el sustrato reaccionando pirolíticamente, produciendo así el compuesto final buscado.

Situación D. El sustrato se encuentra a mayor temperatura que en la situación C, provocando que la reacción química se lleve a cabo antes de que el sustrato sea alcanzado por los vapores, dando lugar al depósito de

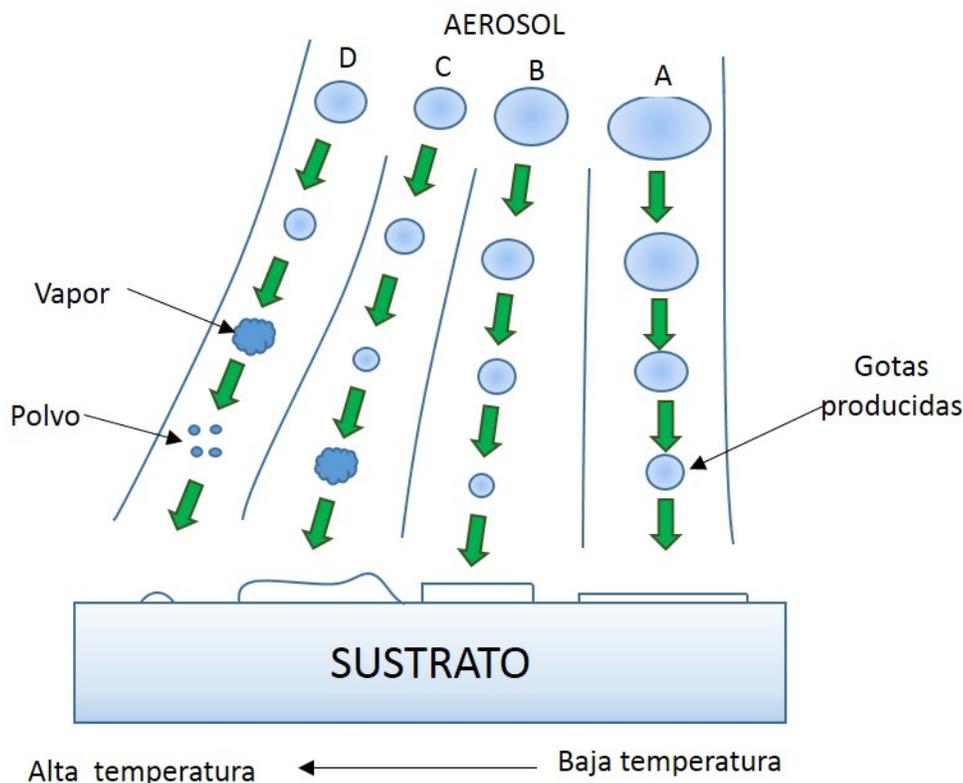


Figura 3.4: Etapas de descomposición de la disolución precursora en función de la temperatura. Las líneas del diagrama dividen las situaciones A, B, C y D en función de la temperatura del sustrato.

fino polvo sobre este. Figura 4: Etapas de descomposición de la disolución precursora en función de la temperatura. Las líneas del diagrama dividen las situaciones A, B, C y D en función de la temperatura del sustrato.

Con base en lo anterior resulta conveniente realizar los depósitos bajo las condiciones mostradas en la situación C, ya que con estas se produce una buena adherencia de la película al sustrato y con ello se consigue que las propiedades ópticas tengan mayor calidad que en las situaciones descritas en las situaciones A, B y D.

#### *Tiempo de depósito.*

Este parámetro es naturalmente importante para las características que obtendrá nuestro depósito, debido a que mientras mayor sea el tiempo de depósito, mayor será el tiempo en que se producirá el crecimiento del compuesto buscado en la superficie del sustrato, lo que trae consigo un mayor espesor de la película delgada que, como vimos en la sección 5.2.1, influye directamente en las propiedades del producto.

### 3.4. Depósito de películas delgadas de ZnO:Al por rocío pirolítico ultrasónico

#### 3.4.1. Disolución precursora para el depósito de ZnO:Al

Para la preparación de la disolución precursora para el depósito de ZnO:Al, el solvente más utilizado es una mezcla de metanol anhidrico, agua desionizada (se debe desionizar con el fin de evitar que la interacción de los iones en la reacción de pirólisis produzca cualquier efecto indeseado en el crecimiento de las películas de ZnO:Al) y ácido acético (que evita la precipitación de hidróxido de zinc [38] y mejora la transparencia de la disolución) en diferentes proporciones [20,38,57,58], sin embargo también es posible usar en la solución

alcohol isopropílico [53], etanol [59] o 2-metoxietanol y monoetanolamina [60] en lugar de metanol anhídrico. Las mezclas antes mencionadas, además de no presentar reacciones, tienen bajas temperaturas de ebullición, lo que ayuda a que la reacción de pirólisis se efectúe.

Para la formación de ZnO, es usual agregar como soluto a la disolución precursora dihidrato de acetato de zinc [ $Zn(CH_3CO_2)_2 + 2H_2O$ ], generalmente con una molaridad de 0.2 M, sin embargo, también se ha reportado el uso de cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) como soluto.

Enfocándonos en los casos en los que el compuesto dihidrato de acetato de zinc es usado en la producción de la disolución precursora, se ha reportado que en la presencia de vapor y suficiente temperatura, se lleva a cabo la siguiente reacción



donde  $CH_3COOH$  es ácido acético. Durante la reacción de pirólisis también se producen gases indefinidos [61].

Por otra parte, diversos compuestos precursores han sido ocupados para llevar a cabo el dopaje de ZnO con aluminio, entre ellos los más populares son, el cloruro de aluminio [ $AlCl_3$ ] [22,57,62,63], el nitrato de aluminio [ $Al(NO_3)_3$ ] [6,60] y el acetilacetato de aluminio [ $Al(C_5H_7O_2)_3$ ] 3 at. % [20,45,58], siendo este último el compuesto usado en el presente trabajo.

### 3.4.2. Fenómeno de dopaje de ZnO con Al durante el depósito

La descomposición del  $Al(C_5H_7O_2)_3$  en un flujo de gas a temperaturas en el rango de 257 a 300 °C, puede resultar en la formación de partículas muy finas de  $Al_2O_3$  y temperaturas mayores que 300 °C forman otros compuestos de aluminio [64].

En el caso de depósitos llevados a cabo a una temperatura mayor a 300 °C, las gotas de la disolución precursora llegarán a la superficie del sustrato, por lo que las moléculas de  $Zn(CH_3CO_2)_2$  serán completamente descompuestas por la reacción pirolítica (3.12), que lleva a la eficaz formación de una película de ZnO.

De forma simultánea a la reacción (3.12), las moléculas de  $Al(C_5H_7O_2)_3$  también son descompuestas completamente, lo cual, como se ha mencionado con anterioridad, forma compuestos de aluminio, lo que produce la incorporación de una pequeña cantidad de átomos de aluminio en el crecimiento de la película de ZnO, mediante la sustitución de átomos de zinc, consiguiendo así el dopaje buscado.

Este dopamiento sustitucional se lleva a cabo debido a que, como se mencionó en la sección 4.2.5, los cationes  $Zn^{2+}$  de la estructura wurtzita son sustituidos con átomos de elementos con mayor valencia, en este caso aluminio.

Las sustituciones atómicas (Al-Zn) otorgan un electrón de valencia extra al sistema, ya que los átomos de Al poseen tres electrones de valencia y los átomos de Zn tienen sólo dos electrones de valencia, generando así un electrón libre en la banda de conducción, disminuyendo así la resistividad de la película depositada [20].

## 3.5. Figura de mérito para contactos conductores transparentes

Para evaluar la calidad de los CCTs, se usa el concepto de figura de mérito (FOM). A través de una FOM se le otorga un valor numérico a cada CCT proveniente de los dos parámetros más importantes para un CCT, transmitancia y resistencia de capa. Esto hace posible comparar la calidad de diferentes CCTs. De entre las definiciones existentes de FOM, las más ampliamente usadas por su simplicidad y principalmente por su dependencia del espesor de la película son la de Fraser & Cook y la de Haacke.

En 1972 D. B. Fraser y H. D. Cook definieron de manera no rigurosa una figura de mérito ( $T/R_s$ ) que les permitió evaluar la calidad de los CCTs de óxido de indio y estaño crecidos bajo diferentes condiciones de depósito [11]. Cuatro años más tarde, G. Haacke expresó la FOM de Fraser & Cook en términos de espesor de la película, conductividad eléctrica y coeficiente de absorción óptica. Maximizando esa función, Haacke demostró que, utilizando la definición de Fraser & Cook, se obtienen valores máximos de FOM en películas con transmisiones tan bajas como el 37% [12]. Sin embargo, a efectos prácticos, un CCT con sólo un 37% de transmitancia ha perdido su carácter transparente.

Por ello, Haacke redefinió la figura de mérito como  $T^x/R_s$  y observó que para valores de  $x$  iguales a 10, la nueva FOM se maximizaba en películas con transmitancias superiores al 90%. Incluso mencionó la posibilidad de utilizar  $x = 20$  y  $x = 100$  para forzar valores máximos de FOM en CCTs con transmitancias exclusivamente superiores al 95% y al 99% respectivamente. La publicación de Haacke llevó a la comunidad a utilizar su definición de figura de mérito con mayor frecuencia.

No obstante, la definición de Fraser & Cook no ha sido totalmente desaprobada. De hecho, una breve revisión del estado del arte nos permite identificar que la definición de Haacke se utiliza en algunas ocasiones [65–68], pero la definición de Fraser & Cook en otras [20,69–72]. Lo anterior, sin explicar claramente cuáles son los criterios de selección de una u otra. También llama la atención el hecho de que, incluso cuando Haacke definió su FOM como  $T^x/R_s$ , ningún autor haya decidido asignar a  $x$  un valor distinto de 10.

## 3.6. Técnicas de caracterización de películas delgadas

### 3.6.1. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía ultravioleta-visible tiene por base la promoción de un electrón que pasa de un estado base a un estado excitado que se presenta al absorber radiación electromagnética en un rango de 310 a 2300 nm de longitud de onda  $\lambda$ .

Por lo anterior, al hacer incidir un haz de radiación UV-Vis sobre una muestra, la intensidad del mismo al atravesar la muestra presentará una pérdida energética, es decir, pasa de una intensidad inicial previa a la incidencia  $I_0$  a una final atenuada  $I$ . La transmitancia que una muestra presenta es la fracción de la intensidad del haz que prevaleció tras incidir en la muestra a un ángulo de incidencia de  $90^\circ$ . Es común el uso de una transmitancia promedio, a través de la siguiente expresión

$$T(\%) = \left( \frac{I}{I_0} \right) 100\% \quad (3.13)$$

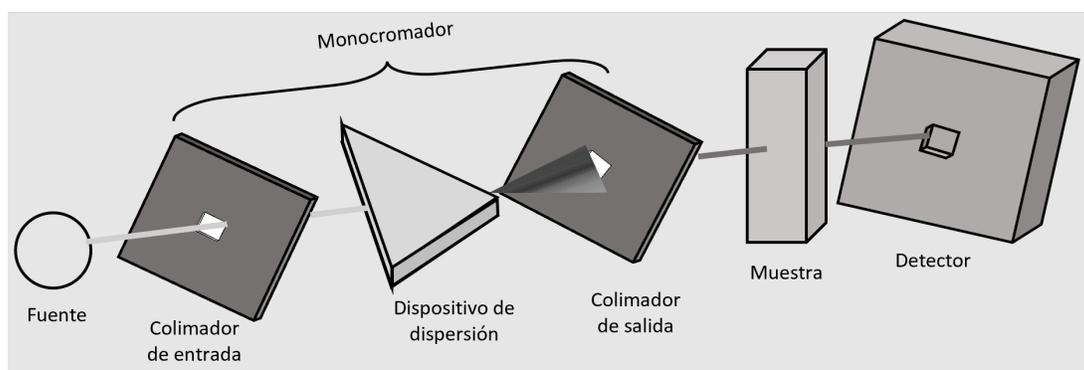


Figura 3.5: Diagrama general de un espectroscopio UV-Vis.

La medición del espesor de películas delgadas transparentes puede llevarse a cabo de forma rápida, precisa y no destructiva mediante dicha técnica. Un diagrama del espectroscopio [32] UV-Vis puede observarse en

la figura 3.5.

A través de esta técnica también es posible conocer el espesor  $t$  de una película delgada usando el modelo de Manifacier [73]. Este se calcula a partir del conocimiento de las longitudes de onda en las que el espectro de transmitancia en función de la longitud de onda presenta máximos o mínimos, el índice de refracción  $n$  de la película y el ángulo de incidencia  $\theta_0$  del haz sobre la película [74], a partir de la siguiente ecuación:

$$t = \frac{M_{ab}\lambda_a\lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n^2 - \text{sen}^2\theta_0)^{1/2}} \quad (3.14)$$

donde  $\lambda_a$  y  $\lambda_b$  son las longitudes de onda asociadas a dos máximos o mínimos del espectro y  $M_{ab}$  es el número de franjas que separan estos máximos o mínimos, de tomarse máximos o mínimos consecutivos  $M_{ab} = 1$ . Además, si el ángulo de incidencia  $\theta_0$  es de  $0^\circ$  y se toman dos máximos o mínimos consecutivos, la expresión 3.14 para obtener el espesor  $t$ , se reduce a:

$$t = \frac{\lambda_a\lambda_b}{2n(\lambda_a - \lambda_b)} \quad (3.15)$$

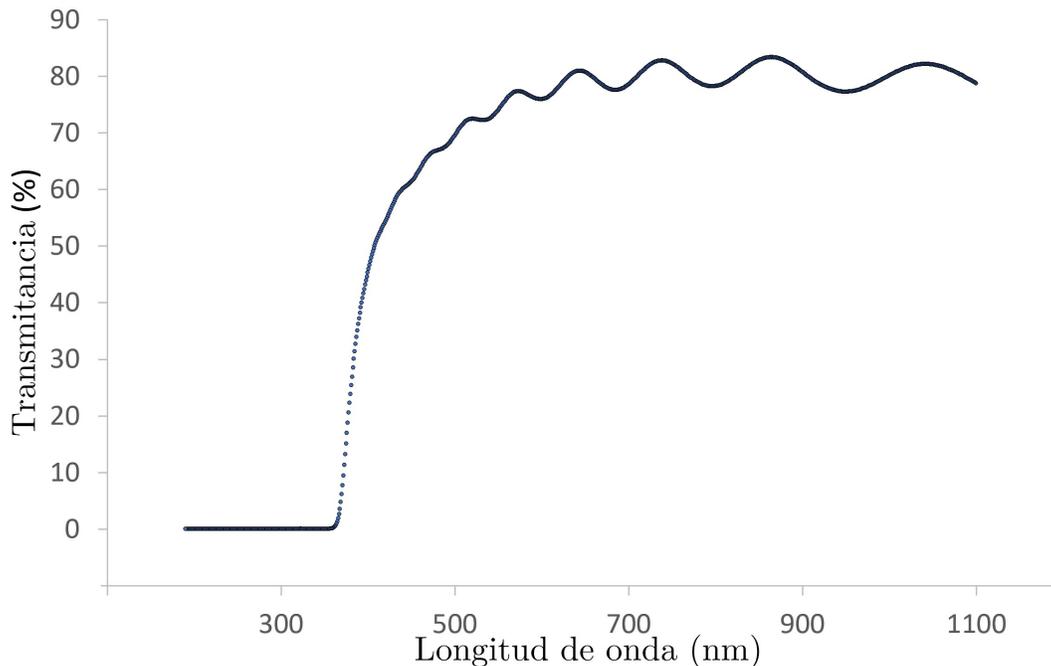


Figura 3.6: Ejemplo de espectro de transmitancia típico de una película delgada de ZnO:Al

Para obtener el promedio de la transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético se promedian las transmitancias obtenidas del espectro UV-Vis con longitudes de onda de 400 a 780 nm. Un ejemplo de espectro de transmitancia óptica es presentado en la figura 3.6.

### 3.6.2. Técnica de Van der Pauw

Basados en el trabajo de Van der Pauw [76,77], es posible obtener las mediciones de  $R_H$  y la movilidad de carga en un material conductor, éstas son comúnmente llevadas a cabo cortando la muestra en forma de una barra.

La barra es provista con contactos de corriente  $M$  y  $N$  y contactos de voltaje  $O$ ,  $P$ ,  $Q$  y  $R$ , como se ilustra en la figura 3.7. La resistividad es encontrada de la diferencia de potencial y la distancia entre los

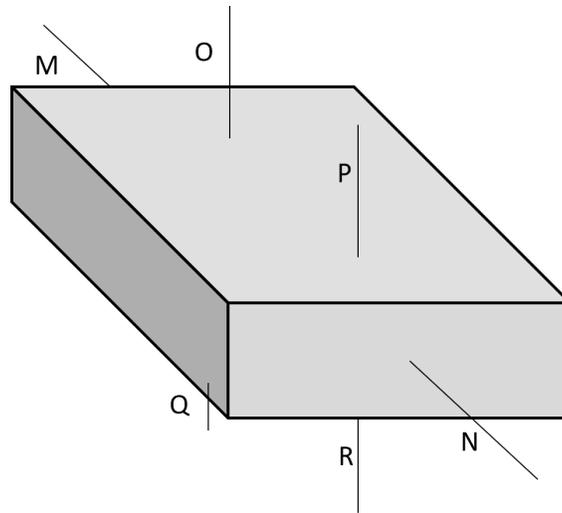


Figura 3.7: Forma clásica de muestras usadas para mediciones de su resistividad.

contactos  $O$  y  $P$ , la corriente  $i$  y las dimensiones de la barra. Para determinar el coeficiente Hall, la barra se somete a un campo magnético  $B$  a apropiados ángulos de la dirección de la corriente y la línea que conecta diamétricamente los contactos opuestos  $O$  y  $Q$ . El coeficiente de Hall se obtiene entonces de la diferencia de potencial que se produce entre estos contactos [76].

Sin embargo, no con todas las muestras es posible tener la forma de barra, por lo que para poder medir la resistividad y el coeficiente Hall en dichas muestras, se requiere otra configuración (método de Van der Pauw).

Para llevar a cabo el método de medición del coeficiente Hall en dichos casos, es necesario satisfacer las siguientes condiciones [76]:

1. La muestra debe tener espesor uniforme y no tener huecos.
2. Los contactos deben ser suficientemente pequeños.
3. Los contactos deben encontrarse en la periferia de la muestra.

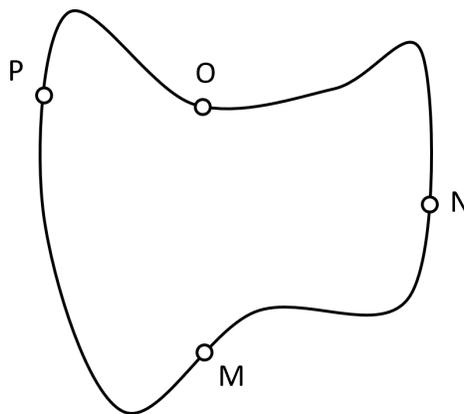


Figura 3.8: Muestra de forma arbitraria con cuatro contactos  $M$ ,  $N$ ,  $O$  y  $P$  en su periferia.

Si se toma la muestra de la figura 8, con los pequeños contactos  $M$ ,  $N$ ,  $O$  y  $P$ , y le aplicamos una corriente

$i_{MN}$  y la quitamos en el contacto  $N$ , se puede medir la diferencia de potencial  $V_P - V_O$  [76] y definir:

$$R_{MN,OP} = \frac{V_P - V_O}{i_{MN}} \quad (3.16)$$

y análogamente, se define:

$$R_{NO,PM} = \frac{V_M - V_P}{i_{NO}} \quad (3.17)$$

Estas resistencias deben satisfacer la ecuación deducida por J.L. Van der Pauw:

$$\exp\left(\frac{-\pi t}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{NO,PM}\right) = 1 \quad (3.18)$$

(5.17) Donde  $t$  es el espesor de la muestra y  $\rho$  la resistividad. Si el espesor de la muestra y las resistencias  $R_{MN,OP}$  y  $R_{NO,PM}$  son conocidas, la solución para  $\rho$  de la ecuación anterior como función de las resistencias, está dada por:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} f \quad (3.19)$$

con  $f$  una función de la razón  $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$  [76], cuya forma aproximada es:

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_{MN,OP} - R_{NO,PM}}{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}\right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{MN,OP} - R_{NO,PM}}{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}\right)^4 \left[\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12}\right] \quad (3.20)$$

Una vez conocido lo anterior, también es posible calcular la resistencia de capa utilizando un sistema de cuatro puntas siguiendo la siguiente ecuación:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} = 4,5423 \frac{\Delta V}{I} \quad (3.21)$$

donde  $\Delta V$  es el cambio de voltaje medido entre los contactos interiores e  $I$  es la corriente aplicada entre los contactos exteriores.

### 3.6.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más importantes y ampliamente usadas para el estudio de materiales cristalinos, es decir, en los que los átomos de la muestra se encuentran ordenados periódicamente, formando una red, logrando con ello identificar los arreglos estructurales de átomos o moléculas o bien, si la cristalinidad del material es desconocida, obtener información de la misma [78].

Cuando un haz de rayos X choca con material cristalino con un ángulo de incidencia  $\theta$ , una fracción del haz es dispersada por la capa ordenada de átomos en la superficie, la porción no reflejada penetra a una segunda capa de átomos, donde ocurre el mismo fenómeno, y así sucesivamente. El efecto acumulativo de tales dispersiones, producidas por las capas del cristal con separaciones regulares, forma el llamado patrón de difracción en escala  $2\theta$ , cuyos máximos corresponden a los planos que producen interferencia constructiva (que cumplen la ley de Bragg), a estos planos se les asocian índices llamados índices de Miller.

### 3.6.4. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se utiliza para estudiar la superficie de los sólidos. Este se basa en el barrido de la superficie de la muestra por medio de un haz de electrones de sección transversal pequeña, generando así una imagen punto a punto de ella.

Cuando el haz de electrones incide en la muestra, son producidas señales diversas que nos permiten llevar a cabo su estudio y caracterización. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos [79], ilustrados en la figura 3.9.

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de

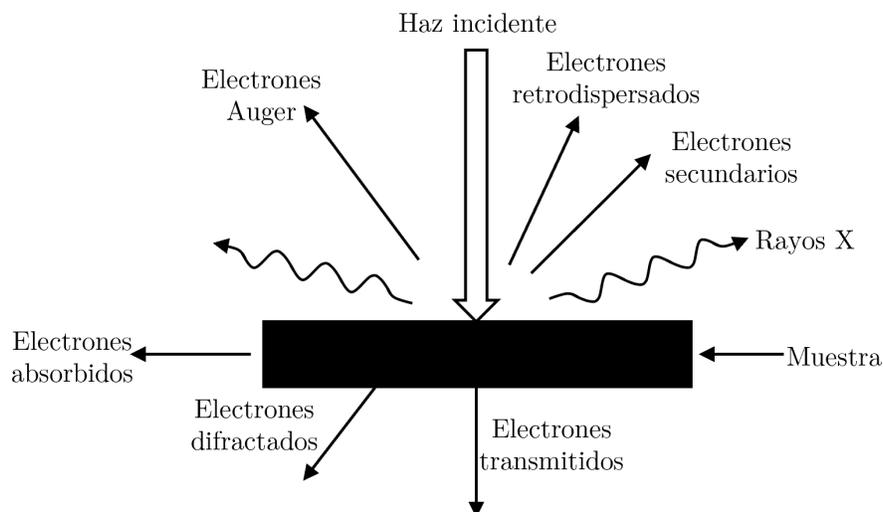


Figura 3.9: Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

información para la microscopía electrónica de barrido. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer un análisis químico de ella a través de la espectroscopía de energía dispersiva de aquellos (EDS).

Las señales recibidas en el detector colocado por encima de la superficie que golpea el haz electrónico, no son confinadas a la superficie de la muestra, sino a un volumen dentro de esta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material antes de ser detectados [79].

Los electrones secundarios son aquellos que emergen del material con una energía inferior a 50 eV tras tener (en su mayoría) choques inelásticos con los átomos del material, estos proporcionan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

Los electrones retrodispersados en cambio, son aquellos que emergen de la muestra con una energía mayor a 50 eV después de haber interactuado con ella, en su mayoría mediante colisiones elásticas. La señal proveniente de estos electrones otorga una imagen cualitativa de zonas en la muestra con diferente número atómico medio. A mayor número atómico mayor intensidad, debido a que el peso del núcleo impide que el haz sea transmitido. Por ello, los electrones retrodispersados permiten la distinción de fases de un material con diferentes composiciones químicas [78].

### 3.6.5. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de imagen que permite la observación de objetos a escala nanométrica mediante el uso de haces de electrones proporcionando información detallada sobre la estructura interna y la composición química de los materiales.

La TEM se basa en la interacción de los electrones con la muestra y la formación de imágenes mediante la captación y amplificación de los electrones transmitidos. Al atravesar la muestra, los electrones interactúan con los átomos y sus componentes, produciendo diversas interacciones como la dispersión elástica, la dispersión inelástica y la difracción.

La dispersión elástica se produce cuando los electrones chocan con los átomos de la muestra y cambian de dirección sin perder energía. La dispersión inelástica, por otro lado, ocurre cuando los electrones pierden energía y cambian de dirección debido a la interacción con los átomos. La difracción se produce cuando los electrones interactúan con la estructura atómica de la muestra y se desvían en ángulos específicos, produ-

ciendo patrones de difracción característicos que permiten la identificación de la estructura cristalina de la muestra.

La imagen de la muestra se forma mediante la captación y amplificación de los electrones transmitidos después de su interacción con la muestra. Estos electrones son recogidos por un detector de electrones y se utilizan para producir una imagen en el monitor de visualización.

# Capítulo 4

## Metodología experimental

### 4.1. Preparación de sustratos

Para el depósito de las películas delgadas de ZnO:Al se utilizaron sustratos de vidrio, sílice fundida y cristales de NaCl, con el fin de tener la oportunidad de realizar estudios de diferentes características de los depósitos. Las películas realizadas sobre sustratos de vidrio permitieron su estudio en posibles aplicaciones industriales, los depositados sobre sílice fundida el estudio de características ópticas más precisas y los crecidos sobre cristales de NaCl, el estudio más profundo de características estructurales a través de microscopía electrónica de transmisión.

Los sustratos de vidrio y sílice fundida contaron con dimensiones de 1.25 cm x 1.25 cm, los cuales han sido cortados con el uso de un lápiz de punta de diamante. El proceso de limpieza de los sustratos de vidrio y consistió en baños ultrasónicos con diferentes soluciones, cada uno de 5 minutos a temperatura ambiente en el siguiente orden: (i) tricloroetileno para remover cualquier tipo de grasa; (ii) metanol ( $CH_4O$ ) para eliminar los residuos de tricloroetileno; (iii) acetona ( $C_3H_6O$ ) para retirar partículas orgánicas; (iv) metanol de nuevo, con el fin de eliminar residuos de acetona. Finalmente, se utilizaron chorros de nitrógeno ( $N_2$ ) a alta presión para secar los sustratos antes de usarlos.

### 4.2. Proceso de depósito (Rocío pirolítico)

Para el depósito se usó un sistema de rocío pirolítico de bajo costo y diseño propio del grupo de investigación de rocío pirolítico ultrasónico, cuyo diagrama esquemático se detalla en la Figura 4.1. La disolución precursora utilizada fue compuesta por acetato de zinc dihidratado [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ] (0.2 M) más 3 % de porcentaje atómico de acetyl acetato de aluminio [ $Al(C_5H_7O_2)_3$ ] (0.2 M) diluido en 8.7 partes de metanol anhidro como fuente de aluminio, 1 parte de agua desionizada y 0.3 partes de ácido acético para estabilizar la disolución, mezclado a temperatura ambiente durante 10 minutos, resultando en un contenido del 3 % de Al por volumen. Los depósitos se realizaron a una temperatura de 380 °C durante 16 minutos. Estos parámetros fueron obtenidos a través del depósito de películas de ZnO:Al a saltos de 10 °C iniciando en 300 °C ya que se ha mostrado a través de estudios de TGA que el [ $Al(C_5H_7O_2)_3$ ] se descompone a temperaturas mayores que ésta. De la misma manera, se realizaron depósitos variando 30 segundos entre depósitos, hasta obtener las mejores características de transmitancia y conductividad, así como reproducibilidad. Se empleó nitrógeno de ultra alta pureza como gas de arrastre y director.

El sistema utilizado para realizar nuestros depósitos de ZnO:Al es un sistema de rocío pirolítico de diseño propio montado dentro de una caja de acrílico transparente, la cual se encuentra conectada a un extractor que permite retirar cualquier gas remanente producto del proceso pirolítico o el transporte de rocío. El sistema consta de un atomizador ultrasónico de grado médico accionado por un piezoeléctrico vibrando a 1.7 MHz. La disolución precursora es colocada en un “cilindro de atomización”, también diseñado dentro del grupo de investigación, hecho de sílice fundida, que entra en interacción con el atomizador a través de una membrana plástica que, a su vez, entra en contacto con agua colocada dentro del atomizador, consiguiendo así su pulverización, para posteriormente ser transportado a través de un tubo corrugado hecho de FEP (propileno etileno fluorado), seleccionado por su fácil manipulación y ausencia de reacción con el rocío, por medio del flujo de  $N_2$  regulado por un flujómetro Cole-Parmer de 65 mm modelo PMR1-010404. El flujo de rocío es llevado a una “campana de depósito” elaborada en la universidad de sílice fundida, en donde a través de otro flujo de  $N_2$ , regulado por un flujómetro Cole-Parmer de 65 mm con válvula modelo PMR1-010273 que actúa como gas director, se lleva a la superficie del sustrato. El sustrato se encuentra sobre una placa térmica de nitruro de aluminio que flota en un baño de estaño dentro de una mufia de diseño propio. El baño de estaño permite que la reacción pirolítica se lleve a cabo de manera adecuada al posibilitar una temperatura uniforme en su superficie. La temperatura de la mufia fue regulada a través de un controlador,

con lo que se puede manipular la temperatura a la que se encuentra el sustrato. Los flujos aproximados de gases de arrastre y director utilizados fueron de 3400 mL/min y 290 mL/min respectivamente. La figura 4.1 muestra un diagrama del sistema de rocío pirolítico que se ha utilizado en el presente trabajo.

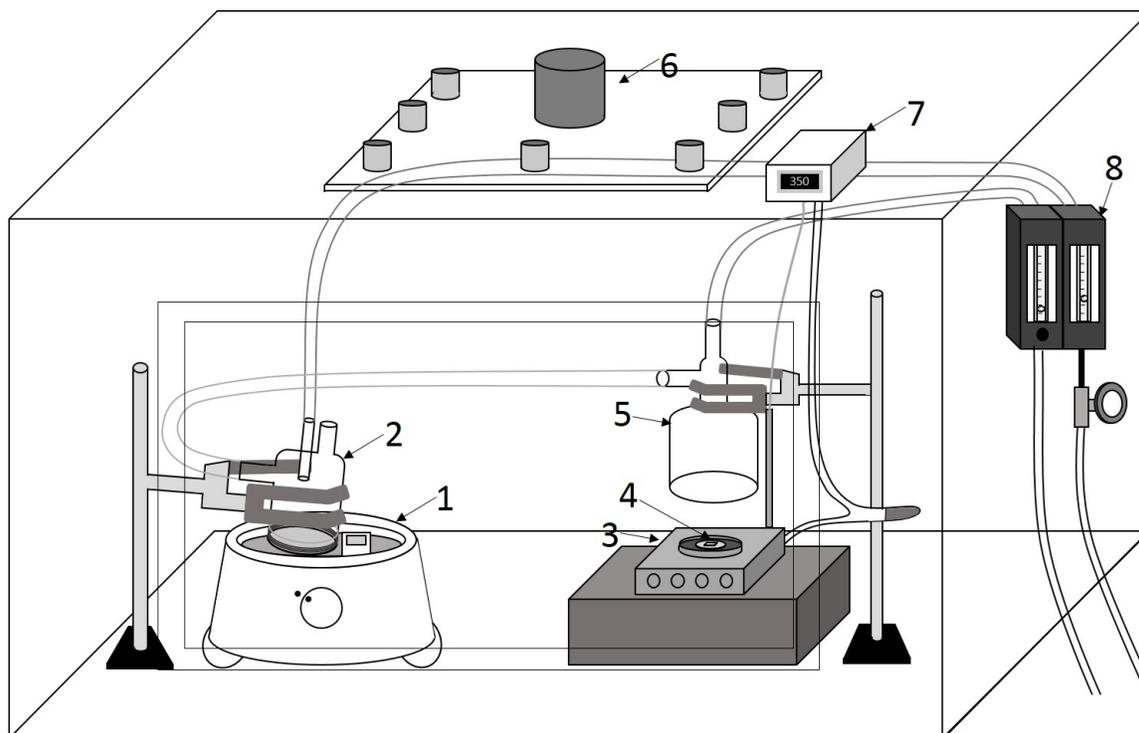


Figura 4.1: Diagrama de sistema de rocío pirolítico ultrasónico del IFUNAM de diseño del grupo de investigación y de bajo costo. Se encuentra conformado por los siguientes componentes: 1) Pulverizador ultrasónico: permite convertir la disolución precursora en aerosol a través de ondas ultrasónicas. 2) Cilindro de atomización: dentro de éste se lleva a cabo la atomización ultrasónica. 3) Mufla: a través de ésta es posible mantener de forma constante al sustrato a la temperatura deseada para llevar a cabo el depósito. 4) Sustrato: sobre éste se lleva a cabo el depósito de la película; se encuentra sobre una platea de nitrato de aluminio sumergida en un baño de estaño, garantizando la transferencia de calor. 5) Campana de depósito: en su interior la disolución precursora atomizada es llevada hasta el sustrato con ayuda de los gases de transporte dando lugar al crecimiento de películas delgadas. 6) Extractor de gases. 7) Controlador de temperatura de sustrato. 8) Fluómetros de gases de transporte.

### 4.3. Caracterización de películas delgadas

La medición de la transmitancia se llevó a cabo en un ángulo de incidencia normal usando un espectrómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, equipado con una lámpara de deuterio dedicada a la sección UV. Todos los espectros reportados tienen una resolución de 1 nm, y el rango espectral estudiado va de 310 nm a 1200 nm. El instrumento cuenta con un cambio de lámpara y un cambio de detector a los 350 nm y 800 nm, respectivamente. Para la caracterización eléctrica, se usó un sistema de prueba de cuatro puntos Ossila que utiliza el método de Van der Pauw para determinar la resistencia de capa que presentan las muestras en su superficie. La determinación del espesor de películas sobre sustratos de vidrio, sílice fundida y grafeno fue llevada a cabo utilizando el método de Manifacier usando los espectros UV-Vis de cada muestra. La brecha de banda de las muestras fue calculada utilizando el método de Tauc y el inicio de absorción de banda a través del procedimiento de Zanatta. La caracterización superficial y nanoestructural fue llevada a cabo a través del uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM) Schottky JEOL-JSM-7800F de alta resolución y emisión de campo operado en un rango de voltajes entre 1 y 15 kV; y un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL JEM-2010F FastTEM operado a 200 kV, con el cual se estudiaron las películas depositadas sobre sustratos de NaCl, realizando un proceso de desprendimiento llevado a cabo mediante la disolución del sustrato en agua destilada. Además, se utilizó un equipo Bruker D8 Discover para realizar su estudio por difracción de rayos X.

# Capítulo 5

## Resultados

### 5.1. Evaluación de figuras de mérito

Como se ha revisado en la sección 4.5, el propósito de una figura de mérito es conocer qué FOM es mejor y en qué proporción. Por tanto, se comenzó aplicando la  $FOM_{F\&C}$  y la  $FOM_H$  a un par de películas delgadas de ZnO:Al depositadas en el laboratorio y cuyas características se indican en la Tabla 5.1. Conviene señalar que las muestras seleccionadas son similares y, por tanto, determinar cuál de las dos es mejor no es una tarea sencilla. No obstante, en la mayoría de las aplicaciones sólo son aceptables los CCT con transmitancias iguales o superiores al 80 %.

Muestra	Espesor [nm]	Resistencia de capa [ $\Omega/\square$ ]	Transmitancia promedio (%)	Color usado en los mapas de contorno
<b>A</b>	1.145	14.6	74.1	●
<b>B</b>	685	35.5	80.0	●

Tabla 5.1: Características de las películas de ZnO:Al A y B.

Tanto  $FOM_{F\&C}$  como  $FOM_H$  son funciones de dos variables del tipo  $z = f(x, y)$ . En ambas definiciones, el conjunto de pares ordenados  $(T, R_s)$  es el dominio de la función. Por tanto, la gráfica de  $FOM(T, R_s)$  es una superficie en el espacio cuyos valores de altura, es decir, los valores de FOM, componen el subconjunto imagen de la función. Otra forma de graficar una función de dos variables es mediante el uso de mapas de contorno. En este tipo de representación, es posible trazar isolíneas, que son líneas a lo largo de las cuales el valor de  $f(x, y)$  es constante.

La figura 5.1 muestra los mapas de contorno en los intervalos  $[0.5, 1] = \{T \mid 0.5 \leq T \leq 1\}$  y  $[10, 100] = \{R_s \mid 10 \leq R_s \leq 100\}$  para: (a)  $FOM_{F\&C}$  y (b)  $FOM_H$ . Dentro de los mapas de contorno, se trazaron cuatro isolíneas equidistantes, es decir, el resultado de la diferencia entre las isolíneas 1 y 2 es igual al de la diferencia entre las isolíneas 2 y 3 y las isolíneas 3 y 4. Las cuatro isolíneas dividen los mapas de contorno en cinco zonas, en la zona amarilla clara se encuentran los valores FOM más altos, mientras que los valores más bajos se sitúan en la zona azul oscura. En estos mapas de contorno, se indicó la ubicación de las muestras A y B utilizando los puntos rojos y verdes, respectivamente. Se puede observar que en ambos mapas de contorno la muestra A resulta ser mejor que la muestra B.

En el mapa de contorno para  $FOM_{F\&C}$  y en la figura 5.2, se verifica gráficamente el problema identificado por Haacke en 1976. Para esta figura de mérito, los valores más altos de FOM se sitúan en resistencias de capa bajas, lo cual es un comportamiento adecuado. Sin embargo, estos valores elevados se distribuyen en toda la gama de transmitancias. Por ejemplo, un CCT con  $T \approx 50\%$  y  $R_s \approx 10 \Omega/\square$  tiene el mismo valor  $FOM_{F\&C}$  que otro con  $T \approx 90\%$  y  $R_s \approx 18 \Omega/\square$ . Por otro lado, los mapas de contorno de Haacke muestran que los valores más altos de FOM se localizan en regiones de alta transmitancia, corrigiendo así la desventaja del FOM de Fraser & Cook.

Cada isolínea contenida en los mapas de contorno puede reinterpretarse como una función. En el caso de Fraser y Cook, podemos escribir  $R_s$  como una función de  $T$  de la siguiente manera:

$$\frac{T}{R_s} = \text{valor de isolínea} \quad \therefore R_s = \frac{T}{\text{valor de isolínea}} \quad (5.1)$$

lo que resulta en una línea con pendiente =  $1/\text{valor de la isolínea}$ .

Para el FOM Haacke, se realizó el mismo procedimiento:

$$\frac{T^{10}}{R_s} = \text{valor de isolínea} \quad \therefore R_s = \frac{T^{10}}{\text{valor de isolínea}} \quad (5.2)$$

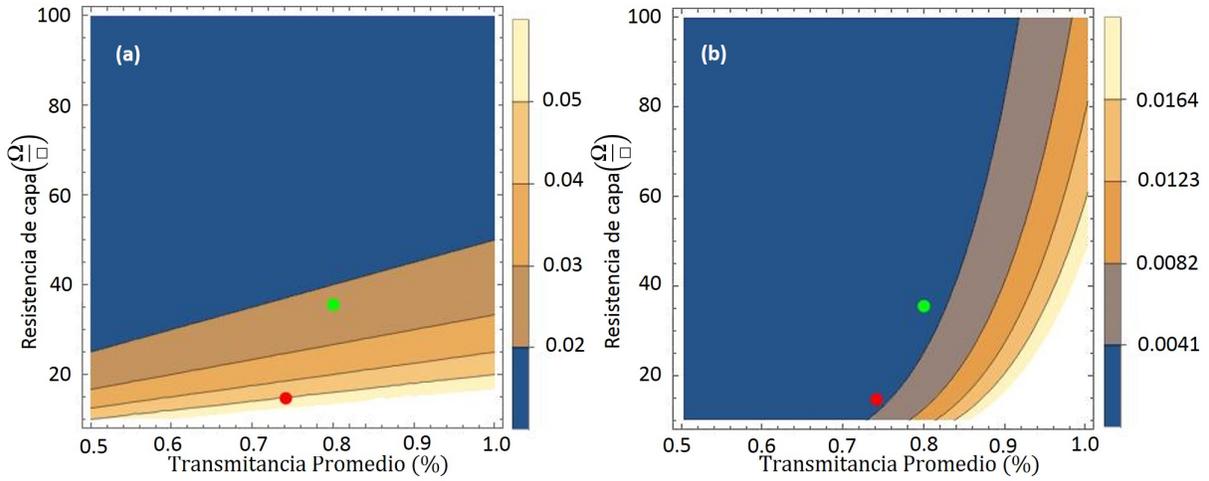


Figura 5.1: Mapas de contorno en los intervalos  $[0.5, 1] = \{T \mid 0.5 \leq T \leq 1\}$  y  $[10, 100] = \{R_s \mid 10 \leq R_s \leq 100\}$  para: (a) FOM Fraser & Cook y (b) FOM Haacke. Las muestras A y B, cuyas características se indican en el cuadro 1, se identifican con un punto rojo y verde respectivamente.

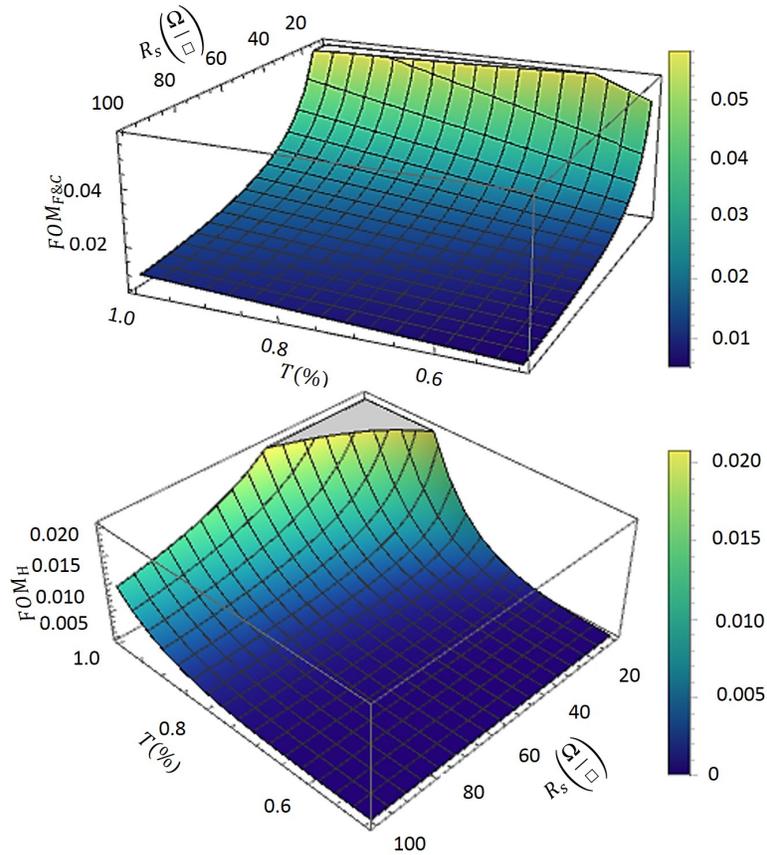


Figura 5.2: Representación tridimensional de: (a)  $FOM_{F\&C}$  y (b)  $FOM_H$

Resultando una función de potencia.

A partir de esta interpretación, es posible extraer información valiosa. Por ejemplo, utilizando Fraser &

Cook y tomando el valor de la isolínea  $A$  de la muestra, se obtuvo la siguiente función  $R_s = T/0.05075$ . Esta función indica que nuestra muestra  $A$  con  $R_s = 14.6 \Omega/\square$  y  $T = 74.1\%$  es tan valiosa como una muestra hipotética con  $R_s = 18 \Omega/\square$  y  $T = 91.3\%$ . Esto último resulta incorrecto, pues es evidente que sacrificando  $3.4 \Omega/\square$  en resistencia de capa, sería imposible ganar un  $17.2\%$  en transmitancia. Un fenómeno similar ocurre con la muestra  $B$  y la función  $R_s = T/0.02253$  ya que una hipotética muestra con  $R_s = 30 \Omega/\square$  y  $T = 67.5\%$  sería exactamente tan valiosa como nuestra muestra  $B$  con  $R_s = 35.5 \Omega/\square$  y  $T = 80.0\%$ . Sin embargo, no parece razonable sacrificar un  $12.5\%$  de transmitancia sólo para ganar  $5.5 \Omega/\square$  de resistencia de capa.

Por tanto, el uso de  $FOM_{F\&C}$  es muy cuestionable. El problema se produce porque, en la FOM de Fraser & Cook, existe una proporcionalidad lineal entre la resistencia de capa y la transmitancia. Esta proporcionalidad no parece adecuada, ya que mientras  $T$  tiene un límite máximo del  $99\%$ ,  $R_s$  puede crecer indefinidamente. Sin embargo, lo que es aún más inconveniente es el hecho de que la relación  $R_s:T$  no es 1:1. Esto se debe a que el valor numérico de  $T$  es siempre inferior a 1, y normalmente el valor de  $R_s$  es superior a la unidad. En consecuencia, generalmente se obtienen valores de isolíneas inferiores a 1, lo que hace que la relación  $R_s:T$  aumente a favor de  $T$  a medida que crece  $R_s$ . En otras palabras, cuanto mayor sea la resistencia de capa, más valor tendrá en contra de la transmitancia.

Por otro lado, al utilizar la FOM Haacke, la función para la muestra  $A$  es  $R_s = T^{10}/0.003418$ . Con esta función, para alcanzar una transmitancia del  $91.3\%$  se requiere una resistencia de capa de  $117.7 \Omega/\square$ . Este valor es mucho más razonable que los  $18 \Omega/\square$  que resultaban de utilizar la FOM Fraser & Cook. Este comportamiento equilibrado se consigue al tener una función en potencia que puede manejar de forma más razonable el valor de la resistencia de capa frente al valor de la transmitancia. La comparación hipotética para la muestra  $B$  es igualmente equilibrada. La isolínea de la muestra  $B$  produce la función  $R_s = T^{10}/0.003067$ . Esta función indica que el hipotético CCT con  $R_s = 30 \Omega/\square$  tendría ahora una  $T = 78.8\%$ , muy por encima del  $67.5\%$  indicado por  $FOM_{F\&C}$ .

Hasta aquí,  $FOM_H$  ha ratificado por qué es más útil que  $FOM_{F\&C}$ . Definamos ahora la resolución de una isolínea dada como el intervalo de resistencia de capa necesario para pasar del  $80\%$  al  $95\%$  en transmitancia. La figura 5.3 muestra la resolución de la isolínea de la muestra  $A$  calculada con (a)  $FOM_{F\&C}$  y (b)  $FOM_H$ .

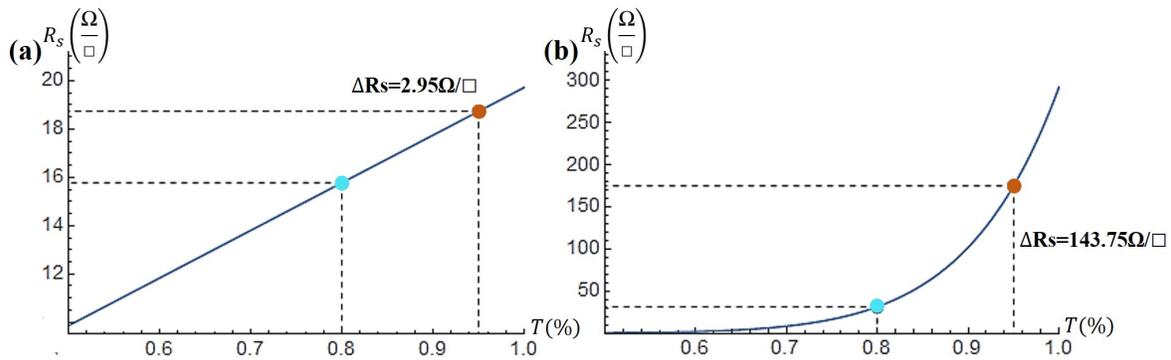


Figura 5.3: Gráficos de resolución de la isolínea de la muestra  $A$  calculados con (a) FOM Fraser & Cook y (b) FOM Haacke. El punto azul indica el valor de  $R_s$  a  $T = 80\%$  mientras que el punto marrón indica el valor de  $R_s$  a  $T = 95\%$ . La resolución se define como la diferencia entre  $R_s$  indicada por el punto marrón y  $R_s$  indicada por el punto azul. Cuanto mayor sea  $\Delta R_s$ , menor será la resolución y viceversa.

A partir de la figura 5.3, es posible identificar que  $FOM_{F\&C}$  tiene una mejor resolución que  $FOM_H$ . Para ilustrar claramente la última afirmación, supongamos que en un determinado laboratorio se puede medir  $T$  con precisión absoluta y exactitud dentro del intervalo  $[0.8, 0.95] = \{T \mid 0.85 \leq T \leq 0.95\}$  mientras que para  $R_s$  es posible realizar mediciones con precisión de  $0.1 \Omega/\square$  dentro del intervalo correspondiente a  $\Delta R_s$ . Para ese ejercicio, podemos encontrar alrededor de 30 CCTs con el mismo valor de isolíneas al utilizar FOM Fraser & Cook. Aunque, si se decide utilizar el FOM Haacke, el número de CCTs con el mismo valor de

isolíneas aumenta drásticamente hasta 1438. Posiblemente, ésta sea una de las razones por las que se sigue utilizando el FOM Fraser & Cook, ya que es más eficaz que el FOM Haacke cuando se trata de comparar CCTs muy similares entre sí.

Como se ha mencionado anteriormente, Haacke definió su FOM como  $T^x/R_s$ . Utilizando mapas de contorno, mostramos que la FOM Haacke cambia la proporcionalidad entre  $R_s$  y  $T$ . En este sentido, para  $x = 1$  la FOM Haacke se convierte en la FOM Fraser & Cook, que presenta una proporcionalidad lineal entre  $R_s$  y  $T$ . Para valores de  $x$  superiores a 1, la proporcionalidad entre  $R_s$  y  $T$  se vuelve exponencial, haciendo que  $T$  gane peso frente a  $R_s$  a medida que aumenta el valor de  $x$ .

Por tanto, utilizando las reglas de las potencias, escribimos a continuación un FOM generalizado ( $FOM_G$ ) que nos permite obtener proporciones exponenciales entre  $R_s$  y  $T$ , como hace el FOM Haacke, pero distribuyendo la potenciación entre  $T$  y  $R_s$  de la siguiente manera:

$$FOM_G = \frac{T^m}{\sqrt[n]{R_s}} \quad (5.3)$$

Al utilizar  $FOM_G$  para generar mapas de contorno, ahora tendremos una reinterpretación de las isolíneas a funciones como la siguiente:

$$\frac{T^m}{\sqrt[n]{R_s}} = \text{constante} \quad (5.4)$$

Donde podemos hacer  $(\text{constante})^n = \text{valor de isolínea}$  y así:

$$\therefore R_s = \frac{T^{m \cdot n}}{\text{valor de isolínea}} \quad (5.5)$$

Si sólo utilizamos números enteros positivos,  $FOM_G$  se convierte en  $FOM_H$  cuando asignamos  $m = 10$  y  $n = 1$ . Sin embargo, también es posible conseguir una proporcionalidad exponencial tipo Haacke, es decir, de potencia 10, con tres combinaciones más: (1)  $m = 5$ ,  $n = 2$ ; (2)  $m = 2$ ,  $n = 5$ ; y (3)  $m = 1$ ,  $n = 10$ . Lo valioso de  $FOM_G$  es que, al utilizar una determinada combinación, sólo cambia el valor de la isolínea generada, pero no la proporcionalidad exponencial entre  $R_s$  y  $T$ . La tabla 5.2 muestra los resultados obtenidos de una comparación exhaustiva entre  $FOM_{F\&C}$ ,  $FOM_H$  y  $FOM_G$  cuando se aplican a nuestras muestras  $A$  y  $B$ .

En la Tabla 5.2, las filas comienzan con  $FOM_{F\&C}$  y continúan con incrementos progresivos en la potencia de  $FOM_H$ . A efectos comparativos, incluimos las combinaciones adecuadas de  $m$  y  $n$  que permiten que  $FOM_G$  tenga la misma proporcionalidad exponencial que cada una de las variaciones de  $FOM_H$  presentadas. Por otra parte, en las cuatro primeras columnas se muestran los valores de las isolíneas y de la resolución tanto para la muestra  $A$  como para la muestra  $B$ . La última columna presenta la diferencia porcentual entre los valores de las isolíneas  $A$  y  $B$ , que puede interpretarse como la respuesta a la pregunta: ¿en qué proporción es mejor una TFC que otra? que se planteó al principio de esta discusión.

A partir de los resultados de la Tabla 5.2, se observa que la  $FOM_{F\&C}$  y las diferentes potencias de la  $FOM_H$  y la  $FOM_G$  coinciden en que la muestra  $A$  es mejor que la muestra  $B$ . Esto último, siempre que la potenciación de la  $FOM_H$  y la  $FOM_G$  se mantenga por debajo de 12, ya que a partir de ese valor y hasta la potencia 100, la  $FOM_H$  y la  $FOM_G$  inclinan la balanza a favor de la muestra  $B$ . Por tanto, por debajo de la potencia 12, las diferencias entre las tres cifras de mérito residen en: (1) la proporción con la que cada FOM indica que la muestra  $A$  es mejor que la  $B$ , y (2) la resolución de cada FOM.

A este respecto, cabe señalar que un aumento de la potencia de  $FOM_H$  disminuye la diferencia entre los valores de isolíneas, empezando por un 43.3% para  $x = 4$  y disminuyendo hasta un 10.2% para  $x = 10$ . Esta característica es otra de las ventajas que tiene la  $FOM_H$  sobre la  $FOM_{F\&C}$ , ya que aunque ambas FOM indican que la muestra  $A$  es mejor que la  $B$ , la  $FOM_{F\&C}$  lo hace de forma menos racional porque indica que la muestra  $A$  es un 55.6% mejor que la  $B$ .

Figura de mérito	Valor de la isolínea para película A	Valor de la isolínea para película B	Resolución de FOM para película A [ $\Omega/\square$ ]	Resolución de FOM para película B [ $\Omega/\square$ ]	Porcentaje de diferencia entre isolíneas A y B
Fraser & Cook	$5.075 \times 10^{-2}$	$2.253 \times 10^{-2}$	2.95	6.65	55.6%
Haacke: $x=4$	$2.065 \times 10^{-2}$	$1.170 \times 10^{-2}$	19.60	34.60	43.3%
Genérico: $m=2, n=2$	$1.437 \times 10^{-1}$	$1.074 \times 10^{-1}$	2.81	3.77	25.2%
Genérico: $m=1, n=4$	$3.790 \times 10^{-1}$	$3.277 \times 10^{-1}$	1.06	1.23	13.5%
Haacke: $x=9$	$4.613 \times 10^{-3}$	$3.834 \times 10^{-3}$	107.52	129.37	16.8%
Genérico: $m=3, n=9$	$1.664 \times 10^{-1}$	$1.557 \times 10^{-1}$	2.98	3.18	6.4%
Genérico: $m=1, n=9$	$5.501 \times 10^{-1}$	$5.380 \times 10^{-1}$	0.90	0.92	2.2%
Haacke: $x=10$	$3.418 \times 10^{-3}$	$3.067 \times 10^{-3}$	143.75	160.21	10.2%
Genérico: $m=5, n=2$	$5.846 \times 10^{-2}$	$5.499 \times 10^{-2}$	8.40	8.93	5.9%
Genérico: $m=2, n=5$	$3.211 \times 10^{-1}$	$3.134 \times 10^{-1}$	1.53	1.56	2.3%
Genérico: $m=1, n=10$	$5.667 \times 10^{-1}$	$5.598 \times 10^{-1}$	0.86	0.87	1.2%
Haacke: $x=12$	$1.877 \times 10^{-3}$	$1.963 \times 10^{-3}$	251.27	240.26	4.3%
Genérico: $m=4, n=3$	$1.233 \times 10^{-1}$	$1.246 \times 10^{-1}$	3.82	3.78	1.0%
Genérico: $m=3, n=4$	$2.081 \times 10^{-1}$	$2.097 \times 10^{-1}$	2.26	2.24	0.7%
Genérico: $m=1, n=12$	$5.926 \times 10^{-1}$	$5.941 \times 10^{-1}$	0.795	0.793	0.2%
Haacke: $x=20$	$1.706 \times 10^{-4}$	$3.294 \times 10^{-4}$	2,222.74	1,151.18	48.2%
Genérico: $m=10, n=2$	$1.306 \times 10^{-2}$	$1.802 \times 10^{-2}$	29.03	21.04	27.5%
Genérico: $m=5, n=4$	$1.142 \times 10^{-1}$	$1.342 \times 10^{-1}$	3.32	2.82	14.9%
Genérico: $m=4, n=5$	$1.763 \times 10^{-1}$	$2.005 \times 10^{-1}$	2.15	1.89	12.0%
Genérico: $m=2, n=10$	$4.199 \times 10^{-1}$	$4.478 \times 10^{-1}$	0.90	0.84	6.2%
Genérico: $m=1, n=20$	$6.480 \times 10^{-1}$	$6.692 \times 10^{-1}$	0.58	0.56	3.1%
Haacke: $x=100$	$6.568 \times 10^{-15}$	$5.820 \times 10^{-12}$	$9.01 \times 10^{11}$	$1.01 \times 10^9$	99.8%
Genérico: $m=10, n=10$	$3.817 \times 10^{-2}$	$7.514 \times 10^{-2}$	0.15	0.07	49.2%
Genérico: $m=1, n=100$	$7.213 \times 10^{-1}$	$7.719 \times 10^{-1}$	0.008	0.007	6.5%

Tabla 5.2: Comparación exhaustiva entre el FOM Fraser & Cook, el FOM Haacke y el  $FOM_G$ 

Lamentablemente, con el aumento de la potencia en la  $FOM_H$ , su resolución disminuye ( $\Delta R_s$  aumenta). Sin embargo, este problema se mitiga al utilizar cualquier combinación de  $m$  y  $n$  para la  $FOM_G$  y disminuye al mínimo cuando toda la potencia se carga al índice  $n$ . De hecho, se obtienen mejoras en la resolución de hasta dos órdenes de magnitud para algunas potencias manteniendo inalterada la proporcionalidad exponencial entre  $T$  y  $R_s$  que Haacke propuso originalmente. Por tanto, a partir de este punto, podemos referirnos a la  $FOM_G$  como FOM Haacke de alta resolución  $FOM_{H-HR}$  que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$FOM_{H-HR} = \frac{T}{\sqrt[n]{R_s}} \quad (5.6)$$

Por otro lado, cabe destacar que la proporción con la que  $FOM_{H-HR}$  muestra que un CCT es mejor que otro, es mucho menor que la proporción indicada por FOM(H). En el caso de nuestras muestras ZnO:Al,  $FOM_{H-HR}$  con potencia 10 indica que la muestra A es sólo un 1.2% mejor que la B. Obviamente, esta característica de  $FOM_{H-HR}$  es otra ventaja sobre  $FOM_H$ . Digamos que si se acepta que la muestra A con  $T = 74.1\%$  es mejor que la muestra B con  $T = 80\%$ , entonces el porcentaje con el que se indica que A es mejor que B debe ser incluso menor que el 10.2% que arroja  $FOM_H$  y esta tarea la consigue satisfactoriamente  $FOM_{H-HR}$ .

Podría ponerse en duda la existencia de un auténtico beneficio por el hecho de que  $FOM_{H-HR}$  indique

con una menor proporción que un CCT es mejor que otro con respecto a  $FOM_H$ . Sin embargo, podemos comprobar su valor si analizamos lo que ocurre con la potencia 100 al final de la Tabla 5.2. Lo que nos dice esa cifra de mérito es que uno de los dos parámetros es muy poco significativo con respecto al otro. En otras palabras, un FOM con esa potencia debería comparar los CCTs utilizando casi únicamente el parámetro de la transmitancia. Así, hay que tener en cuenta que la diferencia de transmitancias entre la muestra  $A$  y la  $B$  es del 5.9% a favor de la muestra  $B$ . Cuando aplicamos el  $FOM_H$  con  $x = 100$  a estas muestras, encontramos que los valores de isolíneas difieren en tres órdenes de magnitud, lo que nos hace pensar que los CCT comparados son extremadamente disímiles. Por el contrario, al aplicar  $FOM_{H-HR}$  con  $n = 100$ , obtenemos que la muestra  $B$  es un 6.5% mejor que la muestra  $A$ , logrando así una mejor aproximación a la tarea de comparar las transmitancias casi como único parámetro valioso.

Por otro lado, la figura 5.4 muestra los mapas de contorno en los intervalos  $[0.5, 1] = \{T \mid 0.5 \leq T \leq 1\}$  y  $[10, 100] = \{R_s \mid 10 \leq R_s \leq 100\}$  para: (a)  $FOM_H$  con  $x = 10$ , (b)  $FOM_{H-HR}$  con  $n = 10$ , (c)  $FOM_H$  con  $x = 12$  y (d)  $FOM_{H-HR}$  con  $n = 12$ . En primer lugar, utilizaremos esta figura para comparar gráficamente  $FOM_H$  con  $FOM_{H-HR}$ . En los mapas de contorno de las figuras 5.4(b) y 5.4(d) se identifica una mayor separación entre isolíneas equidistantes, al contrario de lo observado en las figuras 5.4(a) y 5.4(c). Una mayor separación entre isolíneas significa que la función varía lentamente y, por tanto, es más apta para resolver las diferencias entre CCTs. Por otro lado, las isolíneas muy cercanas indican un cambio brusco de la función, por lo que el  $FOM_H$  presenta una baja resolución. En consecuencia, se verifica la ventaja de la mayor resolución del  $FOM_{H-HR}$ . Además, es posible reconocer en las figuras 5.4(b) y 5.4(d) el refinamiento con el que  $FOM_{H-HR}$  localiza en la esquina inferior izquierda la región correspondiente a los valores más altos de FOM.

En segundo lugar, la figura 5.4 nos permite examinar lo que ocurre cuando evaluamos nuestras muestras ZnO:Al utilizando  $FOM_{H-HR}$  con potencia 12. Como se ha mencionado anteriormente, es a partir de la potencia 12 cuando la  $FOM_H$  y la  $FOM_{H-HR}$  inclinan la balanza a favor de la muestra  $B$ . Comparando las figuras 5.4(b) y 5.4(d) es posible identificar que el área cubierta por la zona amarillo claro, correspondiente a los valores más altos de FOM, disminuye cuando se aumenta la potencia de 10 a 12. Lo contrario ocurre con la zona azul oscuro, donde se encuentran los valores más bajos de FOM, esta zona se hace más grande debido al aumento de la potencia. En ambas figuras, la distancia entre isolíneas equidistantes es prácticamente la misma ( $\approx 0.095$ ); por tanto, el cambio de potencia puede interpretarse como una redistribución de zonas que permite a la muestra  $B$  estar en mejor posición que la  $A$ .

Esta redistribución de zonas se debe a que la transmitancia adquiere más valor a medida que aumenta la potencia. Lo antes dicho es importante, porque una selección adecuada de la potenciación puede ahorrarnos trabajo y algunos errores al evaluar grandes lotes de CCT. Para ello, es fundamental volver a analizar la diferencia porcentual entre los valores de isolíneas para cada potencia. Recordemos que en la Tabla 5.2 se identificó que la diferencia porcentual entre los valores de isolíneas disminuye al aumentar la potencia de  $FOM_H$  y  $FOM_{H-HR}$ , la diferencia porcentual alcanza un mínimo en la potencia 10. Luego, en la potencia 12,  $FOM_H$  y  $FOM_{H-HR}$  indican que la muestra  $B$  es mejor que la  $A$ , con una diferencia porcentual entre isolíneas aún menor que la observada para la potencia 10. Sin embargo, a partir de la potencia 12 la potencia vuelve a aumentar, ampliando esta diferencia.

Con base en el comportamiento anterior, se propone, a continuación, un sencillo método empírico para la selección de la potencia que en nuestro laboratorio ha resultado útil. (1) Para un determinado lote, ordenamos los CCTs según sus transmitancias. (2) De las muestras con las mayores transmitancias, escogemos dos que consideramos muy similares entre sí y seleccionamos cuál de ellas es más importante para nosotros. Por último, (3) identificamos la potencia que hace ganador a nuestro CCT más importante (entre los dos elegidos anteriormente) pero con la menor diferencia porcentual posible y aplicamos el FOM con esa potencia a todo el lote de CCT.

Presentamos ahora un ejemplo de dónde puede utilizarse nuestro método. Supongamos que se necesita un CCT de alto rendimiento para una determinada aplicación, y se ofrecen diez opciones cuyas características se presentan en las tres primeras columnas de la Tabla 5.3. Aplicando el nuevo método, es posible identificar que la mejor potencia para evaluar el lote es 12. Por tanto, en las cuatro últimas columnas de la tabla, se

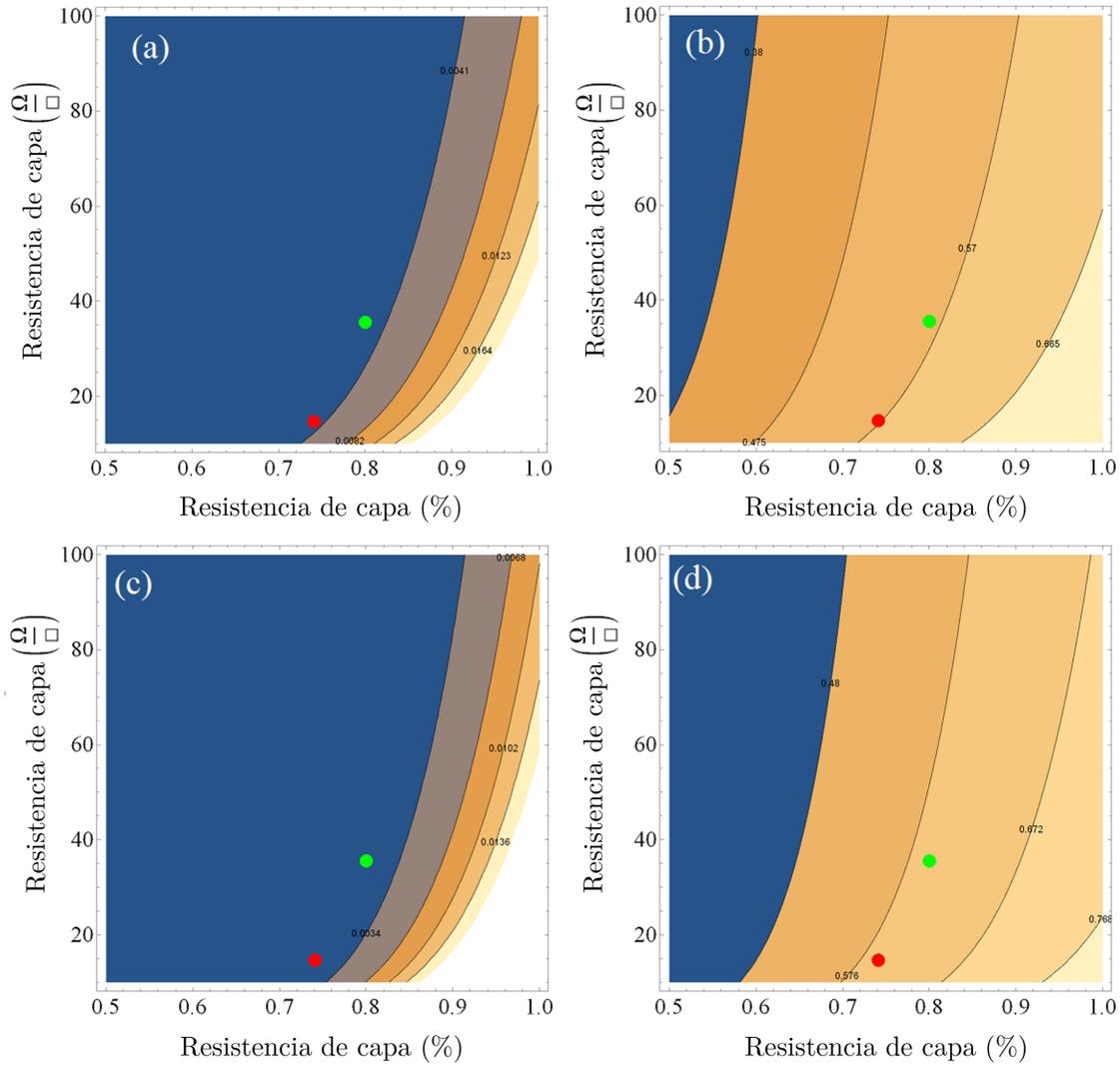


Figura 5.4: Mapas de contorno a intervalos  $[0.5, 1] = \{T \mid 0.5 \leq T \leq 1\}$  y  $[10, 100] = \{R_s \mid 10 \leq R_s \leq 100\}$  para: (a) potencia FOM Haacke 10, (b) potencia FOM Haacke de alta resolución 10, (c) potencia FOM Haacke 12 y (d) potencia FOM Haacke de alta resolución 12. La distancia entre isóneas equidistantes para la potencia FOM Haacke 10 es de 0.0041 mientras que para la potencia FOM Haacke 12 es de 0.0034, lo que representa una disminución del 17% en la distancia entre líneas. Mientras tanto, el valor entre isóneas equidistantes para FOM Haacke de alta resolución es prácticamente el mismo para ambas potencias  $\approx 0.095$ .

muestran los resultados obtenidos al evaluar el lote hipotético con  $FOM_{F\&C}$ ,  $FOM_H$  y  $FOM_{H-HR}$  con potencias 10 y 12.

Obsérvese que se utilizan las etiquetas (1<sup>ro</sup>), (2<sup>do</sup>) y (3<sup>ro</sup>) para marcar los tres mejores CCT en función de la FOM utilizada.  $FOM_{F\&C}$  es la cifra de mérito menos útil en esta comparación; lo único que puede hacer es seleccionar los tres primeros puestos en función de su resistencia de capa.  $FOM_{F\&C}$  da el primer puesto al CCT con menos  $R_s$ , aunque también es el que tiene la menor transmitancia dentro del lote. Por su parte,  $FOM_H$  selecciona los tres mejores CCT con el equilibrio adecuado que hemos discutido ampliamente en este trabajo. Como era de esperar,  $FOM_{H-HR}$  con  $n = 10$  selecciona los mismos CCTs que  $FOM_H$  pero produce valores de isóneas más altos, una característica de su mayor resolución. A pesar de esto último,  $FOM_H$  y  $FOM_{H-HR}$  con potencia 10 dejan fuera al CCT número 7, que muestra una excelente transmitancia del 94%. En este sentido,  $FOM_{H-HR}$  con  $n = 12$  abre un espacio para el CCT número 7 y lo coloca en segundo

CCT Hipotético	T (%)	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	F&C FOM [ $\Omega/\square$ ]	FOM de Haacke $x=10$ [ $\Omega/\square$ ]	Haacke-HR FOM $n=10$ [ $\Omega/\square$ ] <sup>1/10</sup>	Haacke-HR FOM $n=12$ [ $\Omega/\square$ ] <sup>1/12</sup>
1	85.3	10.135	0.084	0.020	0.677	0.703
2	92.0	14.689	0.063	(2 <sup>do</sup> ) 0.030	(2 <sup>do</sup> ) 0.703	(3 <sup>ro</sup> ) 0.735
3	89.7	12.684	0.071	0.027	0.696	0.726
4	89.1	12.592	0.071	0.025	0.692	0.721
5	83.4	8.954	(1 <sup>ro</sup> ) 0.093	0.018	0.670	0.695
6	86.1	9.548	(2 <sup>do</sup> ) 0.090	0.023	0.687	0.713
7	94.0	18.658	0.050	0.029	0.702	(2 <sup>do</sup> ) 0.737
8	93.2	16.158	0.058	(1 <sup>ro</sup> ) 0.031	(1 <sup>ro</sup> ) 0.706	(1 <sup>ro</sup> ) 0.739
9	90.0	11.947	0.075	(3 <sup>ro</sup> ) 0.029	(3 <sup>ro</sup> ) 0.702	0.732
10	87.9	9.984	(3 <sup>ro</sup> ) 0.088	0.028	0.698	0.726

Tabla 5.3: La calidad de diez hipotéticos CCT de alto rendimiento se evalúa aplicando las potencias FOM Fraser & Cook, FOM Haacke 10 y FOM Haacke 10 y 12 de alta resolución. Los tres mejores CCT resultantes de cada figura de mérito se indican con las etiquetas (1<sup>ro</sup>), (2<sup>do</sup>) y (3<sup>ro</sup>).

lugar. El atractivo de aplicar la potencia 12 a este lote es que se conserva el primer puesto y, aunque el segundo baja una posición, se mantiene en el tercer puesto.

Del ejercicio anterior destacan tres hechos. En primer lugar, la selección del mejor CCT en un lote de 10 muestras puede llevarse a cabo fácilmente sin recurrir al uso de un FOM determinado. Sin embargo, para lotes más grandes, el uso de un FOM es esencial. En segundo lugar, está claro que este método dista mucho de ser infalible; sólo es una guía que ha sido útil como criterio para seleccionar potencias distintas de 10. Tercero y más importante, variar la potenciación utilizada para el  $FOM_{H-HR}$  o alternativamente para el  $FOM_H$  es una práctica recomendada y debería extenderse. Lo anterior, porque se ha visto que si se selecciona racionalmente la potencia adecuada, es posible reducir en cierta medida la probabilidad de descartar un buen CCT en función de su valor FOM.

Hasta ahora se ha demostrado las ventajas de utilizar  $FOM_{H-HR}$  en lugar de  $FOM_H$  y  $FOM_{F\&C}$  empleando sólo dos de las muestras de ZnO:Al como sujetos de estudio. Por tanto, podría cuestionarse la generalidad del  $FOM_{H-HR}$  y, en consecuencia, su eficacia para evaluar otros CCT con diversos intervalos de transmitancia y resistencia de capa. A continuación, se presentan pruebas de la eficacia de  $FOM_{H-HR}$  en cualquier intervalo de  $T$  y  $R_s$ .

Una característica distintiva de las figuras 5.1 y 5.4 es que los puntos rojo y verde, correspondientes a las muestras  $A$  y  $B$  respectivamente, tienen siempre la misma ubicación. Esta característica es lógica, y ocurre porque interpretamos  $T$  y  $R_s$  como los ejes de un sistema de coordenadas. Por tanto, si se conocen los valores de  $T$  y  $R_s$  para cualquier muestra, es posible determinar unívocamente su posición en el sistema de coordenadas ( $T$ ,  $R_s$ ). Mientras tanto, los mapas de contorno generados por los diferentes FOM se representan en el mismo sistema de coordenadas, pero detrás de los puntos. En consecuencia, se pueden interpretar los mapas de contorno como diferentes plantillas que establecen el valor de las muestras midiendo la posición relativa de un punto con respecto a otro u otros.

Se sabe que un FOM de alta resolución es capaz de generar “plantillas” con isolíneas equidistantes más separadas en un determinado intervalo de  $(T, R_s)$ . También demostramos que las isolíneas más espaciadas permiten una mejor evaluación de las muestras que residen en el intervalo estudiado. Sin embargo, hasta este momento, hemos calculado la resolución de  $FOM_{F\&C}$ ,  $FOM_H$  y  $FOM_{H-HR}$  sólo para nuestros valores de isolíneas de muestras ZnO:Al. Sin embargo, es posible hacer una buena estimación de la resolución de  $FOM_{F\&C}$ ,  $FOM_H$  y  $FOM_{H-HR}$  para todo un intervalo. Esto último es posible si se determinan la resolución de la isolínea producida por una muestra que esté situada justo en el centro del intervalo. Por ejemplo, una muestra situada en el centro del intervalo  $[0.5, 1] = \{T \mid 0.5 \leq T \leq 1\}$  y  $[10, 100] = \{R_s \mid 10 \leq R_s \leq 100\}$  tiene los parámetros  $T = 0.75$  y  $R_s = 55$ . Por tanto, la resolución de  $FOM_{F\&C}$ ,  $FOM_H$  y  $FOM_{H-HR}$  para el intervalo propuesto sería de  $11.00 \Omega/\square$ ,  $479.89 \Omega/\square$  y  $0.97 \Omega/\square$  respectivamente.

En su artículo de revisión, Weiran Cao y sus colaboradores condensan en una sola tabla los intervalos de transmitancia y resistencia de capa para los cuatro grupos más representativos de materiales conductores transparentes: (1) óxidos metálicos dopados, (2) películas metálicas ultrafinas, (3) polímeros conductores transparentes y (4) diversos materiales a nanoescala, incluido el grafeno [1]. A partir de estos datos, se calculan la resolución de  $FOM_{F\&C}$ ,  $FOM_H$  y  $FOM_{H-HR}$  con potencia 10. En la tabla 5.2, se presentan los materiales, sus correspondientes intervalos de  $T$  y  $R_s$  y en las últimas columnas las resoluciones para cada figura de mérito.

Se puede observar que la resolución de  $FOM_{F\&C}$  sólo se ve afectada por grandes intervalos de resistencias de capa, característicos en los polímeros conductores transparentes, y en los materiales a base de carbono a nanoescala. Esta pérdida de resolución se debe a que en  $FOM_{F\&C}$  la relación  $R_s:T$  varía a medida que  $R_s$  crece, lo que hace que  $R_s$  gane más valor frente a  $T$  cuando hay grandes resistencias de capa; un fenómeno que fue notado al principio de esta discusión.

Por otra parte, a lo largo de este trabajo se ha señalado que el principal problema del  $FOM_H$  es su escasa resolución, y los resultados de la Tabla 5.2 lo confirman. En cualquier caso, cabe destacar que la resolución del  $FOM_H$  se ve muy afectada por valores de transmitancia pequeños, como en el caso de las películas metálicas ultrafinas y de algunos CCT de carbono. Este comportamiento es razonable porque en  $FOM_H$  el parámetro  $T$  se eleva a la potencia 10.

Finalmente, con respecto al estudio de FOMs realizado, se ha comprobado que  $FOM_{H-HR}$  mantiene una excelente resolución en cualquier rango de transmitancias y resistencias de capa. Por tanto,  $FOM_{H-HR}$  es una figura de mérito que conserva la idea original de Haacke de atribuir más valor a la transmitancia pero sin el inconveniente de una baja resolución. Por ello, se ha determinado que la  $FOM_{H-HR}$  puede ser una excelente herramienta no sólo para evaluar CCTs del mismo material o grupo sino también para realizar comparaciones de CCTs entre grupos con buena fiabilidad.

Tipo	Material	T (%)	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	Resolución	Resolución	Resolución
				$FOM_{F\&C}$ ( $\Delta R_s$ ) [ $\Omega/\square$ ]	$FOM_H$ ( $\Delta R_s$ ) [ $\Omega/\square$ ]	$FOM_{H-HR}$ ( $\Delta R_s$ ) [ $\Omega/\square$ ]
Óxidos metálicos dopados						
	Óxido de indio-estaño	80 a 95	5 a 50	4.7	51.3	0.78
	ZnO:Al	70 a 95	10 a 100	10.0	185.0	0.88
Capas de metal ultrafino						
	Capas finas de metal	40 a 60	1 a 80	12.3	20629.3	1.42
	Multicapas Dieléctrico/metal/dieléctrico	70 a 85	1 a 80	7.9	257.7	0.91
	Rejillas metálicas	75 a 85	6 a 50	5.4	176.0	0.88
Polímeros conductores transparentes						
	Poli(3,4-etileno)dioxitiofeno): poliestireno ácido sulfónico	75 a 90	De 50 a 1000	95.4	1766.1	1.11
Materiales nanométricos						
	Grafeno (incluido el óxido de grafeno)	60 a 97	100 a 3000	296.1	8571.1	1.30
	Nanotubos de carbono	50 a 95	De 20 a 1000	105.5	6245.8	1.26
	Nanocable de Ag	70 a 90	5 a 200	19.5	469.0	0.97

Tabla 5.4: Cuatro grupos representativos de materiales conductores transparentes. Se muestran los intervalos de transmitancia y de resistencia de capa de cada grupo. Se presenta una comparación de las resoluciones de  $FOM_{F\&C}$ ,  $FOM_H$  y  $FOM_{H-HR}$  de alta resolución para cada intervalo de interés. Es posible identificar que  $FOM_{H-HR}$  mantiene una resolución excepcional en todo el intervalo de materiales conductores transparentes, es decir,  $[0.4, 0.97] = \{T \mid 0.4 \leq T \leq 0.97\}$  y  $[1, 3000] = \{R_s \mid 1 \leq R_s \leq 3000\}$ .

## 5.2. Caracterización de películas delgadas de ZnO:Al

Se realizaron aproximadamente 150 depósitos de películas delgadas de ZnO:Al sobre sustratos de vidrio y sílice fundida con el fin de encontrar los parámetros más adecuados para obtener características electro-ópticas competitivas y reproducibilidad en las mismas. El sistema de rocío pirolítico usado mostró tener reproducibilidad en las características de los depósitos. Los resultados presentados en el presente estudio están enfocados muestras representativas depositadas sobre un sustrato de sílice fundida y un sustrato de vidrio ya que los resultados y caracterizaciones no presentaban variaciones importantes en transmitancias promedio y resistencia de capa.

### 5.2.1. Caracterización óptica

La baja resolución espacial del espectrómetro permite una detección fenomenológica colectiva, es decir, el haz del equipo excita millones de cristales de óxido de zinc dopado con aluminio al mismo tiempo. Por tanto, midiendo tres diferentes puntos de cada muestra es posible determinar la transmitancia completa de las películas delgadas.

La figura 5.5(a) muestra los espectros de transmitancia de las películas depositadas sobre sílice fundida y vidrio. Por otro lado, no se pudo realizar un análisis óptico de los depósitos realizados sobre sal debido a la opacidad del sustrato. Un cambio de detector en 800 nm explica la discontinuidad de las gráficas en este valor. La figura 5.5(b) muestra un acercamiento del espectro de transmisión dentro del rango visible del mismo.

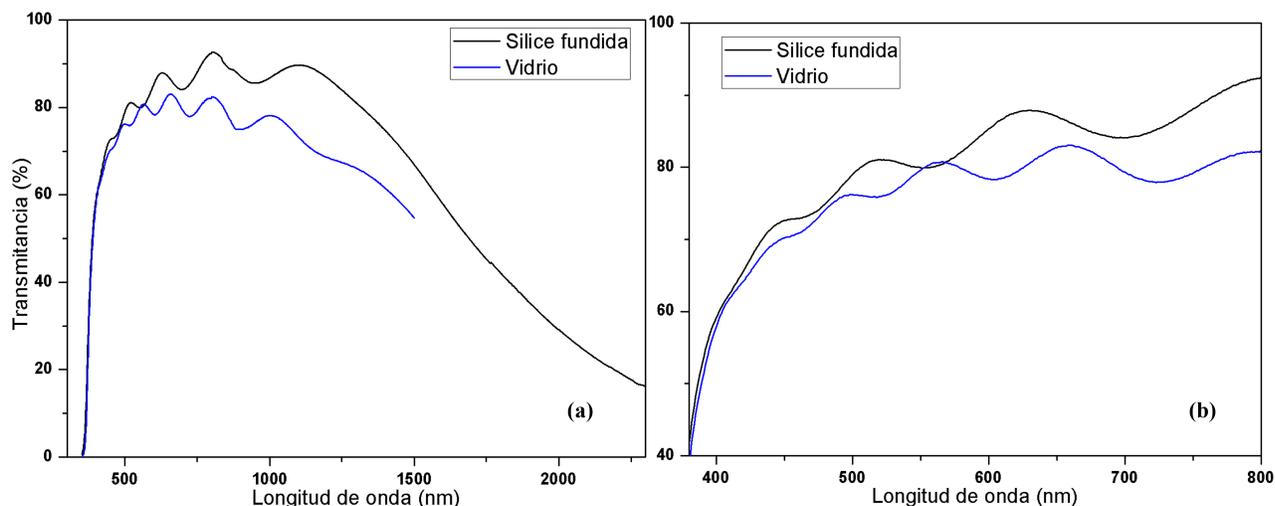


Figura 5.5: (a) Espectro de transmitancia de películas delgadas de ZnO:Al depositadas sobre un sustrato de vidrio un sustrato de sílice fundida y un sustrato de vidrio. El espectro exhibido para el sustrato de sílice fundida toma un rango de longitudes de onda desde 310 nm hasta 2300 nm, mientras que el de vidrio únicamente va de los 310 nm hasta los 1500 debido a la pérdida de información producida por el sustrato. (b) Acercamiento de espectros de transmitancias presentadas en (a) en un rango de 380 a 800 nm.

### 5.2.2. Espesor de depósitos

A través del uso del método de Manifacier y el espectro de transmitancia presentado en la Figura 5.5, fue posible determinar que el espesor de la película delgada depositada sobre vidrio bajo estudio es de  $919 \pm 35$  nm, mientras que la que se depositó sobre sílice fundida tiene un espesor de  $642 \pm 34$  nm. La figura 5.6 muestra micrografías realizadas en sección transversal de las muestras en estudio.

### 5.2.3. Caracterización eléctrica

Con el fin de evaluar y comparar la calidad y comportamiento de las películas delgadas se usó la  $FOM_{H-HR}$  definida anteriormente en la sección 7.1:

$$FOM_{H-HR} = \frac{T_{prom}}{\sqrt[n]{R_s}} \quad (5.7)$$

donde, como ya se discutió previamente, el valor de  $n$  varía dependiendo de la aplicación que sea de interés para los OCTs. Los valores  $T_{prom}$  y  $R_s$  son la transmitancia promedio de los contactos conductores transparentes y su resistencia de capa, respectivamente. En este trabajo se han considerado longitudes de onda de 380 a 800 nm para el cálculo de  $T_{prom}$ , tomados directamente de los resultados de caracterización óptica de la sección 3.2. Además, la  $R_s$  puede ser evaluada utilizando la ecuación 5.8, donde  $\rho$  expresa la

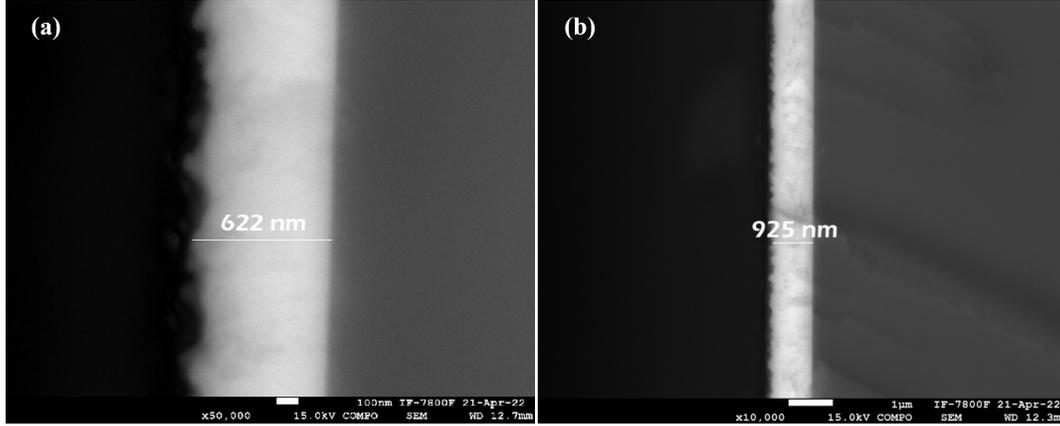


Figura 5.6: Micrografías de sección transversal de (a) depósito realizado sobre sustrato de sílice fundida y (b) depósito realizado sobre sustrato de vidrio. En ambas micrografías se puede apreciar una medición del espesor en cada caso.

resistividad y  $t$  el espesor de la película delgada. Para valores pequeños de  $n$ ,  $R_s$  tiene una mayor influencia al evaluar un TCO, sin embargo, al aumentar  $n$  se le da mayor peso a  $T_{prom}$ . En este estudio se evalúan los valores de  $FOM_{H-HR}$  con  $n = 10$ ,  $n = 12$  y  $n = 20$ , de forma análoga a lo que realizado anteriormente, con el fin de evaluar la capacidad que las películas tienen para ser usadas en aplicaciones que requieran una mejor  $R_s$  que  $T_{prom}$  o viceversa, de acuerdo a lo brevemente discutido en la sección 4.2.1.

$$R_s = \rho/t \quad (5.8)$$

La tabla 5.5 presenta las propiedades obtenidas en las películas depositadas sobre sílice fundida y vidrio, así como la  $FOM_{H-HR}$  evaluada con  $n = 10$ ,  $n = 12$  y  $n = 20$ .

Muestra	Transmitancia promedio	Resistencia de capa	$FOM_{H-HR}$ $n = 10$ [ $\Omega/\square$ ]	$FOM_{H-HR}$ $n = 12$ [ $\Omega/\square$ ]	$FOM_{H-HR}$ $n = 20$ [ $\Omega/\square$ ]
Vidrio	75.7	19.0	56.4	59.2	65.4
Sílice fundida	80.2	31.9	57.0	60.1	67.4

Tabla 5.5: Transmitancia promedio, resistencia de capa y factores de mérito de las películas delgadas depositadas sobre vidrio y sílice fundida evaluados para  $n = 10$ ,  $n = 12$  y  $n = 20$

Los semiconductores transparentes tienen brechas de banda lo suficientemente anchas para permitir el paso de la luz visible a través del material. Con respecto a esto, el método más extensamente usado para determinar experimentalmente la brecha de banda de absorción óptica ( $E_g$ ) es el modelo de Tauc [25,31,80,81], que está expresado en la ecuación 5.9, donde  $D$  es una constante,  $E_{fot} = h\nu$ ,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, y  $n = 4$  para transiciones directas:

$$\alpha E_{fot} = D(E_{fot} - E_g)^{n/2} \quad (5.9)$$

La Figura 5.7 muestra la gráfica de la dispersión de Tauc de  $(\alpha h\nu)^2$  contra la energía del fotón para la película depositada sobre sílice fundida (cuadrados) y la película depositada sobre vidrio (círculos). Es posible identificar que la película de ZnO:Al depositada sobre sílice fundida tiene una brecha de banda de 3.38 eV, mientras la película depositada sobre vidrio posee una brecha de banda de 3.46 eV. Estas diferencias de brecha de banda se discutirán brevemente más adelante en la sección de discusión de resultados.

Resulta también de utilidad calcular el inicio de la absorción para las dos películas. Para llevar a cabo esto, usamos el modelo de Zanatta propuesto en 2019 y discutido en la sección 4.2.3. La Figura 5.8 muestra la dispersión de  $\alpha$  contra la energía del fotón para (a) la película de ZnO:Al depositada sobre vidrio y (b) la película de ZnO:Al depositada sobre un sustrato de sílice fundida. Las líneas rojas punteadas representan el

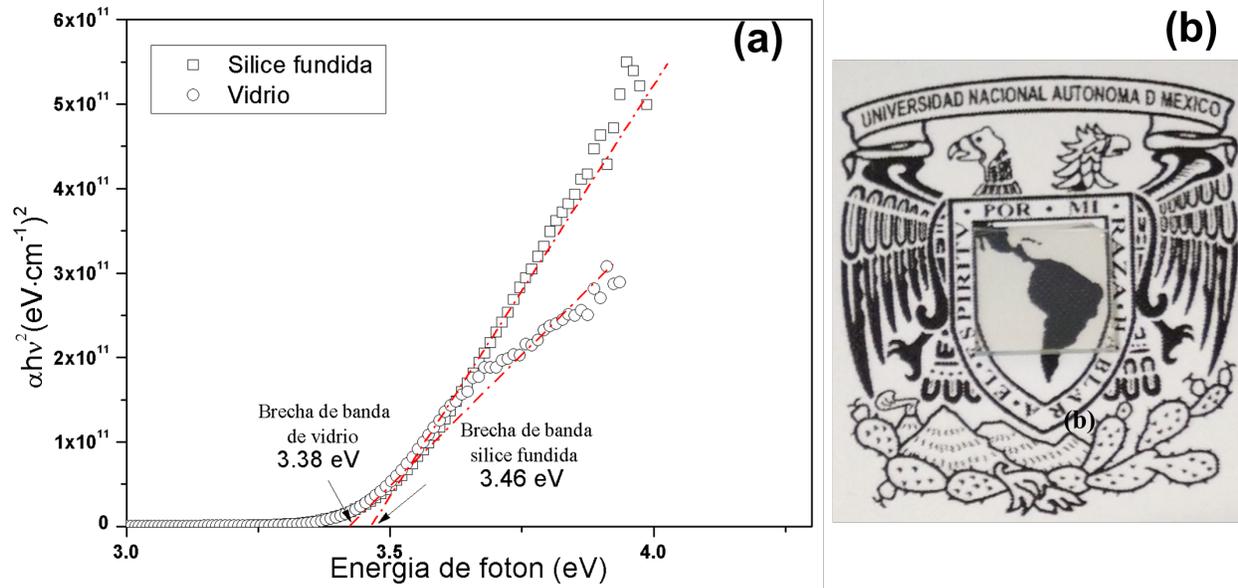


Figura 5.7: (a) Dispersión de Tauc de transiciones directas para ZnO:Al depositado sobre sustrato de sílice fundida (cuadrados) y sustrato de vidrio (círculos). La extrapolación de ajuste lineal fue tomada en un rango de 3.4 a 4 eV en ambos casos y se presenta en las líneas punteadas rojas. (b) Fotografía de película de ZnO:Al depositada sobre sustrato de vidrio que muestra una excelente homogeneidad a nivel macroscópico.

ajuste de Simoid-Boltzmann para cada película. A través de esto es posible identificar un inicio de absorción de 3.06 eV y 3.14 eV para las películas sobre sílice fundida y vidrio, respectivamente. El hecho de que el inicio de absorción tenga un valor por debajo del gap calculado mediante Tauc es indicativo de la posible presencia de colas de banda o niveles localizados en la brecha de banda de las películas de ZnO:Al obtenidas.

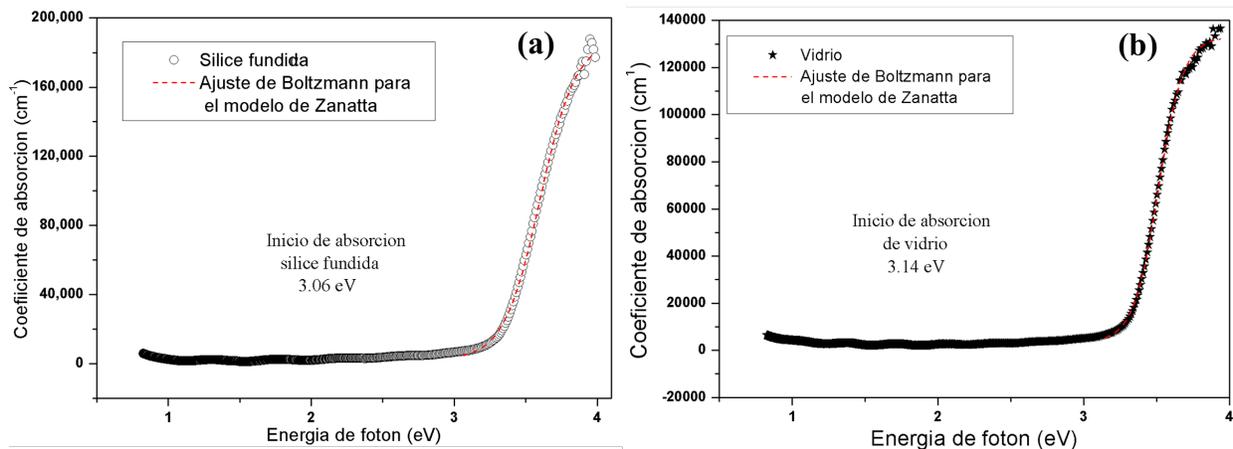


Figura 5.8: Gráfico de dispersiones de coeficiente de absorción en contra de la energía de fotón para películas de ZnO:Al depositadas sobre (a) sustrato de sílice fundida y (b) sustrato de vidrio. Se presenta un ajuste de sigmoid-Boltzmann para el coeficiente de absorción para cada película usado una línea roja. Fueron determinados los inicios de absorción son de 3.06 y 3.14 eV respectivamente.

### 5.3. Caracterización nanoestructural

Las características nanoestructurales influyen directamente en la conductividad, transmitancia y brecha prohibida de los OCTs. Por tanto, en esta sección estudiaremos la estructura cristalográfica.

#### 5.3.1. Caracterización por difracción de rayos X

La Figura 5.9 muestra un difractograma de rayos X del depósito realizado sobre vidrio. Con base en la ficha cristalográfica número 01-070-2551 de la base de datos PDF-2-(2004), es posible observar una estructura policristalina, con un pico muy intenso en  $2\theta = 34.7^\circ$  asociado al plano cristalino (002), lo que indica un crecimiento preferencial orientado hacia el eje c correspondiente a una estructura wurtzita hexagonal de acuerdo con lo esperado para el ZnO. Además, presenta pequeños picos en  $2\theta = 35.4^\circ$ ,  $47.8^\circ$  y  $62.9^\circ$  asociados a los planos (101), (102) y (103) respectivamente.

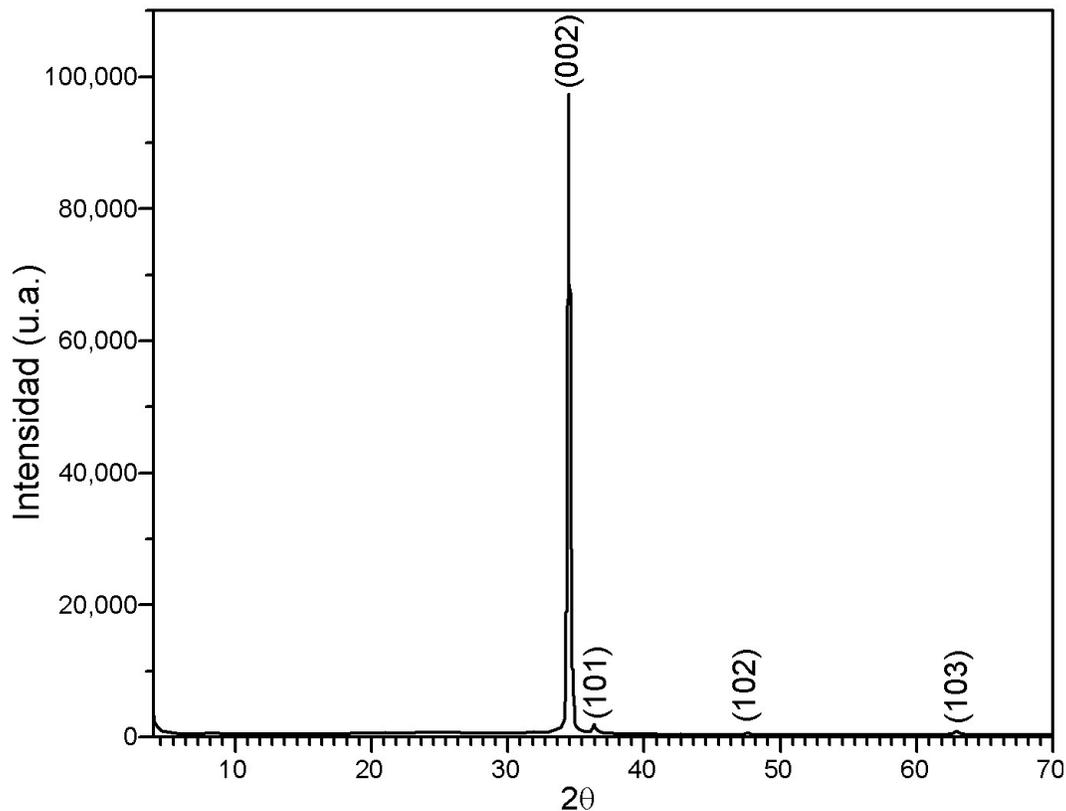


Figura 5.9: Difractograma de rayos X de película delgada de ZnO:Al depositado sobre vidrio.

#### 5.3.2. Caracterización por SEM

La figura 5.10(a) muestra una micrografía a magnificación  $\times 120000$  de la película de ZnO:Al depositada sobre sustratos de vidrio en incidencia normal en la que es posible observar crecimientos con morfología hexagonal mientras, mientras las figuras 5.10(b) y 5.10(c) muestran la película en sección transversal a magnificación  $\times 20000$  mediante electrones retrodispersados y secundarios respectivamente.

En la figura 5.11 se muestran micrografías de la película de ZnO:Al depositada sobre sustratos de NaCl. Las micrografías 5.11(a) y 5.11(b) exhiben una morfología muy similar a la obtenida en los crecimientos realizados sobre vidrio. A través de las micrografías 5.11(c) y 5.11(d) realizadas en sección transversal, fue posible obtener el espesor del depósito reportado en la tabla 5.5.

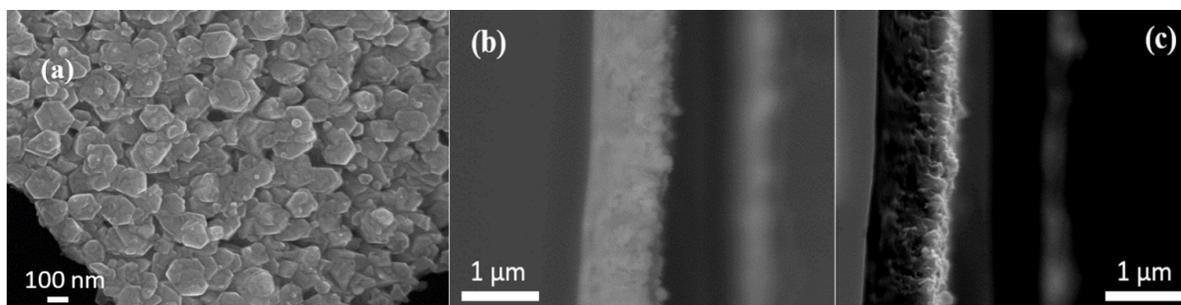


Figura 5.10: Micrografía de películas delgadas de ZnO:Al sobre vidrio (a) en incidencia normal, (b) en sección transversal con electrones retrodispersados y (c) en sección transversal con electrones secundarios.

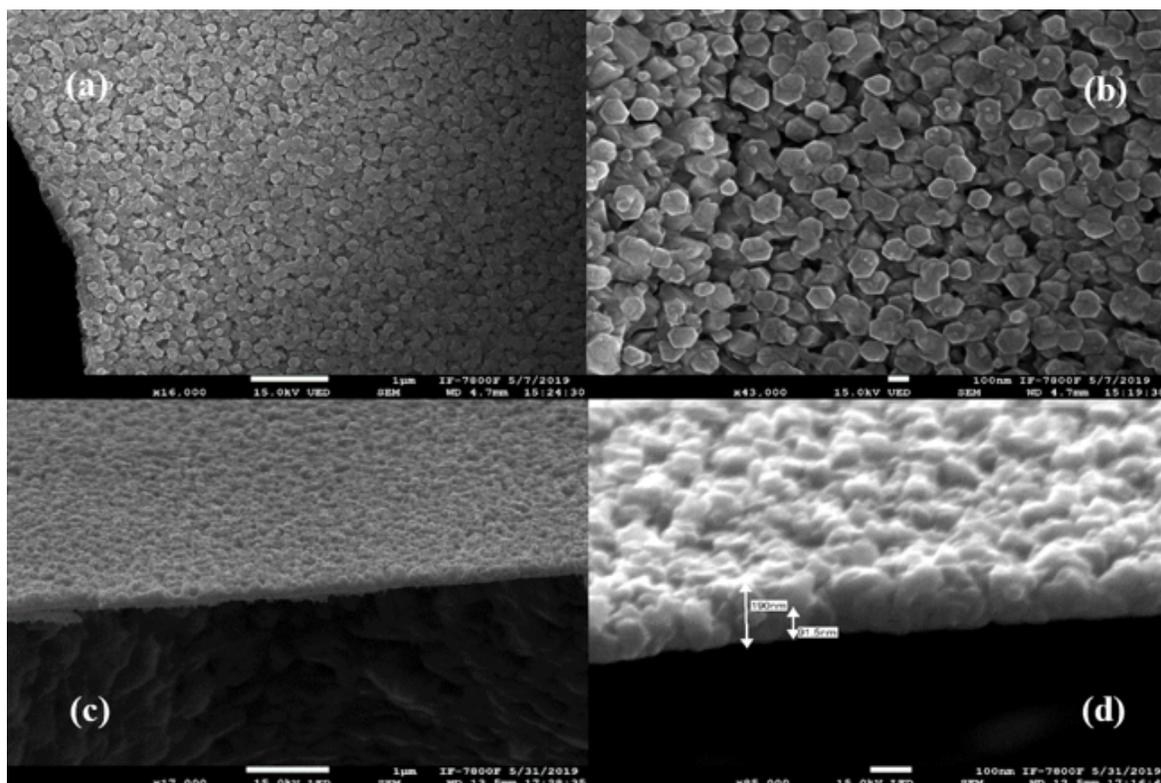


Figura 5.11: Micrografía de depósito sobre sustrato de NaCl (a) Superficie de depósito a una magnificación de  $\times 16000$ , (b) superficie de depósito a una magnificación de  $\times 43000$ , (c) sección transversal de depósito a magnificación  $\times 17000$ , (d) sección transversal a magnificación  $\times 185000$ , se puede apreciar el espesor de la película.

La espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX) presentada en la figura 5.12 nos permitió conocer la composición química de la película de ZnO:Al sobre el sustrato de vidrio en el área sobre la que se llevó a cabo, siendo de 81.3 at % de Zn, 16.24 at % de O y 2.46 at % de Al.

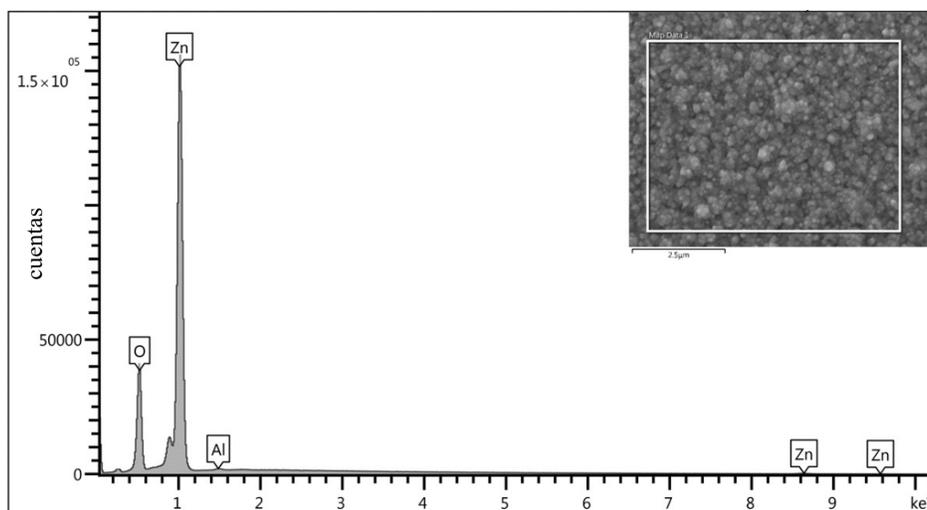


Figura 5.12: Espectro EDX de la película de ZnO:Al depositada sobre vidrio.

### 5.3.3. Caracterización por TEM

A través de HRTEM fue posible realizar el estudio de los cristales presentes en las películas delgadas de ZnO:Al depositados sobre sustratos de NaCl a través de encontrar su orientación preferencial. Para ello se obtuvo el patrón de difracción de electrones de dos micrografías obtenidas por HRTEM, permitiendo la medición de las distancias interplanares, así como de su cristalografía. El análisis fue realizado utilizando el software Digital Micrograph y la carta cristalográfica DRX de la base de datos número 01-070-82 del PDF (2021) del ZnO.

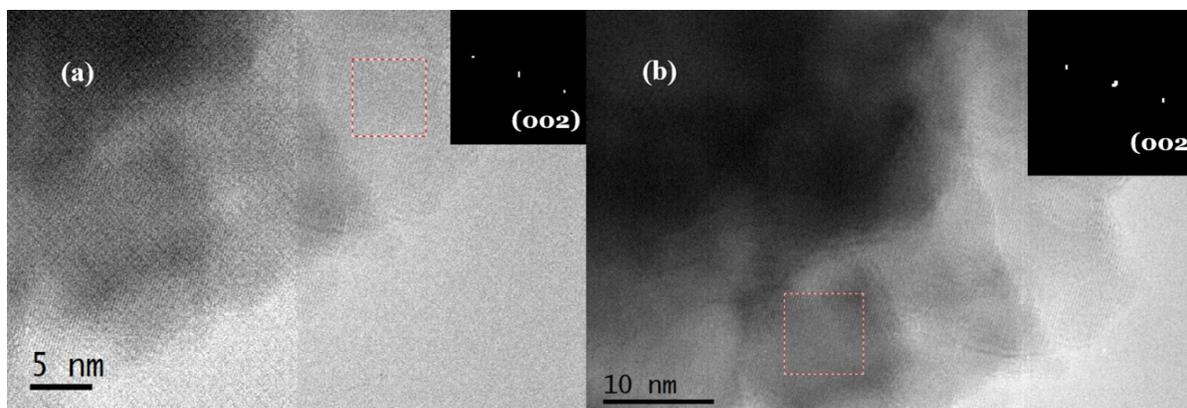


Figura 5.13: Micrografías de película de ZnO:Al depositada sobre sustrato de ZnO:Al y posteriormente desprendida del mismo. Se ha realizado la indexación de la transformada de Fourier realizado sobre las áreas delimitadas por una línea punteada.

La micrografía de la figura 5.13(a) presenta una distancia interplanar de  $2.67 \text{ \AA}$ , mientras que la presentada en la figura 5.13(b) una distancia de  $2.6 \text{ \AA}$ . Ambas presentan una orientación dominante hacia el plano (002), es decir, sobre el eje  $c$ , según lo expuesto en la sección 6.3.1, indicando así que en efecto, se trata de ZnO:Al.

# Capítulo 6

## Discusión de resultados

El estudio de las películas delgadas depositadas a través de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico con un sistema de bajo costo y diseño propio nos ha permitido determinar que la orientación preferencial con la que crecen está orientada hacia el eje  $c$ , con una estructura hexagonal wurtzita, de acuerdo a lo esperado para este material según lo expuesto en la sección 4.2.5. Del mismo modo, a través del estudio a través de HRTEM se pudieron obtener las distancias interplanares existentes en nuestra muestra, de forma que es posible corroborar que se trata de películas delgadas de ZnO:Al.

A través de las micrografías presentadas en la Figura 5.10 ha sido posible corroborar que el crecimiento de las películas delgadas de ZnO:Al se realiza de forma homogénea con respecto al espesor de la película, lo que indica que el uso de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para el depósito de películas delgadas de ZnO:Al puede ser reescalado para su uso industrial.

Las brechas de banda ópticas de las películas depositadas sobre un sustrato de sílice fundida y un sustrato de vidrio calculadas a través del método de Tauc presentadas en la Figura 5.7 difieren entre sí aun tratándose del mismo material, sin embargo, estas diferencias pueden ser explicadas en relación a la diferencia de espesor que hay entre ellas, consecuencia de las diferencias que tiene el crecimiento de ZnO:Al sobre ambos sustratos. La presencia de colas de banda puede ser explicada tomando en consideración el cambio de Burnstein-Moss producido por el incremento de donadores a través del dopaje del ZnO.

Además, dada la caracterización óptica y eléctrica realizada, es posible comparar nuestras muestras con diferentes contactos conductores transparentes, a través de la  $FOM_{H-HR}$ . En la Tabla 6.1 se presenta dicha comparación entre nuestras muestras de ZnO:Al y otros contactos conductores transparentes reportados en trabajos previos utilizando diferentes técnicas de depósito.

A través de la Tabla 6.1 es posible llevar a cabo una comparación de diferentes OCTs y los resultados obtenidos en este trabajo. Es posible identificar que las películas de ZnO:Al obtenidas son competitivas con películas de ITO o ZnO dopado con aluminio o galio a través de la técnica de sputtering que, como se ha discutido, es una técnica más cara que el uso del sistema de rocío pirolítico de bajo costo y diseño propio.

La Tabla 6.1 también muestra que las películas que obtuvimos pueden ser muy competentes en aplicaciones que requieran una buena transmitancia y una no tan baja resistencia de capa (como pantallas táctiles, celdas solares o dispositivos OLEDs [6–8]), como es apreciable cuando  $n = 20$ , según lo visto en la ecuación  $FOM_{H-HR} = \frac{T_{prom}}{\sqrt{R_s}}$ , que fue propuesta y analizada en el presente trabajo.

Material	Técnica de depósito	Espesor [nm]	$R_s$ $\Omega/\square$	$T_{prom}$ (%)	$FOM_{H-HR}$ $[\Omega/\square]^{1/10}$	$FOM_{H-HR}$ $[\Omega/\square]^{1/12}$	$FOM_{H-HR}$ $[\Omega/\square]^{1/20}$	Referencia
ITO	Electro annealing	256	15	79	60.3	63.0	69.0	[82]
ITO	Sol-gel	250	1.5	80	76.8	77.3	78.4	[44]
ITO	Rocío pirolítico	500	5	85	72.4	74.3	78.4	[83]
ITO	Sol-gel spin coating	180	230	85	49.3	54.0	64.8	[84]
ITO	Evaporación térmica	150	166	60	36.0	39.2	46.5	[85]
ZnO:Ga	Magnetron sputtering	300	7.33	85	69.6	72.0	76.9	[86]
ZnO:Al	Magnetron sputtering	400	45	85	58.1	61.9	70.3	[87]
ZnO:Al	Magnetron sputtering	2210	24	88	64.0	67.5	75.1	[9]
ZnO:Al	Rocío pirolítico	642	31	80	56.7	60.1	67.4	Este trabajo

Tabla 6.1: Comparación entre nuestros depósitos y cinco de los OCTs más citados depositados a través de diferentes técnicas.

# Capítulo 7

## Conclusiones

En este trabajo se evaluaron dos figuras de mérito ampliamente utilizadas para evaluar CCTs, identificando las ventajas y desventajas de cada una de ellas. La FOM de Fraser & Cook fue considerada ineficiente debido a su proporción lineal entre  $R_s$  y  $T$ , lo que hace que sea menos útil para evaluar CCTs con altas resistencias de capa. Por otro lado, se determinó que la FOM Haacke es una excelente figura de mérito debido a su proporción exponencial entre  $T$  y  $R_s$ , pero sacrifica mucha resolución. Para abordar esta limitación, se propuso una nueva figura de mérito, la FOM Haacke de alta resolución ( $T/\sqrt[3]{R_s}$ ), que combina la proporcionalidad exponencial de la FOM Haacke con una resolución mejorada. Se demostró que esta nueva FOM puede aplicarse para evaluar CCTs en cualquier intervalo de transmitancia y resistencia de capa sin sacrificar su alta resolución, lo que la convierte en una alternativa atractiva para evaluar CCTs en diferentes contextos. Por ende, la FOM Haacke de alta resolución puede ser una herramienta útil para la evaluación de CCTs en diversas aplicaciones, ofreciendo una alternativa eficiente y precisa a las figuras de mérito convencionales.

El estudio llevado a cabo en este trabajo demuestra que la técnica de rocío pirolítico ultrasónico es una alternativa viable y rentable para la deposición de películas de ZnO:Al con crecimiento preferencial orientado hacia el eje  $c$ , y con una estructura wurtzita hexagonal. Además, se obtuvieron brechas de banda óptica y umbrales de absorción adecuados para su uso en diversas aplicaciones, incluyendo pantallas táctiles, celdas solares y dispositivos OLEDs.

Es importante destacar que la película de ZnO:Al depositada en sustrato de sílice fundida demostró ser altamente eficiente, con una transmitancia óptica promedio del 80.2% y una resistencia de capa de 31.93  $\Omega/\square$ . La eficiencia de este depósito fue solo un 14% menos que un ITO estequiométrico de alto rendimiento y un 4% menos que un ZnO:Al crecido por la técnica de magnetron sputtering.

Por lo tanto, es posible concluir que la técnica de rocío pirolítico ultrasónico implementada en un sistema de diseño propio ofrece una alternativa comercial viable y efectiva al ITO y a otras técnicas de deposición de películas de ZnO:Al, en particular para aplicaciones que no requieren resistencias de capa extremadamente bajas.

# Capítulo 8

## Referencias bibliográficas

- [1] W. Cao, J. Li, H. Chen, J. Xue, Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review, *J. Photonics Energy*. 4 (2014) 040990. <https://doi.org/10.1117/1.jpe.4.040990>.
- [2] R. Röler, C. Leendertz, L. Korte, N. Mingirulli, B. Rech, Impact of the transparent conductive oxide work function on injection-dependent a-Si:H/c-Si band bending and solar cell parameters, *J. Appl. Phys.* 113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4799042>.
- [3] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, D. V. Morgan, R.M. Perks, Basic materials physics of transparent conducting oxides, *Dalton Transactions*. (2004) 2995–3002. <https://doi.org/10.1039/b408864f>.
- [4] O.N. Mryasov, A.J. Freeman, Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior, *Phys. Rev. B Condens Matter Mater Phys.* 64 (2001) 2331111–2331113. <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.233111>.
- [5] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, Transparent conducting oxides for photovoltaics, *MRS Bull.* 32 (2007) 242–247. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.29>.
- [6] M.A. Kaid, A. Ashour, Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3029–3033. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.06.045>.
- [7] M. Jin, J. Feng, Z. De-heng, M. Hong-lei, L. Shu-ying, Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al Films prepared by evaporating method. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00357-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00357-0).
- [8] T. Schuler, M.A. Aegerter, Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00211-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00211-4).
- [9] A. Zdyb, E. Krawczak, S. Gułkowski, The influence of annealing on the properties of ZnO:Al layers obtained by RF magnetron sputtering, *Opto-Electronics Review*. 26 (2018) 247–251. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2018.07.002>.
- [10] N.N. Rosli, M.A. Ibrahim, N. Ahmad Ludin, M.A. Mat Teridi, K. Sopian, A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 99 (2019) 83–99. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.011>.
- [11] D.B. Fraser, H.D. Cook, Highly Conductive, Transparent Films of Sputtered  $In_{2-x}Sn_xO_{3-y}$ , *J. Electrochem Soc.* 119 (1972) 1368. <https://doi.org/10.1149/1.2403999>.
- [12] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4086–4089. <https://doi.org/10.1063/1.323240>.
- [13] H. Kim, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3444–3446. <https://doi.org/10.1063/1.124122>.
- [14] T. Minami, Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 5822–5828. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.063>.

- [15] B.Z. Dong, G.J. Fang, J.F. Wang, W.J. Guan, X.Z. Zhao, Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO: Al films deposited by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 101 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2437572>.
- [16] Z. Ning, S.S. Cheng Ge, Z. Gang, Y. Zhang, Z. Liu, Preparation and characterization of ZnO:Al films by pulsed laser deposition, 1997.
- [17] A.A. Al-Ghamdi, O.A. Al-Hartomy, M. el Okr, A.M. Nawar, S. El-Gazzar, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 131 (2014) 512–517. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.020>.
- [18] M. Bizarro, High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis, *Appl. Catal. B.* 97 (2010) 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.040>.
- [19] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Ho, H.H. Afify, S.E. Demian, Transparent semi-conducting ZnO:Al thin Films prepared by spray pyrolysis.
- [20] M.J. Rivera, E.B. Ramírez, B. Juárez, J. González, J.M. García-León, L. Escobar-Alarcón, J.C. Alonso, Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts, *Thin Solid Films.* 605 (2016) 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.053>.
- [21] J. Dsy, N. Peiris, Edition 1 | Article 1004 ScienceForecast Publications LLC., | Citation: Jayathilake DSY, Nirmal Peiris TA. Overview on Transparent Conducting Oxides and State of the Art of Low-cost Doped ZnO Systems, 2018.
- [22] S.M. Rozati, S. Akesteh, Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique, *Mater. Charact.* 58 (2007) 319–322. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.05.012>.
- [23] S. Marouf, A. Beniaiche, K. Kardarian, M.J. Mendes, O. Sanchez-Sobrado, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, Low-temperature spray-coating of high-performing ZnO:Al films for transparent electronics, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 127 (2017) 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.021>.
- [24] K.H.L. Zhang, K. Xi, M.G. Blamire, R.G. Egdell, P-type transparent conducting oxides, *Journal of Physics Condensed Matter.* 28 (2016). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/38/383002>.
- [25] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Review Paper. Transparent conductors-A status review, 1983. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90256-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90256-0).
- [26] S.C. Dixon, D.O. Scanlon, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, N-Type doped transparent conducting binary oxides: An overview, *J. Mater. Chem. C Mater.* 4 (2016) 6946–6961. <https://doi.org/10.1039/c6tc01881e>.
- [27] F. De, C. Físicas, J. Montero, A. Directores, J. Herrero, R.M. Cecilia, G. Arqueros, Universidad Complutense de Madrid. Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía. Memoria para optar al grado de doctor, 2013.
- [28] M. Axelsson, Transparent conductive oxides deposited by magnetron sputtering: synthesis and characterization.
- [29] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, A.K. Pal, 255 Studies on electron transport properties and the Burstein-Moss shift in indium-doped ZnO films, 1991. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90067-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90067-8).
- [30] B.E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist, Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.10244>.

- [31] A. Dolgonos, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier, Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method, *J. Solid State Chem.* 240 (2016) 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.010>.
- [32] Z. Chen, T.G. Deutsch, H.N. Dinh, K. Domen, K. Emery, A.J. Forman, N. Gaillard, R. Garland, C. Heske, T.F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, E. Miller, K. Takanabe, J. Turner, *UV-Vis Spectroscopy*, in: 2013: pp. 49–62. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7_5).
- [33] A.R. Zanatta, Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination, *Sci. Rep.* 9 (2019) 11225. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y>.
- [34] L. Hao, X. Diao, H. Xu, B. Gu, T. Wang, Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of indium tin oxide (ITO) films deposited on PET substrates, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3504–3508. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.11.063>.
- [35] H. Kim, J.S. Horwitz, G. Kushto, A. Piqué, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey, Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6021–6025. <https://doi.org/10.1063/1.1318368>.
- [36] B. Thestrup, J. Schou, Transparent conducting AZO and ITO films produced by pulsed laser ablation at 355 nm, *Appl. Phys. A.* 69. <https://doi.org/10.1007/s003399900310>.
- [37] B. Sarma, D. Barman, B.K. Sarma, AZO (Al:ZnO) thin films with high figure of merit as stable indium free transparent conducting oxide, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 786–795. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.146>.
- [38] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, A. Amara, M. Guerioune, J.C. Bernède, H. Bendjiffal, Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP), *Superlattices Microstruct.* 52 (2012) 594–604. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.06.007>.
- [39] R. Vinodkumar, I. Navas, S.R. Chalana, K.G. Gopchandran, V. Ganesan, R. Philip, S.K. Sudheer, V.P. Mahadevan Pillai, Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al: ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 708–716. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.044>.
- [40] B.Y. Oh, M.C. Jeong, T.H. Moon, W. Lee, J.M. Myoung, J.Y. Hwang, D.S. Seo, Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays, *J. Appl. Phys.* 99 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2206417>.
- [41] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilarinho, Al-doped ZnO thin films by sol-gel method, *Surf. Coat. Technol.* 180–181 (2004) 659–662. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.112>.
- [42] J.F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, M.H. Hon, The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00034-5).
- [43] C.F. Klingshirn, ZnO: Material, physics and applications, *ChemPhysChem.* 8 (2007) 782–803. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700002>.
- [44] M.J. Alam, D.C. Cameron, Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by solgel process, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01369-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01369-9).
- [45] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00322-0](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00322-0).

- [46] M. Morales-Masis, S. de Wolf, R. Woods-Robinson, J.W. Ager, C. Ballif, Transparent Electrodes for Efficient Optoelectronics, *Adv. Electron Mater.* 3 (2017). <https://doi.org/10.1002/aelm.201600529>.
- [47] T. Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>.
- [48] K.H. Choi, J.Y. Kim, Y.S. Lee, H.J. Kim, ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01556-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01556-9).
- [49] K.C. Lai, C.C. Liu, C. Hsiung Lu, C.H. Yeh, M.P. Houg, Characterization of ZnO:Ga transparent contact electrodes for microcrystalline silicon thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 94 (2010) 397–401. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.12.002>.
- [50] J.M. Lackner, Industrially-styled room-temperature pulsed laser deposition of ZnO:Al films, in: *Thin Solid Films*, 2006: pp. 302–306. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.157>.
- [51] Z.Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q.H. Guo, Y.R. Li, Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 354–358. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.08.014>.
- [52] K.T.R. Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Highly oriented and conducting ZnO:Ga layers grown by chemical spray pyrolysis, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01593-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01593-6).
- [53] K.T.R. Reddy, H. Gopalaswamy, P.J. Reddy, R.W. Miles, Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO Films grown by spray pyrolysis, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00868-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00868-4).
- [54] S. Rahemi Ardekani, A. Sabour Rouh Aghdam, M. Nazari, A. Bayat, E. Yazdani, E. Saievar-Iranizad, A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 141 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104631>.
- [55] D. Perednis, L.J. Gauckler, *Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis*, Springer Science + Business Media, Inc. Manufactured in The Netherlands, 2005.
- [56] Vignie, J. C. (1975). Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 122(4), 585. <http://doi.org/10.1149/1.2134266>.
- [57] 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, in: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Science and Business Media, LLC, 2008: pp. 704–708. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9386-2>.
- [58] E.B. Ramírez, M. Bizarro, J.C. Alonso, Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films.* 548 (2013) 255–258. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.003>.
- [59] T.L. Yang, D.H. Zhang, J. Ma, H.L. Ma, Y. Chen, Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r.f. magnetron-sputtering, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00763-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00763-9).
- [60] X. Zi-qiang, D. Hong, L. Yan, C. Hang, Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 9 (2006) 132–135. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2006.01.082>.
- [61] T. Aarii, A. Kishi, The effect of humidity on thermal process of zinc acetate, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00487-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00487-2).

[62] E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz, M. Parlak, M. Altunbaş, Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 4076–4080. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.141>.

[63] M. Bizarro, A. Sánchez-Arzate, I. Garduño-Wilches, J.C. Alonso, A. Ortiz, Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties, in: *Catal. Today*, 2011: pp. 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.08.005>.

[64] V. Borker, W. Bensch, K. Rane, Synthesis and structure of Tris (acetylacetonato) aluminum(III) Polyoxyvanadates View project Soluble Hetero-Polyoxyvanadates View project, 2010. <https://www.researchgate.net/publication/279595164>.

[65] D.S. Ghosh, T.L. Chen, V. Pruneri, High figure-of-merit ultrathin metal transparent electrodes incorporating a conductive grid, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 041109. <https://doi.org/10.1063/1.3299259>.

[66] Z. Chen, W. Li, R. Li, Y. Zhang, G. Xu, H. Cheng, Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing, *Langmuir*. 29 (2013) 13836–13842. <https://doi.org/10.1021/la4033282>.

[67] S. Yu, L. Li, X. Lyu, W. Zhang, Preparation and investigation of nano-thick FTO/Ag/FTO multilayer transparent electrodes with high figure of merit, *Sci Rep.* 6 (2016) 20399. <https://doi.org/10.1038/srep20399>.

[68] V.K. Jayaraman, A.M. Álvarez, M. Bizarro, Y. Koudriavtsev, M. de la L.O. Amador, Effect of precursor type and doping concentration on the physical properties of ultrasonically sprayed aluminium and indium co-doped zinc oxide thin films, *Thin Solid Films*. 642 (2017) 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.012>.

[69] M. Abd-Lefdil, R. Diaz, H. Bihri, M. Ait Aouaj, F. Rueda, Preparation and characterization of sprayed FTO thin films, *The European Physical Journal Applied Physics*. 38 (2007) 217–219. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007090>.

[70] A. Anders, S.H.N. Lim, K.M. Yu, J. Andersson, J. Rosén, M. McFarland, J. Brown, High quality ZnO:Al transparent conducting oxide films synthesized by pulsed filtered cathodic arc deposition, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 3313–3319. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.006>.

[71] C.Y. Liu, F. He, Y.F. Zhang, S.G. Zang, Y. Zuo, J.R. Ma, Effect of oxygen partial pressure on properties of ZnO/Al thin films prepared by pulsed dc reactive magnetron sputtering with SpeedFlo controller, *Materials Technology*. 30 (2015) 249–256. <https://doi.org/10.1179/1753555715Y.0000000001>.

[72] B. Juárez-García, J. González-Gutiérrez, M.J. Rivera-Medina, A. García-Valenzuela, J.C. Alonso-Huitrón, Requirements and applications of accurate modeling of the optical transmission of transparent conducting coatings, *Appl. Opt.* 58 (2019) 5179. <https://doi.org/10.1364/AO.58.005179>.

[73] J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, A simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film, *J. Phys. E*. 9 (1976) 1002–1004. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/9/11/032>.

[74] A.M. Goodman, Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer, 1978.

[75] Benito Juárez García. Asesor Juan Carlos Alonso Huitrón. Preparación y estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO:Al y películas ultra-delgadas de Al, Tesis para obtener el título de licenciatura en Física. Universidad Nacional Autónoma de México. (2016).

[76] L. J. van der Pauw, A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape, Philips Tech. Rev. 20 (1958) 220~224.

[http://aki.iissp.u-tokyo.ac.jp/okano/WalWiki/etc/VDP\\_PTR\\_20\\_220.pdf](http://aki.iissp.u-tokyo.ac.jp/okano/WalWiki/etc/VDP_PTR_20_220.pdf).

[77] L. J. van der Pauw, A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes, Philips Res. Repts. 13 (1958) 1–9.

[http://aki.iissp.u-tokyo.ac.jp/okano/WalWiki/etc/VDP\\_PRR\\_13\\_1.pdf](http://aki.iissp.u-tokyo.ac.jp/okano/WalWiki/etc/VDP_PRR_13_1.pdf).

[78] Arturo Rodríguez Gómez., M.E.S.V. Tutora, Síntesis, caracterización y evaluación de propiedades ópticas y eléctricas de materiales moleculares, Universidad Nacional Autónoma de México. (2009). Tesis que para obtener el grado de maestro en ciencia e ingeniería de materiales.

[79] J.R.G. Miguel José Yacamán, Microscopía electrónica. Una visión del microcosmos, Fondo de Cultura Económica. (1998).

[80] Y. Feng, S. Lin, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer, Can Tauc plot extrapolation be used for direct-band-gap semiconductor nanocrystals?, J. Appl. Phys. 117 (2015) 125701. <https://doi.org/10.1063/1.4916090>.

[81] Ö.B. Mergen, E. Arda, Determination of Optical Band Gap Energies of CS/MWCNT Bio-nanocomposites by Tauc and ASF Methods, Synth Met. 269 (2020) 116539. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116539>.

[82] H. Koseoglu, F. Turkoglu, M. Kurt, M.D. Yaman, F.G. Akca, G. Aygun, L. Ozyuzer, Improvement of optical and electrical properties of ITO thin films by electro-annealing, Vacuum. 120 (2015) 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.06.027>.

[83] E. Benamar, M. Rami, C. Messaoudi, D. Sayah, A. Ennaoui, Structural, optical and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by spray pyrolysis, Solar Energy Materials and Solar Cells. 56 (1999) 125–139. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00151-2](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00151-2).

[84] L. Dong, G.S. Zhu, H.R. Xu, X.P. Jiang, X.Y. Zhang, Y.Y. Zhao, D.L. Yan, L. Yuan, A.B. Yu, Preparation of indium tin oxide (ITO) thin film with (400) preferred orientation by sol–gel spin coating method, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 30 (2019) 8047–8054.

<https://doi.org/10.1007/s10854-019-01126-1>.

[85] A.H. Sofi, M.A. Shah, K. Asokan, Structural, Optical and Electrical Properties of ITO Thin Films, J Electron Mater. 47 (2018) 1344–1352. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5915-9>.

[86] K.T. Ramakrishna Reddy, R.W. Miles, Growth and characterization of sprayed ZnO:Ga thin films, J Mater Sci Lett. 17 (1998) 279–281. <https://doi.org/10.1023/A:1006569203107>.

[87] D. Dimova-Malinovska, N. Tzenov, M. Tzolov, L. Vassilev, Optical and electrical properties of R.F. magnetron sputtered ZnO:Al thin films, Materials Science and Engineering: B. 52 (1998) 59–62.

[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(97\)00210-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(97)00210-9).

# Capítulo 9

## Publicaciones originadas de la tesis

A continuación se reportan las contribuciones publicadas a partir de este trabajo de tesis.

### Primer artículo:

- **Autores:** Iván Ricardo Cisneros Contreras, Ana Luz Muñoz Rosas y **Arturo Rodríguez Gómez**.
- **Título:** Resolution improvement in Haacke's figure of merit for transparent conductive films
- **Descripción:** Las figuras de mérito (FOM) son herramientas que permiten medir el rendimiento o eficacia de procedimientos, sistemas o dispositivos. Para evaluar películas conductoras transparentes (TCF), las FOM más utilizadas son Fraser & Cook ( $T/R_s$ ) y Haacke ( $T^{10}/R_s$ ). En ambas definiciones,  $T$  se refiere a la transmitancia y  $R_s$  a la resistencia superficial. En este trabajo, llevamos a cabo un análisis de las ventajas y desventajas que presentan cada una de estas FOM. Encontramos que la FOM Fraser & Cook exhibe una mayor resolución que la FOM Haacke. Sin embargo, la FOM Haacke supera a la FOM Fraser & Cook en la evaluación de materiales conductores transparentes. Esto se debe a que en la FOM Haacke existe una función de potencia implícita entre  $T$  y  $R_s$  que permite un tratamiento equilibrado del valor de  $T$  frente al valor de  $R_s$ . Por lo tanto, propusimos una ligera modificación a la FOM Haacke que mejora su resolución hasta en dos órdenes de magnitud sin alterar su esencia original; que es dar más valor a la transmitancia en comparación con la resistencia superficial. Llamamos a esta nueva expresión FOM Haacke Alta Resolución. Mostramos que la FOM Haacke Alta Resolución se puede usar sin pérdida de resolución en cualquier intervalo de transmitancia y resistencia superficial. Por lo tanto, podría ser una excelente herramienta para comparaciones intergrupales de TCFs.
- **Nombre de la revista:** Results in Physics
- **Factor de impacto:** 4.565
- **Fecha de publicación:** 25 de septiembre del 2019
- **DOI:** 10.1016/j.rinp.2019.102695

**Segundo artículo:**

- **Autores:** Ivan Ricardo Cisneros Contreras, Geraldine López Ganem, Oswaldo Sánchez Dena, Yew Hoong Wong, Ana Laura Pérez Martínez y **Arturo Rodríguez Gómez**
- **Título:** Al-Doped ZnO Thin Films with 80
- **Descripción:** En este estudio, se utilizó un sistema de rocío pirolítico de bajo costo y baja sofisticación construido por estudiantes universitarios para crecer películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al). El sistema de pirolisis fue capaz de crecer ZnO:Al policristalino con una estructura de wurtzita hexagonal orientada preferentemente en el eje  $c$ , correspondiente a una estructura de wurtzita hexagonal, y con una reproducibilidad excepcional. Las películas de ZnO:Al se estudiaron como óxidos conductores transparentes (TCOs). Se encontró que nuestros mejores TCOs de ZnO:Al exhiben una transmisión promedio del 80 % en el rango visible del espectro electromagnético, una resistencia de capa de  $32 \Omega/\square$ , y una banda de energía óptica de 3.38 eV. Después de una extensa caracterización óptica y nanoestructural, determinamos que los TCOs utilizados son solo un 4% menos eficientes que los mejores TCOs de ZnO:Al informados en la literatura. Esta última, sin dejar de lado que los TCOs de ZnO:Al de la literatura se han crecido mediante técnicas de depósito sofisticadas como el pulverizado magnetrónico. En consecuencia, estimamos que nuestros TCOs de ZnO:Al pueden considerarse una auténtica alternativa a los TCOs de óxido de zinc dopado con aluminio o de óxido de estaño de indio de alto rendimiento crecidos a través de equipos más sofisticados.
- **Nombre de la revista:** Physics
- **Factor de impacto:** 2.0
- **Fecha de publicación:** 6 de enero del 2023
- **DOI:** 10.3390/physics5010004