

**DESARROLLO DE PELÍCULAS CERÁMICAS
NANO Y MICROESTRUCTURADAS
APLICADAS A DISPOSITIVOS
ELECTRÓNICOS**



I N T E M A

Edgar Arbey Villegas Gomez

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Nacional de Mar del Plata

Dirigido por

Dr. Rodrigo Parra

Dr. Leandro Alfredo Ramajo

Requisito para obtener el título de

Doctor en Ciencia de Materiales

Marzo de 2020



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

**DESARROLLO DE PELÍCULAS CERÁMICAS
NANO Y MICROESTRUCTURADAS
APLICADAS A DISPOSITIVOS
ELECTRÓNICOS**



I N T E M A

Edgar Arbey Villegas Gomez

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Nacional de Mar del Plata

Dirigido por

Dr. Rodrigo Parra

Dr. Leandro Alfredo Ramajo

Requisito para obtener el título de

Doctor en Ciencia de Materiales

Marzo de 2020



Agradecimientos

Agradezco a la república Argentina y al CONICET por el otorgamiento de la beca que permitió la realización de este doctorado.

A la división cerámicos del INTEMA por facilitar la infraestructura para la ejecución de los objetivos propuestos.

Un agradecimiento muy especial a los doctores Rodrigo Parra y Leandro Ramajo, quienes me orientaron y siempre estuvieron prestos a enseñarme y aconsejarme durante todo el desarrollo de este trabajo de investigación.

Un reconocimiento a Martín Lere por el soporte técnico en el diseño y construcción de equipos para la investigación.

A mi familia que desde la distancia estuvieron siempre apoyándome.

Agradezco enormemente a mi esposa, pues sin su incondicional amor y ternura no hubiese podido recorrer este camino.

A las personas que conocí durante este tiempo y con las que compartí grandes momentos que llevaré siempre en mis recuerdos.

A mi segundo hogar en este país constituido por mis compadres la familia Cortes Ospina. Juntos hemos disfrutado de esta linda experiencia.

Y finalmente, a Javier Bolaños con quien he creado una gran amistad en todos los años que compartimos un mismo techo.

“Puede que el universo no sea únicamente más extraño de lo que imaginamos; puede que sea más extraño de lo que podemos imaginar.”

J. B. S. Haldane

Resumen

En esta tesis se optimizó la técnica de *spray pyrolysis* o nebulización pirólítica para el desarrollo de películas delgadas basadas en óxido de cinc y dióxido de estaño. Con el objetivo de obtener películas con resistencia eléctrica controlada y alta transmitancia óptica en el rango visible del espectro electromagnético para aplicaciones en dispositivos electrónicos. Se relacionaron variables microestructurales como el tamaño de grano y el espesor de la película, con parámetros ópticos y eléctricos, usando un modelo que relaciona dichas variables. De este modelo se determinó una relación directa entre la morfología de los granos y la conductividad de las películas de ZnO. Dado que la densidad de barreras de potencial está relacionada con el número de fronteras entre granos, el control del tamaño de grano fue una estrategia para controlar la resistividad. Mediante el diseño de una cámara equipada con lámparas de luz ultravioleta, se evaluó el comportamiento eléctrico de películas basadas en ZnO y SnO_2 , obteniendo como resultado una correspondencia entre la respuesta UV y la microestructura de las mismas. En este sentido, las películas con una morfología de grano pequeño, presentaron valores mayores de la relación entre la corriente en oscuridad y la corriente bajo iluminación, comparadas con las que presentaron microestructuras de granos grandes. De esta manera se determinó que las películas de ZnO con morfología de granos pequeños, y de espesores bajos, responden de mejor manera a la luz ultravioleta, en comparación con las películas gruesas y granos grandes.

También se evaluó la influencia de diferentes dopantes tales como aluminio, galio y estaño en los valores del *band gap* de las películas de óxido de cinc, donde se determinó un degeneramiento de la banda de conducción o lo que se conoce como efecto Burstein-Moss, para diferentes grados de dopado. Como resultado del análisis de la respuesta UV de las diferentes películas estudiadas, se determinó que la película que presenta las mejores prestaciones para ser usada en un dispositivo sensor fue la película de óxido de cinc dopada con estaño. Se diseñó un dispositivo sensor de luz UV, usando una película de óxido de cinc dopada con estaño. Por otro lado, se diseñó una cámara para el estudio de la respuesta eléctrica de películas de SnO₂ sometidas a ambientes con humedad variable. Se establecieron las condiciones en las cuales estas películas podrían ser usadas en la implementación de dispositivos optoelectrónicos tales como sensores. A partir de los ensayos y análisis sobre las películas de SnO₂, se determinó que las películas con bajos espesores presentan una mayor respuesta o variación de la resistencia en función de los cambios en la humedad en comparación con las películas más gruesas. Sin embargo, al incluir dopantes como flúor, la conductividad de las películas mejoró notablemente, pero la respuesta a los cambios de humedad disminuyó. Se observaron aumentos en los tiempos de relajación y disminuciones en la relación entre la resistencia máxima en aire seco y la resistencia mínima en aire húmedo.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	1
1.1. Óxido de cinc	3
1.2. Dióxido de estaño	5
1.3. Generalidades de los óxidos semiconductores de alta transparencia . .	7
1.3.1. Formación y movilidad de portadores	7
1.3.2. Estructura electrónica de bandas	12
1.3.2.1. Efecto Burstein-Moss	13
1.3.3. Propiedades ópticas	15
1.3.4. Propiedades electrónicas	16
1.4. Objetivos	17
1.4.1. Objetivo General	17
1.4.2. Objetivos específicos	17
2. Metodología experimental	19
2.1. Técnicas de crecimiento de películas	19
2.1.1. <i>Dip-coating</i>	20

ÍNDICE GENERAL

2.1.2. <i>Spray pyrolysis</i>	21
2.2. Técnicas de caracterización	23
2.2.1. Medidas de propiedades microestructurales	23
2.2.1.1. Perfilometría	23
2.2.1.2. Difracción de rayos X	24
2.2.1.3. Microscopías electrónicas de barrido y transmisión	26
2.2.2. Medidas de propiedades ópticas	27
2.2.2.1. Espectrofotometría UV-Vis-NIR	27
2.2.3. Medidas de propiedades eléctricas	29
2.2.3.1. Resistividad eléctrica	30
2.2.3.2. Efecto Hall	31
2.2.3.3. Medidas de respuesta frente a la luz UV	34
2.2.3.4. Medidas de respuesta a la humedad	35
2.2.4. Medidas de propiedades mecánicas	36
3. Películas de óxido de cinc	39
3.1. Deposición de películas ZnO	40
3.2. Análisis estructural y microestructural	42
3.3. Propiedades ópticas	47
3.4. Análisis de propiedades eléctricas	50
3.5. Respuesta frente a la radiación UV	53
3.6. Conclusiones parciales	61
4. Películas dopadas de óxido de cinc	63
4.1. Películas ZnO dopadas con Al	64
4.1.1. Análisis estructural y microestructural	64
4.1.2. Propiedades ópticas	67
4.1.3. Propiedades eléctricas	70

4.1.4.	Respuesta a la radiación UV	73
4.2.	Películas ZnO dopadas con Ga	76
4.2.1.	Análisis microestructural	77
4.2.2.	Propiedades ópticas	79
4.2.3.	Propiedades eléctricas	81
4.2.4.	Respuesta frente a la luz UV	84
4.3.	Películas ZnO dopadas con Sn	86
4.3.1.	Análisis microestructural	86
4.3.2.	Propiedades ópticas	88
4.3.3.	Propiedades eléctricas	89
4.3.4.	Respuesta a la luz UV	91
4.4.	Conclusiones parciales	94
5.	Películas de dióxido de estaño	97
5.1.	Películas delgadas de óxido de estaño	97
5.1.1.	Análisis estructural y microestructural	98
5.1.2.	Propiedades ópticas	101
5.1.3.	Propiedades eléctricas	102
5.1.4.	Respuesta a la humedad	103
5.2.	Películas de dióxido de estaño dopadas con flúor	106
5.2.1.	Análisis microestructural	107
5.2.2.	Propiedades ópticas	108
5.2.3.	Propiedades eléctricas	111
5.2.4.	Respuesta frente a la humedad	113
5.2.5.	Conclusiones parciales	117
6.	Propiedades mecánicas de películas de óxido de cinc	119
6.1.	Ensayos en películas ZnO	120

ÍNDICE GENERAL

6.2. Ensayos en películas AZO	123
6.3. Conclusiones parciales	126
7. Aplicación práctica de las películas desarrolladas	127
8. Conclusiones	133
A. Medidas de mojabilidad	135

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Abundancia de los elementos sobre la corteza terrestre en función de su número atómico [1].	2
1.2. Estructura cristalina <i>wurtzita</i> del ZnO [2].	4
1.3. Celda unidad de la estructura rutilo SnO ₂ [3].	6
1.4. Diagrama de energía de una fila de granos con la misma longitud lateral L , con barreras de potencial de altura E_b , causadas por una densidad de trampas de electrones Q_t [4].	10
1.5. Estructura de bandas de un óxido semiconductor [5].	12
1.6. Espectro típico de transmisión, reflexión y absorción de un óxido semiconductor [5].	15
2.1. Diagrama de flujo típico para la deposición de películas de óxidos semiconductores.	20
2.2. Técnica de deposición <i>Dip Coating</i> [1].	20
2.3. Diagrama esquemático de la técnica de <i>spray pyrolysis</i>	22
2.4. Perfil del recubrimiento de SiO ₂	24

ÍNDICE DE FIGURAS

2.5. Ajuste por esplines cúbicos de curvas de transmitancia óptica.	28
2.6. Diagrama esquemático del Efecto Hall en películas delgadas.	31
2.7. Montaje experimental para medidas de efecto Hall.	33
2.8. Montaje experimental para medidas de respuesta UV de las películas ZnO.	34
2.9. Montaje experimental para la medida de respuesta a la humedad de las películas SnO ₂	35
3.1. Relación del volumen de solución y espesor de las películas ZnO. . . .	41
3.2. Difractogramas de las películas ZnO. Los picos marcados con * se deben a radiación K_{β} de la fuente.	42
3.3. Coeficiente de textura TC de las películas ZnO.	44
3.4. Diagrama esquemático de la morfología y de la dirección preferencial de crecimiento de granos de ZnO.	44
3.5. Imágenes SEM de las películas ZnO a) Z17, b) Z23, c) Z41, d) Z57, e) Z125 y f) Z160.	46
3.6. Transmitancia óptica de las películas ZnO a) Z17, Z23 y Z41, b)Z57, Z125 y Z160.	47
3.7. Transmitancia óptica promedio en función del espesor de las películas ZnO.	48
3.8. Índices de refracción obtenidos a partir del modelo de <i>Swanepoel</i> para las películas de ZnO.	49
3.9. Resistividad en función del espesor de las películas ZnO.	52
3.10. Curvas de corriente en función del tiempo bajo la incidencia de luz UV intermitente sobre las películas ZnO.	55
3.11. Diagrama esquemático de la zona de agotamiento y barrera de po- tencial en granos de diferente tamaño.	57

ÍNDICE DE FIGURAS

4.1. a) Patrones de difracción de rayos X y b) Coeficiente de textura, de las películas delgadas de ZnO dopadas con Al.	65
4.2. Imágenes FE-SEM de las películas delgadas AZO.	66
4.3. Transmitancia óptica de las películas AZO.	67
4.4. a) Gráfica Tauc para la determinación del <i>band gap</i> óptico b) <i>band gap</i> óptico de las películas AZO en función de la concentración de Al^{+3}	68
4.5. Resistividad de las películas AZO en función de la concentración de Al.	70
4.6. Densidad de portadores de carga y su movilidad de las películas AZO en función de la cantidad de Al.	72
4.7. Respuesta en corriente frente a la radiación UV de las películas AZO.	74
4.8. Imágenes FE-SEM de la película GZO al 1 % en dos magnificaciones diferentes.	77
4.9. a) Imágenes FE-SEM del corte transversal y b) EDS de la película GZO al 1 % at. Ga.	78
4.10. Transmitancia de las películas GZO.	79
4.11. Variación del <i>band-gap</i> óptico con el contenido de Ga para las películas GZO.	80
4.12. a) Resistividad y b) densidad de portadores de carga y movilidad de las películas GZO en función del contenido de Ga.	82
4.13. a) Respuesta UV y b) tiempo de relajación de las películas GZO.	84
4.14. Imágenes FE-SEM para las películas de SZO con a) 1 %, b) 6 % y c) 10 % at. Sn.	86
4.15. a) Imagen HR-TEM y b) área rectangular seleccionada de la película ZnO dopada con 10 % at. Sn.	87
4.16. a) Curvas de transmitancia y b) <i>band-gap</i> óptico de las películas SZO en función del contenido de Sn.	88

ÍNDICE DE FIGURAS

4.17. a) Curvas de resistividad, b) Densidad y movilidad de portadores de las películas SZO.	90
4.18. Curvas de fotorespuesta UV de películas SZO.	92
4.19. Tiempo de relajación de las películas SZO.	93
4.20. Resumen del factor de respuesta de las películas AZO, GZO y SZO. . .	95
5.1. Difractograma de una película TO depositada a 450°C.	98
5.2. Imágenes SEM de películas TO depositadas a 425°C (a,b) y 475°C (c,d).	99
5.3. Curvas de transmitancia para las películas TO en función de la temperatura de deposición.	101
5.4. Respuesta a la humedad de las películas TO en función de la temperatura de crecimiento para las temperaturas a) 400, b) 425, c) 450 y d) 475°C.	105
5.5. Imágenes SEM de películas FTO al a)5 % y b) 100 % at. F.	107
5.6. a) Curvas de transmitancia UV-Vis-NIR y b) variación del <i>band-gap</i> óptico en función de la concentración de dopante de las películas FTO.109	
5.7. Figura de mérito en función de la longitud de onda de las películas FTO para las concentraciones de 20, 50 y 100 % at. F.	110
5.8. a) Resistividad, b) densidad y movilidad de portadores de carga de las películas FTO.	111
5.9. Respuesta a la humedad de las películas FTO en función de la concentración de dopante a diferentes atmósferas: aire (azul) y nitrógeno (verde)	114
6.1. Curvas de carga en función del desplazamiento de las películas ZnO. .	120
6.2. Imágenes AFM del ensayo de resistencia al desgaste (área oscura) de las películas ZnO.	122

ÍNDICE DE FIGURAS

6.3. Imágenes SEM de películas ZnO.	123
6.4. Curvas de carga vs desplazamiento con ajuste al modelo de Hertz para las películas (a) ZnO y (b) AZO.	124
6.5. Imágenes SEM de las películas a) ZnO y b) AZO.	124
6.6. Imágen AFM de las películas (a) ZnO y b) AZO, sometidas a ensayos de desgaste.	125
7.1. Respuesta a la radiación UV de películas a) ZnO, b) AZO, c) GZO y d)SZO iluminadas desde el lado del sustrato.	128
7.2. Electrónica del sensor UV.	129
7.3. Componentes del sensor UV.	130
A.1. a) Perfil de gota sobre portaobjetos, b) perfil de gota sobre recubrimiento de SiO_2	136
A.2. Perfil de gotas sobre películas ZnO a) Z17, b) Z23 y c) Z41.	137
A.3. Perfil de gotas sobre películas AZO a) 1 %, b) 5 % y c) 10 % at. Al.	137
A.4. Perfil de gotas sobre películas GZO a) 0,5 %, b) 1 % y c) 2,5 % at. Ga.	138
A.5. Perfil de gotas sobre películas SZO a) 1 %, b) 5 % y c) 10 % at. Sn.	138
A.6. Perfil de gotas sobre películas CZO a) 0,1 %, b) 0,3 % y c) 1 % at. Co.	139
A.7. Perfil de gotas sobre películas TO a diferentes temperaturas de deposición a) 400, b) 425 y c) 450y d) 475°C.	140
A.8. Perfil de gotas sobre películas FTO a) 20 %, b) 70 % y c) 100 % at. F.	140

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

3.1. Valores de volumen de solución y espesor (t) de las películas ZnO.	41
3.2. Espesor (t), tamaño de grano (d) y coeficiente de textura (TC) de las películas ZnO.	45
3.3. Espesor (t), tamaño de grano (d), resistencia de lámina (R_{sh}) y resistividad (ρ) de las películas ZnO.	51
3.4. Espesor (t), tiempo de relajación (τ), sensibilidad (ΔI) y factor de respuesta (I_p/I_d) de las películas ZnO.	56
4.1. Espesor (t) y coeficiente de textura (TC) de las películas AZO.	66
4.2. Sensibilidad (ΔI), factor de respuesta (I_p/I_d) y tiempo de relajación (τ) de las películas AZO.	75
4.3. Espesor (t), resistividad (ρ), densidad de portadores (n), movilidad (μ) y <i>band gap</i> óptico de las películas GZO en función del contenido de Ga.	83
4.4. Tiempo de relajación (τ) y factor de respuesta (I_p/I_d) de las películas GZO en función del contenido de Ga.	85

ÍNDICE DE TABLAS

4.5. Espesor (t), sensibilidad y factor de respuesta UV de las películas SZO.	93
5.1. Espesor (t) en función de la temperatura de deposición (T) de las películas TO.	101
5.2. Espesor (t), resistencia de lámina (R_{sh}), resistividad (ρ), densidad de portadores (n) y movilidad (μ) de las películas de TO en función de la temperatura de deposición (T).	103
5.3. Relación de respuesta a la humedad (R_{max}/R_{min}) y período de los ciclos de las películas TO en función de la temperatura de deposición.	106
5.4. Espesor (t), sensibilidad a la humedad ($\% \Delta_R$) y tiempo de relajación (τ) en atmósfera de aire y nitrógeno de las películas FTO en función de la cantidad de dopante.	116
6.1. Volumen removido (Vol.), dureza (H), módulo elástico relativo (E_r) y parámetro de ajuste (a) de las películas ZnO.	121
6.2. Volumen removido (Vol.), dureza (H), módulo elástico relativo (E_r) y parámetro de ajuste (a) de las películas ZnO y AZO.	123

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La mayoría de los materiales conductores son opacos y la mayoría de los sólidos transparentes son aislantes. Las propiedades de conducción eléctrica y transparencia en un sólido coexisten en unos pocos materiales. Los óxidos semiconductores con alta transparencia son algunos de estos materiales que combinan, en ciertas condiciones, conductividad eléctrica cercana a la de un metal con alta transparencia en el rango visible del espectro electromagnético. Estas características los hacen muy versátiles en el campo de la energía solar, donde juegan un importante papel tanto en la generación como en el ahorro energético [6].

Los óxidos semiconductores transparentes basados en óxidos de indio, cinc, estaño y titanio, han sido ampliamente estudiados durante las últimas décadas [1]. Su importancia en el desarrollo de dispositivos opto-electrónicos, sensores y en tecnología energética de fuente solar, ha permitido un avance significativo en la búsqueda de mejores propiedades electro-ópticas en estos dispositivos. Dicho avance se ha logrado mediante la adición de dopantes (*Nb, Al, In, Ti, Ga, Sn*) [7] los cuales al ser

1. INTRODUCCIÓN

donores de portadores de carga incrementan la conductividad mejorando las propiedades eléctricas y ópticas de estos materiales. La investigación en esta área incluye la optimización de las diferentes técnicas de deposición física y química para lograr materiales con propiedades de conductividad y transparencia, así como también, bajo costo de procesamiento y fácil escalamiento a nivel planta piloto y/o industrial. El uso de estos materiales en dispositivos optoelectrónicos y celdas solares es acompañado por el desarrollo y optimización continua tanto de sus propiedades eléctricas y ópticas. Dentro de la gran familia de estos óxidos se encuentran el óxido de cinc (ZnO) y dióxido de estaño (SnO₂) entre otros. Estos materiales, en forma de película delgada, son altamente transparentes en la zona visible del espectro electromagnético y se caracterizan por una conductividad relativamente elevada debido al valor de su *band gap* de $\approx 3,2$ eV para el ZnO y $\approx 3,6$ eV para el SnO₂ [1, 7], lo que los hace muy atractivos para la implementación de dispositivos optoelectrónicos. El criterio con el cual se basa la selección de los elementos para la deposición de películas de óxidos semiconductores, se relaciona con la Figura 1.1.

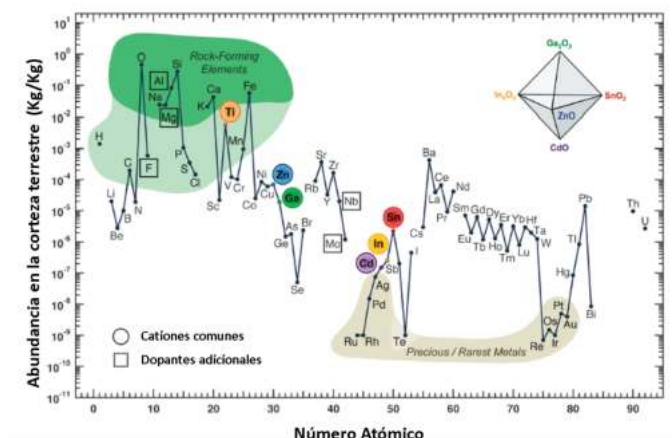


Figura 1.1: Abundancia de los elementos sobre la corteza terrestre en función de su número atómico [1].

La cual compara la abundancia de los cationes más comunes para la fabricación de los óxidos semiconductores de alta transparencia sobre la corteza terrestre y

sus posibles dopantes. A partir de esto, hay un gran interés en la investigación de estos materiales libres de indio, ya que este elemento es raro, escaso y muy costoso. Los óxidos de Zn y Sn son excelentes candidatos para el desarrollo de óxidos conductores de alta transparencia debido a su abundancia y bajo costo relativo de extracción. Este trabajo se enfoca en el desarrollo de películas delgadas basadas en óxidos de ZnO y el SnO₂, usando técnicas sencillas de deposición. Los capítulos que siguientes están dedicados a la discusión de resultados obtenidos a partir de la caracterización microestructural, óptica y eléctrica de películas depositadas sobre vidrio. También se exponen los resultados de la implementación de las películas de ZnO en un dispositivo optoelectrónico como un sensor de luz UV, diseñado y fabricado en el marco de este trabajo de investigación. Así mismo, como trabajo futuro se plantea el uso de películas de SnO₂ para su implementación en dispositivos electrónicos como sensores de humedad.

1.1. Óxido de cinc

El óxido de cinc (ZnO) es un óxido semiconductor de bajo costo debido a su gran abundancia en la corteza de la tierra. Sin embargo, el dióxido de estaño dopado con flúor FTO es el más usado luego del óxido de indio dopado con estaño ITO. El ZnO no tiene buena resistencia al ataque químico [8]. El ZnO cristaliza en 3 fases posibles: Hexagonal *wurtzita*, blenda de cinc cúbico y sal de roca cúbico. La estructura *wurtzita* es termodinámicamente la fase más estable en condiciones ambiente y tiene un *band gap* directo de 3,4 eV [9], por lo que este material comúnmente cristaliza en esta estructura como se muestra en la Figura 1.2. La estructura cristalina *wurtzita* es un ejemplo de un sistema cristalino hexagonal, y por lo tanto está caracterizado por dos constantes de red: a y c . En el caso del ZnO, $a = 0,325$ nm y $c = 0,5207$ nm [2]. La relación entre las constantes de red ($c/a = 1,60$) es cercana a la relación

1. INTRODUCCIÓN

obtenida para una celda hexagonal ideal ($c/a = (8/3)^{1/2} = 1,63$).

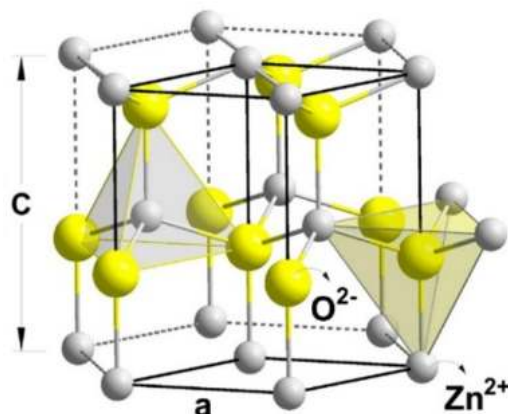


Figura 1.2: Estructura cristalina wurtzita del ZnO [2].

La estructura *wurtzita* del ZnO está compuesta por dos subredes hexagonales interpenetradas, una para cada clase de átomo, separadas por un desplazamiento a lo largo del eje c . Cada átomo de Zn u O está tetrahédricamente enlazado a 4 vecinos de otro tipo. La estructura *wurtzita* no tiene simetría de inversión a lo largo del eje c , por lo tanto, se encontrará que los planos estarán terminados en $Zn-$ u $O-$. Además, el enlace $Zn-O$ es primordialmente iónico, con lo cual, esto lleva a que se formen planos de cinc positivamente cargados y planos negativamente cargados de oxígeno, perpendiculares al eje c . La falta de simetría y la polarización de los planos atómicos de ZnO implica que el material sea piezoeléctrico [1].

Debido a sus propiedades ópticas, semiconductoras y piezoeléctricas, este material ha sido fuertemente investigado durante los últimos 50 años [1]. Recientemente, se han desarrollado una gran variedad de nanoestructuras basadas en este material, como hilos, cilindros y cintas, entre otras. También se han mostrado películas microestructuradas basadas en ZnO que exhiben propiedades hidrofóbicas o hidrofílicas [10].

1.2. Dióxido de estaño

Hay dos óxidos principales de estaño: el dióxido de estaño u óxido estánico (SnO_2) y el monóxido de estaño u óxido estanoso (SnO). La existencia de estos dos óxidos refleja la doble valencia del estaño, con estados de oxidación de Sn^{+2} y Sn^{+4} . El SnO no está tan bien caracterizado como el SnO_2 . Por ejemplo, la banda de energía prohibida del SnO no se conoce con precisión, pero se encuentra en algún lugar en el rango de 2,5 a 3 eV. Por lo tanto, el SnO exhibe una banda de energía prohibida más pequeña que el SnO_2 , que comúnmente se cita como 3.6 eV. Además, no hay cristales individuales disponibles que faciliten estudios más detallados del SnO [11]. El óxido estánico es la forma más abundante de óxido de estaño y es la única de importancia tecnológica en aplicaciones de detección de gases y catalizadores. Adicionalmente, a la fase de SnO_2 estructurada de rutilo común (tetragonal), también existe un poco de fase de alta presión ortorrómbica la cual es más densa [12]. El dióxido de estaño (SnO_2) se presenta en la naturaleza como un mineral llamado Casiterita. Este mineral está constituido de una estructura cristalina tipo rutilo, con una celda unidad tetragonal ($P4_2/mnm$) y $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ y $c = 3,188 \text{ \AA}$. Existen muchos otros dióxidos metálicos que comparten esta estructura como el TiO_2 , PbO_2 , TaO_2 , TeO_2 y RuO_2 [13]. La red cristalina del SnO_2 que se muestra en la Figura 1.3, evidencia la coordinación octaédrica de los átomos de Sn a los oxígenos vecinos más cercanos.

La posición formal de los átomos en RX_2 se describe como

$$R : (2a)000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$$

$$X : (4f) \pm (uu0; u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}).$$

El parámetro variable u es aproximadamente 0,307 en el SnO_2 . Cada octaedro de oxígeno está conectado a dos octaedros adyacentes por medio de enlaces comparti-

1. INTRODUCCIÓN

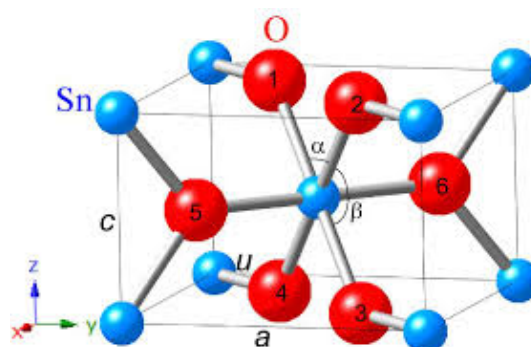


Figura 1.3: Celda unidad de la estructura rutilo SnO_2 [3].

dos a lo largo del eje c , y conectados a otro octaedro por los vértices. La simetría más baja de la estructura cristalina tetragonal del SnO_2 conlleva a una anisotropía en las propiedades ópticas y electrónicas. Por ejemplo, la distancia más corta entre los átomos de Sn a lo largo del eje c , puede facilitar un solapamiento del orbital más alto y por lo tanto, una ruta más conductora para el transporte de electrones [3]. Existen diferentes maneras de modular la resistividad en el SnO_2 . Por ejemplo, controlando la concentración de portadores por medio de la deficiencia de oxígeno, y dopando los sitios aniónicos y/o catiónicos. El motivo por el cual se puede presentar una disminución de la movilidad de los portadores en películas de SnO_2 es debido a los mecanismos de dispersión de las impurezas ionizadas. Hay trabajos que sugieren alternativas para incrementar la movilidad en el SnO_2 mediante cambios en la orientación cristalina de la película [14, 15]. Las películas de SnO_2 presentan valores de *band gap* de aproximadamente 3,6 eV y son transparentes en el rango visible del espectro electromagnético (400 – 800 nm). Esta alta transparencia puede ser explicada por una baja concentración de estados en la mitad del *gap*, responsables de la absorción de fonones con energías inferiores al *band gap*. El índice de refracción se encuentra entre 1,9 y 2 y junto con el coeficiente de extinción, son parámetros ópticos que están relacionados con el espesor de las películas y determinan su interacción con la luz, lo cual es importante en aplicaciones ópticas. La transmisión

1.3 Generalidades de los óxidos semiconductores de alta transparencia

óptica de las películas de SnO₂ es limitada en la región infraroja. Esto es debido a la dependencia con la concentración de portadores y su masa efectiva. Lo anterior se relaciona a partir del modelo clásico de Drude de la forma

$$\omega_p = \frac{4\pi N e^2}{\epsilon \epsilon_0 m^*}, \quad (1.1)$$

donde e es la carga del electrón, ϵ es la constante dieléctrica en alta frecuencia y ϵ_0 es la permitividad en el vacío. Esta cualidad es útil para aplicaciones como ventanas inteligentes de baja emisividad. El SnO₂ presenta una alta energía de enlace excitónico de alrededor de 130 meV, lo cual es mucho más alta que la energía de enlace reportada para el ZnO (60 meV) [16, 17].

1.3. Generalidades de los óxidos semiconductores de alta transparencia

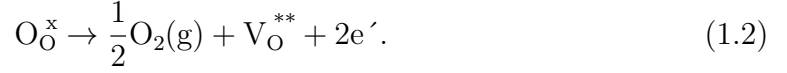
Debido a que tanto el ZnO y el SnO₂ son óxidos semiconductores de alta transparencia, es necesario ilustrar las propiedades que gobiernan su comportamiento.

1.3.1. Formación y movilidad de portadores

Los portadores de carga son generados de manera intrínseca o extrínseca. En un material puro, libre de defectos a 0 K, todos los sitios de la red están ocupados y todos los electrones ocupan sus niveles de energía en el estado fundamental. Sin embargo, los portadores de carga libres pueden ser producidos intrínsecamente a temperaturas mayores a 0 K por la introducción térmica, es decir, impulsada por activación térmica por defectos intersticiales y vacancias, dicho proceso es ilustrado

1. INTRODUCCIÓN

por la siguiente reacción de equilibrio mostrada en notación Kröger-Vink ¹:



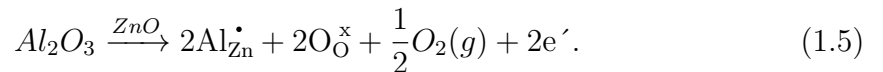
La ecuación 1.2 muestra el caso de generación de portadores en un material debido a la creación de vacancias de oxígeno, cuya constante de equilibrio puede ser escrita de la siguiente forma

$$K = [V_O^{**}][e']^2 p_{O_2}^{-1/2}, \quad (1.3)$$

donde los corchetes denotan la concentración de las vacancias de oxígeno V_O^{**} , los electrones e' y la presión parcial de oxígeno p_{O_2} . De la ecuación 1.2 se tiene que $V_O^{**} = 1/2[e']$, y reemplazando en la ecuación 1.3, la concentración de electrones vendría dada por

$$n = [e'] = (2K)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \propto \sigma. \quad (1.4)$$

De esta forma se observa que la conductividad es inversamente proporcional a la presión parcial de oxígeno. Esto quiere decir, que haciendo la deposición de la película en un ambiente con presión parcial de oxígeno reducida, por ejemplo N_2 , se promueve la generación de portadores libres y por consiguiente la conductividad de la película aumenta [1]. Los portadores pueden ser también introducidos extrínsecamente dopando sustitucionalmente con átomos donores. En el caso del ZnO dopado con Al, un material semiconductor tipo n, la presencia de Al^{3+} ocupando los sitios del Zn^{2+} , resulta en la generación de electrones libres para mantener la neutralidad de la carga. La reacción correspondiente puede ser escrita de la siguiente manera:



En la bibliografía existen diversos trabajos donde se estudian los efectos de los

¹ V_O^{**} es una vacancia de oxígeno con doble carga positiva, e' portadores de carga

1.3 Generalidades de los óxidos semiconductores de alta transparencia

agentes dopantes, los fenómenos de transporte y las propiedades electrolíticas de los materiales basados en óxidos, en el contexto de semiconductores de alta transparencia y de aplicaciones en sensores [18, 19]. La movilidad, μ , se describe como la facilidad que tienen los portadores de carga de moverse a través del material. Está definida como

$$\mu = \frac{et}{m^*}, \quad (1.6)$$

donde t es el tiempo promedio de los fenómenos dispersivos, y m^* es la masa efectiva de los portadores de carga. La ecuación 1.6 indica que para aumentar la movilidad de los portadores se debe incrementar el tiempo de dispersión, o también, disminuir la masa efectiva de los mismos. El tiempo de dispersión tiene que ver con cuestiones relacionadas con la calidad de la película. En general, cualquier factor que inhiba el movimiento de los portadores de carga a través del material, es decir, que reduzca el tiempo de dispersión t , resultará en una disminución en la movilidad y por lo tanto una reducción de la conductividad. La resistividad se manifiesta debido a procesos de dispersión independientes, como la dispersión debida a las impurezas, defectos, y fronteras de grano [20], de la forma:

$$\frac{1}{\mu_{Total}} = \frac{1}{\mu_{impurezas}} + \frac{1}{\mu_{defectos}} + \frac{1}{\mu_{bg}} + \dots \quad (1.7)$$

Las más importantes fuentes de dispersión en un material semiconductor típico son: la dispersión debida a las impurezas ionizadas y la dispersión por fonones acústicos, también llamados dispersión de red. La dispersión por fronteras de grano es sólo significativa cuando los granos son más pequeños que el camino libre medio de los electrones ¹ [21, 22]. Dependiendo del tamaño de los granos en una película policris-

¹El camino libre medio de los electrones es la distancia máxima que se pueden desplazar hasta tener una colisión con otra partícula y está definida por

$$\lambda = \left(\frac{\hbar}{2e}\right) \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} \mu,$$

1. INTRODUCCIÓN

talina, las barreras de potencial existentes en las fronteras de granos pueden jugar un rol importante en la dispersión de los portadores. Se ha tomado el modelo de Seto [23] y se lo adaptó al óxido de cinc policristalino [4], donde se asume que las películas policristalinas son un arreglo de granos idénticos de tamaño lateral L . Este modelo se basa en que la mayoría de los defectos se encuentran alojados en las fronteras de grano, las cuales son regiones que alojan defectos con energías dentro del *band gap*. Esos defectos atrapan a los portadores libres que al mismo tiempo forman una zona de agotamiento o acumulación de carga en ambos lados de la frontera de grano.

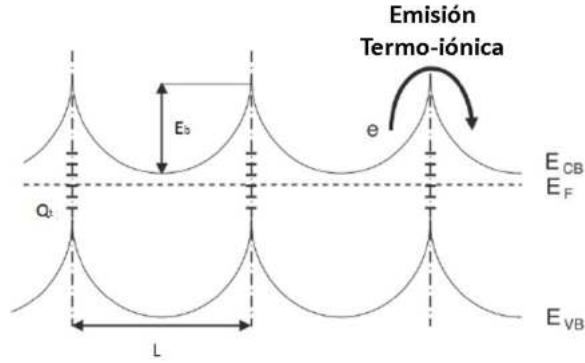


Figura 1.4: Diagrama de energía de una fila de granos con la misma longitud lateral L , con barreras de potencial de altura E_b , causadas por una densidad de trampas de electrones Q_t [4].

Para que un portador de carga contribuya a la conducción en una película policristalina, este debe sobrepasar la barrera de potencial en las fronteras de grano, como se muestra en la Figura 1.4. La modificación del modelo de Seto, muestra una movilidad μ_{gb} dominada por emisión termo-iónica, es decir, un flujo de los portadores a través de una barrera inducido por el calor, sobre una barrea de energía potencial E_b :

$$\mu_{gb} = \mu_0 \exp \left[\frac{-E_b}{k_B T} \right], \quad (1.8)$$

donde k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. El parámetro donde n es la densidad de portadores y μ es la movilidad

1.3 Generalidades de los óxidos semiconductores de alta transparencia

μ_0 puede ser pensado como la movilidad dentro del grano [23] y está dada por

$$\mu_0 = \frac{q_e L}{\sqrt{2\pi m_e^* k_B T}}, \quad (1.9)$$

donde L es el tamaño lateral del grano, q_e es la carga del electrón con masa efectiva m^* . De las ecuaciones 1.8 y 1.9, se deduce que un gran tamaño lateral de grano, implica una alta movilidad efectiva de la frontera de grano. En una muestra con una densidad de portadores dentro de un grano n , y una densidad de trampas electrónicas Q_t en la frontera de grano, la barrera de energía potencial:

$$E_b = \frac{q_e^2 Q_t^2}{8\epsilon_r \epsilon_0 n} \quad \text{para } Ln > Q_t, \quad (1.10)$$

y

$$E_b = \frac{q_e^2 L^2 n}{8\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{para } Ln < Q_t. \quad (1.11)$$

Se pueden establecer ciertas relaciones entre el número de portadores dentro del grano, el tamaño lateral del grano y la altura de la barrera de potencial afectada por la densidad de las trampas electrónicas. Cuando el número de portadores es más grande que el número de trampas $Ln > Q_t$, las trampas están completamente llenas, y la barrera de energía potencial disminuye como el inverso del incremento de la concentración de portadores, (ecuación 1.10). Por otro lado, cuando el número de portadores dentro del grano es más bajo que el número de trampas en la frontera del grano $Ln < Q_t$, los portadores son completamente agotados, y la barrera de energía potencial incrementa linealmente con el incremento de la densidad de portadores, o cuadráticamente con el incremento del tamaño del grano (ecuación 1.11). La altura máxima de la barrera E_b y la movilidad más baja ocurren cuando $Ln = Q_t$ [4]. Dentro de los óxidos semiconductores de alta transparencia, se encuentra el ITO (óxido

1. INTRODUCCIÓN

de indio dopado con estaño), el cual presenta una densidad de trampas electrónicas menor en comparación al ZnO. El Q_t estimado para el ZnO está entre 5×10^{12} y $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, en cambio para el ITO este valor es de alrededor de $1,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [4]. Esto implica que la dispersión debida a la frontera de grano es más importante en el ZnO que en el ITO. Por este motivo el ITO es un material muy usado, sin embargo, la tendencia actual es la de reducir su uso debido a la escasez de In_2O_3 y al alto costo de extracción.

1.3.2. Estructura electrónica de bandas

Tanto el ZnO como el SnO_2 son semiconductores tipo n gracias a la presencia de donores superficiales o poco profundos, tanto intrínsecos como extrínsecos. Debido a las altas densidades electrónicas alcanzadas, el nivel de Fermi se encuentra en la banda de conducción. La función trabajo (W_f) de un material, es la diferencia de energía entre el nivel de energía de Fermi y el nivel de energía de vacío como se muestra en la figura 1.5.

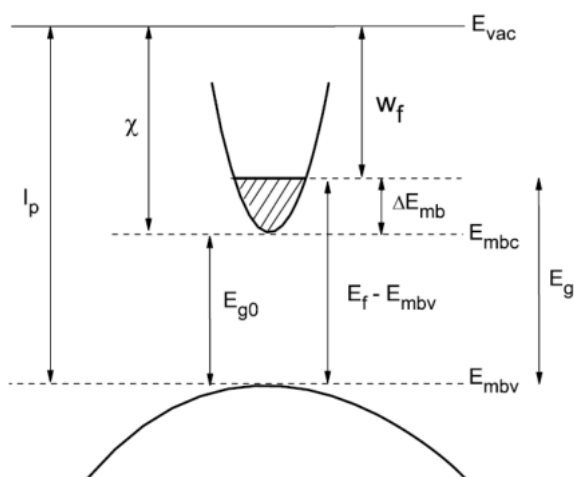


Figura 1.5: Estructura de bandas de un óxido semiconductor [5].

Esta energía corresponde a la mínima cantidad de energía necesaria para remover

1.3 Generalidades de los óxidos semiconductores de alta transparencia

un electrón del material. La función de trabajo depende fuertemente de las condiciones de la superficie. La presencia de contaminantes o las reacciones en la superficie, pueden modificar drásticamente la función trabajo. Esas modificaciones son un resultado de la formación de dipolos eléctricos en la superficie, los cuales bajan la energía que un electrón necesita para dejar el material, es decir, disminuye la función trabajo. La Figura 1.5 muestra la disposición de la estructura de bandas junto con las principales diferencias de potencial para un óxido semiconductor. El *band gap* óptico intrínseco del material, E_{g0} , debe ser por lo menos ≥ 3 eV para garantizar la transparencia a lo largo de la región visible del espectro electromagnético. Por otra parte, el hecho de que el material sea fuertemente dopado puede dar lugar a un aumento del *band gap* cuyo valor será $E_g = E_f - E_{mbv}$, donde E_f es la energía de Fermi y E_{mbv} es la energía del máximo de la banda de valencia. En general, cuanto más alto se encuentre E_f mayor será la concentración de portadores en el material, sin embargo, hay que tener en cuenta que una concentración muy alta de portadores desplazará la frecuencia del plasma hacia el visible, limitando la transparencia del electrodo.

La función trabajo, W_f , juega un papel crucial en la determinación de la altura de la barrera de energía para la inyección de electrones o huecos [24–26]. Esta función puede considerarse esencialmente como el nivel de Fermi referido al nivel de vacío ($W_f = E_{vac} - E_f$) [24]. Si consideramos el potencial de ionización $I_p = E_{vac} - E_{mbv}$ como la suma del *gap* efectivo y la función de trabajo, entonces se puede escribir de la forma [26]

$$W_f = -(E_f - E_{mbv}) + 1. \quad (1.12)$$

1.3.2.1. Efecto Burstein-Moss

Los trabajos de investigación llevados a cabo de manera independiente por T. S. Moss [27] y E. Burstein [28] en 1954, sobre las propiedades ópticas de cristales de

1. INTRODUCCIÓN

InSb, mostraron cómo el borde de absorción óptica de este semiconductor se desplaza hacia longitudes de onda más cortas a medida que es modificado con dopantes tipo n . La explicación de este efecto se atribuye a que, en un semiconductor *degenerado*, es decir, fuertemente dopado, los estados de energía más bajos de la banda de conducción estarán ocupados, como se muestra en la Figura 1.5, y la transición de mínima energía a través del *band gap* se producirá hasta los primeros estados disponibles. De hecho, para que este desplazamiento ocurra no es necesario que los niveles más bajos de la banda de conducción estén totalmente llenos, simplemente basta con que la mayor concentración de niveles disponibles ocurra a energías más altas. De esta forma, cuanto mayor sea la concentración de electrones libres, mayor será la energía de la absorción fundamental, lo cual se observa como un incremento del *band gap* óptico. A este fenómeno se le conoce como desplazamiento *Burstein-Moss* [27, 28]. Cuando el material es altamente dopado, y el nivel de energía de Fermi se configura dentro de la banda de conducción, se dice que está degenerado. Por lo tanto, es necesaria una pequeña cantidad de energía para liberar portadores de los enlaces débiles. El semiconductor se comporta como un metal sin un *band gap*. Sin embargo, el *band gap* óptico aún existe, y el material es transparente a la incidencia de fotones con energías menores que el *band gap*. La concentración de portadores crítica necesaria para tener un semiconductor degenerado está dada por el criterio de *Mott* [29]

$$n_{critical}^{1/3} a_0 \approx 0,26, \quad (1.13)$$

donde a_0 es el radio efectivo de Bohr,

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_r \epsilon_0}{\pi q_e^2 m^*}, \quad (1.14)$$

con h la constante de Planck, q_e la carga fundamental del electrón, ϵ_0 la permitividad del vacío y ϵ_r la permitividad relativa, también conocida como constante dieléctrica

1.3 Generalidades de los óxidos semiconductores de alta transparencia

estática. La constante ϵ_r es 8,75 para un óxido semiconductor y la concentración crítica es de alrededor de 10^{18}cm^{-3} [30].

1.3.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de un material están íntimamente relacionadas con sus propiedades electrónicas. De acuerdo al modelo de electrón libre de Drude [31], la componente del campo eléctrico de la luz interactúa con los electrones del material. En la Figura 1.6 se muestra un espectro típico de transmisión, reflexión y absorción para un TCO.

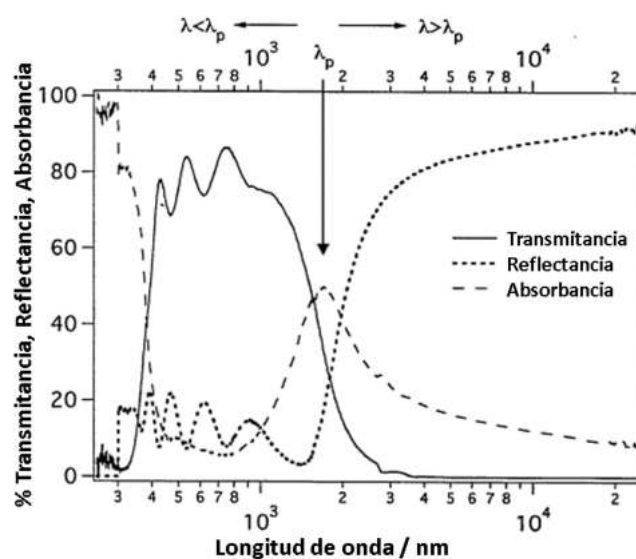


Figura 1.6: Espectro típico de transmisión, reflexión y absorción de un óxido semiconductor [5].

Se observan 3 regiones características en el espectro a saber. La primera región, un TCO muestra una transparencia en la región visible del espectro electromagnético (400-750 nm) o dicho de otra manera en un intervalo de energías de 3,1 - 1,7 eV. La segunda región, corresponde a la luz con energía superior al *band gap* del material que es absorbida por las transiciones electrónicas de las bandas de energía. Esto se

1. INTRODUCCIÓN

observa como una caída abrupta de la transmitancia y un incremento en la absorción a longitudes de onda más cortas (< 350 nm o $3,55$ eV). La última región está relacionada con otro decremento de la transmitancia y un incremento de la reflectancia, a longitudes de onda largas (> 1500 nm). Esta transición, correspondiente a un máximo de absorción, está relacionada con la longitud de onda del plasma λ_p , donde la frecuencia de la luz coincide con la frecuencia de las oscilaciones colectivas de los electrones en el material. Los electrones oscilando en fase con la componente del campo eléctrico de la luz resulta en absorción.

Cuando $\lambda < \lambda_p$ la función de onda es oscilatoria y la radiación puede propagarse, dando como resultado un material transparente. Caso contrario ocurre para $\lambda > \lambda_p$, donde la función de onda decae y la radiación no puede propagarse, lo cual resulta en una reflexión. La concentración de portadores de carga está inversamente relacionada con la longitud de onda del plasma de la forma $\lambda_p \propto 1/\sqrt{N}$. Por lo tanto, hay una compensación entre la transmisión y la concentración de portadores de carga. Para mejorar la conductividad sin perjudicar la transmitancia óptica del material, se debe incrementar la movilidad de los portadores de carga, lo cual se consigue eliminando los mecanismos de dispersión [32].

A partir de las curvas de transmitancia se puede calcular el *band gap* directo que está indicado por la buena relación lineal del ajuste de $\alpha h\nu(h\nu - E_g)^{1/2}$ del modelo de Tauc, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón incidente y E_g la energía del *band gap* requerida para promover un electrón del borde superior de la banda de valencia al primer estado desocupado disponible en la banda de conducción [5].

1.3.4. Propiedades electrónicas

La conductividad eléctrica es un parámetro muy importante para el entendimiento de las propiedades electrónicas de los materiales. La conductividad eléctrica σ está

definida en unidades de $[S\ cm^{-1}]$ como

$$\sigma = ne\mu, \quad (1.15)$$

donde n es la concentración, e es la carga y μ es la movilidad de los portadores de carga. Se han reportado óxidos semiconductores extrínsecos con conductividades alrededor de $500\ S\ cm^{-1}$ [1]. Podemos hacer una comparación de estos valores de conductividad con un metal conductor como el cobre donde la conductividad es de $10^5\ S\ cm^{-1}$ y con un cristal aislante como el cuarzo con una conductividad de $10^{-18}\ S\ cm^{-1}$, para situarnos en contexto. Como se observa en la ecuación 1.15, la conductividad es función de dos parámetros, la concentración de portadores de carga y su movilidad. Por este motivo, durante este trabajo se buscaron las mejores estrategias para aumentar n adicionando agentes dopantes.

1.4. Objetivos

Para el desarrollo de este trabajo de investigación, se han planteado los siguientes objetivos.

1.4.1. Objetivo General

Desarrollar materiales cerámicos funcionales en forma de películas transparentes para su aplicación en dispositivos electrónicos.

1.4.2. Objetivos específicos

- Preparar precursores estables de óxidos de estaño (SnO_2) y cinc (ZnO), puros y dopados con Sn, Al, Ga y F, para ser utilizados en la deposición de películas por *spray-pyrolysis*.

1. INTRODUCCIÓN

- Depositar películas transparentes de ‘baja resistividad’ eléctrica sobre vidrio por medio de la técnica de *spray-pyrolysis* a partir de los precursores obtenidos.
- Realizar un estudio sistemático de la influencia de las variables de procesamiento y aditivos sobre la microestructura y las propiedades de las películas.
- Evaluar mediante técnicas de caracterización apropiadas las propiedades ópticas y eléctricas de las películas.
- Evaluar la aplicabilidad de cada tipo de película en dispositivos como electrodos transparentes, fotodetectores o sensores.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Técnicas de crecimiento de películas

Existen diferentes técnicas de deposición de películas delgadas de óxidos transparentes. En este sentido, se puede hacer una clasificación en dos grupos. Por un lado tenemos las técnicas directas, que permiten el crecimiento del material sobre el sustrato en el momento de la deposición y las técnicas que requieren un proceso posterior después de la deposición para remover el solvente y obtener la fase deseada. Dentro del primer grupo se encuentran técnicas como la deposición en baño químico y el *spray pyrolysis*, en el segundo grupo tenemos técnicas como *dip coating*, *doctor blade*, *spin coating*, entre otras. En general, para la deposición de las películas se sigue el procedimiento experimental que se muestra en la Figura 2.1. Se parte de los precursores de alta pureza para la elaboración de una solución o una suspensión, y luego se deposita la solución sobre el sustrato mediante alguna de las técnicas mencionadas, y posteriormente se realiza un tratamiento térmico para la descomposición

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

de la fase orgánica y cristalización [1].

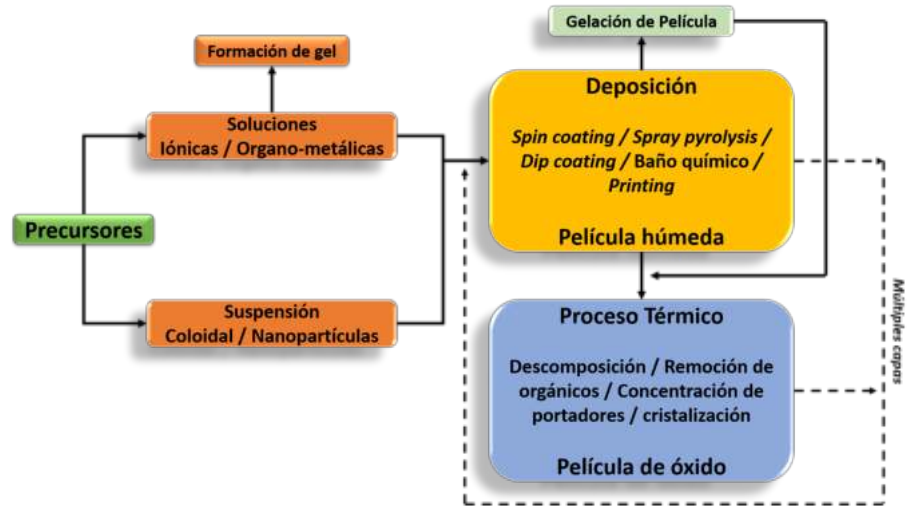


Figura 2.1: Diagrama de flujo típico para la deposición de películas de óxidos semiconductores.

2.1.1. Dip-coating

La técnica de *dip coating* consiste en sumergir de manera controlada, un sustrato dentro de una solución como se muestra en la Figura 2.2.

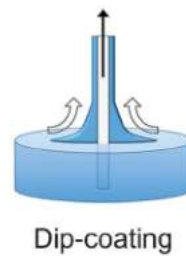


Figura 2.2: Técnica de deposición Dip Coating [1].

El espesor de la capa depositadas, dependerá de factores experimentales como la velocidad de extracción, y la viscosidad de la solución. Otros parámetros de la técnica que se controlan para obtener alta reproducibilidad es el tiempo en que el sustrato

2.1 Técnicas de crecimiento de películas

permanece dentro de la solución. Una de las ventajas o desventajas de esta técnica es que permite recubrir en una sola inmersión las dos caras del sustrato [1]. En este trabajo, se utilizó la técnica de *dip coating* para el tratamiento previo de los sustratos antes de la deposición de las películas de óxidos semiconductores. La velocidad de extracción fue de $10\text{cm}/\text{min}$, la velocidad de inmersión del sustrato en la solución fue $20\text{cm}/\text{min}$ y el tiempo del sustrato dentro de la solución fue de 10 segundos.

El objetivo de emplear esta técnica fue depositar una capa protectora que inhiba la difusión de iones del sustrato a la película de óxido semiconductor. Dado que en la bibliografía se reporta un aumento de la resistividad de las películas TO a altas temperaturas de procesamiento [33], debido a la difusión de iones como el sodio del sustrato hacia la película, atrapando portadores de carga libres y aumentando la resistividad.

2.1.2. *Spray pyrolysis*

Es una técnica de procesamiento para preparar películas de óxidos densas y porosas, recubrimientos cerámicos y polvos. A diferencia de muchas otras técnicas de deposición de películas, representa un método muy simple y relativamente económico, especialmente con respecto al costo del equipo.

El equipo típico de *spray pyrolysis* consiste en un atomizador, solución precursora, calentador de sustrato y controlador de temperatura. En este trabajo se usó como atomizador un aerógrafo marca *Sparmax DH-150* y una placa calefactora de aluminio diseñada para llegar hasta 600°C por medio de resistencias tubulares de 350 W y acoplada a un controlador de temperatura *Eurotherm 2132*. La placa calefactora operó en un rango de temperaturas entre 350 y 500°C . El diagrama esquemático de la técnica de *spray pyrolysis* usada en este trabajo se muestra en la Figura 2.3.

Los siguientes atomizadores se usan generalmente en la técnica de *spray pyrolysis*: *Chorro de aire*: el líquido está expuesto a una corriente de aire. En este trabajo se

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

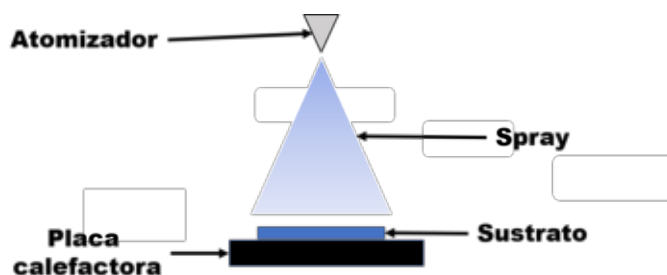


Figura 2.3: Diagrama esquemático de la técnica de spray pyrolysis.

reemplazó el aire por un flujo de nitrógeno con una presión de 2 bar. *Ultrasónico:* las frecuencias ultrasónicas producen las longitudes de onda cortas necesarias para una atomización fina. *Electrostática:* el líquido está expuesto a un campo eléctrico alto [34].

La distancia entre el atomizador y el sustrato, también es un parámetro importante a controlar para obtener una alta reproducibilidad en el espesor de las películas depositadas, ya que esta distancia influye directamente en el espesor y en la calidad de las películas. Si el atomizador está muy cerca del sustrato, las gotas líquidas producidas llegarán con mucha velocidad al sustrato y esto producirá aglutinaciones de material en la superficie. Por otro lado, si el atomizador está muy retirado del sustrato, llegará polvo que no se adhiera a la superficie. Al realizar pruebas preliminares se estableció la distancia óptima para la deposición de las películas de óxidos semiconductores la cual fue 20 cm, con un margen de error de ± 5 cm debido a que el proceso se realiza de manera manual, de esta manera se garantiza una buena adherencia al sustrato y la formación de la película de óxido semiconductor con un espesor homogéneo en toda la superficie. Debido a que el sistema de deposición usado en este trabajo es completamente manual, puede aparecer una dispersión en el valor de los espesores de las películas, es decir una baja reproducibilidad en el espesor de las películas.

2.2. Técnicas de caracterización

Al igual que las técnicas de deposición especializadas para estas películas, se cuenta también con técnicas de caracterización para obtener información acerca de la conductividad, transparencia y dimensiones físicas de las películas de óxidos semiconductores [35].

2.2.1. Medidas de propiedades microestructurales

Tanto las propiedades ópticas como las eléctricas, dependen en gran medida de las características microestructurales que presentan las películas de óxidos semiconductores. Para la determinación de estas características se usaron diferentes técnicas con el fin de obtener información acerca del espesor de las películas, la morfología y el tamaño de los granos y su estructura cristalina.

2.2.1.1. Perfilometría

Tanto las propiedades eléctricas como las ópticas en las películas delgadas transparentes son dependientes del espesor, es por esto que conocer su valor es de crucial importancia. El espesor de las películas ha sido medido de manera directa mediante un perfilómetro de barrido electromecánico *KLA Tencor D-100*. En la Figura 2.4, se muestra un perfil típico de una película de dióxido de silicio depositada sobre un sustrato de vidrio mediante la técnica de *dip coating*.

El método de la perfilometría requiere que las películas delgadas cuenten con un escalón entre su superficie y el sustrato (en este caso vidrio). Para realizar las medidas, es necesario hacer un enmascarado al sustrato en el momento de la deposición con el fin de crear un escalón que permita leer la altura en función del desplazamiento de la punta del perfilómetro. De acuerdo con el manual del usuario, el perfilómetro *KLA Tencor D-100* mide escalones verticales cuya altura varíe entre ~ 1 nm y

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

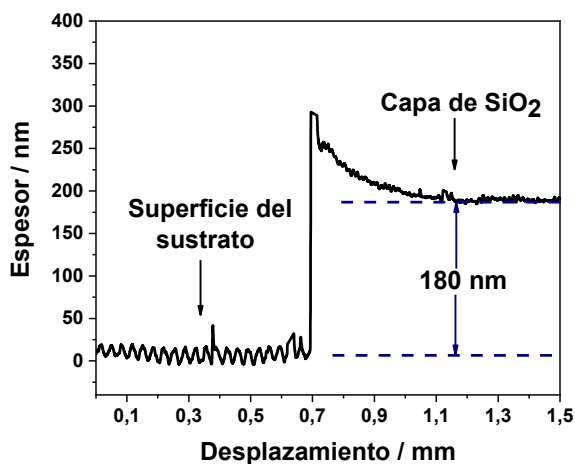


Figura 2.4: Perfil del recubrimiento de SiO₂.

1200 μm mediante el barrido de una punta de diamante. La precisión de las medidas realizadas es de 1 nm.

2.2.1.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de sólidos cristalinos, es una herramienta muy útil a la hora de analizar las propiedades estructurales de las películas delgadas. Esta técnica permite determinar estructuras cristalinas, parámetros de red, tamaño de grano e incluso la fase y composición química. Según la Ley de Bragg, la relación entre el ángulo de reflexión, θ , la distancia interplanar, d_s , y la longitud de onda de la radiación X, λ , están relacionadas por la expresión

$$2d_s \sin \theta = m\lambda, \quad (2.1)$$

esto es, para que la interferencia sea constructiva, la diferencia de camino entre los rayos $2d_s \sin \theta$ debe ser un múltiplo m de λ . Siendo m un número entero relacionado con el orden de la difracción. La longitud de onda depende del elemento que se utilice como fuente de rayos X, en este caso, se empleó un ánodo de cobre cuya línea

2.2 Técnicas de caracterización

K_α tiene una longitud de onda característica $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Mediante la medida del ancho a media altura de los picos de difracción, podemos hacer una estimación del tamaño medio de cristalito de acuerdo con la Fórmula de Scherrer [36],

$$S = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.2)$$

donde S es el tamaño medio del cristalito, β es el ancho a media altura del pico de difracción (medida en radianes) y θ es la posición del pico de difracción. Se debe tener en cuenta que, de acuerdo con la Ecuación 2.2, para un tamaño de grano dado, los picos obtenidos a ángulos bajos serán más estrechos que los obtenidos a ángulos altos.

De igual manera, a partir de los datos que aportan los difractogramas, se puede conocer el valor de las distancias interplanares (d en la Ecuación 2.1), así como una estimación del grado de orientación preferencial. Para la determinación de la orientación preferencial del crecimiento de los granos en las películas delgadas de óxidos semiconductores, se emplea el coeficiente de textura (TC) el cual se halla mediante la siguiente ecuación:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right]^{-1}. \quad (2.3)$$

Esta ecuación es también conocida como fórmula de Harris [37], donde $I_{(hkl)}$ es la intensidad para el plano (hkl) , $I_{0(hkl)}$ es la intensidad del pico correspondiente al plano (hkl) de la ficha ICCD correspondiente, y n es la cantidad de reflexiones considerada. Cada intensidad está asignada a un plano hkl , y por lo tanto los coeficientes de textura calculados (TC) describen una orientación específica. Si se suma todos los valores TC calculados, se debe alcanzar el valor de la cantidad de reflexiones usadas, por lo tanto, el valor TC de cada reflexión no debe superar el valor de n . Un valor de TC mayor a la unidad, indica una orientación preferencial [38]. Para

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

las medidas realizadas en este trabajo se utilizó el equipo *X'Pert PRO PANalytical diffractometer*, el cual está equipado con un monocromador de grafito y usa un blanco de cobre como fuente de radiación ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV y 40 mA.

2.2.1.3. Microscopías electrónicas de barrido y transmisión

Para el análisis microestructural de las películas de óxidos semiconductores, se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) y un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Para las imágenes SEM se usó el equipo *QUANTA 250 FEG*, un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). Este equipo puede ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor que un SEM convencional. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles. Para generar los electrones, el FESEM utiliza como fuente un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0,2 – 5 kV), esto ayuda a minimizar el efecto de carga sobre materiales no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico. Para la preparación de las muestras, estas se cortaron con un tamaño de 1 cm^2 , y posteriormente fueron metalizadas con una fina capa de oro/paladio.

En cuanto a la microscopía electrónica de transmisión, es una técnica que permite tomar imágenes a nivel atómico, de materiales como los óxidos semiconductores, donde se pueden llegar a distinguir los planos cristalográficos de la muestra. Algunas de las muestras caracterizadas por microscopía electrónica de barrido *SEM*, fueron también analizadas mediante esta técnica. Por medio de la herramienta de *Focus Ion Beam (FIB)*, se prepararon las muestras tomando una pequeña parte y

disminuyendo su dimensionalidad hasta alcanzar los valores necesarios para obtener las imágenes del TEM. Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el equipo *Talos F200X* el cual operó a 200 kV sobre las láminas cortadas con el *Focus Ion Beam*. La técnica SEM se empleó para determinar la uniformidad de la superficie, grietas y otros defectos, también la morfología y tamaño de grano. El espesor de las películas por medio del corte transversal y la composición elemental por (EDS). Todo esto con el objetivo de optimizar el proceso de fabricación de películas para alcanzar las mejores propiedades ópticas y eléctricas.

2.2.2. Medidas de propiedades ópticas

Para el estudio de las propiedades ópticas de las películas de óxidos semiconductores, se emplearon diversas técnicas con el fin de obtener información acerca de su transmitancia óptica, índice de refracción y *band gap* óptico.

2.2.2.1. Espectrofotometría UV-Vis-NIR

Las propiedades ópticas juegan un papel importante a la hora de determinar la fiabilidad en las aplicaciones en las cuales pueden ser útiles las películas de óxidos semiconductores. Las medidas de espectrofotometría UV-Vis-NIR, se llevaron a cabo en un equipo *SHIMADZU UV-3600*, usando como accesorio la esfera integradora. Su doble monocromador de alta *performance*, proporciona ultra-baja luz espuria y alta resolución en un rango espectral de 185 - 3300 nm. Lo que permite medir en un rango muy amplio que incluye las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. En este trabajo, el intervalo comprendió entre la longitud de onda del ultravioleta (300 nm) pasando por el rango visible (400-800 nm) hasta el infrarrojo cercano (1200 nm). A partir de las curvas de transmitancia registradas en función de la longitud de onda en el intervalo de 200 - 1200 nm, se obtiene información de los parámetros ópticos de las películas óxidos semiconductores, por ejemplo el índice de refracción,

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

y a partir de éste, el espesor de la película. Esta relación entre el espesor de las películas y sus propiedades ópticas se puede analizar con el modelo de *Swanepoel* [39], donde se plantea una relación directa entre las oscilaciones de las curvas del espectro de transmitancia con el índice de refracción de la película.

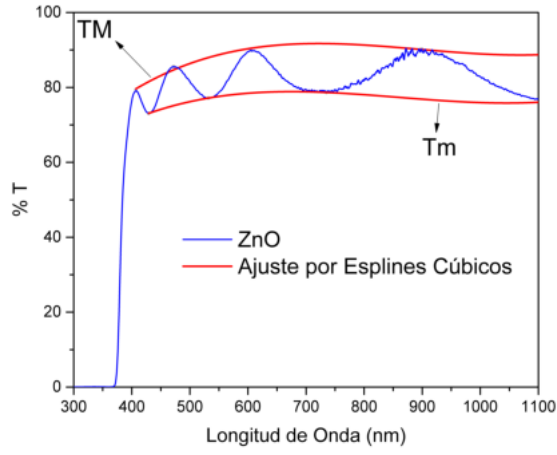


Figura 2.5: Ajuste por esplines cúbicos de curvas de transmitancia óptica.

El modelo de *Swanepoel* establece que:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (2.4)$$

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}, \quad (2.5)$$

$$d = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)}. \quad (2.6)$$

A partir de estas ecuaciones se puede calcular el índice de refracción n de la película delgada, y su espesor d , teniendo en cuenta el índice de refracción del sustrato s , T_M y T_m que son los valores de transmitancia de los picos máximo y mínimo, respectivamente, asociados con diferentes longitudes de onda λ_i . El valor de M es

igual al número de picos u oscilaciones en los espectros de transmitancia y para determinar los valores de T_M y T_m , se debe realizar un ajuste por medio de esplines cúbicos a las curvas de transmitancia como se muestra en la Figura 2.5. Siendo la distancia $|T_M - T_m|$ inversamente proporcional al espesor de la película. Para la determinación del espesor d , los parámetros de entrada de la ecuación 2.6 son los valores de longitudes de onda de dos picos máximos y mínimos consecutivos y sus índices de refracción. Estas apreciaciones son válidas para el intervalo de 390 a 750 nm que corresponde al rango visible del espectro electromagnético. De las curvas de transmitancia también es posible calcular el *band gap* óptico de las películas semiconductoras, de la forma

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n, \quad (2.7)$$

donde α es el coeficiente de absorción, n es $1/2$ para transiciones directas, B es una constante de proporcionalidad, E_g es la energía del gap y $h\nu$ es la energía del fotón. El valor de la energía del *band gap* óptico se obtiene a través de una gráfica *Tauc*, graficando $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$, y tomando el valor del corte cuando $(\alpha h\nu)^2$ es igual a cero. Es importante conocer este parámetro para identificar las transiciones electrónicas posibles en el semiconductor, las cuales están asociadas a las propiedades ópticas.

2.2.3. Medidas de propiedades eléctricas

El estudio de las propiedades eléctricas de las películas de óxidos semiconductores es fundamental para el desarrollo de las mismas. Para determinar el valor de estos parámetros, se usaron técnicas que permiten conocer las propiedades más importantes a nivel eléctrico como resistencia de lámina, resistividad, densidad y movilidad de portadores. Muchas de estas propiedades están fuertemente relacionadas con las

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

propiedades ópticas.

2.2.3.1. Resistividad eléctrica

Existen dos parámetros importantes a tener en cuenta en el desarrollo de películas delgadas de óxidos semiconductores, los cuales son la transparencia y la conductividad. Para aplicaciones como electrodos transparentes, las películas deben contar con una alta transparencia en el rango visible del espectro electromagnético, y una conductividad alta que permita el flujo de la corriente con una baja resistencia. Para realizar las medidas de resistividad de las películas delgadas, se diseñó una celda de medida con 4 electrodos ubicados en los vértices de un cuadrado de 5 mm de lado. Esta configuración obedece a la planteada por el método de Van der Pauw [40, 41], el cual plantea la siguiente expresión para calcular la resistencia de una película delgada:

$$R_{sh} = f \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right), \quad (2.8)$$

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^2, \quad (2.9)$$

donde R_{sh} es la resistencia de lámina, f es una función de anisotropía del sistema, pues R_1 y R_2 son valores de resistencia obtenidos en direcciones diferentes, invirtiendo los electrodos de corriente por los de lectura de tensión. Este modelo sólo es válido si la relación entre la separación de los electrodos y el espesor de la muestra es muy grande. Para las películas en estudio donde el espesor tiene valores aproximados a 150 nm, y la distancia de electrodo es de 0,5 cm, se puede usar perfectamente el modelo de Van der Pauw pues se garantiza que no habrá efectos de borde. Para el cálculo de la resistividad de las películas ρ , se multiplica el valor de la resistencia de

lámina R_{sh} por el espesor t de las mismas como se muestra

$$\rho = R_{sh}t. \quad (2.10)$$

La determinación de la resistencia de lámina de las películas de óxidos semiconductores, se realizó con una fuente de tensión *SIGLENT SPD 3303D* y un multímetro digital *RIGOL 3062*.

2.2.3.2. Efecto Hall

La medida de la concentración de portadores n y de su movilidad μ es de crucial importancia a la hora de estudiar las propiedades eléctricas de las películas de óxidos semiconductores, ya que estos dos parámetros definen su resistividad. Los métodos de medida más comunes empleados para determinar estos parámetros se basan en el Efecto Hall [42]:

Si una muestra conductora paralelepípeda por la que circula una corriente se introduce en el seno de un campo magnético \vec{B} perpendicular a la dirección de la corriente como se observa en la Figura 2.6, los portadores de carga se verán sometidos a una fuerza magnética \vec{F}_m que los desviará hacia uno de los extremos laterales de la muestra.

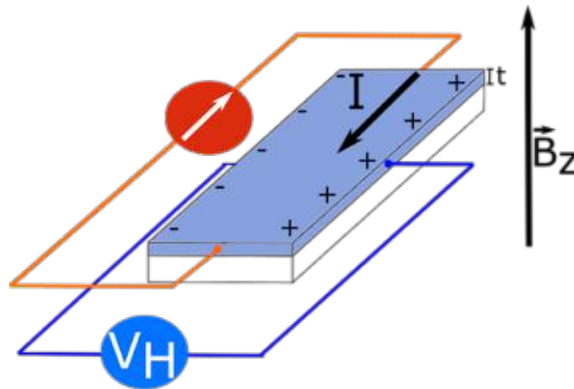


Figura 2.6: Diagrama esquemático del Efecto Hall en películas delgadas.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Partiendo de la fuerza de Lorentz

$$\vec{F}_m = q\vec{v} \times \vec{B}, \quad (2.11)$$

donde q es la carga y \vec{v} es su velocidad. Tomando en cuenta que la ley de Ohm se expresa de la forma

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad (2.12)$$

y sustituyendo en la ecuación 2.11, se tiene

$$\vec{F}_m = q \left(\frac{1}{qn} \vec{J} \right) \times \vec{B} = \frac{1}{n} \left(\vec{J} \times \vec{B} \right). \quad (2.13)$$

Los portadores se desviarán en direcciones perpendiculares al flujo de corriente dependiendo el signo de q , dando lugar a una acumulación de cargas y a la aparición de un campo eléctrico transversal llamado campo de Hall \vec{E}_H . El equilibrio se alcanzará cuando la fuerza magnética se compense con la debida al campo de Hall [42],

$$\vec{F}_m = -\vec{F}_H = -q\vec{E}_H, \quad (2.14)$$

luego,

$$\vec{E}_H = -\frac{1}{qn} \left(\vec{J} \times \vec{B} \right) = -R_H \left(\vec{J} \times \vec{B} \right). \quad (2.15)$$

La constante de proporcionalidad R_H se denomina coeficiente Hall y su signo dependerá del tipo de carga q . Reescribiendo la ecuación 2.15 en términos de parámetros que se puedan medir, como el voltaje Hall V_H , y la corriente $I = atJ$, donde a es la dimensión de la muestra en la dirección perpendicular al flujo de la corriente y t es el espesor de la película. Podemos escribir una ecuación para determinar la densidad

2.2 Técnicas de caracterización

de portadores libres, en términos de variables medibles [42]

$$n = \frac{IB}{qV_H t}. \quad (2.16)$$

Del mismo modo, como se mencionó anteriormente, además de la densidad de portadores libres, también es importante conocer la movilidad de estos portadores, pues las propiedades eléctricas de las películas de óxidos semiconductores tales como la resistividad, están determinadas ‘entre otras’ por esta variable [42, 43]. Dicha movilidad esta definida por la ecuación

$$\mu = \frac{1}{qnR_{sh}t}, \quad (2.17)$$

donde R_{sh} es la resistencia de lámina (sección 2.2.3.1). En el marco de investigación

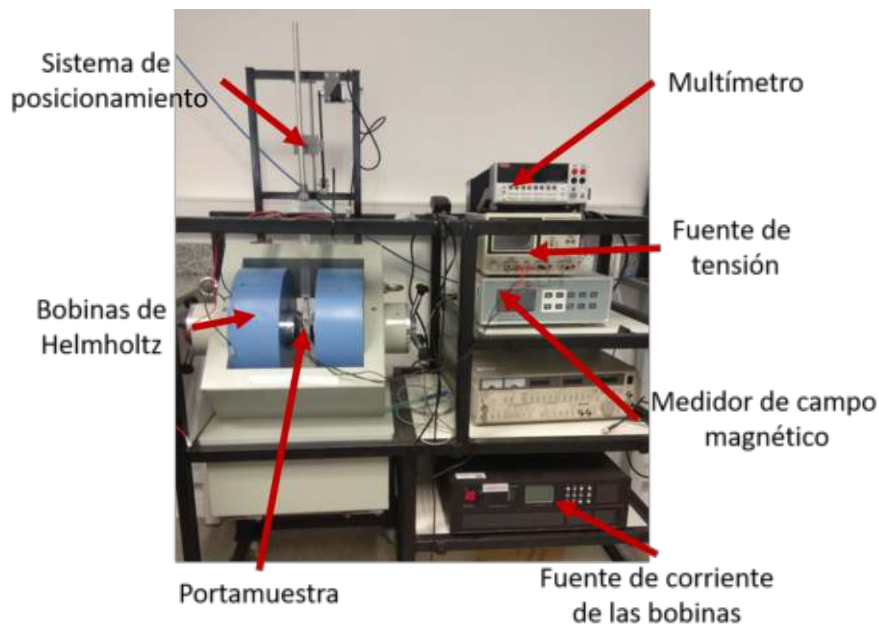


Figura 2.7: *Montaje experimental para medidas de efecto Hall.*

y desarrollo de esta tesis doctoral, se diseñó y realizó el montaje experimental de un equipo para determinar los parámetros n y μ mediante la técnica de efecto Hall.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El montaje se muestra en la Figura 2.7, y está constituido de un par de bobinas de Helmholtz para garantizar un campo magnético homogéneo de hasta 1T, un sistema de soporte de porta muestras de fabricación propia que permite introducir y extraer las películas dentro del campo magnético, una fuente de corriente continua que alimenta las bobinas, fuente de tensión *SIGLENT SPD 3306D* y multímetro *KEITHLEY 2400*, tal y como se muestra en la Figura 2.7.

2.2.3.3. Medidas de respuesta frente a la luz UV

Para analizar el comportamiento de las películas ZnO bajo la incidencia de luz UV, se realizó un montaje experimental, el cual permite incidir luz ultravioleta con una longitud de onda de 253 nm a las películas de ZnO dentro de una caja negra, donde se acopló un sistema que permite cortar la incidencia de luz sobre la muestra sin necesidad de apagar la lámpara. El sistema de interrupción de luz permite hacer cortes durante tiempos controlados de 1 min. El montaje experimental se muestra en la Figura 2.8. El circuito está conformado por un amperímetro conectado en serie

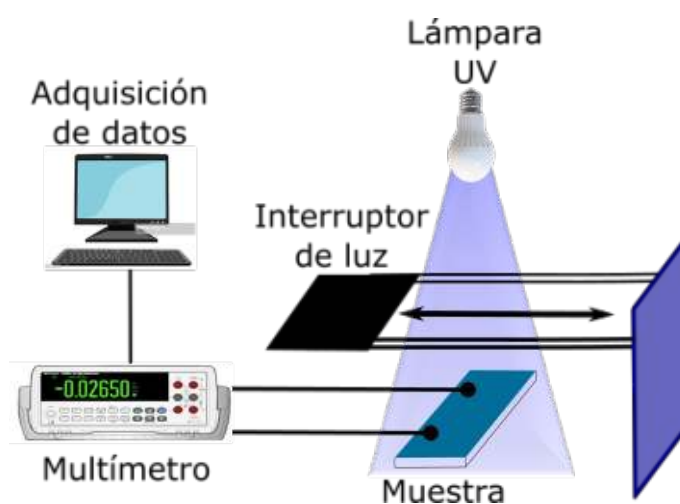


Figura 2.8: Montaje experimental para medidas de respuesta UV de las películas ZnO.

con la película ZnO por medio del portamuestra de configuración *Van der Pauw* y

una fuente de tensión que suministra un voltaje Bias de 30V. Los datos de corriente se registran a través de un sistema de adquisición basado en *LabView*.

2.2.3.4. Medidas de respuesta a la humedad

Para la realización de los ensayos de respuesta a la humedad de las películas TO, se implementó un sistema hermético que permite, a través de un flujo de aire, regular la humedad de la cámara donde se encuentra alojada la muestra. Para tal fin la muestra se encuentra conectada mediante 2 electrodos de oro dispuestos a 0,5 cm entre ellos y conectados a un multímetro que mide el valor de la resistencia y lo registra en un computador mediante una interfaz basada en *LabView*. El montaje experimental se muestra en la Figura 2.9.

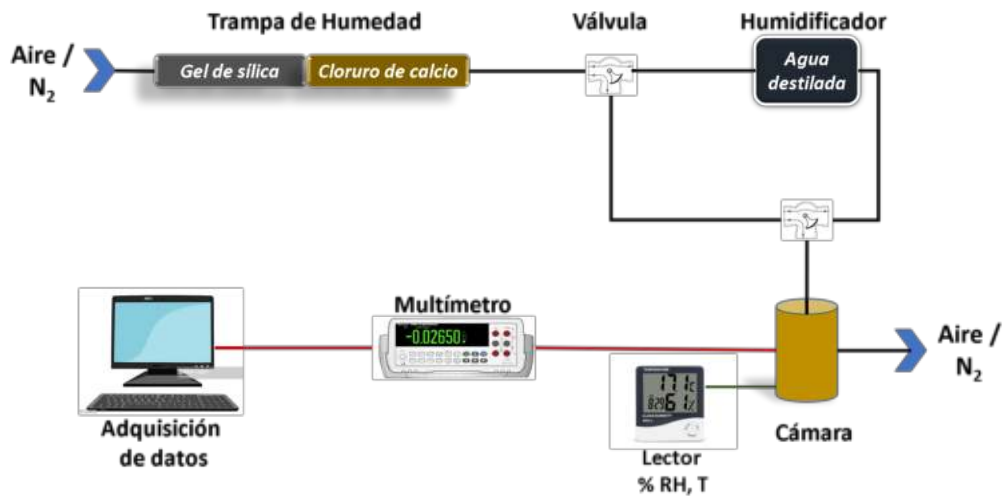


Figura 2.9: Montaje experimental para la medida de respuesta a la humedad de las películas SnO_2 .

La humedad del aire es controlada mediante una trampa de humedad de dos etapas, donde la primera consta de gel de sílice y la segunda etapa de cloruro de calcio. Para humedecer el aire se lo borbujea en agua destilada en su camino hacia la cámara. Los tiempos de exposición al aire seco y húmedo fueron diferentes para

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

cada muestra, pues depende de la velocidad de respuesta de las mismas. El valor mínimo de humedad relativa alcanzada en la cámara fue de 25 % y el valor máximo fue de 90 %.

2.2.4. Medidas de propiedades mecánicas

En la bibliografía se encuentran pocos trabajos relacionados con las propiedades mecánicas de las películas de óxidos semiconductores crecidas por *spray pyrolysis*. Debido a esto, en esta tesis se estudiaron y analizaron las propiedades mecánicas de películas de óxidos semiconductores de ZnO por la técnica de nanoindentación.

La técnica de nano-indentación consiste en penetrar la superficie de la película de óxido semiconductor a una profundidad determinada, con una carga controlada. Posteriormente el software del equipo suministra la carga necesaria que usó para lograr dicha penetración y de esta forma determinar parámetros como la dureza y el módulo elástico de la película. Para esto se utilizó una punta Berkovich de 25 nm de radio. Para evitar la influencia del sustrato en la lectura de las propiedades mecánicas de las películas, se limitó la profundidad de indentación a un 10% del espesor de cada película. Los valores del módulo elástico reducido E_r y dureza H fueron obtenidos a través de la metodología de Oliver-Phar [44] de la forma:

$$P = ah^{3/2}, \quad (2.18)$$

$$a = \left(\frac{4}{3} E_r \sqrt{R} \right), \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}, \quad (2.20)$$

$$E_r = S \left(\frac{\pi}{4A_{max}} \right)^{1/2}, \quad (2.21)$$

donde ν es la relación de Poisson y el subíndice i indica el material de indentación, R representa el radio del indentador, h es el desplazamiento y P la fuerza aplicada. Al hacer un ajuste a las curvas P-h, se puede obtener el valor de E_r . A_{max} es el área de la superficie de contacto en el desplazamiento máximo. La rigidez de contacto S es la pendiente de la curva de descarga tomada como la primera derivada en la penetración máxima a partir del ajuste por medio de una ley de potencia al segmento de la curva de descarga. Es importante conocer estos parámetros mecánicos de las películas de óxidos semiconductores para evaluar su calidad frente a películas depositadas con otras técnicas.

Para la realización de estos ensayos, se utilizó el equipo *Bruker's Hysitron TI 980 TriboIndenter*. Este equipo cuenta con un módulo NANO, el cual permite cargas de indentación de 10 mN a 10 N. En configuración *wear* puede barrer 10 mm^2 con carga normal máxima de 650 mN. Los ensayos *wear* consisten en barrer una zona cuadrada de la muestra, con el fin de extraer material de la misma. Teniendo un control de la cantidad de barridos y de la fuerza ejercida por la punta, se puede determinar el volumen de material extraído y de esta forma obtener información acerca de la resistencia mecánica de la película. Los parámetros usados por la configuración *wear* son: carga normal de 350 μ N y un total de 15 pasadas por ensayo sobre un área de 20 μ m de lado. Posteriormente se realizó una imagen AFM de 60 μ m de lado. Los valores de volumen del material removido se obtuvieron a través del post-procesamiento de la imagen de AFM utilizando el software *Gwyddion*.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3

PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINC

Como se expuso en la sección 1.1, el óxido de cinc en forma de película ofrece diversas propiedades que exhiben su viabilidad para la implementación en aplicaciones optoelectrónicas. Dentro de estas propiedades se encuentran su alta transparencia en el rango visible del espectro electromagnético ($\sim 90\%$), valores de resistividad correspondiente a un material semiconductor intrínseco ($\sim 10^6 \Omega cm$) a temperatura ambiente y debido al valor de su *band gap* óptico ($\sim 3,2$ eV), una fotorespuesta en presencia de radiación ultravioleta [45]. En la actualidad se pueden encontrar diversos trabajos en la bibliografía donde se reporta el desarrollo y el estudio de materiales basados en ZnO para la implementación de sensores de luz UV [35, 46, 47]. A partir de técnicas de deposición como magnetrón *sputtering* entre otras, muestran materiales con microestructuras muy variadas en cuanto a la morfología de los granos como nano-hilos, nano-agujas, nano-pilares, entre otras, que exhiben propiedades eléctricas, ópticas y una alta respuesta frente a la luz UV. En este capítulo, se muestran los resultados del desarrollo de películas ZnO obtenidas por *spray pyrolysis*

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

y el estudio realizado de sus propiedades microestructurales, ópticas, eléctricas y su respuesta frente a la luz UV, en función del espesor de las mismas. Se comparan los valores obtenidos en las películas ZnO por la técnica de *spray pyrolysis*, frente a técnicas más sofisticadas y costosas reportadas en la bibliografía.

3.1. Deposición de películas ZnO

Debido a que fueron utilizados sustratos de vidrio sódico-cálcico de 25×75 mm, que contienen iones alcalinos que difunden hacia las películas semiconductoras a la temperatura a la que se depositan, afectando en forma sensible sus propiedades funcionales [48], se optó por realizar un recubrimiento de sílice (SiO_2) para todos los sustratos mediante la técnica de *dip coating*, a partir de un sol de tetraetil ortosilicato (TEOS). Esta película actúa como una barrera contra la migración de Na^+ hacia las películas ZnO y SnO_2 .

Se preparó una solución de TEOS en medio ácido de concentración 0,1 M y viscosidad 2,8 cP. Usando los parámetros experimentales mostrados en la sección 2.1.1, se procedió a recubrir los sustratos de vidrio. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico que consistió en llevar los sustratos recubiertos a 500°C durante 1 hora. Después de este tratamiento térmico, se obtuvieron películas de SiO_2 con espesores promedio de 140 nm, obteniendo sustratos ‘vidrio/ SiO_2 ’ para la deposición de todas las películas desarrolladas.

Para la deposición de películas basadas en ZnO, se usó como precursor acetato de cinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el cual se disolvió en alcohol etílico absoluto en concentración 0,5 M formando un complejo con acetilacetona. Se usaron diferentes volúmenes de solución de concentración constante para alcanzar diferentes espesores de película. Siendo, la relación entre el volumen de solución y el espesor de la película directa como se observa en la Figura 3.1.

3.1 Deposición de películas ZnO

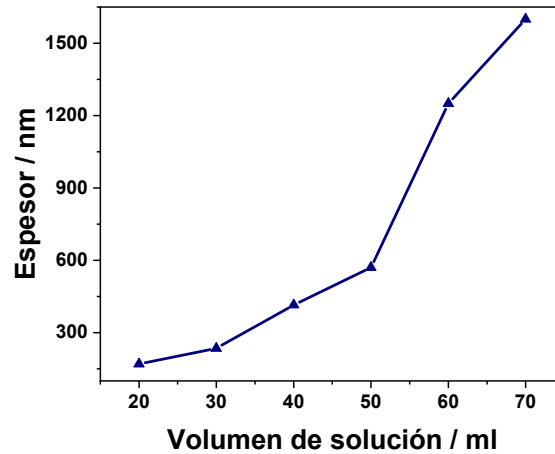


Figura 3.1: *Relación del volumen de solución y espesor de las películas ZnO.*

La temperatura para la deposición de las películas de ZnO se fijó en 425°C, este valor se encuentra en el rango de temperaturas de trabajo reportado en la literatura [49]. Se depositaron diferentes películas sobre sustratos de vidrio con volúmenes de solución diferentes desde 20 hasta 70 ml, obteniendo películas de diferentes espesores, los cuales fueron medidos por perfilometría, y nombradas como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: *Valores de volumen de solución y espesor (t) de las películas ZnO.*

Película	Vol. [ml]	t [nm]
Z17	20	170
Z23	30	235
Z41	40	415
Z57	50	570
Z125	60	1250
Z160	70	1600

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

3.2. Análisis estructural y microestructural

En la Figura 3.2 se muestran los patrones de difracción de las películas ZnO, de los cuales se confirma que las películas están formadas por una fase cristalina solamente. También se observan picos adicionales cercanos al pico correspondiente al plano (100) para las muestras Z17, Z23 y Z41, los cuales son debidos a la línea K_β de la fuente de rayos X. La presencia de esta radiación se debe a la necesidad de retirar el monocromador (filtro K_β) para realizar medidas en la configuración de “ángulo rasante”, la cual es necesaria para difracción de rayos X en películas delgadas. Estos picos producidos por la radiación beta de la fuente de rayos X, no estuvieron presentes en los difractogramas de las muestras Z57, Z125 y Z160, porque cuentan con un espesor suficiente para realizar las medidas en configuración Bragg-Brentano.

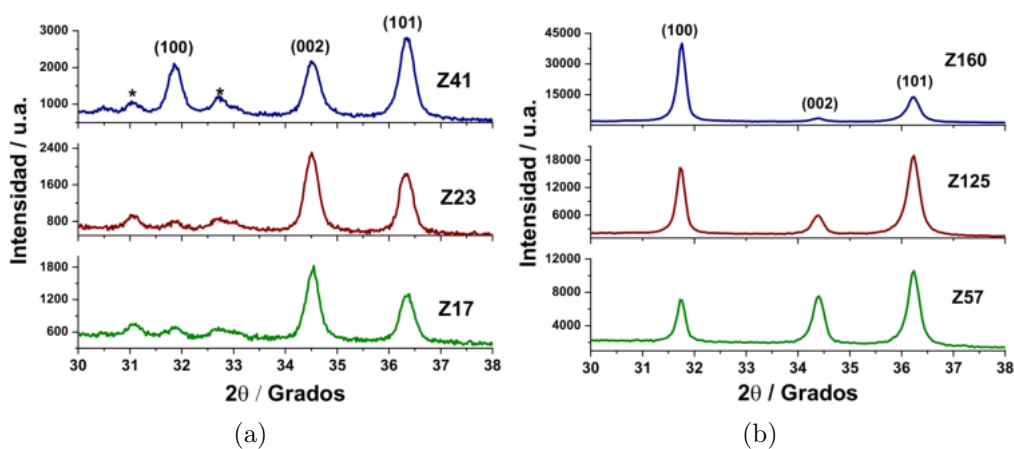


Figura 3.2: Difractogramas de las películas ZnO. Los picos marcados con * se deben a radiación K_β de la fuente.

Los picos de difracción han sido asignados a la fase de ZnO de acuerdo con el archivo JCPD 36-1451 de la estructura *wurtzita*. Sin embargo, se observan diferencias significativas en las intensidades relativas de ciertos picos con respecto al archivo mencionado. Tales diferencias se atribuyen a los picos correspondientes al plano (002) con respecto a los planos (100) y (101) de las muestras Z17 y Z23, esto se debe a un

3.2 Análisis estructural y microestructural

notorio crecimiento anisotrópico del cristal en las direcciones a y b , perpendiculares a la dirección c [001]. Por lo tanto, en cuanto a las morfologías usuales observadas para las nanoestructuras de ZnO, las películas Z17 y Z23 estarían formadas por granos hexagonales similares a las plaquetas, mostrando principalmente caras (001), en lugar de estructuras alargadas o barras de sección transversal hexagonal.

Los cambios observados en las intensidades relativas de los planos (100), (101) y (002) en el patrón de difracción de la película Z41 están asociados con una morfología del cristal diferente, revelando una inversión en la anisotropía de los granos. Se observa que el crecimiento en las direcciones ecuatoriales a y b es superado por un crecimiento preferencial en la dirección c . Esto se puede corroborar observando la gráfica 3.3, correspondiente al coeficiente de textura (TC), donde se observa que tanto el área como la intensidad el plano (002) permanecen constantes en las películas Z17 y Z23, mostrando que en estas dos películas la estructura de plaqueta plana hexagonal está bien definida. No obstante, para la película más gruesa Z41, la morfología cambia dando prioridad a un crecimiento preferencial sobre el eje c , lo cual conlleva a un cambio en la microestructura pasando de plaquetas planas hexagonales a estructuras más abultadas que tienen volumen de forma 3D. Este comportamiento va de la mano con el incremento del valor del TC correspondiente a los planos (100) y (101).

Se observa también que el TC correspondiente al plano (002) tiene el mismo valor para las muestras Z41 y Z57 y una posterior disminución, mostrando una evidente transición en la morfología de la microestructura de los granos, pasando de morfologías volumétricas de tipo 3D para la muestra Z41 a una alargada en forma de gusano para la muestra Z57, Z125 y Z160. Esto a su vez, está ligado a un incremento notorio en el TC correspondiente al plano (100) por parte de las muestras Z125 y Z160, lo que evidencia la formación de las estructuras alargadas en forma de gusano, y la desaparición de la microestructura de discos planos hexagonales.

En la Figura 3.4 se representan las direcciones de crecimiento de los granos de las

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

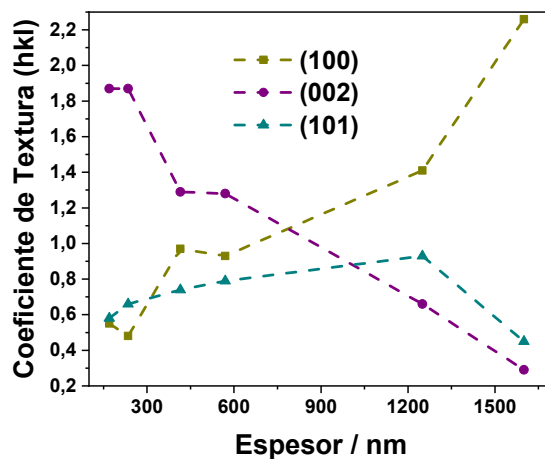


Figura 3.3: *Coeficiente de textura TC de las películas ZnO.*

películas ZnO de acuerdo con los patrones de DRX y el análisis del TC. Se observa un crecimiento preferencial en las direcciones a y b para las películas Z17 y Z23, mientras que, para la película Z41, el crecimiento del grano obedece a la dirección c .

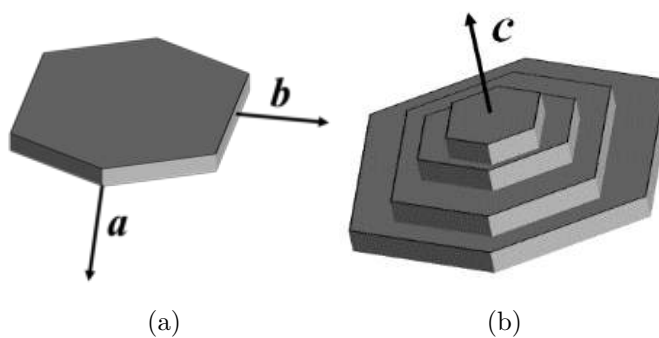


Figura 3.4: *Diagrama esquemático de la morfología y de la dirección preferencial de crecimiento de granos de ZnO.*

Otra forma de notar este comportamiento, es el hecho de que para espesores inferiores a 600 nm, el plano cristalográfico dominante es el (002) sobre el plano (100). Lo cual se manifiesta en granos en forma de discos planos hexagonales. Sin embargo,

3.2 Análisis estructural y microestructural

para valores de espesor cercanos a las 600 nm y superiores, esta estructura cambia notablemente, pasando a una morfología de tipo alargado o en forma de gusano, lo cual se manifiesta en una inversión de prevalencia, pues el plano cristalográfico (100) pasa a ser dominante sobre el plano (002).

El tamaño de cristalito fue calculado a partir de los difractogramas y usando la fórmula de Scherrer (ecuación 2.2), obteniendo valores promedio de 39 nm. Este valor coincide con el espesor de los discos planos hexagonales de las muestras Z17, Z23 y Z41. El comportamiento de variación de los picos cristalográficos, los cuales se ven claramente representados en el diagrama TC, también se observan en trabajos reportados en la literatura [45], con valores de coeficientes muy similares.

La Figura 3.5 muestra las imágenes FE-SEM de las películas ZnO, donde se puede apreciar que las películas Z17 y Z23 están constituidas de platos planos hexagonales. Adicionalmente, la película Z41 está formada por granos de mayor tamaño, los cuales han crecido en la dirección c , como se muestra en el Esquema 3.4.

Adicionalmente, el tamaño promedio de grano obtenido a partir de las imágenes SEM de la Figura 3.5, se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: *Espesor (t), tamaño de grano (d) y coeficiente de textura (TC) de las películas ZnO.*

Muestra	t [nm]	d [nm]	TC		
			(100)	(002)	(101)
Z17	170	120	0,55	1,78	0,58
Z23	235	230	0,48	1,87	0,66
Z41	415	300	0,97	1,29	0,74
Z57	570	250	0,93	1,28	0,79
Z125	1250	320	1,41	0,66	0,93
Z160	1600	225	2,26	0,29	0,45

Se observa un aumento progresivo en tamaño promedio de grano. Aunque a partir de la muestra Z57, la tendencia de incremento bidimensional del tamaño de grano se detiene, pues como se observa en la Figura 3.5, la microestructura cambia de

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINC

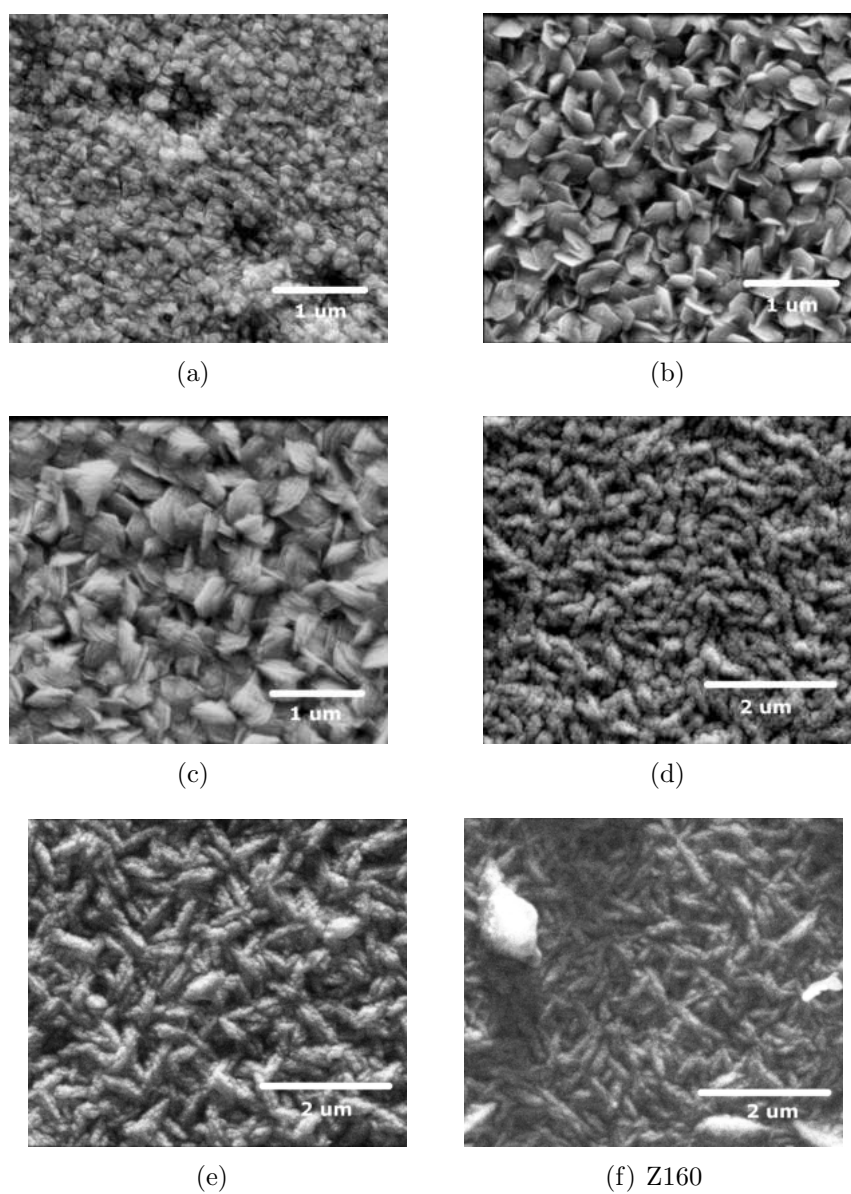


Figura 3.5: *Imágenes SEM de las películas ZnO a) Z17, b) Z23, c) Z41, d) Z57, e) Z125 y f) Z160.*

platos planos hexagonales a estructuras alargadas en forma de gusano (muestras Z57, Z125 y Z160). Han sido reportadas [45] estructuras similares a las exhibidas en este trabajo, donde las películas de óxido de cinc presentan granos de morfologías alargadas con diámetros de 500 nm en promedio.

3.3. Propiedades ópticas

En la Figura 3.6 se exhiben los espectros de transmitancia de las películas ZnO con diferentes espesores. Se aprecia en la película Z17 valores de transmitancia de 95 % en el rango de longitudes de onda correspondientes a la luz visible (400-700 nm). De la misma forma, se puede notar que a mayores espesores la transparencia a la luz visible disminuye hasta llegar a valores cercanos al 75 % para la película Z160. En este

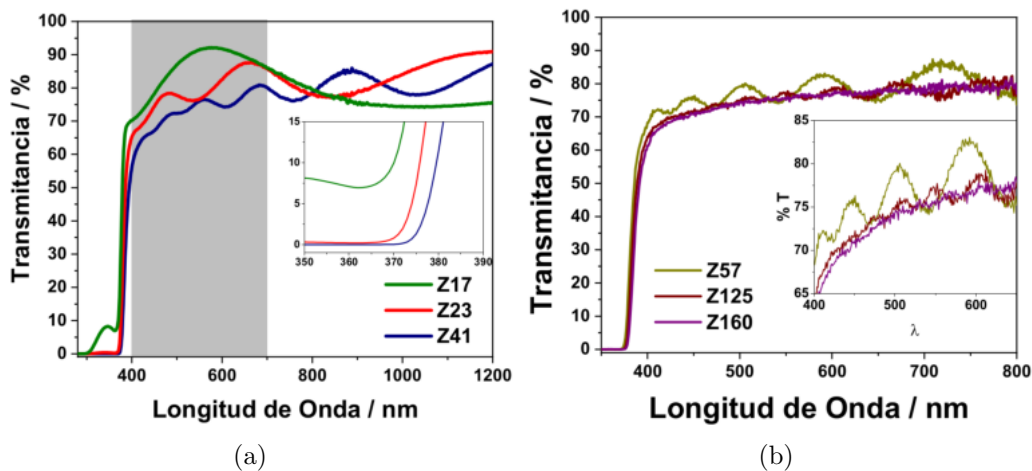


Figura 3.6: *Transmitancia óptica de las películas ZnO a) Z17, Z23 y Z41, b) Z57, Z125 y Z160.*

sentido, la Figura 3.7 representa la transmitancia promedio en el rango visible para las películas ZnO en función del espesor. Se detalla una variación de transmitancia del 95 al 75 % en todo el rango de espesor evidencia a medida que las películas ZnO son más gruesas, su transparencia óptica disminuye considerablemente.

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

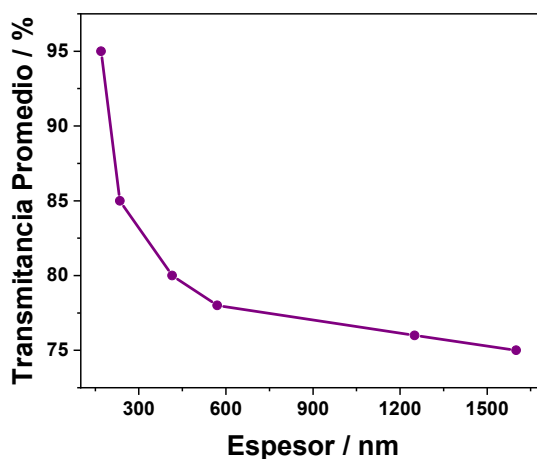


Figura 3.7: *Transmitancia óptica promedio en función del espesor de las películas ZnO.*

Para fines prácticos y como objetivo de este trabajo solamente, las películas con valores de transmitancia superior al 90% serán consideradas aptas para aplicaciones optoelectrónicas. Además de variar la transparencia de las películas, también se nota la aparición de oscilaciones a medida que aumenta el espesor. Esto se debe a la interferencia producida por la interfaz entre la película y el sustrato de vidrio, como se explica en la sección 2.2.2.1.

En la Figura 3.6 se observa cómo el valor M aumenta junto con el espesor de las películas. Para la película Z17, $M = 1$, y la distancia $|T_M - T_m|$ es mayor en comparación con la película Z23 y Z41 donde M tiene valores de 2 y 4 respectivamente. Para la muestra Z57, se alcanza apreciar $M = 5$ de oscilaciones en el rango visible del espectro electromagnético. De la misma forma, estas oscilaciones aumentan a medida que el espesor de las películas también aumenta, por ejemplo, $M = 6$ para la película Z125 y $M > 6$ para la muestra Z160. La distancia $|T_M - T_m|$ disminuye gradualmente también como función del incremento del espesor de las películas. Esto quiere decir que para las películas Z125 y Z160, la distancia $|T_M - T_m|$ es tan

pequeña que el ajuste por esplines cúbicos es prácticamente imposible. Sin embargo, la ecuación 2.6 nos muestra una relación directamente proporcional entre el valor de M y el espesor de las películas.

En la Figura 3.8, se muestran los valores del índice de refracción calculados a partir del modelo de *Swanepoel* para las películas Z23, Z41 y Z57 en función de la longitud de onda en el rango visible del espectro electromagnético.

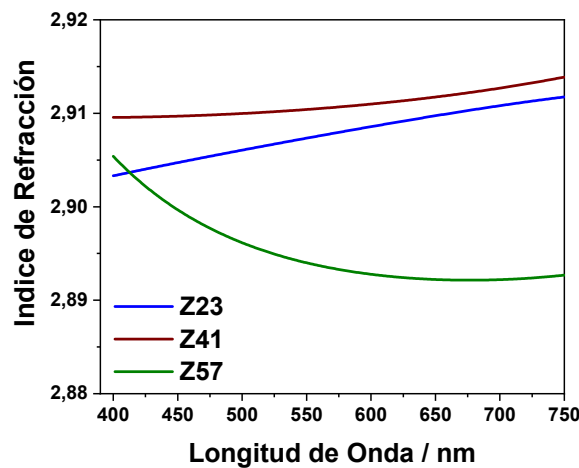


Figura 3.8: Índices de refracción obtenidos a partir del modelo de *Swanepoel* para las películas de ZnO .

Para realizar los cálculos del índice de refracción, se tuvieron en cuenta los datos de transmitancia de las películas Z23, Z41 y Z57, debido a que esas películas son las que muestran mejor condición con respecto a la cantidad de oscilaciones (valores $M > 2$), y distancias $|T_M - T_m|$ grandes. La película Z17 sólo presenta una oscilación $M = 1$, por lo tanto no es posible realizar un ajuste confiable. Aunque las películas Z125 y Z160 muestran el número de oscilaciones necesarias, la distancia $|T_M - T_m|$ es muy pequeña como para realizar un ajuste y el ruido de las medidas de espectrofotometría es del orden de esta distancia. En este sentido, los valores de índice de refracción son obtenidos a partir de las ecuaciones 2.4 y 2.5, obteniendo valores de 2,90, los cuales

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

coinciden con los reportados en la literatura para este material [43]. El hecho de que el valor del índice de refracción sea igual para las diferentes muestras seleccionadas, permite esclarecer y confirmar que este parámetro óptico no depende del espesor de la película sino únicamente de su naturaleza.

El valor de la energía del *band gap* óptico, E_g , para todas películas se calculó a partir de la gráfica $Tauc$ que se dibujó siguiendo la ecuación 2.7, de donde se obtuvieron valores de E_g de aproximadamente 3,21 eV. Estos valores coinciden con lo reportado [35]. En la ecuación 2.7, el exponente n es igual a 2, ya que las películas ZnO presentan una transición directa permitida, es decir, no es necesaria la actividad fonónica para producir la transición electrónica de la banda de valencia a la de conducción.

El comportamiento tanto del valor M y de la distancia $|T_M - T_m|$, también afecta en el cálculo del espesor de las películas mediante el modelo de *Swanepoel*, por lo tanto se calculó el espesor para las películas Z23, Z41 y Z57, obteniendo como resultados valores de 280, 477 y 632 nm respectivamente. La diferencia entre estos valores y los obtenidos por perfilometría oscilan entre 12 y 20 %, lo que se debe al error intrínseco del ajuste, además, de las oscilaciones debidas a la interfaz de la película con el sustrato y con la capa de SiO₂; error explicado en la bibliografía [50]. En general, las películas ZnO presentan transmitancias ópticas relativamente altas en el rango visible del espectro electromagnético, sin embargo, las películas más delgadas como la Z17 y Z23, son las más adecuadas para ser usadas en aplicaciones optoelectrónicas, ya que presentan transparencias superiores al 90 %.

3.4. Análisis de propiedades eléctricas

Siguiendo el método de *Van der Pauw* presentado en la sección 2.2.3.1, se realizaron medidas de resistencia de lámina, R_{sh} , y a partir de ésta, se calculó posteriormente

3.4 Análisis de propiedades eléctricas

la resistividad, ρ , de las películas de óxido de cinc. Los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: *Espesor (t), tamaño de grano (d), resistencia de lámina (R_{sh}) y resistividad (ρ) de las películas ZnO.*

Película	t [nm]	d [nm]	R_{sh} [k Ω /sq]	ρ [Ω cm]
Z17	170	120	1980	30,5
Z23	235	230	130	3,1
Z41	415	300	12,7	0,5
Z57	570	250	5,1	0,29
Z125	1250	320	0,46	$5,8 \times 10^{-2}$
Z160	1600	225	0,26	$4,2 \times 10^{-2}$

Como se aprecia en la Tabla 3.3, tanto la resistencia de lámina como la resistividad disminuyen con el incremento en el espesor de las películas. Esto se debe en mayor parte a que las películas con espesores bajos (Z17, Z23 y Z41) reproducen granos de menor tamaño en comparación con las películas más gruesas (Z57, Z125 y Z160), las cuales presentan también una morfología de grano diferente. Al no estar constituidas por discos planos, presentan menor densidad de barreras debidas a las fronteras de granos. No obstante, el valor de la resistencia de lámina y la resistividad dependen del espesor de las películas. Esta dependencia o relación, se debe en gran parte a que a medida que aumenta el espesor y/o cambia la morfología de su microestructura, las condiciones para que se generen mayor cantidad de vacancias de oxígeno que aumenten la densidad de portadores intrínsecos, son más óptimas, lo que se refleja en una disminución de las barreras de potencial y consecuentemente una disminución de la resistividad. Este comportamiento en la resistividad de las películas está asociado a su comportamiento óptico, que a medida que aumenta el espesor disminuyen la resistividad y la transmitancia óptica. En la Figura 3.9 se observa que la resistividad disminuye casi de forma exponencial a medida que el espesor de las películas aumenta, mostrando un comportamiento similar a la transmitancia óptica

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

en función de esta misma variable.

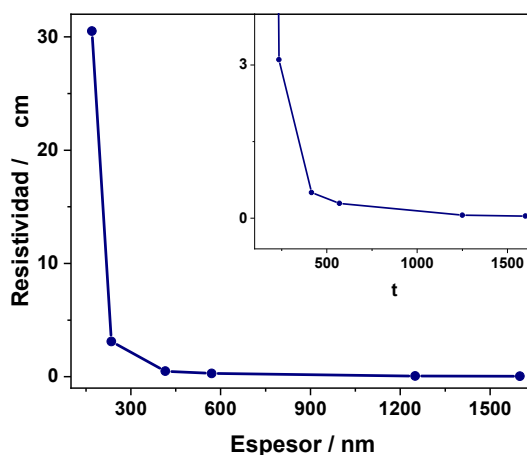


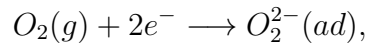
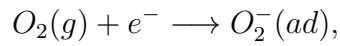
Figura 3.9: Resistividad en función del espesor de las películas ZnO.

Por su alto valor de resistencia, no fue posible realizar las medidas de densidad de portadores y movilidad, ya que las medidas obtenidas de la técnica de efecto Hall, se encontraban dentro del error del equipo.

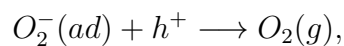
En la literatura se encuentran reportados trabajos donde exponen un comportamiento contrario al presentado en este trabajo para las películas ZnO, pues en trabajos como el de Mrhida y colaboradores [51], muestran que la resistencia de las películas ZnO aumenta con el incremento del espesor, lo cual lo atribuyen a un aumento de la porosidad y por ende un aumento en las trampas que atrapan los portadores de carga y además disminuyen la movilidad de los mismos al aumentar los fenómenos dispersivos.

3.5. Respuesta frente a la radiación UV

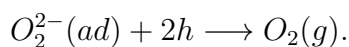
La respuesta en corriente bajo la incidencia de luz UV de las películas ZnO se atribuye al proceso que involucra la reducción de la altura de la barrera de potencial debida a la fotogeneración de pares electrón-hueco en un proceso relacionado con el intercambio de oxígeno (fotodesorción-quimisorción) en los bordes de grano (proceso volumétrico) o en la superficie del grano (proceso superficial). Bajo condiciones atmosféricas normales, el oxígeno se quimisorbe en la superficie del grano y captura los electrones de la banda de conducción, creando de esta forma una región de agotamiento y una barrera de potencial que provoca un incremento en la resistividad de la película [52], siguiendo las reacciones:



esto crea una zona de agotamiento de electrones en los bordes de grano de las películas policristalinas de ZnO. Los iones negativos de oxígeno no son portadores libres y no pueden contribuir a la conductividad de la película que produce una superficie de baja conductividad. Cuando la película (o el dispositivo sensor) se expone a la luz ultravioleta, los fotones de alta energía son absorbidos por la capa de ZnO (la energía correspondiente a la longitud de onda de la luz ultravioleta coincide con la energía del *band gap* óptico del ZnO $\sim 3,3$ eV) y genera pares electrón-hueco. Los huecos fotogenerados se recombinan con los electrones de los iones de oxígeno adsorbidos a través de la recombinación en la superficie y liberan átomos de oxígeno de la superficie mediante las siguientes reacciones [53]



3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO



La neutralización evita que los huecos se recombinen con electrones y aumenta el tiempo de vida de los electrones fotogenerados, lo que provoca la acumulación de electrones de conducción. Como resultado, tiene lugar la disminución del ancho de la zona de agotamiento en la región del borde del grano. Estos electrones no apareados acumulados en la banda de conducción de ZnO contribuyen en la fotoconductividad de las películas. En condiciones de oscuridad, se produce la deficiencia de huecos en la película de ZnO que a su vez fomenta la readsorción de oxígeno en la superficie. La conductividad de la película disminuye nuevamente. Por lo tanto, el tiempo de respuesta se rige por la adsorción y desorción de oxígeno en la superficie [54]. Dicho de otra manera, ya que la longitud de onda de la luz UV tiene un valor cercano en términos de energía al valor de la banda prohibida del ZnO, los huecos migran a la superficie donde neutralizan las especies de oxígeno cargadas negativamente O_2^- promoviendo la fotodesorción de O_2 para finalmente disminuir la altura de la barrera de potencial. Los electrones son reenviados a la banda de conducción, dando como resultado una reducción significativa de la resistencia de la película.

En la Figura 3.10 se expone la respuesta de corriente en función del tiempo para las películas ZnO bajo la incidencia periódica de luz ultravioleta. De esta figura, se puede apreciar un incremento en la corriente cuando la película es iluminada con luz UV llegando a un valor máximo (I_p) y posteriormente un decaimiento exponencial de la corriente llegando a un valor mínimo (I_d) cuando las películas están en oscuridad. Este rápido decaimiento del valor de la corriente al valor estacionario en oscuridad se debe a la rápida readsorción de oxígeno en la superficie del grano. Se puede notar también que la corriente promedio $(I_p + I_d)/2$ aumenta progresivamente en todas las muestras desde la película Z17 con un valor de corriente promedio de $30 \mu A$ hasta la película Z160 con un valor de corriente promedio de 34 mA. Esto se debe a la resistividad de las películas, cuyos valores como se observaron en la sección 3.4,

3.5 Respuesta frente a la radiación UV

dependen directamente del espesor de las mismas.

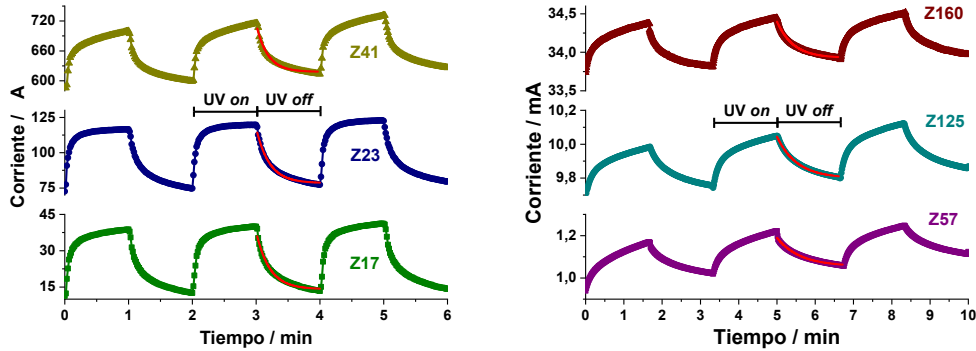


Figura 3.10: *Curvas de corriente en función del tiempo bajo la incidencia de luz UV intermitente sobre las películas ZnO.*

Las curvas de decaimiento por parte de la corriente de cada película, fueron ajustadas mediante una función exponencial de la forma:

$$I(t) = I_d + (I_p - I_d)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.1)$$

donde I_p es el valor máximo de corriente cuando la película está expuesta a luz UV, I_d el valor mínimo de corriente en la oscuridad y τ es el tiempo de relajación. Este modelo está modificado respecto del reportado en la bibliografía [54], pues se usó únicamente una función de decaimiento, la cual fue suficiente para realizar el ajuste. El tiempo de relajación τ está relacionado con el tiempo necesario para que ocurra la transición desde un estado de máxima corriente a uno de mínima corriente. Este parámetro es importante a la hora de establecer las aptitudes de las películas para su aplicación en sensores UV. También, el tiempo τ nos indica la velocidad de los fenómenos de intercambio en la superficie, como el de adsorción de oxígeno. Una película que presente bajos valores de τ será promisoría como sensor UV. Los valores del parámetro τ se muestran en la Tabla 3.4.

De la tabla se observa que el valor del parámetro τ aumenta con el espesor de

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

Tabla 3.4: *Espesor (t), tiempo de relajación (τ), sensibilidad (ΔI) y factor de respuesta (I_p/I_d) de las películas ZnO.*

Muestra	t [nm]	τ [s]	ΔI %	I_p/I_d
Z17	170	12,1	67	3,07
Z23	235	12,4	37	1,9
Z41	415	10,8	16	1,25
Z57	570	36	15	1,18
Z125	1250	32	3	1,03
Z160	1600	52	1,5	1,01

las películas. Se nota una leve disminución en el valor de este parámetro para la película Z41 y posteriormente un incremento abrupto en la película Z57. Esto se debe posiblemente al cambio de morfología en la microestructura por parte de las películas Z57, Z125 y Z160 con respecto a las demás, es decir, que la microestructura exhibida por las películas Z17, Z23 y Z41 las cuales están conformadas por discos planos hexagonales, aparentemente favorecen los mecanismos de adsorción de oxígeno en la superficie, permitiendo una recombinación de pares electrón-hueco más rápida comparada con el tiempo de recombinación promovida por las microestructuras alargadas (películas Z57, Z125 y Z160).

El tiempo estimado para que las películas presenten una adecuada respuesta frente a los cambios de estado entre luz UV y oscuridad es de 5τ [54]. Este valor coincide con el tiempo usado para los ensayos. El parámetro denominado como porcentaje de sensibilidad ($\% \Delta I$), indica el porcentaje de variación de fotocorriente entre el valor máximo I_p y el mínimo I_d con respecto al valor máximo

$$\% \Delta I = \left(\frac{I_p - I_d}{I_p} \right) \times 100. \quad (3.2)$$

Se observó que la película con mayor porcentaje de variación de corriente es la Z17, y a medida que aumenta el espesor de las películas este valor disminuye hasta llegar

3.5 Respuesta frente a la radiación UV

a un valor de 1,5 % para la película Z160. Este parámetro nos indica que la película más delgada es la que mejor fotorespuesta presenta a cambios entre la incidencia de luz UV y la oscuridad.

La respuesta más intensa en términos de la relación de la fotocorriente con incidencia de luz UV y en oscuridad denominada como factor de respuesta (I_p/I_d), corresponde a la muestra Z17. La cual es la película más resistiva y con el menor tamaño de grano promedio (120 nm), con un valor $I_p/I_d = 3,4$. Se observa también que el menor valor del factor de respuesta fue registrado para la película Z160 con tamaño promedio de grano mayor (300 nm) con un valor de $I_p/I_d = 1,01$. Esta película muestra también un alto valor de corriente estacionaria en oscuridad y un lento incremento al valor constante de corriente bajo incidencia UV con respecto a las demás películas.

La Figura 3.11 muestra un esquema simplificado que ayuda a explicar la sensibilidad ante la incidencia de la luz UV por parte de las películas de óxido de cinc, la cual se observa como una relación inversamente proporcional entre el tamaño de grano y la resistencia de lámina.

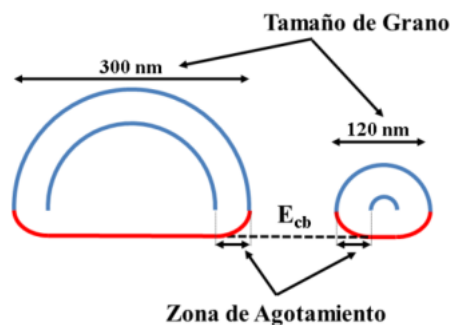


Figura 3.11: Diagrama esquemático de la zona de agotamiento y barrera de potencial en granos de diferente tamaño.

Se aprecia en la Figura 3.11 que el perfil de las barreras de potencial son los mismos

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

en ambos casos debido a que la figura representa granos de películas ZnO sin dopar. Los granos pequeños se caracterizan por conformar regiones de agotamiento relativamente más anchas con respecto a los granos de mayor tamaño. De hecho, estas regiones de agotamiento pueden abarcar todo el grano produciendo el solapamiento de las barreras de potencial. Por otro lado, los granos de mayor tamaño poseen únicamente regiones de agotamiento a nivel superficial. Siguiendo este orden de ideas, si consideramos las barreras de potencial con igual perfil (igual concentración de portadores), la fracción “agotada” del volumen del grano será mayor en granos pequeños respecto de granos grandes, lo cual determina la baja corriente sin incidencia de luz UV. Los cambios en la concentración de estados en la superficie inducida por luz UV y la desorción excesiva de oxígeno, provoca una respuesta más intensa en las películas con bajos tamaños de grano. Este efecto superficial no afecta significativamente la resistencia global de las películas compuestas por granos grandes.

Con base en lo anterior, se implementó el modelo planteado por el profesor C. M. Aldao [55, 56] que relaciona el tamaño de grano y la respuesta de las muestras frente a la radiación UV. Para esto se asumió que la fotogeneración G_{pg} es uniforme y que además los granos tienen geometría cúbica. También se asumió que todas las recombinaciones ocurren en la frontera de grano, es decir, en las caras del cubo. Esto implica que la fotogeneración total dentro del grano se manifiesta como una densidad de corriente J_p dada por

$$6d^2 J_p = eG_{pg}d^3. \quad (3.3)$$

La superficie de un grano forma una juntura semiconductor que se comporta como un diodo. Cuando la juntura es iluminada, su comportamiento tensión-corriente puede ser aproximado como la suma de la corriente sin luz UV y la fotocorriente en corto circuito. Esto es lo que se conoce como la aproximación de superposición [56], la cual afín a nuestro sistema. Por lo tanto, la densidad de corriente neta en la

3.5 Respuesta frente a la radiación UV

juntura es

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right) - J_p, \quad (3.4)$$

donde V es el voltaje aplicado, J_0 es la corriente de saturación inversa, y J_p es la densidad de corriente bajo luz UV, es decir, la densidad de fotocorriente. La conductividad de una juntura sencilla se puede deducir a partir de la ecuación 3.4. Sin la incidencia de luz UV, $J_p = 0$, y por ende

$$\sigma_d = \left. \frac{dJ}{dV} \right|_{V=0} = J_0 \frac{e}{kT}. \quad (3.5)$$

Con incidencia de luz UV, la conductividad es

$$\sigma_p = \left. \frac{dJ}{dV} \right|_{V=V_{oc}} = J_0 e^{\frac{eV_{oc}}{kT}} \frac{e}{kT}, \quad (3.6)$$

donde V_{oc} es el voltaje de circuito abierto. Por lo tanto, a partir de las ecuaciones 3.5 y 3.6, se puede determinar la relación entre las conductividades bajo iluminación y cuando no hay presencia de luz UV, como una función de J_p y J_0 , es así que

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_d} = e^{\frac{eV_{oc}}{kT}} = 1 + \frac{J_p}{J_0}. \quad (3.7)$$

Si se asume que la conducción eléctrica es principalmente controlada por las fronteras de grano, la resistividad de un policristal debe ser proporcional a la densidad de fronteras de grano. Así pues, al considerar la ecuación 3.5, la resistividad debe ser inversamente proporcional al tamaño de grano y a J_0 , de esta manera,

$$J_0 = \frac{C}{\rho d}, \quad (3.8)$$

donde C es una constante. Finalmente, a partir de la ecuación 3.7 y usando los

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

resultados de las ecuaciones 3.3 y 3.8, se obtiene

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_d} = 1 + \frac{J_p}{J_0} + K\rho d^2, \quad (3.9)$$

donde K es una constante que incluye la fotogeneración y la constante C . La ecuación 3.9 muestra la dependencia de la conductividad relativa, es decir, en presencia de luz UV y en su ausencia, sobre la resistividad y el tamaño de grano.

Para la determinación de las relaciones de conductividad de las películas delgadas, se debe hallar la constante K para una de las muestras, en este caso se calculó para la muestra Z17 y a partir de esta, se hallaron las relaciones para las demás películas delgadas

$$K = \left(\frac{\frac{\sigma_p}{\sigma_d} - 1}{\rho d^2} \right)_{Z17}. \quad (3.10)$$

Con este valor de K , se calcularon las relaciones de conductividad σ_p/σ_d para las muestras Z23 y Z41 las cuales son 1.9 y 1.25, respectivamente. Por lo tanto, este modelo predice muy bien la dependencia de la conductividad sobre el tamaño de grano observado experimentalmente. Debido a su microestructura este modelo ajusta muy bien para las películas Z17, Z23 y Z41, ya que las premisas en las que se vale este modelo parten de asumir este tipo de morfología como cubos, sin embargo para las películas Z57, Z125 y Z160, el modelo no ajusta.

Finalmente, al comparar el comportamiento de las películas ZnO frente a la radiación UV mostrado en este trabajo, con las reportadas por otras investigaciones [35, 52, 53], se observa que los valores de los parámetros de respuesta son muy similares, pues exponen valores de tiempo de respuesta de alrededor de 1 min. Además, las películas ZnO desarrolladas en este trabajo como la Z17 y Z23 son las más viables para la implementación de un sensor de luz UV.

3.6. Conclusiones parciales

En el desarrollo de este capítulo se depositaron películas ZnO con espesores entre 170 y 1600 nm, mediante la técnica de *spray pyrolysis* y a partir del análisis de los resultados se determinaron las siguientes conclusiones:

- Las propiedades ópticas están fuertemente ligadas al espesor de las películas. Se observó una disminución de la transparencia de un valor de 95 % para la muestra más delgada hasta un valor de 75 % para la película más gruesa.
- Las propiedades eléctricas también dependen del espesor. Se midieron resistividades de $30,5 \Omega cm$ para la muestra Z17, hasta un valor de resistividad de $4,2 \times 10^{-2} \Omega cm$ para la película Z160.
- Debido a que dentro de los objetivos de este trabajo se encuentra el desarrollo de películas con alta transparencia óptica y baja resistividad, las películas con espesores bajos tales como Z17 y Z23 son las más adecuadas para la implementación de un dispositivo optoelectrónico. Sin embargo, por su alta resistividad, se recomienda analizar el uso de agentes dopantes para mejorar esta característica.
- Las películas ZnO responden a la luz UV variando su resistividad, mediante el fenómeno de quimisorción de oxígeno en la superficie. Cuyos parámetros de ajuste revelaron una dependencia tanto de la sensibilidad de las películas como de su factor de respuesta, al espesor de las películas. Por todo esto las películas Z17 y Z23 son viables para su uso en dispositivos optoelectrónicos como sensores UV.

3. PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINC

CAPÍTULO 4

PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

Como se expuso en el capítulo anterior, las películas ZnO de menor espesor, Z17 (170 nm) y Z23 (230 nm), presentaron las condiciones apropiadas para ser implementadas en aplicaciones optoelectrónicas, pues su bajo espesor incidió a que tuviesen alta transmitancia óptica en el rango visible del espectro electromagnético, así como también, una alta sensibilidad y respuesta a la incidencia de radiación UV. Sin embargo, su baja dimensionalidad, también influyó en sus propiedades eléctricas, dando como resultado películas con alta resistividad, lo cual no favorece a la implementación electrónica en un dispositivo debido a las bajas corrientes en el circuito que pueden ser afectadas por el ruido. Por esta razón, en este capítulo se muestra el estudio realizado a las películas ZnO dopadas con diferentes agentes, para el ajuste fino de sus propiedades eléctricas. A partir de este estudio y junto con el estudio de su comportamiento frente a la radiación ultravioleta, se analiza la viabilidad de

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

las diferentes películas dopadas para su uso en aplicaciones optoelectrónicas como sensores de luz UV.

4.1. Películas ZnO dopadas con Al

En la bibliografía se encuentran numerosos trabajos donde se usa aluminio como un agente dopante [43, 57, 58] para mejorar las propiedades eléctricas de las películas ZnO, logrando resistividades bajas para su uso en electrodos transparentes y otras aplicaciones optoelectrónicas. En esta sección se describe el desarrollo y análisis de las propiedades microestructurales, ópticas, eléctricas y su respuesta frente a la radiación ultravioleta.

Para la deposición de las películas Al-ZnO (AZO), se incorporaron a la red de ZnO iones Al^{+3} , los cuales cumplen el rol de donores de electrones. Estos donores se obtuvieron a partir de una sal de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), la cual fue disuelta en etanol absoluto a una concentración de 0,1 M. Esta solución fue posteriormente agregada a la solución base de cinc para alcanzar concentraciones atómicas de Al entre 1 y 10 % at. respecto del contenido de Zn. Las películas gruesas de ZnO no fueron dopadas, pues debido a su baja transmitancia y baja respuesta frente a luz UV no se consideran adecuadas para aplicaciones opto-electrónicas.

4.1.1. Análisis estructural y microestructural

En la Figura 4.1 se exhiben los patrones de difracción de las películas AZO. Se aprecia que estas películas presentan un sola fase, la cual corresponde a la fase hexagonal *wurzita* del ZnO, de acuerdo a la base de datos a través de la ficha JCPDS 36-1451. Los difractogramas ponen en evidencia diferencias significativas en las estructuras cristalinas de cada película. Por ejemplo, en la película delgada de ZnO sin dopar, se observa un pico predominante correspondiente al plano cristalográfico

4.1 Películas ZnO dopadas con Al

(002), lo cual es frecuentemente reportado para óxido de cinc con nanoestructuras tipo nanopilares [59].

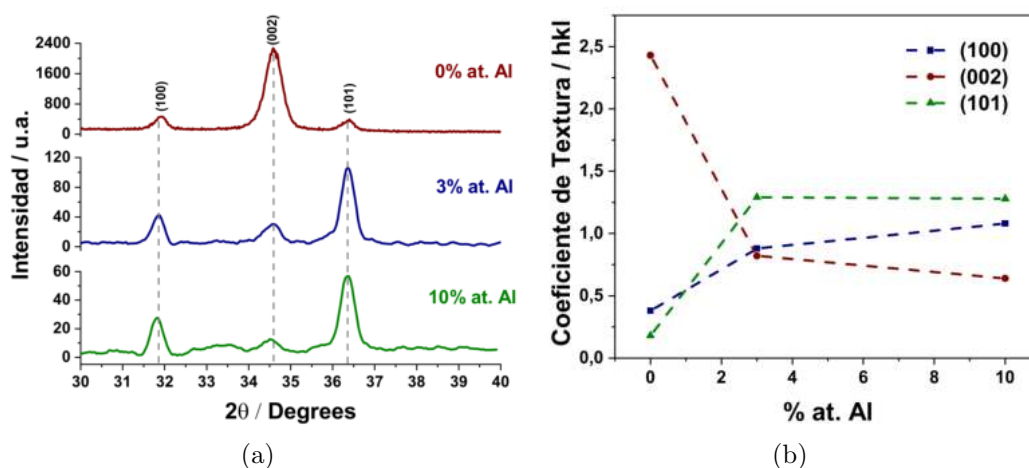


Figura 4.1: a) Patrones de difracción de rayos X y b) Coeficiente de textura, de las películas delgadas de ZnO dopadas con Al.

El área del pico (002) disminuye para las películas AZO con 3% y 10% at. Al, al contrario de los picos (100) y (101), los cuales incrementaron su intensidad y área gradualmente con la incorporación de Al, mostrando cambios importantes en la orientación cristalina de las nanoestructuras del óxido de cinc. La cristalinidad disminuye a medida que se agrega aluminio a la red, probablemente debido a las tensiones o estrés que sufre la red gracias a la diferencia de radio iónico entre Zn^{+2} (0.75\AA) y Al^{+3} (0.54\AA) [60].

Para cuantificar los cambios observados en los difractogramas, se realizó el cálculo del coeficiente de textura considerando los picos correspondientes a los planos (002), (100) y (101), mediante la ecuación 2.3, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.1 b) y en la Tabla A a partir de los resultados, se observa una evidente disminución del coeficiente correspondiente al plano (002), de acuerdo con el cambio en la morfología de los granos de ZnO de las películas AZO. 4.1. Los valores del espesor de las películas ZnO dopadas con Al se muestran en la Tabla 4.1. En la Figura 4.2, se muestran las

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

Tabla 4.1: *Espesor (t) y coeficiente de textura (TC) de las películas AZO.*

% at. Al	t [nm]	TC		
		(100)	(002)	(101)
0	155	0,38	2,43	0,18
3	150	0,82	0,82	1,29
10	80	1,08	0,64	1,28

imágenes FE-SEM de las películas AZO con concentraciones de 0 %, 3 % y 10 % at. Al. Se pueden apreciar, las diferencias morfológicas de las tres películas. Estos cambios en la morfología de los granos, se deben a la incorporación de aluminio en la red de ZnO como se reporta en la bibliografía [61, 62].

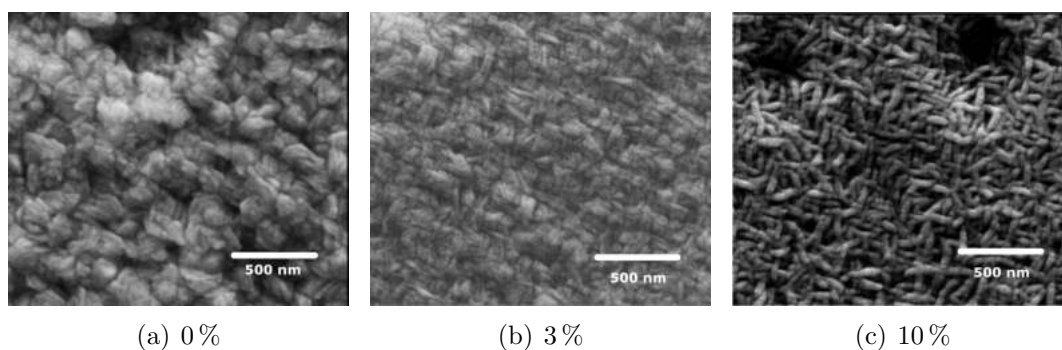


Figura 4.2: *Imágenes FE-SEM de las películas delgadas AZO.*

Cuando las películas delgadas de ZnO no están dopadas, presentan una morfología de placas delgadas hexagonales, tal y como se expuso en la sección 3. Se observa a partir de la imagen FE-SEM, que las películas delgadas AZO presentan un cambio a medida que la incorporación de iones Al^{+3} es mayor, pasando de platos planos hexagonales para la película sin dopar la cual exhibe un diámetro promedio de 120 nm, y además, se nota que el crecimiento de los granos para la película sin dopar está liderado por las direcciones a y b perpendiculares al eje c . Al agregar aluminio, la morfología de los granos cambia drásticamente. En la película delgada AZO con 3 % at. Al, se observan granos muy pequeños con una morfología no definida pero que

prevalece un crecimiento preferencial en el eje c . Por otro lado, la película delgada AZO con 10 % at. Al, presenta un notorio cambio microestructural, pues los granos han pasado completamente de discos planos a estructuras alargadas en forma de gusano. Esta estructura en forma de gusano se debe al crecimiento preferencial sobre el eje c .

4.1.2. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO dopadas con Al, se evaluaron en función de la transmitancia óptica. En la Figura 4.3, se muestra el espectro de transmitancia de las películas de ZnO dopadas con aluminio.

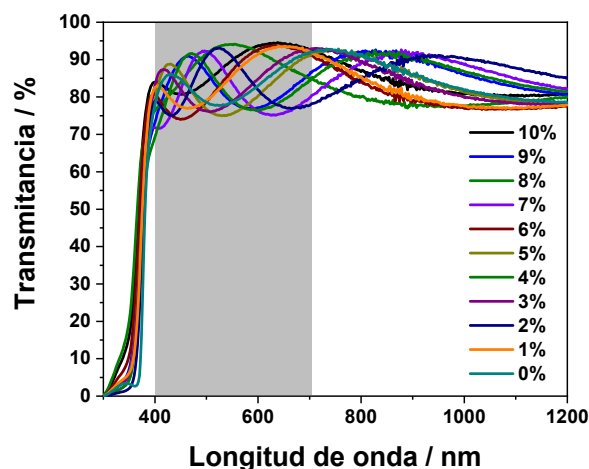


Figura 4.3: *Transmitancia óptica de las películas AZO.*

De la figura se puede determinar que la inclusión de aluminio a la red de ZnO no afectó la transmitancia de las películas, pues se observa que para todas las concentraciones de Al la transmitancia oscila entre 75 y 95 % en el rango visible del espectro electromagnético, siendo la transmitancia promedio aproximadamente 85 %. Es notorio que todas las curvas presentan el mismo valor $M = 2$. Al estar relacionado el espesor de las películas con las oscilaciones presentadas en el espectro, se aprecia

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

una poca dispersión en el valor del espesor de las películas.

Los espesores de las películas AZO fueron constatados mediante el modelo de Swanepoel obteniendo valores que distan de aquellos obtenidos mediante perfilometría en un rango de 15 a 20 %. El índice de refracción calculado usando el mismo modelo registró un valor promedio de 3,2, el cual es mayor al calculado para las películas ZnO en función del espesor (2,9).

A partir de los espectros de la Figura 4.3 y aplicando la ecuación 2.7, se trazaron las curvas Tauc correspondientes para determinar el valor del *band gap* óptico de las películas AZO como se muestra en la Figura 4.4 b)

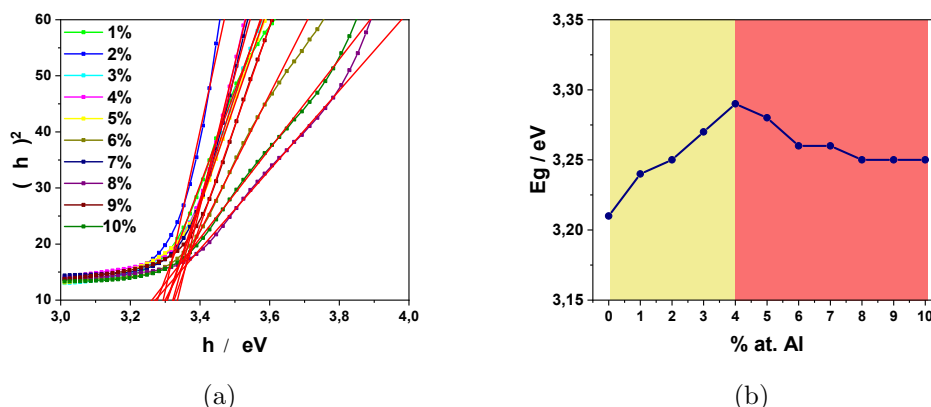


Figura 4.4: a) Gráfica Tauc para la determinación del *band gap* óptico b) *band gap* óptico de las películas AZO en función de la concentración de Al^{+3} .

donde se observa claramente una variación del valor del *band gap* óptico E_g , en función agregado de aluminio en la red de ZnO, destacándose notablemente dos zonas donde el valor del E_g tiene comportamientos diferentes. En la primera zona demarcada con el “color amarillo”, es evidente una tendencia creciente de la E_g a medida que aumenta la concentración de dopante, específicamente desde cero a 4% at. Al. En este punto de acuerdo con el modelo de masa efectiva de Hamberg [63], la concentración de Al se encuentra cerca del límite de solubilidad en el sólido de la

4.1 Películas ZnO dopadas con Al

matriz de ZnO. Debido al efecto Burstein-Moss, el incremento en la concentración de especies donoras en los niveles inferiores de la banda de conducción produce un degeneramiento de las bandas de energía y con ello un aumento en el ancho del *band gap* (comportamiento típico en un semiconductor tipo n), El aumento del E_g se debe a que, por la abundancia de átomos de Zn en relación con los de Al, se produce una alta incorporación de iones Al^{+3} en la red, lo cual es responsable del aumento del valor del E_g [43]. Sin embargo, al incrementar la concentración de Al, los iones Al^{+3} empiezan a ocupar sitios intersticiales en la red de ZnO, y de este modo, a una concentración superior a 4 % at. ya no se considera como dopante y, por lo tanto, deja de promover el aumento del E_g . Asimismo, el incremento finito del E_g con la incorporación de Al no descarta que algunos iones Al^{+3} entren en la red de ZnO [43]. En la segunda zona “color Roja”, desde 4 hasta 10 % at. Al, el valor del E_g decrece a medida que aumenta la concentración de Al. Esta disminución en el valor del *band gap* se debe a la suma de los efectos de intercambios e interacciones de Coulomb [64]. Otra causa del estrechamiento del E_g puede ser la dispersión producida por las interacciones electrón-electrón y electrón-defecto, ya que al alcanzar el valor máximo de dopante, o lo que se conoce como el valor crítico de Mott, aparece un efecto de renormalización del E_g . Además, la alta acumulación de iones Al^{+3} intersticialmente también es responsable del estrechamiento del E_g . La distorsión en la red ZnO es debida al alto dopaje y a la diferencia de radio atómico de los iones Zn^{+2} (0,74 Å) y Al^{+3} (0,54Å), generando un estrechamiento del E_g [65].

A pesar de todos estos fenómenos, que afectan el E_g de las películas AZO, el valor de la energía de esta banda prohibida se mantuvo en el rango de la correspondiente a la radiación ultravioleta, por lo tanto, el dopado con aluminio no afectó la ventana de sensibilidad de las películas AZO frente a la radiación UV.

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

4.1.3. Propiedades eléctricas

Al igual que las propiedades ópticas, la respuesta eléctrica de las películas AZO también cambian en función de la cantidad de aluminio agregado. La Figura 4.5 muestra que la resistividad de las películas de óxido de cinc disminuye con el incremento en la concentración de aluminio.

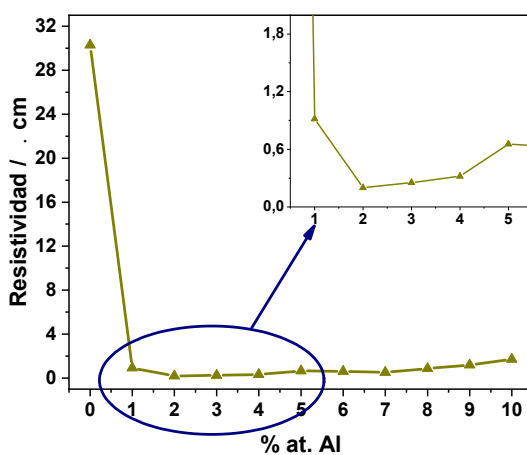


Figura 4.5: Resistividad de las películas AZO en función de la concentración de Al.

Se observa que el Al condujo a un valor mínimo de resistividad de $0,2 \Omega cm$ al agregarlo en un 2% at. Al. De la misma forma se aprecia un leve incremento en la resistividad para valores intermedios de concentración de iones aluminio entre 5% y 7% at. Al. Este incremento puede atribuirse al exceso de Al^{+3} en sitios intersticiales de la red de ZnO que aumentan los procesos dispersivos y a su vez, incrementan las barreras de potencial en bordes de grano, derivando a un aumento leve de la resistividad al igual a lo reportado en la bibliografía [66, 67]. Con el agregado del 10% at. Al se nota un incremento en la resistividad de la película. Esto se debe a que la alta concentración de iones Al^{+3} , este se segrega en bordes de grano impidiendo el crecimiento de grano. Además, la acumulación de iones en esa zona incrementa

4.1 Películas ZnO dopadas con Al

la altura de las barreras de potencial y modifica la microestructura de la película y la morfología de los granos de ZnO drásticamente [68] (Figura 4.2). La densidad de fronteras de grano debido al cambio en la morfología de los granos aumenta, lo cual representa un impedimento al flujo de portadores de carga que es puesto en evidencia por el incremento en la resistividad.

En las imágenes de la Figura 4.2 se aprecia que los granos con forma de discos planos hexagonales típicos del ZnO ya no se distinguen, en cambio se observa la formación de estructuras alargadas o vermiculares. El cambio morfológico de discos planos hexagonales a estructuras alargadas genera modificaciones importantes con respecto al tamaño de grano que determinan las propiedades eléctricas del material [68]. Otros trabajos han mostrado un cambio de morfología en la microestructura similar a los presentados aquí, pero a valores de concentración de agregado de aluminio mayores (16 % at. Al), donde muestran a este valor de dopante, microestructuras alargadas en forma de gusano [43]. También reportan incremento en E_g de hasta 0,3 eV en la zona donde se presenta el efecto Burstein Moss en películas de ZnO dopadas con aluminio hasta una concentración de 13 % at. Al. En este trabajo, el incremento del E_g para las películas AZO es de 0,08 eV en la zona de Burstein Moss (0 - 4 % at. Al). Sin embargo, se aprecia el mismo comportamiento de aumento y disminución del E_g .

Las medidas de voltaje Hall permitieron establecer la concentración de portadores de carga y su movilidad para las películas AZO. Estos valores se muestran en la Figura 4.6. Se observa que la densidad de portadores de carga n presenta un incremento constante en función del aumento en la concentración de dopante aluminio. Este incremento es constante en todo el rango de concentración y coincide con otros trabajos en la bibliografía [43]. Se obtuvieron valores de n del orden de 10^{19} cm^{-3} , los que están por debajo de los reportados (10^{20} cm^{-3}), y que determina la baja conductividad de las películas AZO desarrolladas en este trabajo. Sin embargo,

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

los valores de n expuestos no cambian en orden de magnitud en todo el rango de concentración de aluminio, a diferencia de otros trabajos donde muestran una variación de 4 órdenes de magnitud en todo el rango de concentración de dopante [43].

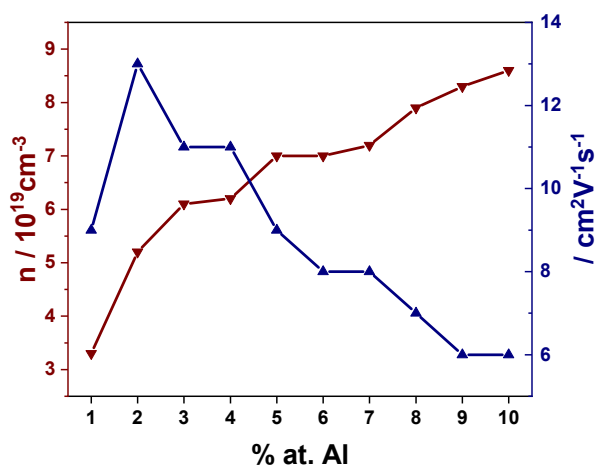


Figura 4.6: Densidad de portadores de carga y su movilidad de las películas AZO en función de la cantidad de Al.

En cuanto a la movilidad de los portadores de carga, se observa en general una disminución a medida que la cantidad de dopante aumenta, acompañado de un incremento significativo en la densidad de portadores debido a la segregación de Al^{+3} en bordes de grano. Aunque se observa un salto súbito cuando se pasa de 1 al 2% at. Al, donde se llega a alcanzar valores de hasta $13 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dicho valor es similar con respecto a lo que se muestra en otros trabajos para el mismo sistema AZO donde se obtuvieron valores de $\mu = 15 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ para la misma cantidad de dopante [43]. Dentro de los criterios para la selección de conductores transparentes según Gordon [69], la resistividad debe tener valores de orden de magnitud de $10^{-4} \Omega \text{cm}$. Típicamente, los AZO reportados en la bibliografía presentan valores de ρ del orden de $10^{-2} \Omega \text{cm}$. Las películas AZO desarrolladas en este trabajo presentan valores

de ρ del orden de $10^{-1} \Omega cm$, lo cual las excluye de los criterios exigidos para ser consideradas como electrodos transparentes. Sin embargo, la alta transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético, las hace pertinentes a la hora de ser seleccionadas para aplicaciones opto-electrónicas como pantallas táctiles, ventanas inteligentes, entre otras. En una relación de densidad de portadores de carga y su movilidad, se puede inferir que la disminución de la resistividad de las películas AZO, está fuertemente ligada al aumento de los portadores de carga. Sin embargo, este aumento va asociado a un incremento de las interacciones dispersivas de las partículas en los bordes de grano, dando lugar a una mayor eficiencia de los fenómenos dispersivos e interacciones de varios cuerpos y por consiguiente, una disminución en la movilidad.

La baja conductividad de las películas AZO registradas se debe principalmente al valor bajo tanto de n como de μ comparada con la bibliografía [43], así como también al cambio de morfología de los granos debido al alto contenido de aluminio agregado, lo cual produce una segregación de Al hacia las fronteras de grano y la formación de nuevos puntos de dispersión. Aunque la resistividad de las películas AZO, fue mejor a las de las películas de ZnO sin dopar con espesores similares, pasando de valores de $10^1 \Omega cm$ a valores de $10^{-1} \Omega cm$, lo cual favorece su uso en aplicaciones electrónicas.

4.1.4. Respuesta a la radiación UV

Las películas AZO se sometieron a ensayos de incidencia controlada de luz UV tal y como se expuso en la sección 3.5. En la Figura 4.7, se muestra la respuesta en corriente de las películas AZO con concentración de dopante de 0 %, 3 % y 10 % at. Al. en función del tiempo. Se observa en la figura que la corriente en ausencia de luz UV, I_d , se incrementa desde la película ZnO sin dopar hasta la muestra dopada un 3 % debido a la sustitución de Zn^{+2} por Al^{+3} en la red, lo que se debe a la promoción de portadores de carga a la banda de conducción del ZnO, aunque disminuye para la

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

película con 10 % de dopante, por el aumento en la resistividad y la disminución de la movilidad de los portadores de carga en esta película. No obstante, las películas AZO muestran un incremento en la corriente cuando son expuestas a la luz UV. El proceso por el cual ocurre la fotorespuesta de las películas AZO se explicó en la sección 3.5.

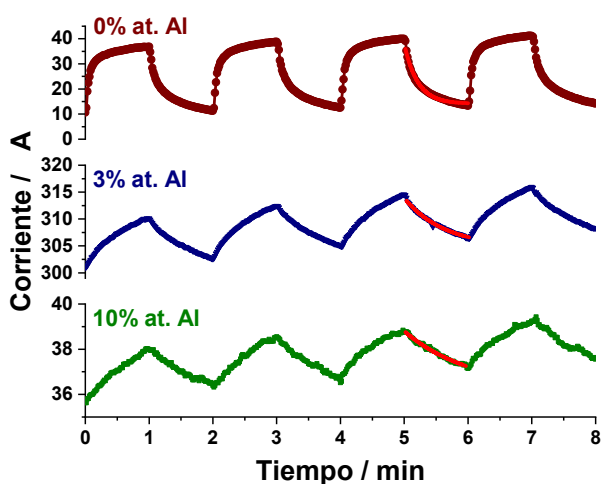


Figura 4.7: Respuesta en corriente frente a la radiación UV de las películas AZO.

El caso de las películas AZO es diferente debido a que la variación en la forma y los parámetros de respuesta a la radiación UV son función de la concentración de dopante. Un rápido decaimiento del valor inicial de corriente al bloquear la luz UV se observa para la película de ZnO sin dopar (Figura 4.7), sugiriendo una rápida readsorción de oxígeno en la superficie de los granos, además se aprecia en la misma figura y en la Tabla 4.2, que hay un incremento progresivo de τ en función del contenido de dopante, es decir, que se necesitan tiempos más largos para alcanzar el valor inicial de corriente. Aunque el valor más bajo de corriente se alcanza antes de los 5τ para todas las películas AZO. El bajo tiempo de decaimiento está asociado con el incremento en la concentración de las trampas en las películas dopadas. La fotosensibilidad se calculó a partir de la ecuación 3.2, y la fotorespuesta como la

4.1 Películas ZnO dopadas con Al

relación entre la corriente bajo iluminación UV, I_p , y la corriente en condiciones de oscuridad, I_d , cuyos valores se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: *Sensibilidad (ΔI), factor de respuesta (I_p/I_d) y tiempo de relajación (τ) de las películas AZO.*

% at. Al	ΔI [%]	I_p/I_d	τ [s]
0	69	3	12,6
1	8	1,03	20,3
2	3	1,03	29,1
3	3	1,02	38,3
4	1	1,02	22,3
5	7	1,05	33,6
6	4	1,02	41,1
7	6	1,09	43,5
8	4	1,04	55,7
9	6	1,05	59
10	5	1,04	62,3

La película sin dopar presentó la corriente I_d más baja, pero a su vez mostró una sensibilidad y un factor de respuesta a la luz UV superior que las demás películas. En términos de aplicaciones optoelectrónicas, la sensibilidad debe ser alta para obtener una diferencia marcada entre un estado excitado con luz y otro que no lo está y de esta forma definir un 0 y un 1 lógicos para la instrumentación electrónica ¹. A pesar de ellos, también es necesario que la corriente I_d esté entre los valores necesarios, es decir, en el orden de 1 mA para superar el ruido instrumental. En términos generales, la adición de aluminio en la red de ZnO produjo que las películas AZO tengan una corriente promedio entre el valor de corriente máximo I_p y mínimo I_d superior a las películas sin dopar, aunque su fotorespuesta a la luz UV no mejoró de la misma manera. La película de ZnO dopada con 10% at. Al, presenta valores

¹Los sistemas electrónicos digitales están constituidos en su diseño y funcionamiento principalmente en dos estados lógicos 0 y 1 o verdadero y falso. Estos dos estados, a niveles prácticos, se traducen en dos niveles de tensión diferentes (0 y 5V).

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINCO

de I_p e I_d similares a la película de ZnO sin dopar, además, la sensibilidad es mucho menor. Esto nos muestra que el cambio microestructural que sufrió la película de ZnO dopada con alta concentración de aluminio no favorece su comportamiento como sensor de luz UV, es decir, que las microestructuras en forma de gusano o vermiculares producidas por la segregación de aluminio en bordes de grano, no son adecuadas en este trabajo para obtener alta sensibilidad y bajas resistividades.

Al comparar estos resultados con otros trabajos donde se reportan microestructuras tipo *nanowires*, obtenidas a partir de técnicas como evaporación térmica, muestran tiempos de respuesta similares a los presentados en este trabajo [70], lo cual es un resultado importante, ya que por medio de la técnica de deposición *spray pyrolysis*, la cual es más económica y sencilla, que la reportada en la literatura, se consiguen valores de respuesta similares. Además las corrientes I_d reportadas son del orden de 10^{-9} A, valores muy inferiores a los expuestos en este trabajo. También se pueden encontrar trabajos donde se presentan corrientes I_d del orden de 10^{-3} A, las cuales presentan microestructuras de platos 2D obtenidos a partir de electrodeposición, con tiempos de relajación de hasta medio minuto. Por otro lado, se encuentran también trabajos donde reportan tiempos de foto respuesta del orden de 10^{-3} s, para microestructuras de nano hilos unidimensionales obtenidos a partir de transporte en fase vapor [52], los cuales son tiempos de respuesta muy bajos. En resumen, las películas de AZO presentadas en este trabajo son adecuadas para su uso en dispositivos optoelectrónicos como sensores UV, pues su corriente promedio esta en el rango permitido aunque su sensibilidad a la luz UV aún es baja.

4.2. Películas ZnO dopadas con Ga

Con el objetivo de mejorar las propiedades eléctricas y de fotorespuesta UV de las películas de óxido de cinc, se decidió analizar el efecto de la incorporación de galio

en la red debido a las buenas propiedades reportadas en la bibliografía [71–73]. Se preparó una solución de galio (III) a partir de nitrato de galio ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 0,1 M. El Ga se utilizó como dopante en porcentajes atómicos de 0 a 3%. Posteriormente se realizaron las caracterizaciones correspondientes para el estudio de las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y su respuesta frente a la radiación UV.

4.2.1. Análisis microestructural

En la Figura 4.8, se muestran imágenes de FE-SEM, en dos magnificaciones diferentes para la película GZO dopada con 1% at. Ga. Se observa claramente que no

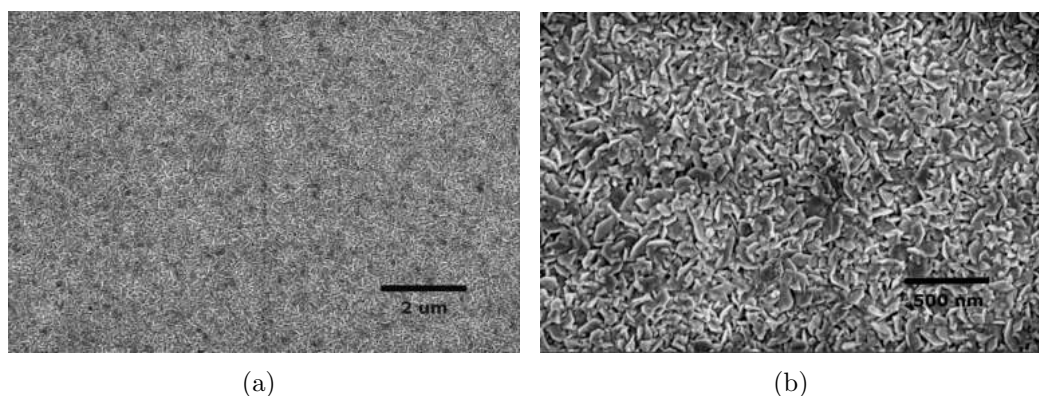


Figura 4.8: Imágenes FE-SEM de la película GZO al 1% en dos magnificaciones diferentes.

hay un cambio notorio en la morfología de los granos cuando se ha incorporado el Ga^{+3} dentro de la red de ZnO, dando evidencia de una morfología de granos planos hexagonales, típicos del ZnO. Se aprecia una alta homogeneidad en la superficie, donde no se notan agrietamientos ni la formación de granos de otras morfologías. La película está compuesta de granos de tamaño promedio de 150 nm, valor similar al reportado por Mao para películas depositadas por la combinación de las técnicas sol-gel y *spin-coating* [74], donde los granos son de 118 nm.

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

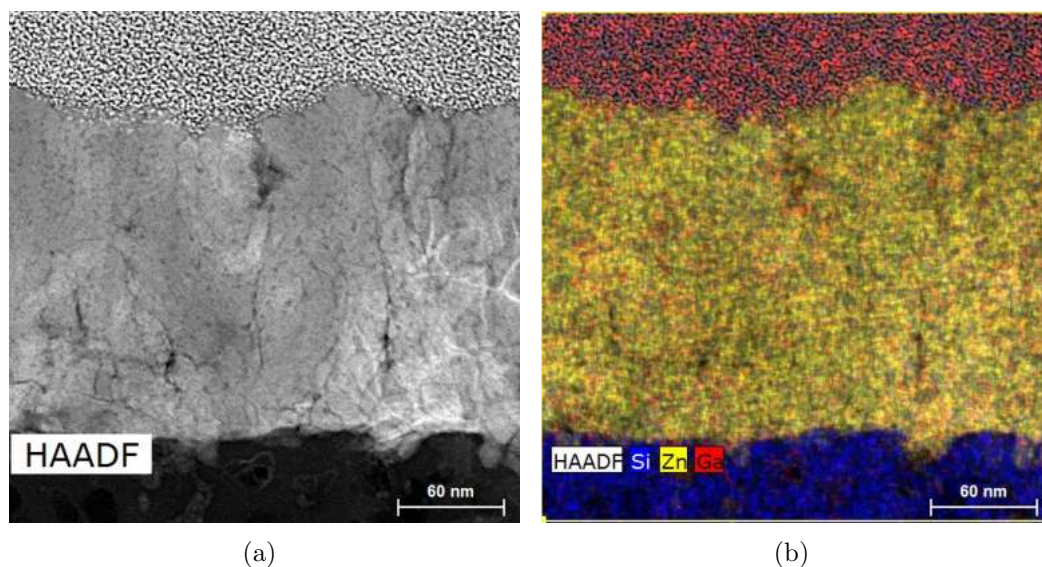


Figura 4.9: a) Imágenes FE-SEM del corte transversal y b) EDS de la película GZO al 1% at. Ga.

En otros trabajos se ha mostrado que después de un tratamiento térmico posterior al crecimiento de la película, la microestructura cambia en el sentido en que los granos crecen y la película densifica [74]. Aunque la técnica de *spray pyrolysis* tiene la ventaja de no requerir tratamientos térmicos adicionales. En la Figura 4.9, se muestran las imágenes correspondientes al análisis EDS que se realizó a la película GZO al 1% at. Ga. Para el análisis de la imagen, se estableció que los átomos de silicio aparecen de color azul, los átomos de cinc de color amarillo y los átomos de galio de color rojo. A partir de esto, se pueden observar claramente 3 zonas bien establecidas. La primera zona (azul), corresponde a la capa de SiO_2 depositada a todos los sustratos mediante la técnica de *dip coating* como tratamiento previo de los sustratos de vidrio antes de la deposición de las películas de ZnO. Una segunda zona central (amarilla), representa la película de ZnO, donde se aprecia un espesor que concuerda con las medidas obtenidas a partir de la técnica de perfilometría. La zona superior roja y gris corresponde a un baño de platino y galio que realiza el *Focus*

Ion Beam (FIB) para realizar el corte transversal a las muestras. Se puede observar cómo los átomos de galio de color rojo se encuentran uniformemente dispersos en la película GZO, dando cuenta de que no se han formado aglomeraciones o que no ha sido segregado en regiones específicas.

4.2.2. Propiedades ópticas

Para la determinación de la transmitancia óptica de las películas GZO se realizaron medidas de espectrofotometría como se muestra en la Figura 4.10. Se aprecia una

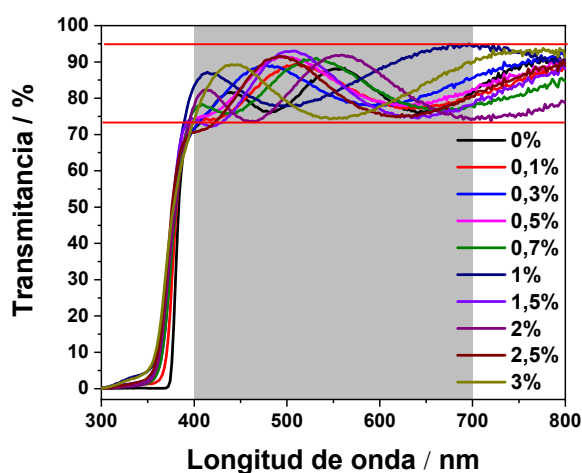


Figura 4.10: *Transmitancia de las películas GZO.*

alta transmitancia de la luz en el rango visible del espectro electromagnético que oscila entre 75 y 95 %, con un promedio de 85 % similar a lo reportado en otros trabajos [74, 75]. También se puede notar una baja dispersión en el espesor de las películas GZO, lo cual se nota en la cantidad de oscilaciones en el espectro para cada muestra con un $M = 2$.

De las curvas de espectrofotometría se procedió a calcular el *band gap* óptico por medio de la gráfica Tauc a partir de la ecuación 2.7 obteniendo los valores de E_g como se muestra en la Figura 4.11. El sistema GZO es muy similar al sistema AZO

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

mostrado en la sección 4.1, puesto que también se observa la existencia de dos zonas bien definidas en el valor del *band gap*. Una primera zona (Azul) de 0 a 2 % at. de Ga, donde se aprecia un incremento notorio del valor del *band gap* óptico en función de la concentración de dopante, verificándose el efecto Burstein Moss. La concentración de 2 % at. Ga, a partir de la cual el valor del *band gap* empieza a disminuir, es menor que en el caso del AZO (4 %). Esto se debe a la diferencia entre los radios iónicos del Al^{+3} (0,54Å) y del Ga^{+3} (0,62Å) respecto del Zn^{+2} (0,74Å). Existe una saturación de iones Ga^{+3} sustitucionales en la red de ZnO a concentraciones de dopaje menores al caso del sistema AZO. De igual forma, a partir de cierta concentración de dopante (2 %) los iones Ga^{+3} serían segregados en bordes de grano aumentando a su vez la eficiencia en los procesos dispersivos generados por las interacciones electrón-electrón y electrón-defecto.

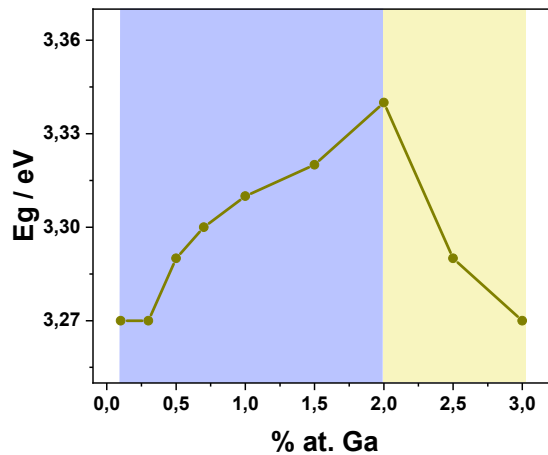


Figura 4.11: Variación del *band-gap* óptico con el contenido de Ga para las películas GZO.

Finalmente, se aprecia que el dopante deja de entrar en la red en forma sustitucional en su gran mayoría para entrar de forma intersticial, por consiguiente, el *band gap* óptico pasa a una etapa de renormalización y por lo tanto disminuye [68, 75]. Este

mismo comportamiento lo reporta Huang [26], donde muestra un corrimiento hacía el azul del E_g al dopar hasta el 3% at. Ga. Sandeep [76], reporta una disminución en el *band gap* óptico a medida que aumenta la concentración de dopante de 0 a 3% at. Ga, mostrando un alto corrimiento hacia el rojo del E_g . Este autor atribuye este fenómeno a la presencia de niveles de donores dispuestos debajo de la banda de conducción, lo que lleva a la contracción del E_g . Además, presenta tamaños de grano de 30 nm en promedio, que es un valor mucho menor a los tamaños de granos promedio para las películas GZO desarrolladas en este trabajo, lo que implica una mayor transparencia óptica en el rango visible del espectro electromagnético por parte de las películas reportadas por el autor.

4.2.3. Propiedades eléctricas

En la Figura 4.12 a), se muestra cómo varía la resistividad de las películas GZO en función del contenido de Ga, donde se puede apreciar una disminución abrupta cuando se incorpora galio dentro de la red de ZnO. El valor mínimo de resistividad se obtuvo para la concentración de 2% at. Ga con $\rho = 5,9 \times 10^{-2} \Omega cm$. En la bibliografía se reportan resistividades del orden de $10^{-3} \Omega cm$ para películas GZO de 150 nm de espesor, aproximadamente, depositadas mediante la técnica de magnetron *sputtering* [77], lo cual ubica a las películas GZO de este trabajo en una buena posición al comparar la técnica de *spray pyrolysis* frente a técnicas más complejas.

Los valores de resistividad están relacionados directamente con la concentración de portadores libres y su movilidad en la red de ZnO, tal y como se muestra en la Figura 4.12 b), donde se observa un aumento en la concentración (o densidad) de los portadores de carga y su movilidad desde las concentraciones de dopante iniciales hasta la concentración de 2% at. Ga, donde se alcanza el máximo valor. Este valor coincide con el mínimo de resistividad que presentan las películas de GZO para el mismo va-

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

lor de dopante. Para concentraciones de dopante superiores al 2% at. Ga disminuye la densidad de portadores y su movilidad, lo que se manifiesta como un leve incremento en la resistividad de las películas para esos mismos valores de dopante. Este comportamiento está asociado con el aumento en la eficiencia de los mecanismos de dispersión, tales como las interacciones electrón-electrón y electrón-defecto, así como también el aumento en los mecanismos de dispersión que tienen origen en impurezas ionizadas (iones segregados en bordes de grano) [78]. Los que están directamente relacionados con los mencionados anteriormente en la sección 4.2.2, en donde el *band gap* óptico presenta un comportamiento típico Burstein-Moss para concentraciones similares de dopante, lo cual nos indica que el degeneramiento de la banda de conducción se relaciona en este caso con el aumento en la densidad de portadores y su movilidad, y por consiguiente una disminución en la resistividad de las películas en ese rango de dopante. Prasada [78] muestra valores de densidad de portadores de

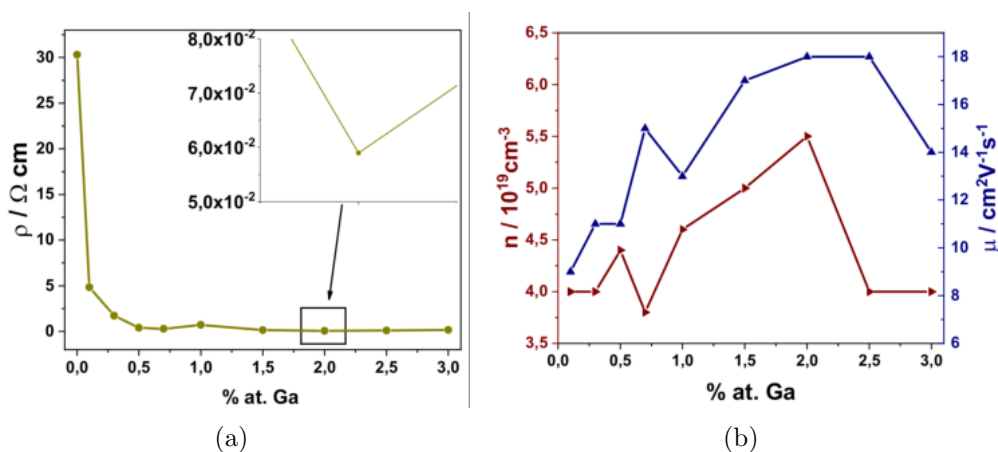


Figura 4.12: a) Resistividad y b) densidad de portadores de carga y movilidad de las películas GZO en función del contenido de Ga.

carga y de movilidad de $n = 6,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $\mu = 19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente para películas GZO obtenidas a partir de *spray pyrolysis*, los cuales son similares a los presentados en este trabajo. Aunque una resistividad reportada del orden de

4.2 Películas ZnO dopadas con Ga

$10^{-3} \Omega \text{ cm}$, ya que los autores reportan sobre películas gruesas (entre 350 y 800 nm) y con tratamiento térmico posterior (a 350°C y en atmósfera de aire) al crecimiento. Por otro lado, existen trabajos [79], donde muestran valores de resistividad del orden de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ en películas de GZO en función del tiempo de tratamiento térmico. Otros autores han reportado valores de resistividad del orden de $10^0 \Omega \text{ cm}$, para películas de GZO depositadas por *spray pyrolysis* [80]. En comparación con otras técnicas como la de magnetrón *sputtering*, las películas de GZO depositadas por *spray pyrolysis* presentan valores de resistividad mayores [81]. No obstante, los valores obtenidos son aceptables para algunas aplicaciones optoelectrónicas. En la Tabla 4.3, se muestran de manera resumida los parámetros más relevantes que describen el comportamiento eléctrico de las películas de GZO. Tomando como referencia el

Tabla 4.3: *Espesor (t), resistividad (ρ), densidad de portadores (n), movilidad (μ) y band gap óptico de las películas GZO en función del contenido de Ga.*

% at. Ga GZO	t [nm]	ρ [Ωcm]	n [10^{19}cm^{-3}]	μ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	E_g [eV]
0	155	30,3	-	-	3,21
0,1	230	4,83	4	9	3,27
0,3	239	1,72	4	11	3,27
0,5	200	0,4	4,4	11	3,29
0,7	173	0,28	3,8	15	3,3
1	300	0,72	4,6	13	3,31
1,5	200	0,136	5	17	3,32
2	267	0,059	5,5	18	3,34
2,5	224	0,09	4	18	3,29
3	198	0,16	4	14	3,27

valor mínimo de resistividad obtenido al dopar con 2% at. Ga, y la transmitancia óptica promedio de las películas en el rango visible del espectro electromagnético, se puede determinar que las películas GZO ofrecen cualidades para ser analizadas en términos de su comportamiento frente a la radiación UV, tal y como se muestra a continuación.

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINCO

4.2.4. Respuesta frente a la luz UV

Al igual que en las secciones anteriores, se evaluó la respuesta de las películas GZO a la incidencia de luz UV durante tiempos controlados de 1 minuto de manera cíclica. En la Figura 4.13, se muestra la respuesta frente a la radiación UV por parte de las películas GZO dopadas con 0,1 %, 0,7 %, 1,5 % y 3 % at Ga, en donde se observa un aumento en los valores de corriente cuando las películas son iluminadas con luz UV. Seguidamente, la corriente disminuye hasta valores cercanos al inicial cuando la luz UV es interrumpida durante un mismo período de tiempo.

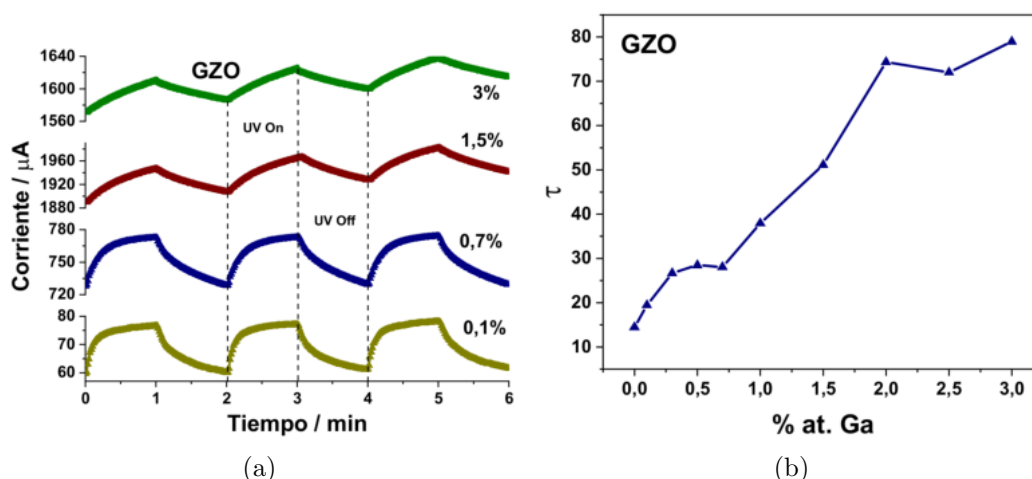


Figura 4.13: a) Respuesta UV y b) tiempo de relajación de las películas GZO.

Las curvas de decaimiento de corriente o de relajación en los ciclos (o períodos) de oscuridad fueron ajustadas con la función de decaimiento 3.1, obteniendo los valores de tiempo de relajación τ para cada una de las películas GZO, los cuales son mostrados en la Figura 4.13 b). Se observa claramente un incremento en el valor del tiempo de relajación τ a medida que la concentración de galio aumenta. Este aumento en el tiempo τ está relacionado con el cambio en la forma de las curvas de la Figura 4.13 a), puesto que para bajas concentraciones de galio las curvas se asemejan a las curvas típicas de respuesta de un fotosensor UV [82]. Cuando aumenta la

4.2 Películas ZnO dopadas con Ga

concentración de galio, las curvas de fotorespuesta presentan un comportamiento de tipo diente de sierra. Lo que es similar al que muestran las películas AZO, a diferencia que este comportamiento se manifiesta a concentraciones de dopante menores para el caso de las películas GZO.

Un parámetro relevante, es el valor inicial o el valor mínimo de corriente I_d . Se observa en la Figura 4.13 a), que el valor I_d para las películas GZO con bajo contenido de galio (0,1% y 0,7%) es menor al valor mínimo de I_d de las películas con mayor concentración de galio (1,5% y 3%). La relación I_p/I_d para cada concentración de dopante se muestra en la Tabla 4.4, donde se aprecia que los cocientes son similares a aquellos calculados para el sistema AZO.

Se puede inferir que tanto Al^{+3} como Ga^{+3} modifican de igual forma la fotorespuesta

Tabla 4.4: *Tiempo de relajación (τ) y factor de respuesta (I_p/I_d) de las películas GZO en función del contenido de Ga.*

% at. Ga	τ [s]	I_p/I_d
0	12,6	3
0,1	19,4	1,27
0,3	26,6	1,09
0,5	28,5	1,08
0,7	28	1,06
1	38	1,1
1,5	51,1	1,03
2	74,3	1,02
2,5	72	1,02
3	79	1,02

UV de las películas delgadas de ZnO, disminuyendo la relación de fotocorrientes o la fotosensibilidad con respecto a las películas ZnO sin dopar. Como se ha visto hasta ahora, la relación I_p/I_d debe ser aproximada a aquella que presentan las películas ZnO sin dopar $I_p/I_d = 3$. Por lo tanto, la selección de películas debe hacerse teniendo en cuenta valores bajos de dopante, que presentan curvas típicas de sensor y además,

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

corrientes I_d apropiadas para la implementación electrónica. El comportamiento de las películas frente a la luz UV se debe a los fenómenos de quimisorción de especies oxígeno, como se expuso en la sección 4.1.4.

4.3. Películas ZnO dopadas con Sn

Como se expuso anteriormente, se emplean diversos dopantes con el fin de mejorar o ajustar las propiedades eléctricas de películas ZnO para aplicaciones específicas. En esta sección se exponen los resultados del uso del estaño como una alternativa más en busca de un mejor comportamiento frente a la luz UV sin deteriorar las propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas de ZnO. Para esto, se preparó una solución estable de estaño a partir de hetilhexanoato de estaño(II) a una concentración de 0,05 M. La cual fue agregada en cantidades entre 1 y 10 % at. Sn a la solución de cinc.

4.3.1. Análisis microestructural

En la Figura 4.14, se muestran las imágenes SEM de las películas Sn-ZnO (SZO) con diferentes cantidades de dopante (1%, 6% y 10 %) at. Sn. Se aprecia claramente

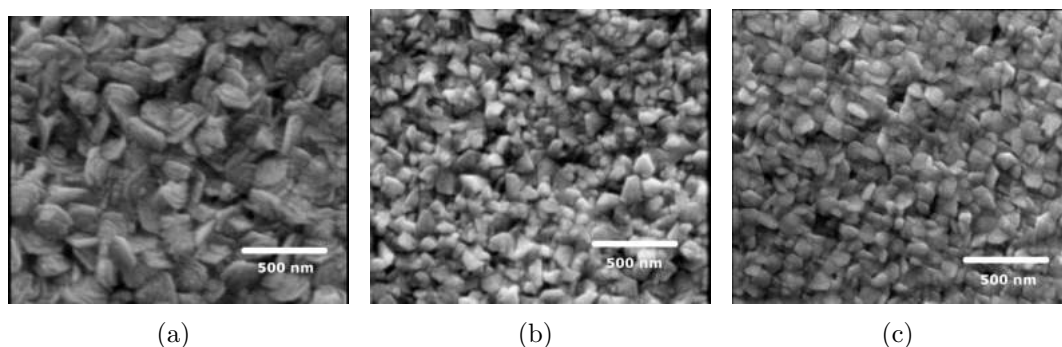


Figura 4.14: Imágenes FE-SEM para las películas de SZO con a) 1%, b) 6% y c) 10% at. Sn.

4.3 Películas ZnO dopadas con Sn

te una alta homogeneidad en la superficie de las películas, ya que no se observan grietas ni la formación de estructuras extrañas. Se observa que no existen cambios en la morfología de los granos a medida que se incorpora Sn^{+4} en la red de ZnO, ya que tanto para concentraciones bajas de estaño (1%) como para altas concentraciones (10%), las películas presentan microestructuras en forma de discos planos hexagonales, observación que ha sido reportada en la literatura [83]. Cabe destacar un leve cambio en el tamaño promedio de los granos de las películas SZO para las diferentes concentraciones de dopante.

En la Figura 4.15, se muestra una imagen TEM de alta resolución donde se aprecia la estructura cristalina de un grano de ZnO dopado con 10% at. Sn. En la Figura

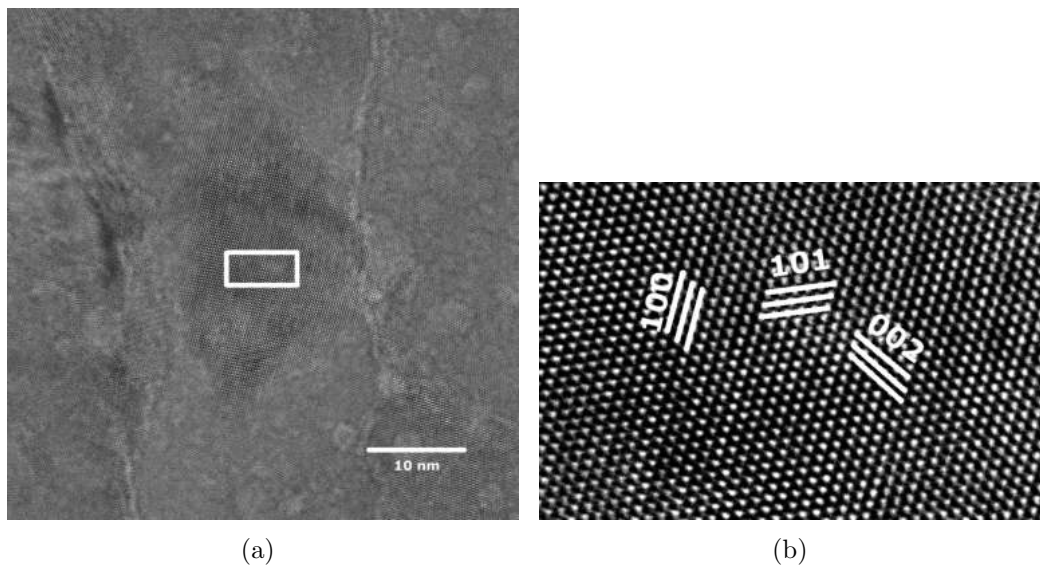


Figura 4.15: a) Imagen HR-TEM y b) área rectangular seleccionada de la película ZnO dopada con 10% at. Sn.

4.15 b), se aprecian los planos cristalinos típicos de la estructura ZnO, los cuales fueron indexados según el archivo de referencia JCPDS 00-036-1451. Se puede deducir la poca influencia que tiene la alta concentración de dopante de estaño en la microestructura de la película de ZnO, manteniendo la estructura cristalina típica del ZnO.

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

4.3.2. Propiedades ópticas

En la Figura 4.16 a), se muestran las curvas de transmitancia óptica de las películas SZO para las diferentes concentraciones de dopante. Se aprecian las oscilaciones típicas que presentan las películas delgadas de ZnO, lo cual ubica la transparencia de las películas SZO en un rango de 80 a 93 % de transmitancia óptica, en el rango visible del espectro electromagnético. Este es un valor alto y apropiado para el uso de estas películas en dispositivos opto-electrónicos.

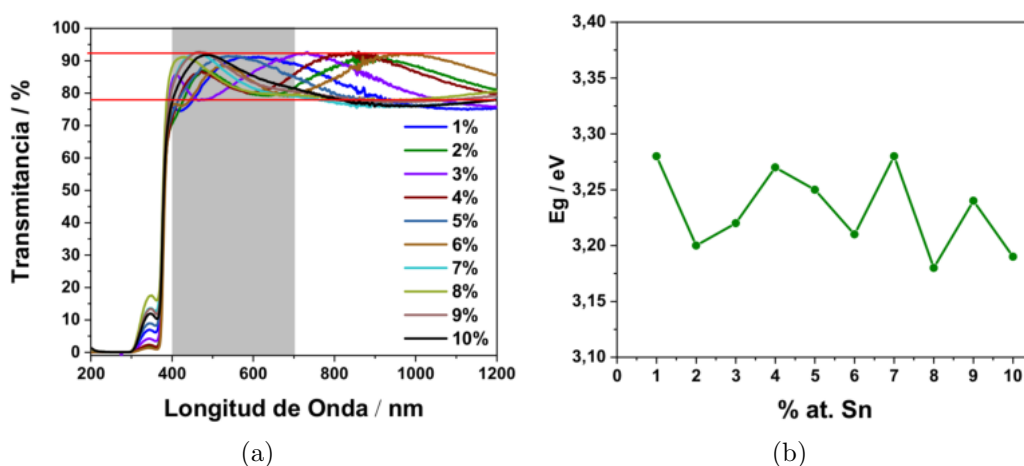


Figura 4.16: a) Curvas de transmitancia y b) band-gap óptico de las películas SZO en función del contenido de Sn.

A partir de las oscilaciones de las curvas de espectrofotometría, se hallaron los espesores de las películas a partir del modelo de Swanepoel [39], obteniendo valores que exceden a los determinados con la técnica de perfilometría en un 15 %, debido al bajo número de oscilaciones presentes para realizar un adecuado ajuste. Por lo tanto, se consideran válidos los valores de espesor obtenidos a partir de perfilometría, los cuales se muestran en la Tabla 4.5. Además del espesor de las películas, también se calculó el índice de refracción a partir del mismo modelo, obteniendo como resultado valores que oscilan entre 2,3 y 2,8, lo cual concuerda con la bibliografía para este tipo de materiales [71, 83].

Usando el modelo de Tauc (ecuación 2.7), se hallaron los valores de *band gap* óptico que se muestran en la Figura 4.16 b), para los cuales se observa una tendencia oscilatoria alrededor del valor de 3,23 eV. El comportamiento del valor del *band gap* óptico difiere al analizado para las películas AZO y GZO, pues no se presenta una tendencia a aumentar a medida que se incorpora dopante, en efecto, no se verifica el efecto Burstein-Moss. Esto significa que no existe un degeneramiento de la banda de conducción debida a la incorporación de estaño dentro de la red de ZnO. Resultado que concuerda con algunos trabajos reportados en la bibliografía [83], donde el valor del *band gap* óptico presenta un comportamiento oscilatorio al rededor de un valor y no hay manifestación notoria del efecto Burstein-Moss. Esto se debe a que hay un comportamiento competitivo entre el corrimiento Burstein Moss (dopante crea niveles de energía degenerados). Desplazando el nivel de Fermi por encima de la banda de conducción. También se debe al aumento de estados adicionales en el fondo de la banda que genera una reducción del *band gap*. Otros trabajos muestran un corrimiento hacia el azul del *band gap* óptico, lo que atribuyen a un degeneramiento de la banda de conducción. Aún así, manifiestan que este fenómeno no está siempre presente en este tipo de películas [84].

Desde el punto de vista óptico, las películas SZO presentan alta transparencia óptica en el rango visible del espectro electromagnético, pues no se ve perjudicada la transmitancia óptica de las películas SZO en función de la concentración de dopante.

4.3.3. Propiedades eléctricas

En la Figura 4.17, se muestran las curvas de resistividad eléctrica y densidad de portadores de carga y su movilidad, donde se observa una disminución en el valor de la resistividad a medida que se incorpora estaño en la red de ZnO, pasando de valores de 30 Ωcm para la película sin dopar, hasta llegar a un valor mínimo de 18 Ωcm para la película dopada con 7% at. Sn. Este valor mínimo de resistividad

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

coincide con un máximo en la movilidad de los portadores de carga ($3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), que a su vez, tienen valores de densidad del orden de 10^{17} cm^{-3} . Estas magnitudes están de acuerdo con lo reportado en la bibliografía [71, 83].

Los valores relativamente bajos de densidad de portadores y movilidad definen el valor de la resistividad de las películas y no permiten alcanzar valores tan bajos como los obtenidos para las películas AZO y GZO. A pesar de que los radios iónicos

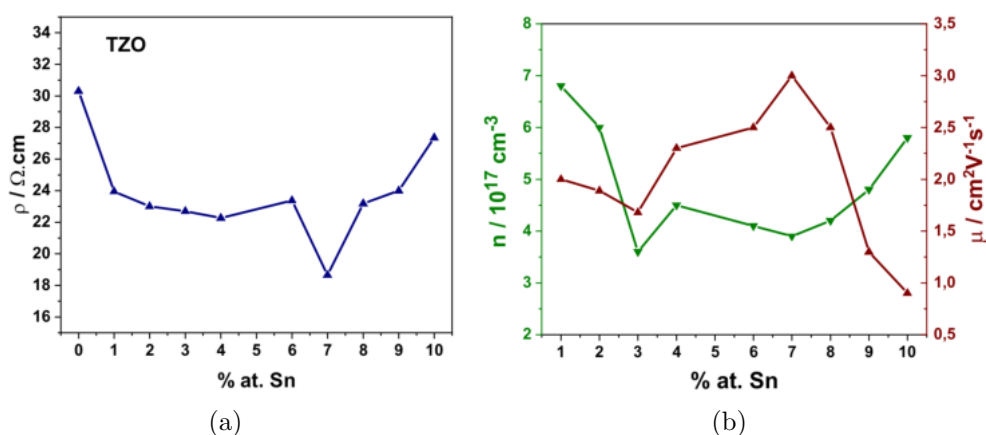


Figura 4.17: a) Curvas de resistividad, b) Densidad y movilidad de portadores de las películas SZO.

del Zn^{+2} y del Sn^{+4} son muy similares, $0,74 \text{ \AA}$ y $0,69 \text{ \AA}$ respectivamente [83], el Sn^{+4} tendría facilidad de entrar en la red de manera sustitucional. No obstante, a partir de los datos de resistividad, se observa que este mecanismo no influyó como se esperaba, y que el exceso de cargas libres debida a la mayor valencia por parte de los iones Sn^{+4} estaría asociada con procesos dispersivos del tipo electrón-electrón y electrón impureza causados por trampas y otros defectos en la red [71, 83, 85]. Aunque se note un leve incremento en la movilidad de los portadores de carga hasta una concentración de 7%, la resistividad no presenta mayores cambios, debido a que la densidad de portadores disminuyó en ese mismo rango de concentración de dopante.

Se puede relacionar la tendencia a disminuir de la densidad de portadores de carga,

con el comportamiento del E_g que se muestra en la Figura 4.16, pues al no haber un exceso de portadores libres en función de la concentración de dopante, no hay degeneramiento de la banda de conducción, y por consiguiente no aparece el efecto Burstein-Moss, y no hay una disminución en las barreras de potencial. Evidentemente, el Sn^{+4} no es un dopante eficiente para las películas ZnO en cuanto a la generación de portadores de carga libres. Al menos, no de la fuente usada (etilhexanoato). En base a estos resultados y con vistas a en una aplicación como sensor, estas películas pueden ser admitidas, ya que su resistividad disminuyó en comparación al sistema ZnO sin dopar hasta valores que permiten la transducción electrónica pese a no alcanzar los valores obtenidos previamente en los sistemas AZO y GZO.

4.3.4. Respuesta a la luz UV

En la Figura 4.18, se muestran las curvas de fotorespuesta de las películas SZO para diferentes concentraciones de dopante. Se observa claramente que no hay un cambio significativo en la forma de las curvas de fotorespuesta en función de la concentración de dopante, tal y como se expuso para los sistemas AZO y GZO. Con respecto a la corriente I_d , la película que alcanzó el mayor valor fue la de 7% at. Sn, lo cual es coherente con el comportamiento visto en la Figura 4.17 a).

Mediante la ecuación 3.1, se determinó el valor del tiempo de relajación de las curvas de fotorespuesta para cada valor de concentración de dopante, dichos valores se muestran en la Figura 4.19, donde se observa un comportamiento sin una tendencia determinada, pues los valores oscilan entre 15 y 19 segundos, lo cual está de acuerdo con la forma de las curvas de fotorespuesta de la Figura 4.18.

Para explicar el comportamiento de este sistema SZO como fotodetector UV es necesario considerar el mecanismo de absorción de luz en el material. Cuando se expone las películas a luz UV, se generan pares electro-hueco que a su vez aumentan la concentración de portadores de carga que conducen a la modulación de la región de

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINCO

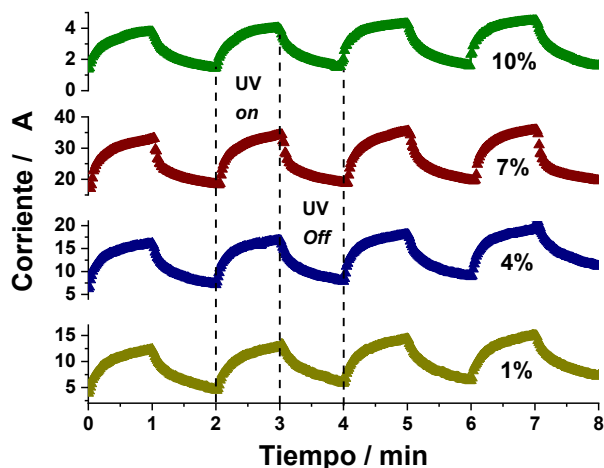


Figura 4.18: Curvas de fotorespuesta UV de películas SZO.

agotamiento y la altura de la barrera de potencial. La mayor fotorespuesta obtenida corresponde al 7% at. Sn, que coincide con otros trabajos reportados [85]. Esto es atribuido al hecho de que el Sn al donar electrones a la banda de conducción del ZnO, aumenta la corriente I_d y por lo tanto, el salto o la distancia hacia el valor de corriente bajo incidencia de luz UV I_p es relativamente bajo. La detección UV depende de los defectos presentes en la red de ZnO, es decir, vacantes de oxígeno y/o cinc intersticiales. En la oscuridad, tiene lugar la adsorción de las moléculas de oxígeno que aumentan significativamente con el dopado de Sn en la red de ZnO. Pero cuando el dispositivo se mantiene bajo exposición a los luz UV, se produce una desorción de oxígeno que libera los electrones retenidos y aumenta la concentración de portadores libres, lo que a su vez reduce la altura de la barrera de potencial. Cuando la película se expone a la luz ultravioleta, la migración de los pares electrón-hueco fotogenerados se produce cerca de la superficie, lo que provoca la desorción de las especies de O^{2-} y los electrones libres contribuyen a la conducción de la película [86].

Los valores del factor de respuesta, I_p/I_d , y la sensibilidad, ΔI , se muestran en la

4.3 Películas ZnO dopadas con Sn

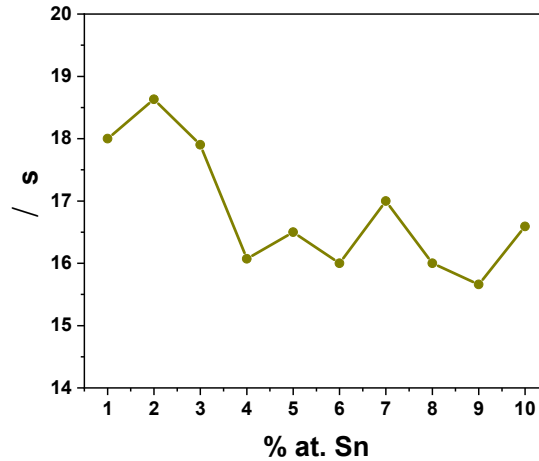


Figura 4.19: *Tiempo de relajación de las películas SZO.*

Tabla 4.5. En esta tabla se observa claramente un alto valor de sensibilidad por parte

Tabla 4.5: *Espesor (t), sensibilidad y factor de respuesta UV de las películas SZO.*

% at. Sn.	t [nm]	ΔI %	I_p/I_d
0	155	67	3
1	126	57	2,9
2	165	57	2,8
3	183	57	2,4
4	184	56	2,35
6	167	54	2,3
7	157	49	1,87
8	122	53	2,3
9	110	52	2,5
10	144	65	2,73

de las películas SZO en todo el rango de concentración de dopante, donde se puede apreciar valores de sensibilidad muy cercanos al valor de la película ZnO sin dopar (67%), es decir, que el estaño no perjudicó la sensibilidad de las películas SZO a la luz UV a diferencia de las películas AZO y GZO. Este resultado indica que las películas SZO son adecuadas para la implementación en sensores UV.

4.4. Conclusiones parciales

A partir de los resultados obtenidos se estudió el efecto de los diferentes dopantes en las propiedades estructurales, microestructurales, ópticas, eléctricas y la respuesta UV de las películas ZnO, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- La microestructura de las películas AZO se modificó en gran medida, pasando de una microestructura de discos planos hexagonales a estructuras de tipo alargadas o de gusano, debido a la incorporación de aluminio dentro de la red de ZnO. Las películas GZO y SZO no mostraron cambios significativos en la microestructura en función de la concentración de dopante.
- Se determinó que los dopantes usados (Al, Ga, Sn), fueron efectivos para reducir la resistividad de las películas delgadas de ZnO, destacando un orden de mérito con respecto a esta variable de la forma Ga>Al>Sn, cuyos valores mínimos de resistividad alcanzados fueron $5,9 \times 10^{-2}$, 0,2 y 18 Ωcm para las concentraciones de 2, 2 y 7% respectivamente.
- Las películas AZO, GZO y SZO desarrolladas en este trabajo, presentaron resistividades mayores para ser consideradas en aplicaciones como películas conductoras. Esto se debe a la baja densidad de portadores libres dentro de la red y la baja movilidad de los mismos, además de los efectos de barrera generados por el cambio en la morfología de los granos cuando se han incorporados los valores mayores de dopante en el caso del AZO. Sin embargo, dentro del rango de resistividad obtenido, las películas AZO, GZO y SZO, pueden ser usadas en aplicaciones optoelectrónicas, pues con esos valores de resistividad se minimizarían los ruidos instrumentales electrónicos.
- Los tres sistemas AZO, GZO y SZO, mostraron respuesta frente a la luz UV, debido a los fenómenos de quimisorción de las especies oxígeno sobre la super-

ficie. De esta fotorespuesta, se obtuvieron los valores de factor de respuesta y sensibilidad en donde se destacó el sistema SZO obteniendo los valores más altos frente a los sistemas AZO y GZO, tal y como se muestra en la Figura 4.20.

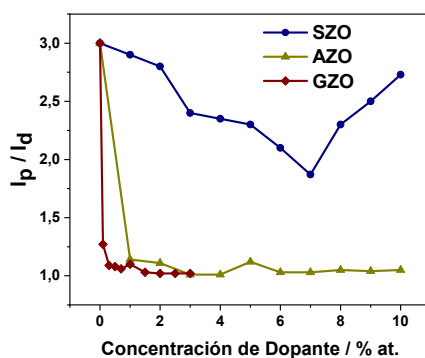


Figura 4.20: Resumen del factor de respuesta de las películas AZO, GZO y SZO.

A partir de este resultado se concluyó que las películas SZO con las más adecuadas para su implementación en dispositivos optoelectrónicos como sensores UV.

- En cuanto a los tiempos de relajación τ , los valores mínimos se obtuvieron en las películas del sistema SZO, con valores que oscilan entre 15 y 19 s en todo el rango de concentración de dopante. Aportando un parámetro adicional a las cualidades de este tipo de películas para su uso en sensores UV.

4. PELÍCULAS DOPADAS DE ÓXIDO DE CINC

CAPÍTULO 5

PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

En este capítulo, se muestra el estudio realizado a las películas delgadas de dióxido de estaño SnO_2 (TO) depositadas por la técnica de *spray pyrolysis*. Por medio de diferentes técnicas de caracterización estructural, microestructural, óptica y eléctrica, se estudian las propiedades características de este tipo de películas para el posible uso de éstas en aplicaciones electrónicas como sensores de humedad. Del mismo modo, se incorpora un agente dopante en la red de SnO_2 para mejorar las propiedades mencionadas y también su respuesta frente a cambios externos en la humedad relativa del ambiente circundante.

5.1. Películas delgadas de óxido de estaño

Para la deposición de las películas de dióxido de estaño (TO), se preparó una solución etanólica a partir de 2-etilhexanoato de estaño(II) ($Sn(C_8H_{15}O_2)_2$) a una concentración de 0,1 M con un volumen final de solución de 20 ml. Se depositaron películas de TO a diferentes temperaturas de sustrato (400 - 500°C) para analizar las diferencias

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

microestructurales, ópticas y eléctricas en función de esta variable, además de su respuesta frente a cambios en la humedad del ambiente.

5.1.1. Análisis estructural y microestructural

En la Figura 5.1 se muestra el difractograma de una película TO depositada a 450°C , donde se puede apreciar sólo un pico que corresponde al plano (101) de dióxido de estaño, según la ficha JCPDS 01-79-6888. Curiosamente, este no es el pico más intenso en la ficha mencionada, lo que podría indicar anisotropía en el crecimiento de los granos. Este aspecto no fue explorado dadas las dificultades en el registro de los patrones de difracción para estas películas. La ausencia de los demás picos característicos se debe a la baja dimensionalidad de la película. A pesar de que el equipo de rayos X realizó las medidas en configuración rasante, no fue suficiente para resolver los picos característicos del material.

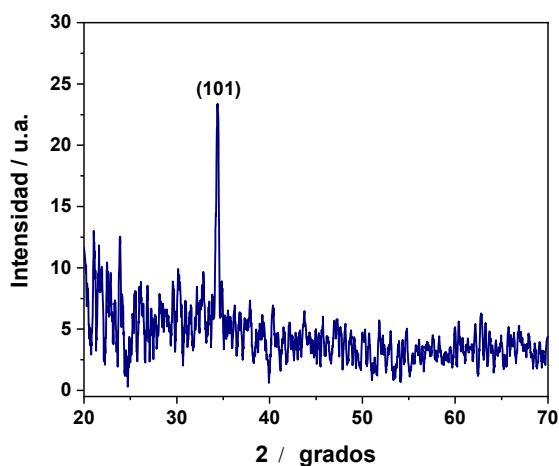


Figura 5.1: *Diffractograma de una película TO depositada a 450°C .*

En la Figura 5.2, a) y b), se muestran las imágenes de SEM con dos magnificaciones diferentes correspondientes a una película de TO depositada a 425°C , donde se aprecia una alta homogeneidad en la superficie de la película, así como también

5.1 Películas delgadas de óxido de estaño

se nota la ausencia de microestructuras extrañas o aglomeraciones que podrían indicar la formación o presencia de fases secundarias. A diferencia de las películas de ZnO, estas películas presentan una microestructura más densa, y un tamaño de grano mucho menor comparado con las estructuras de discos planos hexagonales que presentan las películas de ZnO (Figura 3.5).

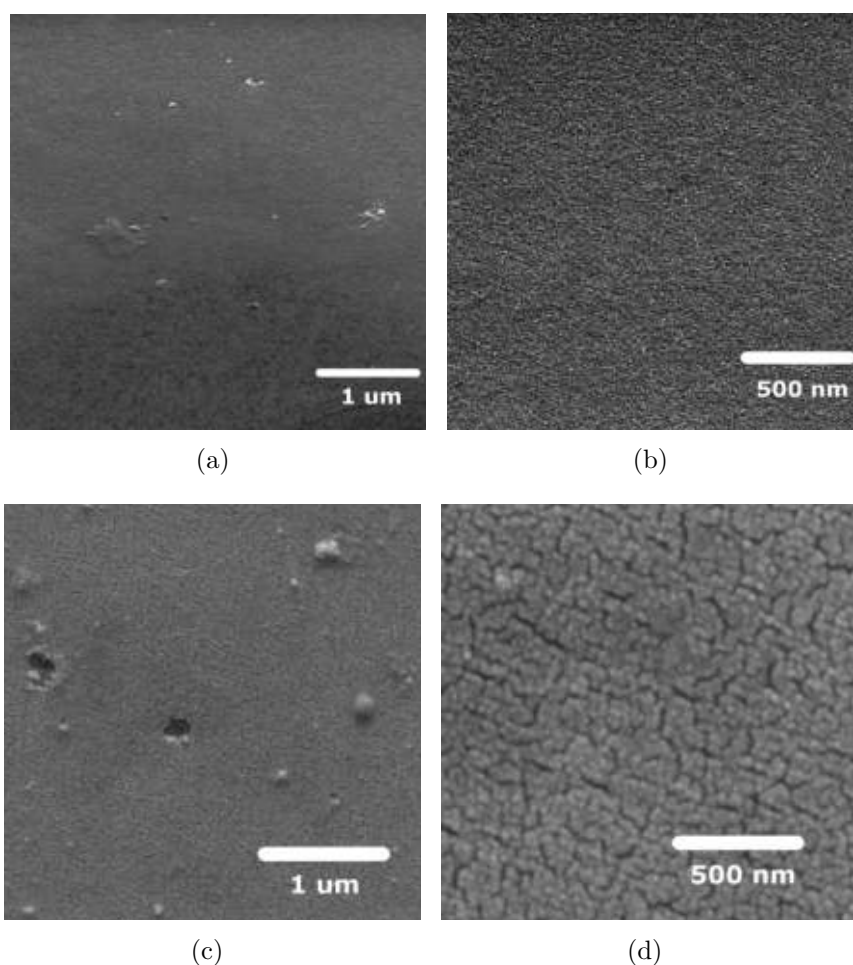


Figura 5.2: Imágenes SEM de películas TO depositadas a 425°C (a,b) y 475°C (c,d).

Las Figura 5.2 c) y d), muestran las imágenes SEM de una película TO depositada a 475°C. Se puede observar una alta homogeneidad en la superficie de la película, también se observa la formación de pequeñas aglomeraciones dispersas sobre la su-

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

perficie de la muestra. Se nota la aparición de grietas o de una disminución en la densidad superficial de la película, en comparación con la película TO depositada a 425°C.

El estudio de la influencia de la temperatura del sustrato sobre las propiedades globales de las películas de SnO₂ crecidas por *spraying* ha sido extensamente estudiado. Patil et al. [87], muestra imágenes SEM para temperaturas de sustrato entre 300 y 450°C, donde para la temperatura más alta se obtuvieron microestructuras similares a las presentadas en este trabajo. Microestructuras de características similares también se obtienen por medio de otras técnicas de deposición [88]. Las estructuras octaédricas o prismáticas que se reportan en la bibliografía, en función de la temperatura de deposición [33], se observan con mayor claridad a temperaturas más altas, donde se favorecen los mecanismos de nucleación en la superficie. En este trabajo, al incrementar la temperatura de deposición, se presenta una pérdida en la densidad de la muestra que se manifiesta con la aparición de grietas superficiales. Esto podría deberse a la baja acidez de las soluciones precursoras usadas en este trabajo según lo reportado en la literatura [33].

El espesor de las películas TO en función de la temperatura del sustrato o deposición se muestran en la Tabla 5.1. Se aprecia que no existe una relación entre la temperatura del sustrato y el espesor de las películas TO, la dispersión en el valor del espesor de las películas se debe a las características propias de la técnica de deposición. A volumen constante de solución, el parámetro que gobierna la variación del espesor de las películas es la concentración de la solución, es decir, que para concentraciones de solución más altas ($> 0,1$ M), se obtienen películas más gruesas. Por lo que se optó por usar soluciones 0,1 M debido a que a concentraciones mayores se presentaron problemas de adherencia del material sobre el sustrato de vidrio.

5.1 Películas delgadas de óxido de estaño

Tabla 5.1: *Espesor (t) en función de la temperatura de deposición (T) de las películas TO.*

Película	T [°C]	t [nm]
TO-400	400	110
TO-425	425	65
TO-450	450	76
TO-475	475	105
TO-500	500	89

5.1.2. Propiedades ópticas

Se realizaron medidas de transmitancia óptica a las películas TO tal y como se muestra en la Figura 5.3. Debido a que las curvas de transmitancia no presentan las oscilaciones que mostraban las películas de ZnO, no se calcularon el espesor ni el índice de refracción de las películas TO a partir de estas curvas.

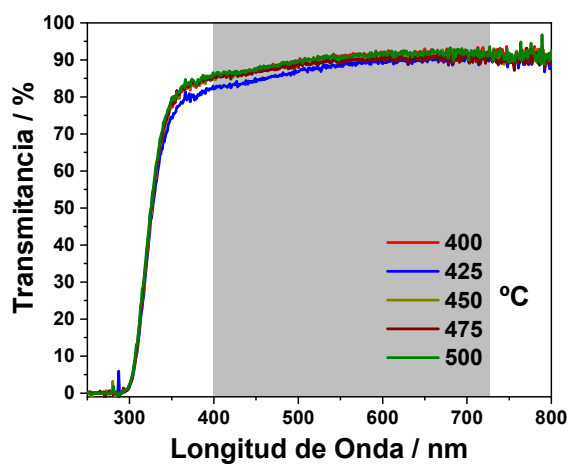


Figura 5.3: *Curvas de transmitancia para las películas TO en función de la temperatura de deposición.*

Se midieron transmitancias entre el 80 y 95% en el rango visible del espectro electromagnético para las diferentes temperaturas de deposición. Estos valores de transmitancia son comparables, o incluso superiores a los reportados en la literatura para

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

películas del mismo espesor depositadas por *spray pyrolysis* [88–90]. Evidentemente, la temperatura de deposición (entre 400 y 500°C) no afecta las propiedades ópticas de las películas TO. Usando la ecuación 2.7, y por medio de las gráficas Tauc, se calculó el valor del *band gap* óptico, obteniendo valores en torno a 4 eV. Este valor es mayor al 3,5 eV reportado [88], lo cual se atribuye a la baja concentración de vacancias de oxígeno que generan portadores de carga intrínsecos, los cuales ocupan los niveles inferiores de la banda de conducción y reducen el ancho del *band gap* [33].

5.1.3. Propiedades eléctricas

En la Tabla 5.2, se muestran los valores de los parámetros de respuesta eléctrica de las películas TO en función de la temperatura del sustrato. Se observa que las propiedades eléctricas están definidas por el espesor de la película y no por la temperatura del sustrato durante el proceso de *spraying*. Se observa que la resistencia de lámina es inversamente proporcional al espesor de la película. Por otro lado, la resistividad de las películas de TO es menor al valor mostrado para las películas de ZnO, sin embargo, tampoco son aptas para tenerlas en cuenta como electrodos conductores transparentes según Gordon [69], pues especifica que la resistividad adecuada para este tipo de aplicaciones debe tener valores inferiores a [$10^{-4}\Omega\text{cm}$].

Los valores de densidad de portadores de carga son del orden de lo esperado para películas SnO₂ sin dopar, ya que el dióxido de estaño intrínseco presenta valores de densidad de portadores de carga del orden de 10^{18}cm^{-3} . Esto se debe a la generación intrínseca de vacancias de oxígeno en la reacción de estado sólido de formación del SnO₂ cristalino [88]. Por otra parte, la movilidad presenta valores que son inferiores a los reportados en la literatura, debido a la resistividad de las películas, que a su vez está sujeta al espesor de las mismas, a la existencia de trampas y a los efectos dispersivos debidos a las interacciones electrón-electrón y electrón-defecto [33].

Con estos valores de densidad de portadores, se esperaría que las películas TO

5.1 Películas delgadas de óxido de estaño

Tabla 5.2: *Espesor (t), resistencia de lámina (R_{sh}), resistividad (ρ), densidad de portadores (n) y movilidad (μ) de las películas de TO en función de la temperatura de deposición (T).*

Película	T [°C]	t [nm]	R_{sh} [kΩ/sq]	ρ [10 ⁻² Ωcm]	n [10 ¹⁸ cm ⁻³]	μ [cm ² /Vs]
TO-400	400	110	4,1	4,5	1,3	12
TO-425	425	65	15	9,7	7,2	17
TO-450	450	76	11	8,4	5	16
TO-475	475	105	5,9	6,2	5,5	4
TO-500	500	89	6,7	6	2,9	9

presentaran un efecto Burstein-Moss en el valor del *band-gap* óptico, es decir, que debería existir un degeneramiento de la banda de conducción, tal y como lo reportan en otros trabajos [33, 88, 91]. No obstante, el valor del *band-gap* óptico de las películas de TO, es mayor al reportado en la bibliografía. Esto se debe a un desplazamiento del nivel de fermi y por la ocupación de los niveles superiores de la banda de valencia y los inferiores de la banda de conducción debida a la alta densidad de portadores de carga intrínsecos. Lo que tiene sentido si se tiene en cuenta que para todas las temperaturas de sustrato se presenta el mismo efecto constante, ya que como se expuso anteriormente, las temperaturas evaluadas no afectan las propiedades eléctricas de las películas TO. Con miras a una aplicación como sensor de humedad, las películas de TO presentan valores de resistividad y transparencia adecuados para una adecuada instrumentación electrónica.

5.1.4. Respuesta a la humedad

En la Figura 5.4, se muestran las curvas de respuesta a la humedad de las películas TO en función de la temperatura de sustrato. En general para todas las temperaturas se observa que las películas responden frente a los cambios de humedad del aire circundante. Cuando hay flujo de aire húmedo, la resistencia de las películas disminuye hasta llegar a un valor mínimo el cual está condicionado por el límite al

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

cual se puede humedecer el aire en el sistema diseñado. Al fluir aire seco por la cámara, la resistencia aumenta hasta llegar a un valor máximo limitado por el arreglo experimental. No obstante, este arreglo permite la caracterización de las películas en condiciones de servicio de un sensor de humedad. Para la película depositada a 400°C se observan ciclos de exposición al aire húmedo y seco de 10 minutos de acuerdo con el tiempo requerido por la película para alcanzar un valor de resistencia relativamente estable. Se puede observar un comportamiento de la resistencia tipo diente de sierra, y además, que los valores de resistencia máximos obtenidos en cada ciclo no son constantes en el tiempo. El valor de resistencia máximo alcanzado por esta muestra fue de aproximadamente 2,4 $k\Omega$, y el valor mínimo de 2,3 $k\Omega$. Se observa también que la distancia entre los valores máximos y mínimos no son constantes. La película crecida a 425°C presenta comportamientos similares a los mencionados anteriormente. El tiempo de los ciclos de aire húmedo y aire seco es de 2 minutos, lo que indica que esta película tiene una velocidad de respuesta mayor que la anterior. También se observa que tanto los valores mínimos como los máximos de resistencia disminuyen con el tiempo. Esto es debido probablemente a que cada vez hay más moléculas de agua adsorbidas en la superficie que impiden que la resistencia aumente cuando hay flujo de aire seco. La muestra correspondiente a 450°C presenta un comportamiento de respuesta similar a los anteriores. Sin embargo se observa que tanto el valor máximo como el mínimo permanecen prácticamente constantes en todos los ciclos de flujo de aire seco y húmedo (de 5 min).

La Figura 5.4 d), exhibe el comportamiento de la resistencia de la película depositada a 475°C frente a los cambios de humedad relativa. Se aprecia que los ciclos de aire seco y húmedo fueron de 2,5 minutos y que los valores máximos y mínimos de resistencia permanecen relativamente constantes en el tiempo. No se muestra la curva de la película TO-500 porque su respuesta fue muy pobre comparada con las demás películas.

5.1 Películas delgadas de óxido de estaño

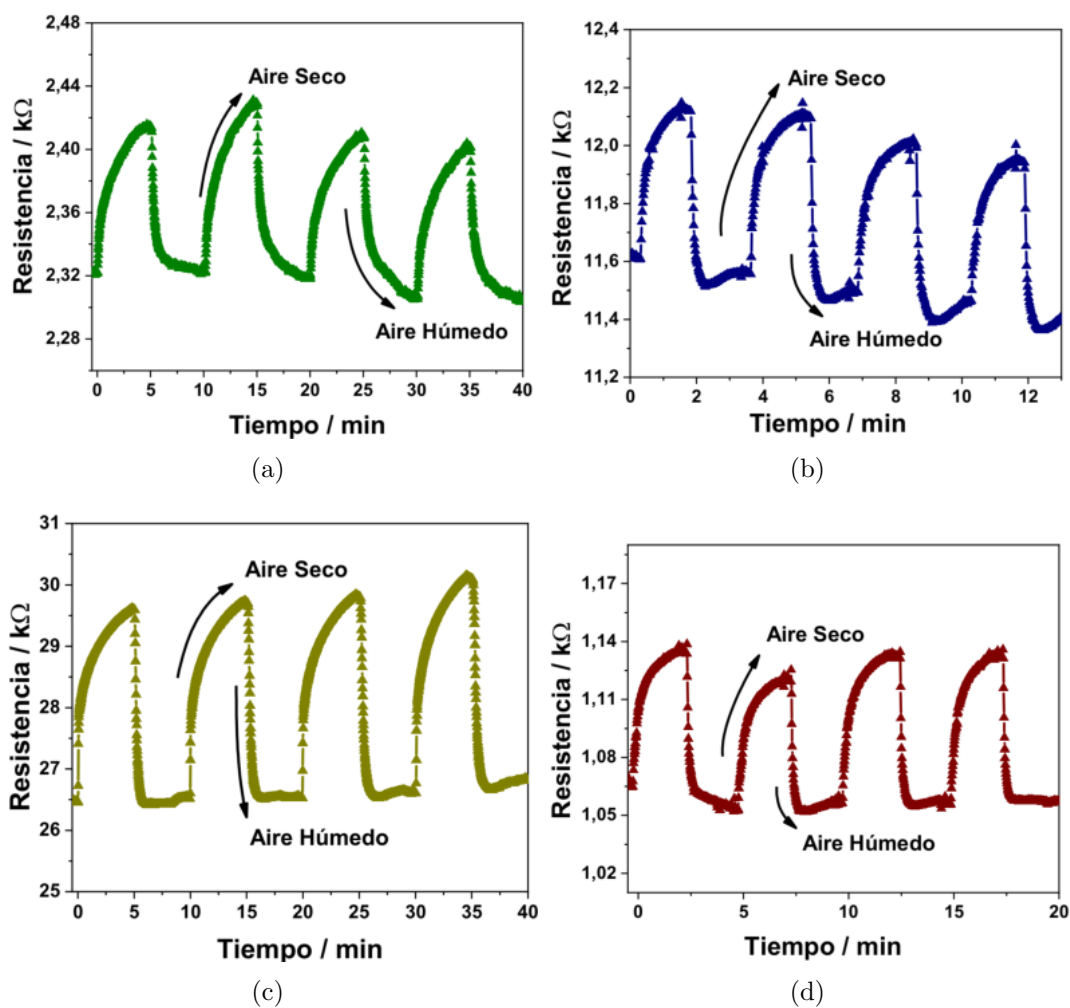


Figura 5.4: Respuesta a la humedad de las películas TO en función de la temperatura de crecimiento para las temperaturas a) 400, b) 425, c) 450 y d) 475°C.

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

En general, las películas TO responden frente a los cambios de humedad relativa del aire. Debido a que la relación entre el valor máximo de resistencia y el mínimo determina la respuesta de las películas TO frente a los cambios de humedad, el factor de respuesta se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: *Relación de respuesta a la humedad (R_{max}/R_{min}) y período de los ciclos de las películas TO en función de la temperatura de deposición.*

Película	R_{max}/R_{min}	Período [min]
TO-400	1,04	5
TO-425	1,07	2
TO-450	1,12	5
TO-475	1,05	2,5

Los valores de los parámetros de respuesta de las películas TO nos indican las cualidades de éstas para ser consideradas en una aplicación electrónica. La película correspondiente a la temperatura de deposición de 450°C presenta la mayor diferencia entre el máximo y mínimo de resistencia, lo cual es adecuado para la generación de dos estados lógicos diferentes, y pueden ser acoplados a un sistema digital de respuesta. Dado que la película a 425°C tiene el periodo más breve y es la que ofrece mayor sensibilidad a los cambios de humedad, también puede ser considerada para una aplicación electrónica.

5.2. Películas de dióxido de estaño dopadas con flúor

En busca de ajustar la resistividad de las películas de SnO_2 con vistas a mejorar la respuesta frente a la humedad, se estudió el efecto del flúor como agente dopante. Posteriormente se evaluaron las propiedades ópticas, eléctricas y su sensibilidad a los cambios de humedad, para determinar la viabilidad del uso de este tipo de dopante.

5.2 Películas de dióxido de estaño dopadas con flúor

Para tal fin, se preparó una solución a partir de la mezcla fluoruro de amonio-ácido fluorhídrico ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) a una concentración de flúor 0,1 M. Se agregó esta solución en diferentes porcentajes atómicos con respecto al estaño a la solución etanólica de estaño (II). Para la preparación de la solución etanólica de estaño, se usó cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ya que presentó mayor estabilidad frente al agregado de la solución dopante comparada con la solución de etilhexanoato de estaño. Las películas TO fueron dopadas con valores de hasta 100 % at, de flúor, debido a la alta volatilidad del agente dopante. Mediante técnicas de caracterización adecuadas, se realizaron los pertinentes análisis estructural, óptico y eléctrico a las películas FTO. Así como también, se evaluó su respuesta frente a la humedad.

5.2.1. Análisis microestructural

En la Figura 5.5, se muestran las imágenes SEM de las películas FTO con 5 y 100 % at. F, a partir de las cuales se observa una alta homogeneidad y la ausencia de grietas o fisuras a lo largo del área de análisis para ambas películas.

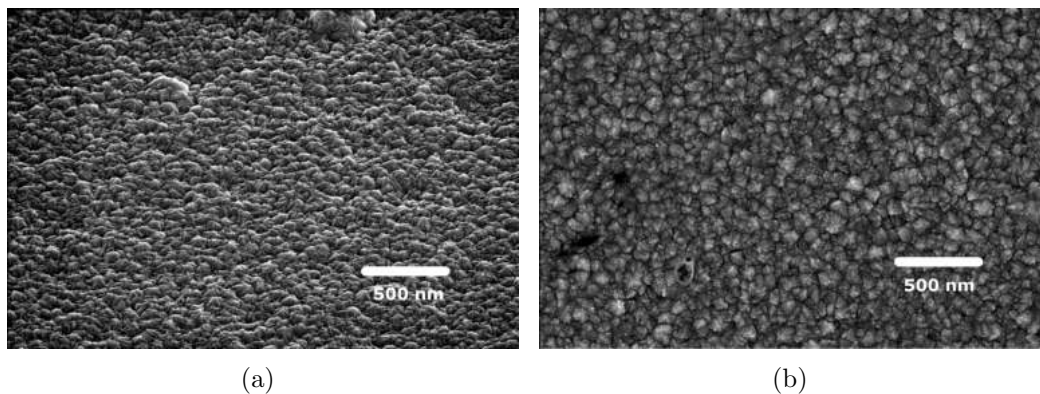


Figura 5.5: Imágenes SEM de películas FTO al a) 5% y b) 100% at. F.

Ambas películas están compuestas de granos de un tamaño promedio aproximado de 100 nm. La morfología de los granos es muy similar, conservando la estructura octaédrica característica del SnO_2 . Aparentemente, se nota que la alta incorporación

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

de flúor dentro de la red de dióxido de estaño no afecta la microestructura del material. Estos resultados están acorde a los reportados en otros trabajos con técnicas de deposición similares [92–95].

Con respecto al uso de estas películas en aplicaciones como sensores de gases, la investigación va orientada a desarrollar películas con estructuras altamente porosas, por ejemplo, nanopilares o nanohilos, que aumentan el área superficial que a su vez benefician los mecanismos de adsorción de gases en la superficie [96]. Este mismo principio aplica para los sensores de humedad. Sin embargo, en la literatura se encuentran sistemas multicapa o sistemas co-dopados [97], con alta sensibilidad. También se encuentran artículos que presentan sensores de humedad con microestructuras similares a las mostradas en este trabajo [98].

5.2.2. Propiedades ópticas

En la Figura 5.6, se exponen las propiedades ópticas de las películas FTO en función del dopantes donde se muestran las curvas de transmitancia. Se aprecia una alta transparencia en el rango visible del espectro electromagnético, exhibiendo valores en un rango entre 70 y 90 % de transmitancia óptica,

Adicionalmente, se aprecia una reducción de la transparencia al agregar flúor en la matriz de SnO_2 , ya que para la cantidad menor de dopante (0,5 % at F) la transmitancia presenta un valor aproximado de 90 %, y a concentraciones mayores de flúor, la transmitancia disminuye hasta valores cercanos al 70 %. Este comportamiento también se encuentra reportado en la bibliografía [99].

Los valores del *band gap* óptico, fueron calculados a partir de la ecuación 2.7 y por medio de las curvas T_{auc} que resultan de los gráficos de transmitancia óptica. Se observa claramente un incremento en el valor del *band gap* óptico por parte de las películas FTO en función del agregado de flúor. Este corrimiento hacia el azul se debe al exceso de portadores de carga libres dentro de la red que producen un de-

5.2 Películas de dióxido de estaño dopadas con flúor

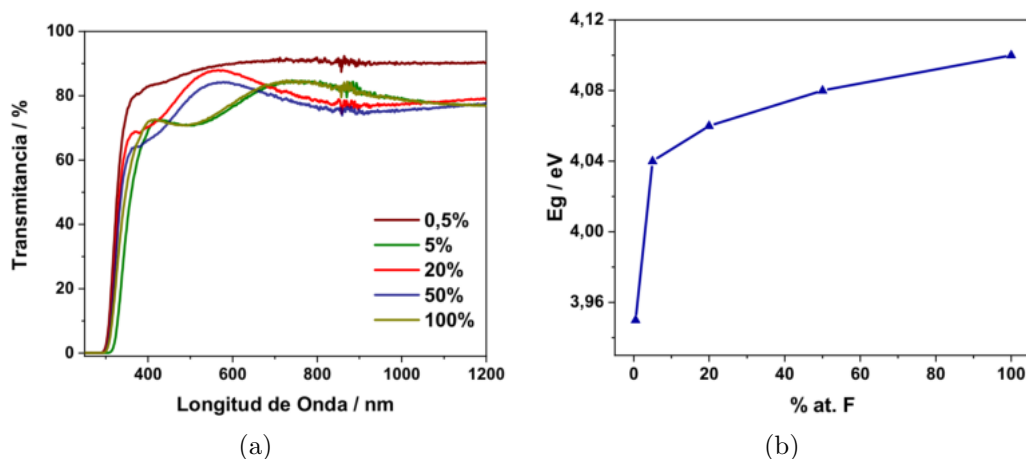


Figura 5.6: a) Curvas de transmitancia UV-Vis-NIR y b) variación del band-gap óptico en función de la concentración de dopante de las películas FTO.

generamiento de la banda de conducción o efecto Burstein Moss. Otro factor que indica un degeneramiento de la banda de conducción, es la energía de Fermi, la cual se puede calcular para una película a partir de la expresión [100]

$$E_f = \left(\frac{h^2}{8m^*} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (5.1)$$

donde $m^* = 0,17m_0$ y n es la densidad de portadores. Al reemplazar los valores en la ecuación 5.1, se obtienen valores de energía de Fermi de aproximadamente $\sim 0,1eV$ la cual es mucho mayor a la energía $k_{\beta}T \approx 0,062eV$, esto indica una predominancia del efecto en el cual los portadores libres desplazan el nivel de Fermi, sobre el efecto propio de la excitación de especies debido a la temperatura [22]. El valor del *band gap* óptico pasa de 3,95 eV para la película sin dopar, hasta un valor de 4,1 eV para la película con mayor cantidad de dopante, que en este caso es 100% at. F. Estos valores son superiores a los presentados en otros trabajos [101], en los que se emplean concentraciones de dopante más bajas.

Las películas FTO suelen ser utilizadas en aplicaciones optoelectrónicas como venta-

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

nas inteligentes o celdas solares, aplicaciones para las que se requiere de resistividades tan bajas como $10^{-3}\Omega cm$. Para esto se deben evaluar en función de la siguiente figura de mérito de Haacke [102]

$$\phi = \frac{T^{10}}{R_{sh}}, \quad (5.2)$$

donde T^{10} es la variación propuesta por Haacke (1976) [103] a la figura de mérito propuesta por Fraser y Cook (1972) [104], para la cual se calcula la figura de mérito de películas con transmitancias superiores al 90 % y R_{sh} es la resistencia de lámina. La figura de mérito para las películas 20, 50 y 100 % at. F, se muestran en la Figura 5.7. Los valores de la figura de mérito para las películas FTO, son del orden de

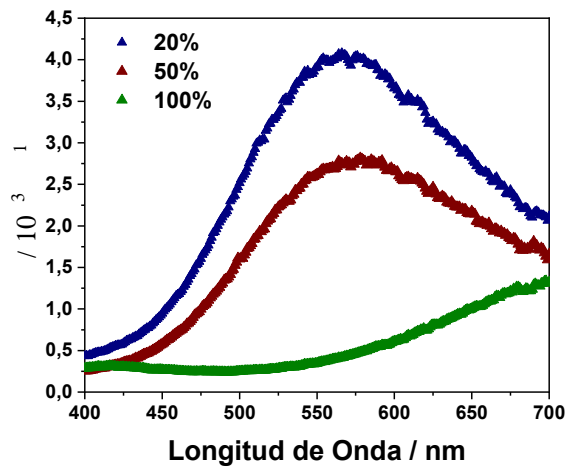


Figura 5.7: *Figura de mérito en función de la longitud de onda de las películas FTO para las concentraciones de 20, 50 y 100% at. F.*

$10^{-3}\Omega^{-1}$, lo cual coincide con lo reportado en la literatura [98].

El valor máximo fue alcanzado por la película FTO dopada con 20 % at. F, debido a que es la película con el valor de resistividad más bajo. Sin embargo, la figura de mérito de esta película es baja, pues ésta debe ser superior a $10^{-2}\Omega^{-1}$ para que las películas sean consideradas para aplicaciones que requieran alta conductividad

5.2 Películas de dióxido de estaño dopadas con flúor

[102]. Los valores de la figura de mérito para las películas FTO presentadas en este trabajo son comparables con los valores reportados en la literatura [105] para películas depositadas con la misma técnica.

5.2.3. Propiedades eléctricas

En la Figura 5.8, se ilustran la resistividad, la densidad de portadores de carga y su movilidad, en función de la cantidad de flúor agregada a la red de SnO_2 .

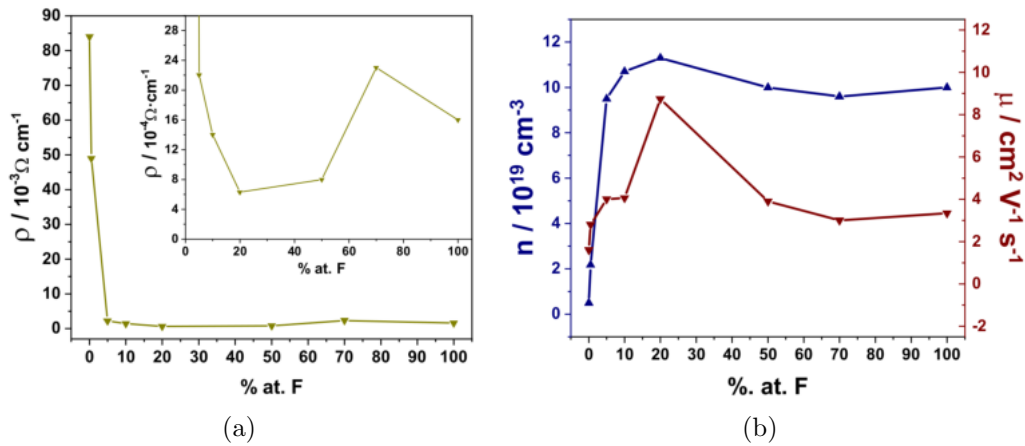


Figura 5.8: a) Resistividad, b) densidad y movilidad de portadores de carga de las películas FTO.

En la Figura 5.8 a), se exponen los valores de resistividad de las películas FTO en función de la concentración de dopante, donde se observa una disminución en el valor de la resistividad con la inserción de flúor en la red. El valor mínimo de resistividad, como se detalla en el recuadro, se obtuvo para la concentración de dopante de 20 % at. F con un valor de $6,3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Este resultado no se diferencia a los presentados por otros autores que obtuvieron valores de resistividad del orden de $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ a una concentración de flúor de 2,5 % at. F [105] para películas obtenidas con la misma técnica de deposición a la usada en esta tesis. Otros trabajos como el de Vasu [106], muestran películas FTO con resistividades de $7,8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, los cuales

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

se asemejan a las de este trabajo.

A medida que se incorpora dopante, el valor de la resistividad aumenta, esto se debe a que el F deja de entrar de manera sustitucional en la red de SnO_2 con la misma eficacia y por lo tanto, se llega al límite de solubilidad y el F se incorpora de manera intersticial, aumentando los fenómenos de dispersión y por ende, aumentando la resistividad [105]. La conductividad de las películas FTO también está relacionada con las características microestructurales de las mismas. A mayor tamaño de grano la resistencia de lámina disminuye y viceversa, esto se debe principalmente al hecho de que el transporte de carga se da predominantemente en los bordes de grano, los cuales actúan como barreras. Por lo tanto, a mayor tamaño de grano existe menor densidad de fronteras de grano y menor cantidad de barreras al transporte de carga. Caso contrario, cuando los granos son pequeños, la densidad de barreras aumenta y la resistencia al transporte de carga también se incrementa. [101].

La conductividad de las películas FTO está directamente relacionada con la densidad de portadores de carga libres, pero está limitada por los bordes de grano, de este modo como se observa en la Figura 5.5, no hay evidencia de un cambio notorio en el tamaño de los granos para las películas con 5 y 100 % at. F, por lo tanto, la resistencia de las películas FTO esta determinada por la densidad de portadores y su movilidad. Con respecto a estos parámetros, se puede observar a partir de la Figura 5.8 b), un aumento en la densidad de portadores de carga a medida que la cantidad de flúor aumenta, hasta llegar a un valor máximo de densidad de portadores a la concentración del 20 % at. F. Para este valor de concentración de dopante coincide tanto el máximo de densidad de portadores como el de su movilidad, con el mínimo de resistividad. La densidad de portadores de las películas FTO aumenta un orden de magnitud con respecto a la película TO sin dopar, pasando de 10^{18} a 10^{19} cm^{-3} . El valor de densidad de portadores y su movilidad son menores a los reportados en otros trabajos donde exponen valores de 10^{20} cm^{-3} y $30 - 40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente

5.2 Películas de dióxido de estaño dopadas con flúor

[22, 98, 101, 105, 106]. El recorrido libre medio se calculó a partir de la ecuación

$$\lambda = \left(\frac{h}{2e} \right) \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} \mu. \quad (5.3)$$

Obteniendo valores de 3,8 nm. Este valor es considerablemente menor que el promedio de tamaño de grano reportado en la literatura para este tipo de películas (25 - 30 nm) [22]. Esto implica que la dispersión debida a los bordes de grano no es el mecanismo dominante en la reducción de la movilidad de los portadores de carga. Existen otros mecanismos dispersivos como las interacciones con los defectos de la red y las interacciones electrón-electrón y electrón-impureza. Según Gordon [69], las películas FTO presentadas en este trabajo no son aptas para ser usadas como electrodos transparentes, pues su resistividad es mayor a lo exigido. Sin embargo, con los valores de resistividad exhibidos, pueden ser usadas en otras aplicaciones electrónicas como sensores de humedad [107], con el valor agregado de la transparencia.

5.2.4. Respuesta frente a la humedad

Para la realización de ensayos de respuesta frente a la humedad, se siguió el mismo procedimiento experimental expuesto en la sección 5.1.4. En la literatura se encuentran trabajos donde se exponen procedimientos experimentales diferentes, en el sentido en que los niveles de humedad relativa en el aire son controlados en diferentes valores partir de diferentes sales [98, 107]. En este trabajo, la humedad relativa de la atmósfera se controló a un valor máximo de humedad (90 % HR) que depende del montaje experimental y un valor mínimo (30 % HR), que depende de la trampa de humedad hecha a partir de gel de sílice y cloruro de calcio. Para descartar el efecto del oxígeno sobre la superficie de las películas, también se realizaron ensayos en atmósfera de nitrógeno. Las curvas de respuesta frente a la humedad de las películas FTO en función de la concentración de dopante se muestran en la Figura 5.9.

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

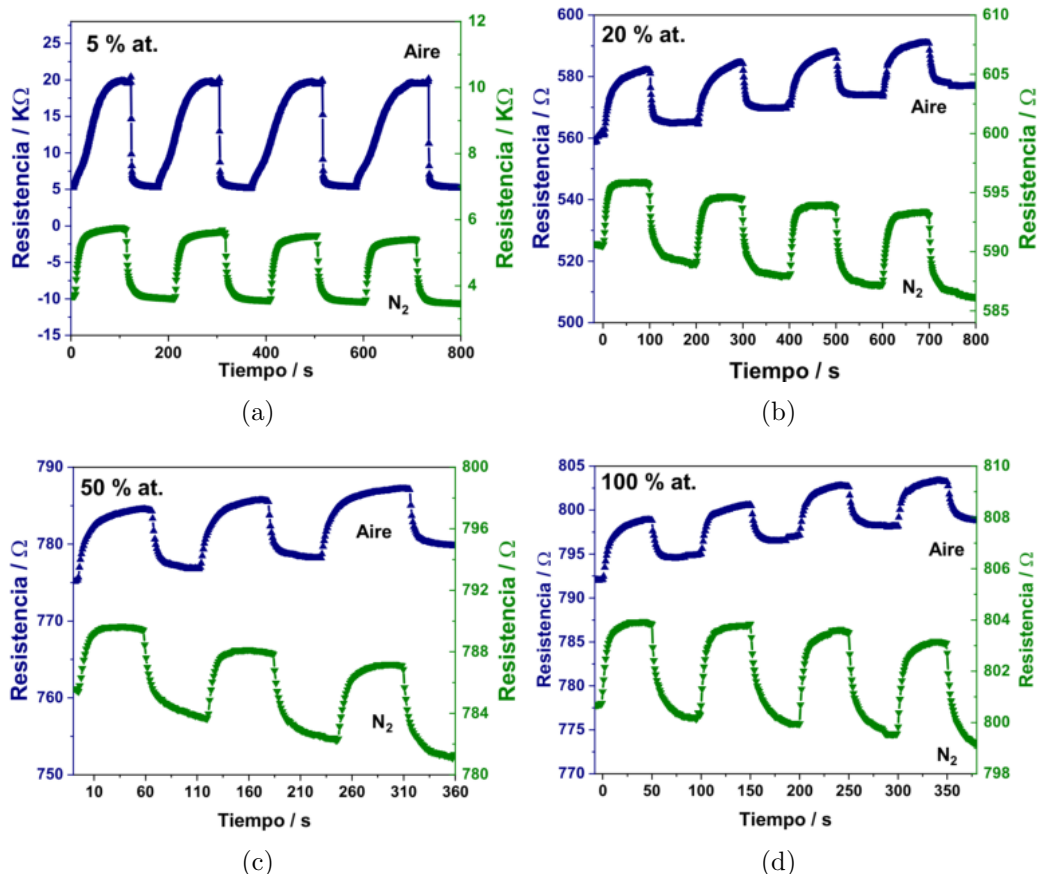


Figura 5.9: Respuesta a la humedad de las películas FTO en función de la concentración de dopante a diferentes atmósferas: aire (azul) y nitrógeno (verde)

Se realizaron ensayos de respuesta a cambios de humedad sobre películas TO dopadas con 5, 20, 50 y 100 % at. F. A diferencia de los ensayos realizados en la sección 5.1.4, además de usar aire seco y húmedo, también se utilizó nitrógeno, haciéndolo pasar por las mismas trampas de humedad y humedeciendo el gas de la misma forma que el aire. Todas las películas mostraron respuesta frente al estímulo. Se observa que la resistencia aumenta cuando el gas seco (aire o N_2) ingresa en la cámara y disminuye cuando éste es reemplazado por el gas húmedo. El mecanismo mediante el cual las películas FTO responden, tiene que ver con el hecho de que cuando una molécula de agua se adsorbe en la superficie, los electrones se pueden transferir a

5.2 Películas de dióxido de estaño dopadas con flúor

esta molécula si el orbital molecular más bajo se encuentra por debajo del nivel de Fermi (niveles de aceptor) del sólido y viceversa, los electrones se transfieren al sólido si el orbital molecular más alto ocupado se encuentran por encima del nivel de Fermi del sólido (niveles de donantes). Por lo tanto, la adsorción molecular puede provocar una carga neta en la superficie que provoque un campo eléctrico. Este campo electrostático provoca una flexión de las bandas de energía en el sólido. Una carga superficial negativa dobla las bandas hacia arriba, es decir, empuja el nivel de Fermi hacia el espacio entre las bandas del sólido, reduciendo efectivamente la concentración de portadores de carga y da como resultado una zona de agotamiento de electrones. Esta zona de agotamiento de electrones causa una región de carga espacial positiva que compensa la superficie negativa que se desarrolla en la frontera del grano [11]. La presencia de agua en la superficie de las películas afecta de forma directa las propiedades de éstas como sensores de gas o de uso catalítico. Por ejemplo, la presencia de agua en la superficie de una película de dióxido de estaño, facilita la conversión catalítica del CO a CO₂ [11]. Las moléculas de agua se quimisorben en la superficie de las películas FTO, atrapando o liberando portadores de carga a través de las especies oxígeno, sin embargo, son los grupos hidroxilo los que generan los sitios de coordinación entre las especies oxígeno de la superficie y las del agua presente en el aire [11]. De esta forma la humedad en el flujo de aire o nitrógeno provoca que la resistividad de las películas cambie debido a ese intercambio de portadores. Los parámetros de respuesta de las películas FTO frente a la humedad se muestran en la Tabla 5.4.

El parámetro $\% \Delta_R$ está definido como:

$$\% \Delta_R = \left(\frac{R_{max} - R_{min}}{R_{max}} \right) \times 100, \quad (5.4)$$

donde R_{max} es el valor máximo de resistencia que tiene la película y R_{min} el valor mínimo. La ecuación 5.4, nos indica qué tanto responden las películas FTO al cambio

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

Tabla 5.4: *Espesor (t), sensibilidad a la humedad ($\% \Delta R$) y tiempo de relajación (τ) en atmósfera de aire y nitrógeno de las películas FTO en función de la cantidad de dopante.*

[% at. F]	t [nm]	$\% \Delta R_{Aire}$	$\% \Delta R_{N_2}$	τ_{Aire} [s]	τ_{N_2} [s]
5	190	73	34,6	8,4	8,2
20	93	3,4	4,5	4,7	6,5
50	125	1,2	1,4	6,3	7,85
100	123	0,8	1,4	6,5	8,7

de humedad al son sometidas. Este porcentaje de cambio de resistencia, nos permite categorizar las películas en función de la variación de resistencia entre un estado de máxima humedad relativa y uno de mínima humedad, para determinar la factibilidad de las películas para ser usadas en un sensor de humedad, con una disposición electrónica tipo *on/off*.

El parámetro τ es obtenido a partir de

$$R(t) = R_{max} + (R_{min} - R_{max})e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (5.5)$$

De igual manera los valores R_{max} y R_{min} son los valores de máximo y mínimo de resistencia. El parámetro τ nos permite conocer la velocidad de transición entre el valor máximo y mínimo de resistencia en las películas. Un tiempo τ pequeño, implica una alta velocidad de transición, dicho de otra manera, cuando la velocidad de transición es grande, la película responde más rápido a un cambio de estado *on/off* y de esta forma facilita la transducción electrónica de la señal a un sistema lógico (1, 0). El valor del tiempo de respuesta τ mostrado en otro trabajo es similar [97] pues presentan tiempos de respuesta de alrededor de 100 segundos. De la Tabla 5.4 se observa claramente la influencia de la cantidad de flúor en las películas FTO sobre su respuesta frente a la humedad. A medida que aumenta la cantidad de dopante, la sensibilidad de las películas FTO disminuye pasando de un valor de 73% para la

5.2 Películas de dióxido de estaño dopadas con flúor

película con 5 % at. F, hasta llegar a una sensibilidad de 0,8 % para la película con 100 % at. F. Esto nos indica que posiblemente el F podría perjudicar la generación de puntos de coordinación de hidroxilos y evitar la fácil transferencia de portadores de carga debido a las especies de oxígeno adsorbidas en la superficie. No obstante, el valor de sensibilidad de una película TO sin dopar es de aproximadamente 10 % [11].

Del mismo modo, se observa que la sensibilidad de las películas es menor cuando se cambia aire por nitrógeno. Con respecto al tiempo de relajación τ , se observa que para el caso del aire, hay una reducción a medida que aumenta la concentración de dopante, por el contrario, en el caso del nitrógeno, el valor del τ no presenta mayores variaciones. Esto tiene una implicancia fuerte en la práctica, pues normalmente el flujo húmedo o seco al que va a estar sometido el sensor de humedad provendrá en la mayoría de los casos de aire, así pues, bajo los parámetros más cercanos a un caso real práctico, estas películas FTO son apropiadas para su uso en una aplicación electrónica.

5.2.5. Conclusiones parciales

En este capítulo se expuso el estudio de las películas delgadas de dióxido de estaño en función de la temperatura del sustrato y el efecto del dopante en sus propiedades, obteniendo las siguientes conclusiones:

- La caracterización por microscopía electrónica reveló que la temperatura del sustrato no afecta de manera notable la microestructura de las películas sin dopar.
- La transmitancia óptica resultó ser elevada alcanzando, y superando en algunos casos, el 90 % en la región visible del espectro.

5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

- Se comprobó que la resistividad eléctrica depende, principalmente, del espesor de la película. Se midieron resistividades y densidades de portadores del orden de $10^{-2} \Omega cm$ y $10^{18} cm^{-3}$, respectivamente.
- Se evaluó la respuesta de las películas TO frente a la humedad relativa del ambiente, siendo aquella depositada a $450 \text{ }^\circ C$ la que mostró la mayor sensibilidad.
- Se prepararon películas de dióxido de estaño dopadas con flúor, el cual no modificó la microestructura observada en películas sin dopante, pero la transmitancia óptica en la región visible del espectro se redujo levemente respecto de las películas TO.
- La resistividad disminuyó con la incorporación de F, alcanzando valores tan bajos como $6,3 \times 10^{-4} \Omega cm$ para películas dopadas con 20 % at. F. Esta película, de aproximadamente 100 nm de espesor, resultó ser la más adecuada para aplicaciones en sensores de humedad debido a la respuesta y recuperación relativamente rápidas.

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINC

A fin de determinar la resistencia al desgaste y el uso extendido de las películas delgadas de óxido de cinc depositadas por *spray pyrolysis*, se cuantificaron las propiedades mecánicas más importantes. Como ensayo adicional, se usaron las técnicas de caracterización de propiedades mecánicas expuestas en la sección 2.2.4, para determinar los parámetros más relevantes como la dureza y el módulo elástico reducido de las películas. En la bibliografía se encuentran numerosas publicaciones de estudio de las propiedades mecánicas de recubrimientos y películas basados en diversos materiales y diferentes técnicas de deposición [108, 109]. Sin embargo, son muy pocos los trabajos publicados sobre películas de baja dimensionalidad y depositadas por la técnica *spray pyrolysis* sobre sustratos de vidrio [110]. En este capítulo se muestran los resultados del análisis de las propiedades mecánicas de las películas ZnO y AZO, en función de sus propiedades microestructurales.

6. PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

6.1. Ensayos en películas ZnO

Se ensayaron las películas ZnO con espesores gruesos (Z57, Z125 y Z160), debido a que los espesores de las películas más delgadas (Z17, Z23 y Z43) no son suficientes para cumplir la regla del 10 %, la cual expone que la profundidad de indentación de los ensayos no debe superar el 10 % del espesor de la película para evitar la influencia por parte del sustrato y obtener resultados confiables. En la Figura 6.1, se muestran las curvas de carga en función del desplazamiento o profundidad de indentación para el ensayo de nanoindentación de las películas ZnO. La carga máxima alcanzada por el equipo en cada película fue de 350, 1200 y 1800 μN para las películas Z57, Z125 y Z160 respectivamente. En la figura se observa el ajuste realizado a partir de la

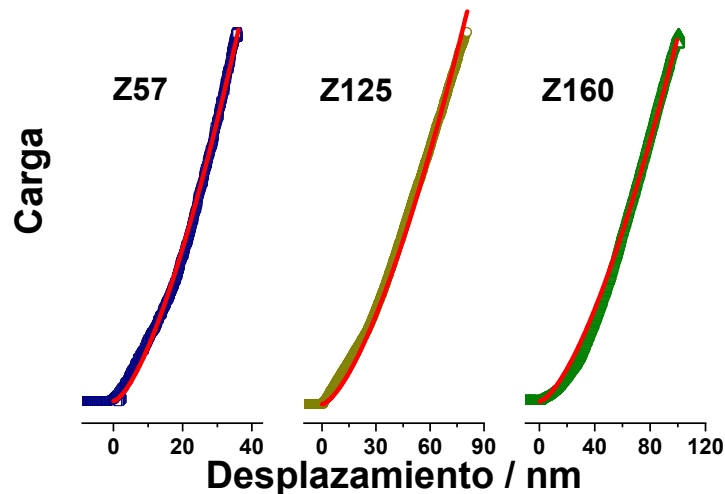


Figura 6.1: Curvas de carga en función del desplazamiento de las películas ZnO.

ecuación 6.1 donde se obtuvieron los valores del parámetro a que son mostrados en la tabla 6.1. A partir del valor del parámetro a se obtuvieron los valores de dureza H y módulo elástico E , a través de las ecuaciones:

$$P = ah^{3/2}, \quad (6.1)$$

$$a = \left(\frac{4}{3} E_r \sqrt{R} \right), \quad (6.2)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}, \quad (6.3)$$

$$E_r = S \left(\frac{\pi}{4A_{max}} \right)^{1/2}, \quad (6.4)$$

mostradas en la sección 2.2.4. Se puede apreciar que el valor de la dureza H disminuyó junto con el aumento en el espesor de la película. Aunque el cambio es sutil, pues sólo hubo una variación de 0,51 GPa entre la película Z57 y la Z160. El valor obtenido de dureza para las diferentes películas ZnO, es menor al reportado en la bibliografía para muestras del mismo material depositado con otras técnicas y de espesores diferentes, siendo el valor reportado de 7,2 GPa [15].

El módulo elástico se mantiene constante para las muestras Z57 y Z125, en la muestra Z160 se observa una disminución del 23 % con respecto al valor E de la película Z57. Lo que puede ser asociado a que las películas con microestructuras de gran tamaño de grano presentan una dificultad mayor para recuperar elásticamente las tensiones mecánicas aplicadas.

Tabla 6.1: Volumen removido ($Vol.$), dureza (H), módulo elástico relativo (E_r) y parámetro de ajuste (a) de las películas ZnO.

Película	Vol. [μ^3]	H [GPa]	E_r [GPa]	a	Ref.
Z57	38,76	4,99	107,31	1,55	Esta tesis
Z125	44,12	4,6	107,5	1,43	Esta tesis
Z160	53,68	4,48	82,53	1,64	Esta tesis
TiO₂	-	94	161	-	[111]
SnO₂	-	5,1	71	-	[112]
ZnO	-	7,3	108,2	-	[110]

Se observan en la tabla valores de dureza y modulo elástico para películas de TiO₂,

6. PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINC

SnO_2 y ZnO reportados en la literatura, donde se aprecian valores similares a los evaluados en este trabajo. Esto es importante para evaluar la técnica *spray pyrolysis* en cuanto a las capacidades mecánicas de las películas obtenidas en comparación con otras técnicas más costosas y complejas.

En la Figura 6.2, se muestran las imágenes correspondientes a los ensayos de resistencia al desgaste de cada una de las películas gruesas de ZnO . Se puede apreciar la zona de rayado de $20\mu\text{m}$ de lado y los valores de volumen extraído se muestran en la Tabla 6.1. Se visualiza un aumento en el volumen *wear* extraído en función del

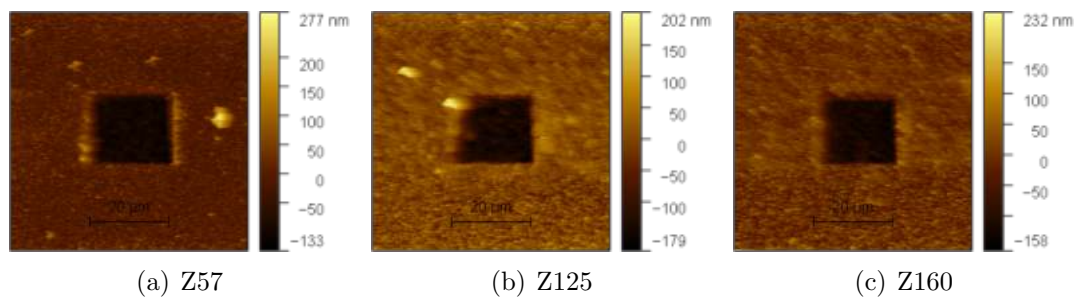


Figura 6.2: Imágenes AFM del ensayo de resistencia al desgaste (área oscura) de las películas ZnO .

aumento en el espesor de las películas, pues en función de este mismo parámetro se exhibe una leve disminución de la dureza de las películas ZnO , lo que permite que se pueda extraer mayor cantidad de material. Al comparar las imágenes de la Figura 6.2, con las imágenes SEM de las mismas películas mostradas en la Figura 6.3.

Se puede observar a partir de las imágenes SEM que las películas al estar constituidas por microestructuras alargadas o en forma de gusano, presentan valores similares en la dureza. No obstante, aún no se puede determinar la razón del comportamiento del módulo elástico de la película Z160 con respecto a la Z57 y Z125.

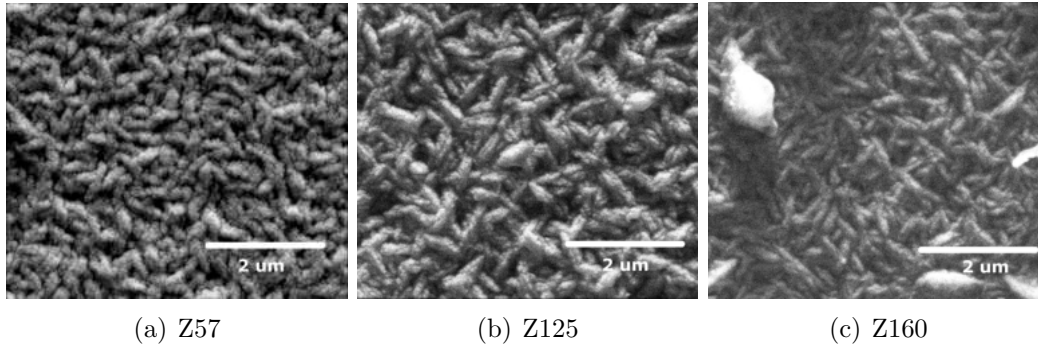


Figura 6.3: Imágenes SEM de películas ZnO.

6.2. Ensayos en películas AZO

Para la realización de los ensayos mecánicos (nano indentación y nano *wear*), se usaron las muestras correspondientes a una película de ZnO sin dopar con un espesor de 400 nm aproximadamente y la película AZO al 10% at. Al de 80 nm estudiada en la sección 4.1. Los ensayos realizados a la película AZO, debieron ser ajustados por el equipo de medida para contrarrestar el efecto del sustrato debido a su bajo espesor. Siguiendo con los parámetros y criterios mostrados en la sección 2.2.4, se obtuvieron los valores de dureza H y módulo de elástico E para las dos películas. En la Figura 6.4, se muestran las curvas de carga en función del desplazamiento para las películas ZnO y AZO. Las curvas fueron ajustadas mediante el modelo de Hertz [44], el cual establece que para materiales cuya recuperación contiene componentes plásticas, la potencia debe ser igual a 1,5. Los parámetros de ajuste y los valores de dureza y módulo se muestran en la Tabla 6.2. Se observa claramente que los valores

Tabla 6.2: Volumen removido (*Vol.*), dureza (H), módulo elástico relativo (E_r) y parámetro de ajuste (a) de las películas ZnO y AZO.

Película	H [Gpa]	E_r [GPa]	Vol. [μm^3]	a
ZnO	7,3	108,72	7,68	2,38
AZO	4,24	72,68	16,24	1,46

6. PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINCO

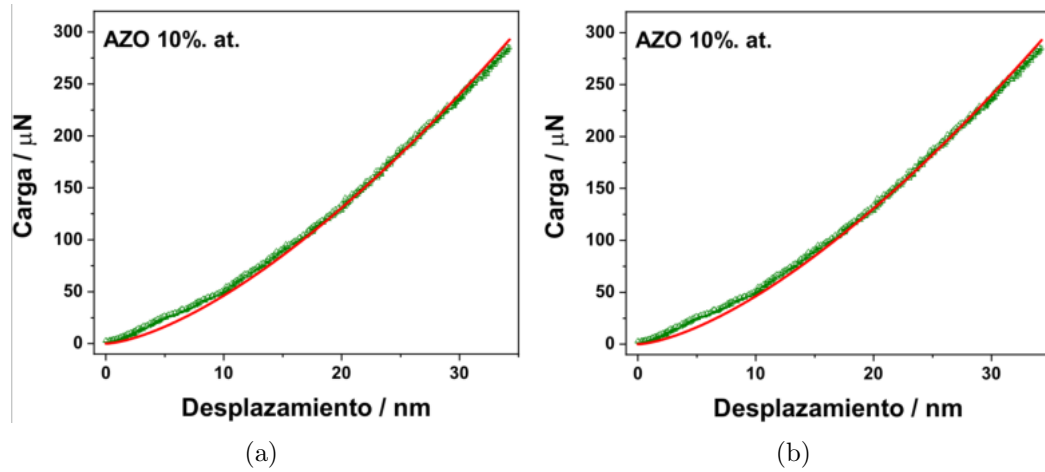


Figura 6.4: *Curvas de carga vs desplazamiento con ajuste al modelo de Hertz para las películas (a) ZnO y (b) AZO.*

tanto de H como de E son mayores para la película de ZnO en comparación con la película AZO. En la bibliografía se reportan valores de 7 GPa de dureza para las películas de ZnO y 11 GPa para las películas AZO [113]. Es el caso contrario al mostrado en este trabajo. Esto se debe a las diferencias en la microestructura de la películas AZO como se muestra en la Figura 6.5

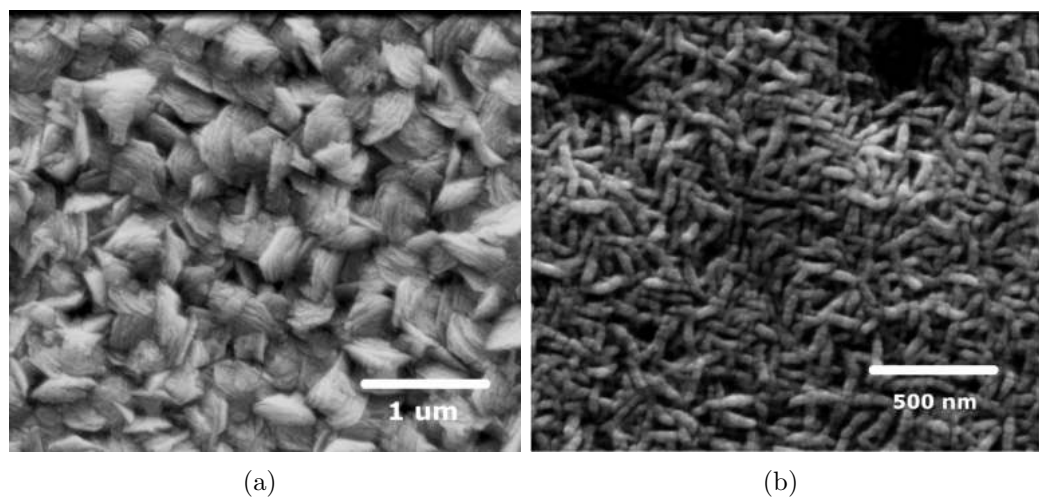


Figura 6.5: *Imágenes SEM de las películas a) ZnO y b) AZO.*

6.2 Ensayos en películas AZO

con las reportadas en la bibliografía, pues como se observa, las películas AZO están formadas principalmente por microestructuras de tipo alargada en forma de gusano o vermiculares y en la bibliografía se reportan microestructuras de tipo platos planos [113]. Esto va de la mano con la diferencia en las técnicas de crecimiento de las películas, pues en los trabajos citados, las películas fueron crecidas mediante magnetrón *sputtering*.

Otro ensayo realizado para ambas películas fue el nano *wear*, donde se sometieron a barridos consecutivos en una zona cuadrada de 20μ de lado, desprendiendo un volumen de material para cada muestra, como se muestra en la Figura 6.6.

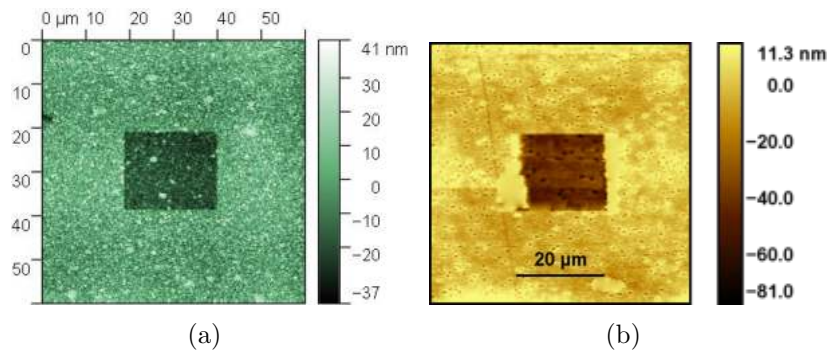


Figura 6.6: Imágen AFM de las películas (a) ZnO y b) AZO, sometidas a ensayos de desgaste.

El volumen extraído en el ensayo nano *wear* fue mayor para la película AZO ($16,24 \mu m^3$), lo cual concuerda con un valor menor de dureza frente a la película ZnO. Se puede considerar también la diferencia microestructural de ambas películas para explicar la diferencia de volumen extraído bajo las mismas condiciones de ensayo, es decir que las microestructuras en forma de discos planos hexagonales que presentan las películas ZnO sin dopar ofrecen mayor resistencia al desgaste *wear* en comparación con las microestructuras alargadas que exhiben las películas AZO con alto contenido de dopante [67].

6. PROPIEDADES MECÁNICAS DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CINC

6.3. Conclusiones parciales

Se evaluaron las propiedades mecánicas de las películas ZnO y AZO obteniendo las siguientes conclusiones:

- Las diferencias microestructurales y el espesor de las películas ZnO determinan las propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico). La dureza disminuyó en función del aumento del espesor de las películas ZnO, a partir de esto, al haber una disminución en la dureza, el volumen *wear* extraído aumentó en función del aumento del espesor o con la disminución de la dureza de las mismas.
- Se observaron diferencias significativas en los valores de la dureza y módulo elástico de la película AZO con respecto a la película ZnO sin dopar, pues su dureza disminuyó de 7,3 GPa para las películas ZnO a 4,24 GPa para la película AZO. Del mismo modo, el volumen *wear* extraído fue mayor para la película AZO. En cuanto al módulo elástico, la película AZO presentó un valor menor con respecto a la película ZnO sin dopar.

CAPÍTULO 7

APLICACIÓN PRÁCTICA DE LAS PELÍCULAS DESARROLLADAS

A partir de los resultados obtenidos en las películas ZnO, donde se analizaron sus propiedades microestructurales, ópticas, eléctricas y mecánicas, así como también su respuesta frente a la radiación UV. Se escogió la película Sn-ZnO para el desarrollo de un sensor de luz ultravioleta. Debido a que las películas SZO presentaron la sensibilidad y fotorespuesta UV más alta entre los diferentes dopantes utilizados. Con el fin de hacer uso del sustrato de vidrio transparente como protector de agentes externos que puedan contaminar la película y el circuito electrónico, se optó por diseñar el dispositivo de tal forma que la luz UV incida por el lado opuesto al que fue depositada la película. Lo que implica que la luz UV no incidirá directamente sobre la película, sino que lo hará del lado del sustrato. Debido a esto, la curva de respuesta UV de las películas cambia respecto a lo observado en los capítulos anteriores. En la Figura 7.1 se observa la respuesta a la luz UV incidente para la

7. APLICACIÓN PRÁCTICA DE LAS PELÍCULAS DESARROLLADAS

configuración antes expuesta para las películas ZnO, AZO, GZO y SZO.

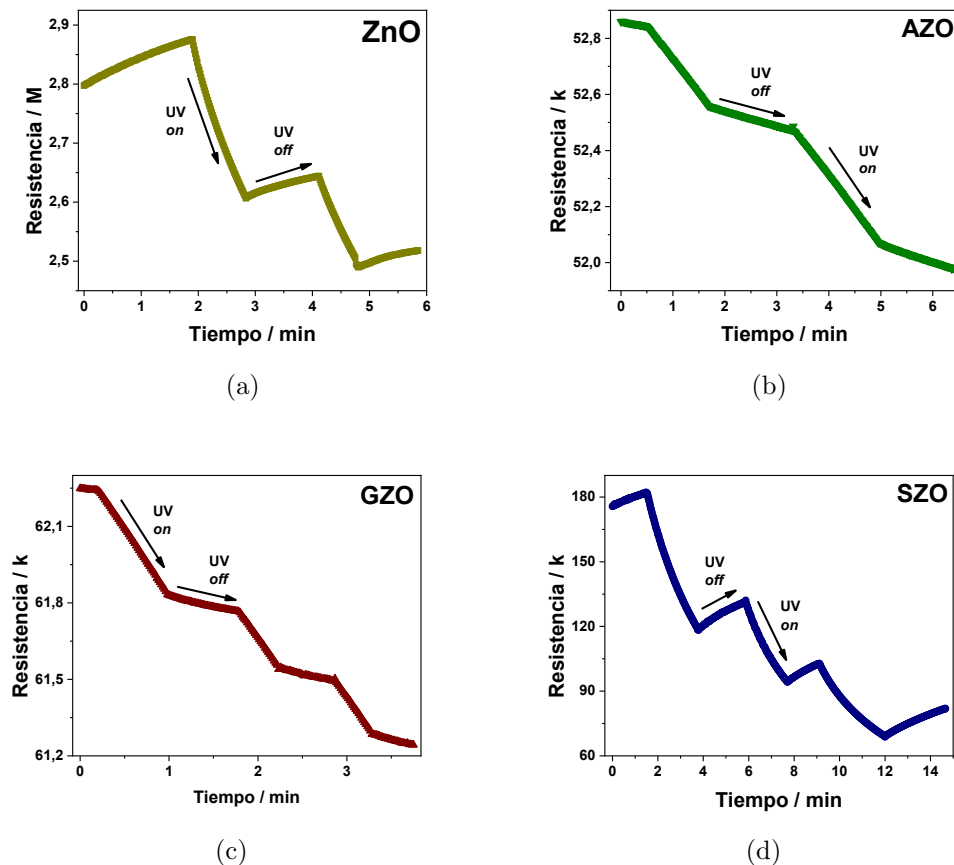


Figura 7.1: Respuesta a la radiación UV de películas a) ZnO, b) AZO, c) GZO y d) SZO iluminadas desde el lado del sustrato.

Se aprecia un comportamiento de cambio de pendiente de las curvas en función de la incidencia de luz UV. Este comportamiento es importante para la implementación del sensor UV, pues se puede asociar el cambio de pendiente a un estado *on* cuando la pendiente es negativa y el estado *off* cuando la pendiente es positiva. En el caso de la película ZnO se aprecia una pendiente negativa en el período en el que la luz UV incide sobre sustrato disminuyendo la resistencia. Cuando la luz UV se apaga, la pendiente cambia de signo y la resistencia aumenta.

El comportamiento de las películas AZO y GZO es similar. La diferencia con las películas ZnO y SZO radica en que el signo de la pendiente sigue siendo negativo sin presencia de luz UV, y solo se registra un cambio en el valor de la pendiente, es decir, que la resistencia disminuye tanto para la incidencia de luz UV como en la oscuridad. Este resultado descarta inmediatamente las películas AZO y GZO para su uso como sensores de luz UV, dada la complejidad inherente en el desarrollo del circuito electrónico necesario para sensar las películas.

La película SZO presenta el mismo comportamiento a la película ZnO, donde se aprecia un cambio significativo de las pendientes cuando la luz UV está *on* y cuando está *off*. Adicionalmente, la película SZO exhibe una resistencia promedio del orden de $10^3\Omega$ a diferencia de la respuesta de la película ZnO que muestra una resistencia promedio del orden de $10^6\Omega$, lo cual facilita el diseño electrónico del dispositivo.

A partir de estos resultados se diseñó el circuito electrónico que se muestra en la Figura 7.2.

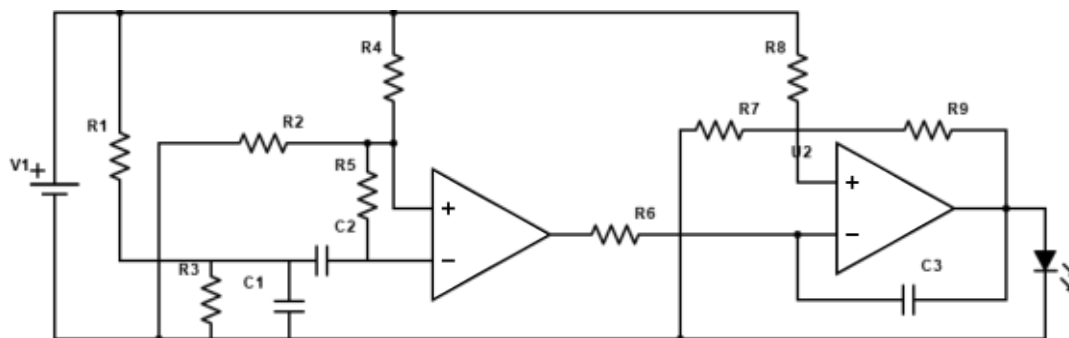


Figura 7.2: *Electrónica del sensor UV.*

Este circuito funciona de la siguiente forma: Para medir las variaciones de resistencia en una película SZO representada por R_1 en el diagrama, se conecta la película en serie con otra resistencia R_3 lo que forma un divisor de voltaje conectado a la alimentación de $9 V_{cc}$ del circuito. A la señal obtenida de este divisor se le filtra su componente alterno (ruido eléctrico) con el capacitor en paralelo C_1 . La tensión que

7. APLICACIÓN PRÁCTICA DE LAS PELÍCULAS DESARROLLADAS

obtenemos de la variación de resistencia de la película alimenta el capacitor C_2 a través de una resistencia R_5 . El signo de la tensión que se mide en esta resistencia representará el cambio de pendiente del valor de la resistencia de la película. Luego, esta señal pasa al amplificador operacional 1 (LM358) el cual cambia el nivel de salida dependiendo de la variación de la resistencia. Aprovechando que el integrado LM358 incluye dos amplificadores operacionales, se utilizó el segundo para amplificar la salida del primero donde se adiciona una realimentación positiva R_9 que sirve para evitar las oscilaciones cuando no hay un cambio marcado en la entrada del circuito, es decir, un ajuste de *setpoint* cuando hay un cambio de signo en la señal que se traduce a un cambio de estado *on y/o off*.

En la Figura 7.3 se muestran los componentes que conforman el sensor UV.

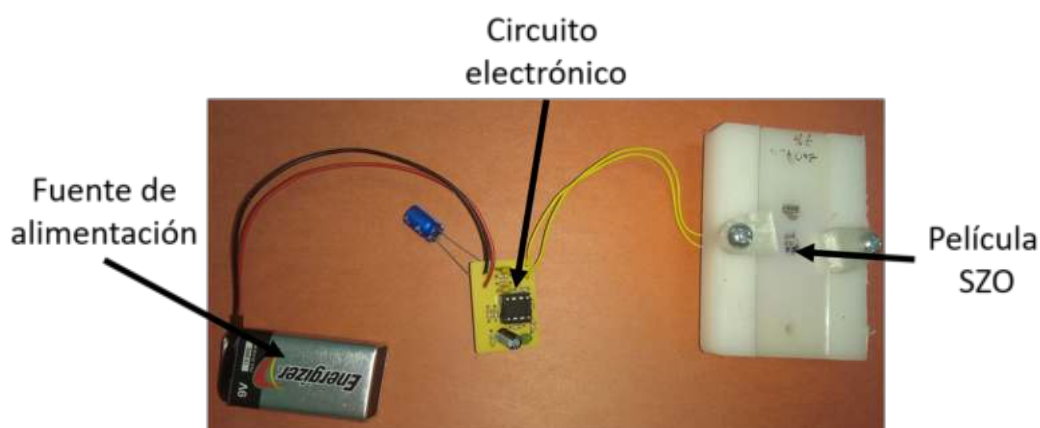


Figura 7.3: Componentes del sensor UV.

El sensor está conformado por una batería de $9V_{cc}$ que funciona como fuente de alimentación al circuito que está conectado al soporte de la película, el cual consta de 6 electrodos dispuestos en dos filas de 3 electrodos enfrentados. El soporte para la película funciona como receptáculo protector para el dispositivo y permite el reemplazo de la película de manera rápida y cómoda.

El sensor UV cuenta en la salida con un LED que enciende cuando la pendiente de la curva de resistencia es negativa, indicando la presencia de radiación UV. Se puede

sustituir el LED por algún dispositivo indicador como una señal luminosa o sonora. El tiempo de respuesta del sensor UV depende del tiempo de respuesta de la película SZO, el cual genera un retraso en la señal de salida que está asociado al tiempo que tarda en cambiar de signo la pendiente. Este tiempo depende de la intensidad de la radiación UV. Cuando el sensor es expuesto a luz solar la señal luminosa cambia inmediatamente al momento de ser interrumpida, del mismo modo cuando incide luz solar sobre el sensor, la señal de salida se activa de inmediato. Este tiempo de respuesta es adecuado para el uso del sensor en trabajos de campo, además de la portabilidad del sensor. Para fuentes de radiación UV menos intensas como lámparas comerciales, el tiempo de retraso para el cambio *on-off* y *off-on* puede llegar a ser de hasta 5 segundos.

7. APLICACIÓN PRÁCTICA DE LAS PELÍCULAS DESARROLLADAS

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

En el desarrollo de esta tesis se cumplieron los objetivos y se verificaron las principales hipótesis planteadas. Se logró optimizar la técnica de *spray-pyrolysis* para la deposición de películas basadas en ZnO y SnO₂, controlando parámetros como temperatura y distancia boquilla-sustrato, sobre sustratos de vidrio previamente tratados con una capa de sílice; y se determinaron las siguientes conclusiones finales:

- Se observó una relación muy marcada entre el tamaño de grano y el espesor de las películas ZnO con las propiedades ópticas y eléctricas, exhibiendo valores de transmitancia entre 95 y 75 % y de resistividad de 3,05 a 0,42 k Ω cm. Así mismo, se observó que la respuesta frente a la radiación UV por parte de las películas ZnO depende del tamaño de grano y del espesor.
- Las películas ZnO fueron dopadas con Al, Ga, y Sn con el objetivo de mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y su respuesta frente a la radiación UV. Estas no registraron variaciones significativas en las propiedades ópticas por la adición de dopantes. Adicionalmente, se mostró que el Ga fue el más destacado

8. CONCLUSIONES

de los dopantes en la mejora de las propiedades eléctricas de las películas ZnO llegando a valores de resistividad de $5,9 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Además, el Sn presentó sobresalientes características como dopante para las películas ZnO empleadas como sensores UV. Y, finalmente, el Al influyó en la microestructura de las películas ZnO pasando de platos planos hexagonales a microestructuras alargadas para el máximo contenido de Al.

- Las películas SnO₂ depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (425 y 475°C) no mostraron cambios en las propiedades microestructurales, eléctricas y ópticas debido a este parámetro de procesamiento. En cuanto a la respuesta frente a la humedad, se observó que a 450°C se obtuvo el mejor factor de respuesta.
- Al incorporar flúor a las películas SnO₂ se notó una mejora en las propiedades eléctricas, llegando a un valor de resistividad de $6,3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ con 20 % at. F. Las propiedades ópticas no se vieron afectadas por la incorporación de flúor y la respuesta a la humedad mejoró alcanzando valores de sensibilidad de 73 % con un contenido de 5 % at F.
- Se diseñó y construyó un circuito sensor UV, usando una película Sn-ZnO, que funciona a partir de los cambios de pendiente de la respuesta de la resistencia de la película frente a la radiación UV.

APÉNDICE A

MEDIDAS DE MOJABILIDAD

Mediante el uso de la técnica de sombras o goniometría, se caracterizó la mojabilidad de las películas desarrolladas en esta tesis, lo anterior con el objetivo de plantear trabajos futuros y posibles aplicaciones de las películas semiconductoras de alta transparencia. Una interesante característica buscada aquí es la implementación de ventanas inteligentes auto lavables. Las películas semiconductoras de alta transparencia pueden ser también usadas como capa protectora en celdas solares donde se requiere una limpieza constante para evitar interferencias con la radiación. Lo que se espera de este tipo de superficies es un alto ángulo de contacto, θ_c , entre el líquido y la superficie de la película, lo que indica un comportamiento hidrofóbico, con ángulos de contacto superiores a los 90° . La mojabilidad corresponde a la capacidad que tiene un líquido de extenderse sobre un sólido, y depende de las interacciones intermoleculares entre las superficies de las sustancias que interactúan. Esta se encuentra caracterizada a partir del ángulo de contacto, y es así como a menor ángulo mayor mojabilidad [114]. En la literatura se encuentran reportes de investigaciones

A. MEDIDAS DE MOJABILIDAD

de mojabilidad hechos sobre películas delgadas de ZnO depositadas por magnetrón *sputtering* [115, 116], donde se realiza un análisis de la relación existente entre el ángulo de contacto de diferentes sustancias con la rugosidad de la película con la cual interactúa.

Para realizar las medidas de mojabilidad se usaron gotas de agua destilada con un volumen de $3\mu\text{l}$. Las medidas se realizaron cada 10 s durante 2 min esperando que la gota alcance un equilibrio en el θ_c de toda su periferia. En la Figura A.1 se muestran los perfiles de gotas sobre un portaobjetos convencionales ¹ Figura A.1a y sustratos con los recubrimientos de SiO_2 Figura A.1b.



Figura A.1: a) Perfil de gota sobre portaobjetos, b) perfil de gota sobre recubrimiento de SiO_2 .

Se observa en la Figura A.1 a) que la gota de agua produce un mojadamiento total sobre el vidrio sin el recubrimiento de SiO_2 , es decir $\theta_c \ll 10^\circ$. Sin embargo, se observa que el θ_c de la gota de agua sobre el vidrio recubierto con una capa de SiO_2 es de 59° , lo cual nos indica un diferencia de tensiones superficiales entre el sustrato de vidrio y el mismo sustrato recubierto con una barrera de SiO_2 a los iones alcalinos. La Figura A.2 muestra los perfiles de gotas sobre películas ZnO con diferentes espesores. Para este ensayo se usaron las películas Z17, Z23 y Z41.

¹Un sustrato de vidrio para microscopio sin ningún tipo de tratamiento en la superficie

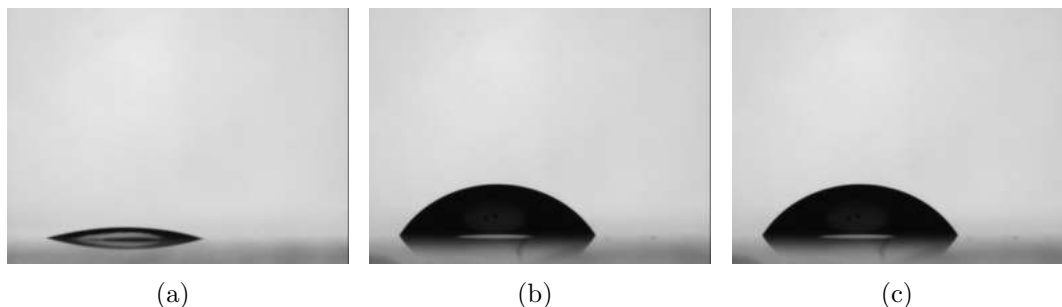


Figura A.2: Perfil de gotas sobre películas ZnO a) Z17, b) Z23 y c) Z41.

La relación entre el espesor de las películas ZnO junto con su cambio de morfología en la microestructura y el ángulo de contacto de la gota es mostrada en la Figura A.2. El ángulo disminuyó a medida que el espesor de las películas aumenta obteniendo valores de 118° , 114° y 110° para las películas Z17, Z23 y Z41, respectivamente. Estos valores de ángulos indican un alto grado de hidrofobicidad por parte de las películas ZnO. Se podría plantear un modelo que relacione la microestructura de las películas con el ángulo de contacto de la gota, sin embargo este es solo un resultado preliminar. Las películas AZO también se usaron para realizar medidas de mojabilidad como se muestra en la Figura A.3.

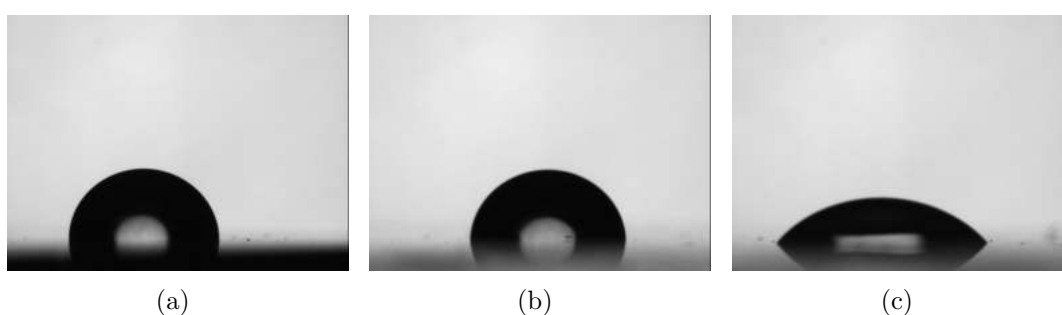


Figura A.3: Perfil de gotas sobre películas AZO a) 1%, b) 5% y c) 10% at. Al.

Como se expuso en la sección 4.1, la adición de aluminio como dopante en la red de ZnO influyó en un cambio en la microestructura de las películas. Este cambio de microestructura también se ve reflejado en un cambio de ángulo de contacto de las

A. MEDIDAS DE MOJABILIDAD

gotas de agua sobre la superficie de las películas AZO. Donde se obtuvieron valores de ángulos de contacto de 91° , 88° y 52° , para las películas AZO al 1%, 5% y 10% at. Al. respectivamente.

El mismo comportamiento se notó para las películas GZO y SZO. Donde el ángulo de contacto disminuyó en función del contenido de dopante. En la Figura A.4 se muestran los perfiles de gotas sobre las películas GZO.

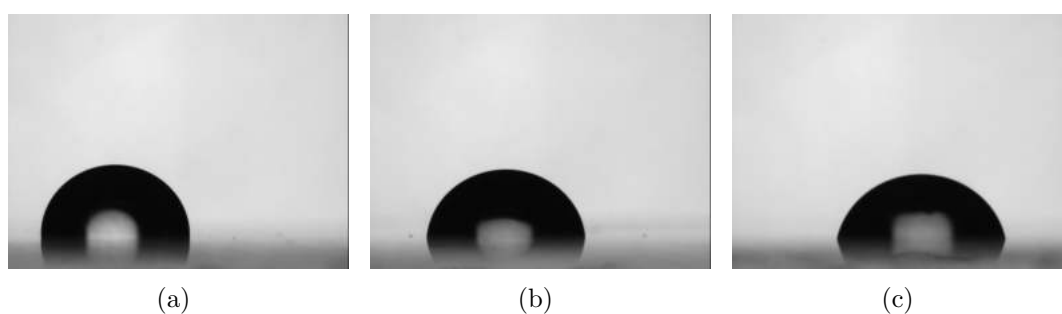


Figura A.4: Perfil de gotas sobre películas GZO a) 0,5%, b) 1% y c) 2,5% at. Ga.

Se obtuvieron valores de ángulo de contacto de 92° , 84° y 80° para las películas GZO al 0,5%, 1% y 2,5% at. Ga respectivamente. Del mismo modo los perfiles de gotas de las películas SZO se muestran en la Figura A.5 Se observa que para las películas

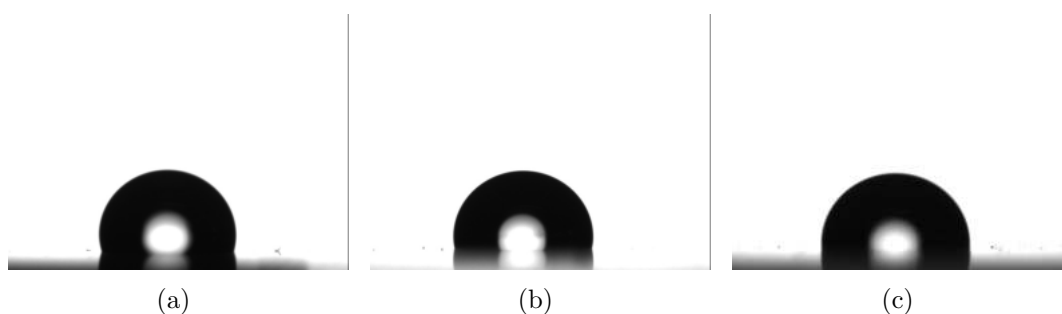


Figura A.5: Perfil de gotas sobre películas SZO a) 1%, b) 5% y c) 10% at. Sn.

AZO, GZO y SZO, existe una dependencia del ángulo de contacto de las gotas sobre la superficie de las películas y el contenido de dopante.

Caso contrario a este comportamiento se observa en las películas ZnO dopadas con

cobalto. Estas películas no fueron incluidas en el desarrollo de este trabajo de investigación debido a que no ofrecieron propiedades eléctricas y ópticas adecuadas. Sin embargo, se usaron para realizar medidas de mojabilidad cuyos perfiles se muestran en la Figura A.6. Como se puede observar, hay un incremento del ángulo de contacto

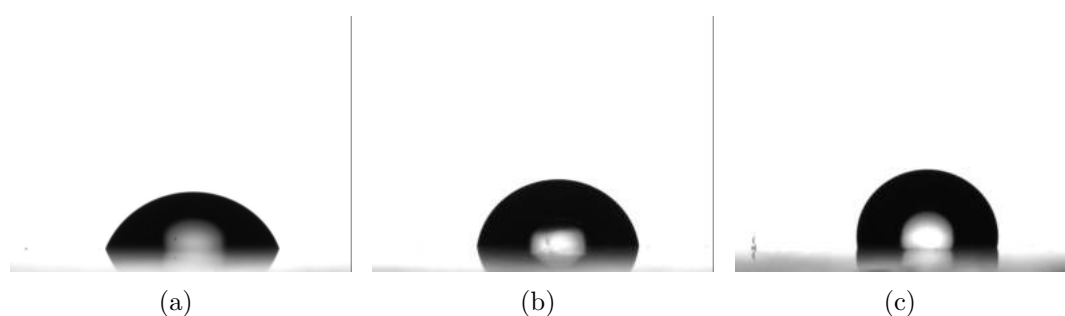


Figura A.6: Perfil de gotas sobre películas CZO a) 0,1%, b) 0,3% y c) 1% at. Co.

en relación al contenido de dopante. Por lo tanto, las películas CZO se vuelven más hidrofóbicas a medida que se agrega dopante.

Finalmente, se realizaron medidas de mojabilidad a las películas de dióxido de estaño en función de la temperatura de deposición y además a las película dopadas con flúor. Los ensayos fueron realizados tomando valores cada 10 s hasta llegar a un tiempo de estabilización de 5 min. Los perfiles de las gotas se muestran en la Figura A.7

Se observa un leve aumento en el ángulo de contacto de las gotas sobre las superficies de las películas TO en función de la temperatura de deposición, exhibiendo valores de ángulo de 10° , 33° , 34° y 36° para las películas depositadas a 400 , 425 , 450 y 475°C . Por último se muestran los perfiles de gotas sobre la superficie de las películas FTO en función del contenido de dopante en la Figura

A partir de estos perfiles se determinó el ángulo de contacto de las gotas, obteniendo valores de 29° , 31° y 35° para las películas FTO a concentraciones de 20% , 70% y 100% at. F.

A. MEDIDAS DE MOJABILIDAD

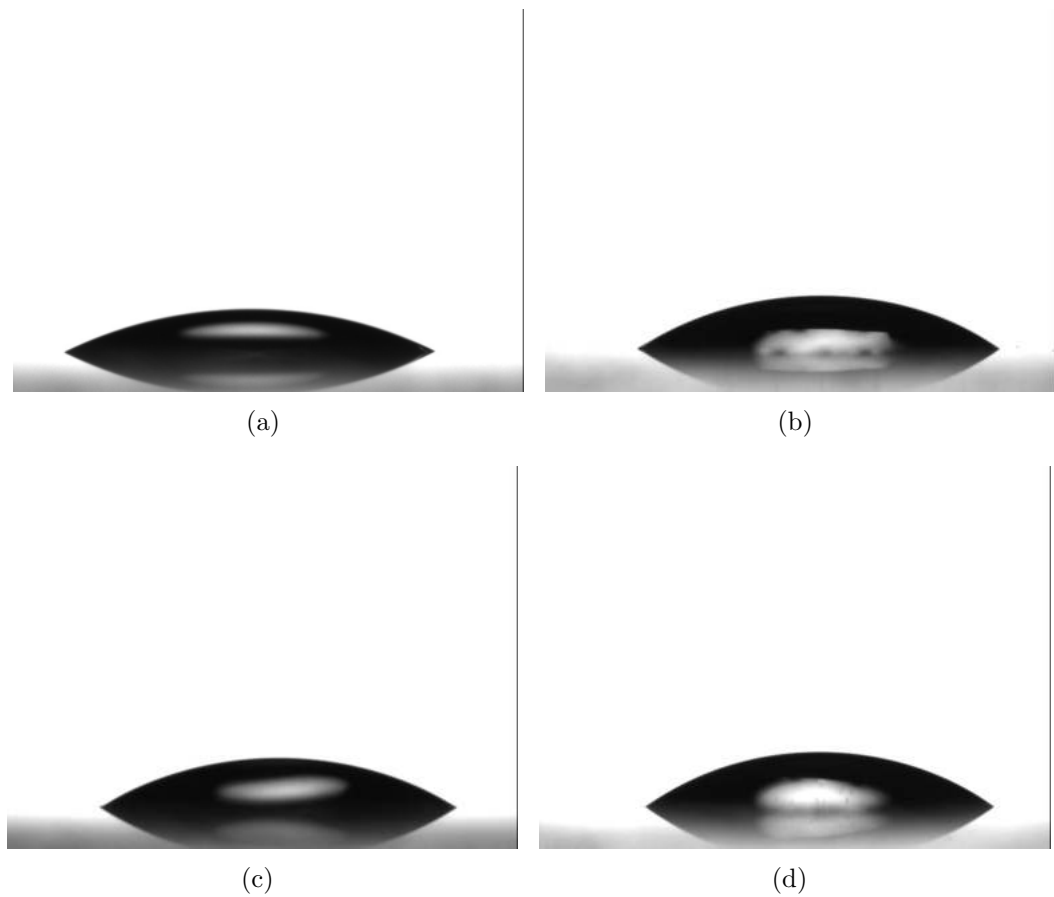


Figura A.7: Perfil de gotas sobre películas TO a diferentes temperaturas de deposición a) 400, b) 425 y c) 450 y d) 475°C.

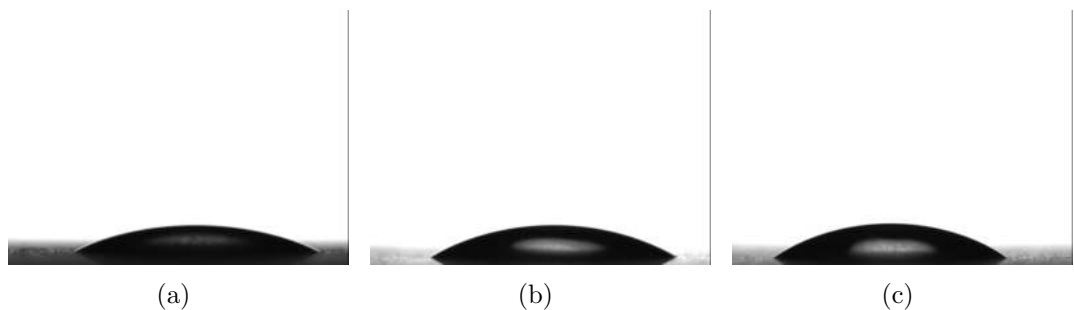


Figura A.8: Perfil de gotas sobre películas FTO a) 20%, b) 70% y c) 100% at. F.

REFERENCIAS

- [1] R. M. Pasquarelli and et al, "Solution processing of transparent conductors: from flask to film," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 5406–5441, 2011. IX, IX, 1, 2, 4, 8, 17, 20, 21
- [2] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, W. W.-N. B. Paretzkin, L. Ettliger, and C. Hubbart, "ZnO reference for bragg peak position and net constants," *Powder Diffraction*, vol. 1, no. 2, p. 76, 1986. IX, 3, 4
- [3] O. Byl and J. T. Yates, "Anisotropy in the electrical conductivity of rutile TiO₂ in the (110) plane," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 46, pp. 22966–22967, 2006. IX, 6
- [4] K. Ellmer and R. Mientus, "Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 14, pp. 4620 – 4627, 2008. 6th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG6)- Advanced Coatings for Large-Area or High-Volume Products-. IX, 10, 11, 12

REFERENCIAS

- [5] D. C. Paine, B. Yaglioglu, and J. Berry, *Characterization of TCO Materials*, pp. 111–148. Boston, MA: Springer US, 2011. ix, ix, 12, 15, 16
- [6] C. G. Granqvist, “Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 17, pp. 1529 – 1598, 2007. 1
- [7] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan, and R. M. Perks, “Basic materials physics of transparent conducting oxides,” *The Royal Society of Chemistry*, p. 2995–3002, 2004. 1, 2
- [8] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, “Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides,” *Applied Physics Letters*, vol. 49, no. 7, pp. 394–396, 1986. 3
- [9] Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005. 3
- [10] S. Yin and T. Sato, “Mild solution synthesis of zinc oxide films with superhydrophobicity and superhydrophilicity,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 15, pp. 4584–4587, 2005. 4
- [11] M. Batzill and U. Diebold, “The surface and materials science of tin oxide,” *Progress in Surface Science*, vol. 79, no. 2, pp. 47 – 154, 2005. 5, 115, 117
- [12] K. Suito, N. Kawai, and Y. Masuda, “High pressure synthesis of orthorhombic SnO₂,” *Materials Research Bulletin*, vol. 10, no. 7, pp. 677 – 680, 1975. 5
- [13] W. H. Baur and A. A. Khan, “Rutile-type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 27, pp. 2133–2139, Nov 1971. 5

- [14] R. Parra, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, and F. Martín, “Spray-grown highly oriented antimony-doped tin dioxide transparent conducting films,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, no. 4, pp. 1361 – 1367, 2020. 6
- [15] S.-K. Wang, T.-C. Lin, S.-R. Jian, J.-Y. Juang, J. S.-C. Jang, and J.-Y. Tseng, “Effects of post-annealing on the structural and nanomechanical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited on glass substrate by rf-magnetron sputtering,” *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 3, pp. 1261 – 1266, 2011. 6, 121
- [16] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, “Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 25, pp. 3270–3272, 1998. 7
- [17] B. Yu, C. Zhu, and F. Gan, “Exciton spectra of SnO₂ nanocrystals with surficial dipole layer,” *Optical Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 15 – 20, 1997. 7
- [18] T. O. Mason, G. B. Gonzalez, D. R. Kammler, N. Mansourian-Hadavi, and I. B. J., “Defect chemistry and physical properties of transparent conducting oxides in the CdO – In₂O₃ – SnO₂ system,” *Thin Solid Films*, vol. 411, no. 2, pp. 106–114, 2002. 9
- [19] J. W. Fergus, “Doping and defect association in oxides for use in oxygen sensors,” *Journal of Materials Science*, vol. 38, no. 21, pp. 4259–4270, 2003. 9
- [20] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials New York*. Springer-Verlag, 3 ed., 2001. 9
- [21] L. D. Landau, *Mecánica cuántica no-relativista* ∴ Barcelona ∴ Reverté,, ©1967. 9

REFERENCIAS

- [22] K. Purushothaman, M. Dhanashankar, and G. Muralidharan, "Preparation and characterization of F doped SnO₂ films and electrochromic properties of FTO/NiO films," *Current Applied Physics*, vol. 9, no. 1, pp. 67 – 72, 2009. 9, 109, 113
- [23] J. Y. W. Seto, "The electrical properties of polycrystalline silicon films," *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 12, pp. 5247–5254, 1975. 10, 11
- [24] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, "Transparent conducting oxides for photovoltaics," *MRS Bulletin*, vol. 32, no. 3, p. 242–247, 2007. 13
- [25] M. Wimmer, F. Ruske, S. Scherf, and B. Rech, "Improving the electrical and optical properties of DC-sputtered ZnO:Al by thermal post deposition treatments," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 12, pp. 4203 – 4207, 2012.
- [26] C. Huang, M. Wang, Z. Deng, Y. Cao, Q. Liu, Z. Huang, Y. Liu, W. Guo, and Q. Huang, "Low content indium-doped zinc oxide films with tunable work function fabricated through magnetron sputtering," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 25, p. 045008, feb 2010. 13, 81
- [27] T. S. Moss, "The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide," *Proceedings of the Physical Society B*, vol. 67, pp. 775–782, Oct. 1954. 13, 14
- [28] E. Burstein, "Anomalous optical absorption limit in nSb," *Physical Review*, vol. 93, pp. 632–633, Feb 1954. 13, 14
- [29] N. F. Mott, "Metal-insulator transitions," *Contemporary Physics*, vol. 14, no. 5, pp. 401–413, 1973. 14
- [30] J. F. Muth, R. M. Kolbas, A. K. Sharma, S. Oktyabrsky, and J. Narayan, "Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single

- crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 11, pp. 7884–7887, 1999. 15
- [31] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein, “First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects,” *Physical Review B*, vol. 73, p. 205203, May 2006. 15
- [32] S. Calnan and A. Tiwari, “High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 7, pp. 1839 – 1849, 2010. 16
- [33] K. P., D. Vijayanarayanan, S. M., A. K. R.T., S. C., and J. K., “Optimization of substrate temperature and characterization of tin oxide based transparent conducting thin films for application in dye-sensitized solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 631, pp. 1 – 11, 2017. 21, 100, 102, 103
- [34] D. Perednis, *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*. SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH, 2003. 22
- [35] S. I. Inamdar, V. V. Ganbavle, and K. Y. Rajpure, “ZnO based visible-blind UV photodetector by spray pyrolysis,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 76, p. 253–263, 2014. 23, 39, 50, 60
- [36] A. L. Patterson, “The scherrer formula for X-Ray particle size determination,” *Physical Review*, vol. 56, pp. 978–982, (1939). 25
- [37] G. Harris, “Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 43, no. 336, pp. 113–123, 1952. 25

REFERENCIAS

- [38] R. Stylianou, M. Tkadletz, N. Schalk, M. Penoy, C. Czettl, and C. Mitterer, “Effects of reference materials on texture coefficients determined for a cvd - al₂o₃ coating,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 359, pp. 314 – 322, 2019. 25
- [39] R. Swanepoel, “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon,” *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, 1983. 28, 88
- [40] L. J. van der Pauw, “A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shapes,” *Philips journal of research: a journal of theoretical and experimental research in physics, chemistry and allied fields*, vol. 13, no. 1, pp. 1–9, 1958. 30
- [41] L. J. van der Pauw, “A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape,” *Philips journal of research: a journal of theoretical and experimental research in physics, chemistry and allied fields*, vol. 20, no. 1, pp. 220–224, 1958. 30
- [42] E. Hall, “On a new action of the magnet on electric currents,” *American Journal of Mathematics*, vol. 2, pp. 287–292, (1879). 31, 32, 33
- [43] K. K. Vipin, C. Mukherjee, T. Ganguli, and P. K. Sen, “Material characterizations of Al:ZnO thin films grown by aerosol assisted chemical vapour deposition,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 689, pp. 1028–1036, 2016. 33, 50, 64, 69, 71, 72, 73
- [44] W. C. Oliver and G. M. J. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements of the methodology,” *Materials Research Bulletin*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004. 36, 123

- [45] D. Komaraiah, E. Radha, Y. Vijayakumar, J. Sivakumar, M. V. R. Reddy, and R. Sayanna, “Optical, structural and morphological properties of photocatalytic ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique,” *Modern Research in Catalysis*, vol. 5, no. 4, pp. 130–146, 2016. 39, 45, 47
- [46] B. Ouyang, K. Zhang, and Y. Yang, “Photocurrent polarity controlled by light wavelength in self-powered ZnO Nanowires/SnS photodetector system,” *iScience*, vol. 1, pp. 16 – 23, 2018. 39
- [47] G. M. Ali and P. Chakrabarti, “ZnO-based interdigitated MSM and MISIM ultraviolet photodetectors,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 415103, sep 2010. 39
- [48] A. Osaka, S. Takao, K. Oda, J. Takada, and Y. Miura, “The diffusion of sodium ions into tin oxide thin films from glass substrates,” *Memoirs of the Faculty of Engineering, Okayama University*, vol. 24, no. 1, 1989. 40
- [49] H. L. Tuller and A. S. Nowick, “Doped ceria as a solid oxide electrolyte,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, no. 2, pp. 255–259, 1975. 41
- [50] E. A. Villegas Gomez, R. Parra, and L. A. Ramajo, “Métodos de medición de espesores de películas delgadas basadas en óxidos semiconductores,” *Revista Mexicana de Física*, vol. 64, no. 4, pp. 364–367, 2008. 50
- [51] S. Mridha and D. Basak, “Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films,” *Materials Research Bulletin*, vol. 42, no. 5, pp. 875 – 882, 2007. 52
- [52] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang, “Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches,” *Advanced Materials*, vol. 14, no. 2, pp. 158–160, 2002. 53, 60, 76

REFERENCIAS

- [53] Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoutia, and Y. Ohya, “Photoconductivity of ultrathin zinc oxide films,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. 12A, pp. 6611–6615, 1994. 53, 60
- [54] S. Panda and C. Jacob, “Preparation of transparent ZnO thin films and their application in UV sensor devices,” *Solid-State Electronics*, vol. 73, pp. 44 – 50, 2012. 54, 55, 56
- [55] E. A. Villegas, C. M. Aldao, R. Savu, L. A. Ramajo, and R. Parra, “Effects of grain size on the uv-photoresponse of zinc oxide thin films grown by spray-pyrolysis,” *physica status solidi (a)*, vol. 215, no. 11, p. 1800107, 2018. 58
- [56] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2003. 58
- [57] B. Sarma, D. Barman, and B. K. Sarma, “AZO (Al:ZnO) thin films with high figure of merit as stable indium free transparent conducting oxide,” *Applied Surface Science*, vol. 479, pp. 786 – 795, 2019. 64
- [58] T. Subramanyam, P. Goutham, S. P. Kumar, S. Yadhuraj, and K. Geetha, “Optimization of sputtered AZO thin films for device application,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 4, Part 3, pp. 10851 – 10859, 2018. 64
- [59] R. Savu, R. Parra, E. Joanni, B. Jančar, S. A. Eliziário, R. de Camargo, P. R. Bueno, J. A. Varela, E. Longo, and M. A. Zaghete, “The effect of cooling rate during hydrothermal synthesis of ZnO nanorods,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, no. 16, pp. 4102 – 4108, 2009. 65
- [60] J.-H. Lee and B.-O. Park, “Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing

- treatment,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 106, no. 3, pp. 242 – 245, 2004. 65
- [61] S. Kurtaran, S. Aldag, G. Ofofoglu, I. Akyuz, and F. Atay, “On the role of Al in ultrasonically sprayed ZnO films,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 185, pp. 137 – 142, 2017. 66
- [62] S. Shaivalini and P. Si-Hyun, “Fabrication and characterization of Al:ZnO based MSM ultraviolet photodetectors,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 86, p. 412–417, 2015. 66
- [63] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K. F. Berggren, B. E. Sernelius, and L. Engstrm, “Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3 ,” *Physical Review B*, vol. 30, pp. 3240–3249, 1984. 68
- [64] F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, and K. G. Lynn, “Nature of native defects in ZnO,” *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 085502, 2007. 69
- [65] V. A. Gavrichkov and S. G. Ovchinnikov, “Impurity contribution to (magneto-)resistance of nonstoichiometric d(f)-semiconductors,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 13, p. 350–358, 1998. 69
- [66] W.-W. Zhong, F.-M. Liu, L.-G. Cai, Peng-Ding, C.-C. Zhou, L.-G. Zeng, X.-Q. Liu, and Y. Li, “Elaboration and characterization of Al doped ZnO nanorod thin films annealed in hydrogen,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 9, pp. 3847 – 3851, 2011. 70
- [67] R. Chang, T. Li, and C. Lin, “Influence of various thickness metallic interlayers on opto-electric and mechanical properties of AZO thin films on PET substrates,” *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 8, pp. 3732 – 3737, 2012. 70, 125

REFERENCIAS

- [68] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, “Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films,” *Vacuum*, vol. 64, p. 281–285, 2002. 71, 80
- [69] R. G. Gordon, “Criteria for choosing transparent conductors,” *MRS Bulletin*, vol. 25, no. 8, p. 52–57, 2000. 72, 102, 113
- [70] B. Mallampati, A. Singh, A. Shik, H. E. Ruda, and U. Philipose, “Electro-physical characterization of individual and arrays of ZnO nanowires,” *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 3, p. 034302, 2015. 76
- [71] S.-Q. Li, C.-B. Yao, Y. Han, G.-Q. Jiang, Y. Cai, H.-T. Yin, and W.-J. Sun, “Synthesis, electrical and ultrafast nonlinear optical properties of Sn–ZnO composite film,” *Optical Materials*, vol. 96, p. 109329, 2019. 77, 88, 90
- [72] S. Peng, T. Yao, Y. Yang, K. Zhang, J. Jiang, K. Jin, G. Li, X. Cao, G. Xu, and Y. Wang, “Influences of the rf power ratio on the optical and electrical properties of GZO thin films by DC coupled RF magnetron sputtering at room temperature,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 503, pp. 111 – 116, 2016.
- [73] H. Wang, Y. Sun, L. Fang, L. Wang, B. Chang, X. Sun, and L. Ye, “Growth and characterization of high transmittance GZO films prepared by sol-gel method,” *Thin Solid Films*, vol. 615, pp. 19 – 24, 2016. 77
- [74] M.-C. Huang, J.-C. Lin, S.-H. Cheng, and W.-H. Weng, “Influence of Ga dopant on photoelectrochemical characteristic of Ga-doped ZnO thin films deposited by sol-gel spin-coating technique,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 49, no. 5, pp. 434–440. 77, 78, 79
- [75] Y. Kim, S. Heo, H. Lee, Y. Lee, I. Kim, M. Kang, D. Choi, B. Lee, M. Kim, and D. Kim, “Effects of electron irradiation on the properties of GZO films

- deposited with RF magnetron sputtering,” *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 8, pp. 3903 – 3906, 2012. 79, 80
- [76] K. M. Sandeep, S. Bhat, S. M. Dharmaprakash, and K. Byrappa, “Influence of Ga doping ratio on the saturable absorption mechanism in Ga doped ZnO thin solid films processed by sol–gel spin coating technique,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, p. 095105, feb 2017. 81
- [77] A. Rajan, H. K. Yadav, V. Gupta, and M. Tomar, “Fast response ultra-violet photodetectors based on sol gel derived Ga-doped ZnO,” *Procedia Engineering*, vol. 94, pp. 44 – 51, 2014. 81
- [78] T. P. Rao, M. S. Kumar, and N. S. Hussain, “Effects of thickness and atmospheric annealing on structural, electrical and optical properties of GZO thin films by spray pyrolysis,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 541, pp. 495 – 504, 2012. 82
- [79] X. Wu, H. D. Yang, J. S. Zhang, and L. Gu, “Influence of annealing time on the properties of GZO thin films fabricated by direct current magnetron sputtered,” in *Progress in Materials and Processes*, vol. 602 of *Advanced Materials Research*, pp. 1503–1507, Trans Tech Publications Ltd, 1 2013. 83
- [80] E. Muchuweni, T. Sathiaraj, and H. Nyakoty, “Effect of gallium doping on the structural, optical and electrical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis,” *Ceramics International*, vol. 42, no. 8, pp. 10066 – 10070, 2016. 83
- [81] A. Pugalenti, R. Balasundaraprabhu, V. Gunasekaran, N. Muthukumarasamy, S. Prasanna, and S. Jayakumar, “Effect of thickness on the structural, optical and electrical properties of RF magnetron sputtered GZO thin films,”

REFERENCIAS

- Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 29, pp. 176 – 182, 2015. 83
- [82] C.-Y. Tsay and S.-H. Yu, “Optoelectronic characteristics of UV photodetectors based on sol–gel synthesized GZO semiconductor thin films,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 596, pp. 145 – 150, 2014. 84
- [83] F. Bedia, A. Bedia, N. Maloufi, M. Aillerie, F. Genty, and B. Benyoucef, “Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 616, pp. 312 – 318, 2014. 87, 88, 89, 90
- [84] N. Chahmat, T. Souier, A. Mokri, M. Bououdina, M. Aida, and M. Ghers, “Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 593, pp. 148 – 153, 2014. 89
- [85] M. Kumara, V. Bhatta, A. C. Abhyankarb, J. Kima, A. Kumarc, and J. Yuna, “Modulation of structural properties of Sn doped ZnO for UV photoconductors,” *Sensors and Actuators A*, vol. 270, p. 118–126, 2018. 90, 92
- [86] W. Dai, X. Pan, C. Chen, S. Chen, W. Chen, H. Zhang, and Z. Ye, “Enhanced UV detection performance using a Cu-doped ZnO nanorod array film,” *RSC Advances*, vol. 4, pp. 31969–31972, 2014. 92
- [87] P. Patil, R. Kavar, T. Seth, D. Amalnerkar, and P. Chigare, “Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin films,” *Ceramics International*, vol. 29, no. 7, pp. 725 – 734, 2003. 100
- [88] B. N. Joshi, H. Yoon, and S. S. Yoon, “Structural, optical and electrical properties of tin oxide thin films by electrostatic spray deposition,” *Journal of Electrostatics*, vol. 71, no. 1, pp. 48 – 52, 2013. 100, 102, 103

- [89] L. Ezenwaka, N. Umeokwonna, and N. Okoli, “Optical, structural, morphological, and compositional properties of cobalt doped tin oxide (cto) thin films deposited by modified chemical bath method in alkaline medium,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 5, pp. 6318 – 6325, 2020.
- [90] T. Mohammad, V. Kumar, and V. Dutta, “Spray deposited indium doped tin oxide thin films for organic solar cell application,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 117, p. 113793, 2020. 102
- [91] E. Elangovan, M. P. Singh, M. S. Dharmaprasanth, and K. Ramamurthi, “Some physical properties of spray deposited nO₂ thin films,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 197 – 203, 2004. 103
- [92] A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, and M. Jlassi, “Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 70, pp. 61 – 69, 2014. 108
- [93] C. Khelifi, A. Attaf, H. saidi, A. Yahia, and M. Dahnoun, “Investigation of F doped SnO₂ thin films properties deposited via ultrasonic spray technique for several applications,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 15, pp. 244 – 249, 2019.
- [94] “Metal oxide nanoarchitectures for environmental sensing,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, no. 4, 2003.
- [95] K.-S. Chou, T.-K. Lee, and F.-J. Liu, “Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 56, no. 1, pp. 106 – 111, 1999. 108
- [96] P. G. Choi, N. Izu, N. Shirahata, and Y. Masuda, “Fabrication and H₂-Sensing properties of SnO₂ nanosheet gas sensors,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 11, pp. 14592–14596, 2018. 108

REFERENCIAS

- [97] D. Zhang, X. Zong, Z. Wu, and Y. Zhang, “Ultrahigh-performance impedance humidity sensor based on layer-by-layer self-assembled tin disulfide/titanium dioxide nanohybrid film,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 266, pp. 52 – 62, 2018. 108, 116
- [98] B. Abdallah, A. Jazmati, and M. Kakhia, “Physical, optical and sensing properties of sprayed zinc doped tin oxide films,” *Optik*, vol. 158, pp. 1113 – 1122, 2018. 108, 110, 113
- [99] S. Chaisitsak, “Nanocrystalline SnO₂:F thin films for liquid petroleum gas sensors,” *Sensors*, vol. 11, pp. 7127 – 7140, 2011. 108
- [100] E. Savarimuthu, K. C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L. C. Nehru, S. Rammamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, “Synthesis and materials properties of transparent conducting In₂O₃ films prepared by sol-gel-spin coating technique,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, no. 7, pp. 1380–1389, 2007. 109
- [101] L. Roman, R. Valaski, C. Canestraro, E. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E. da Silva, I. Pepe, and A. F. da Silva, “Optical band-edge absorption of oxide compound SnO₂,” *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 15, pp. 5361 – 5364, 2006. 109, 112, 113
- [102] I. Cisneros-Contreras, A. Muñoz-Rosas, and A. Rodríguez-Gómez, “Resolution improvement in haacke’s figure of merit for transparent conductive films,” *Results in Physics*, vol. 15, p. 102695, 2019. 110, 111
- [103] G. Haacke, “New figure of merit for transparent conductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 9, pp. 4086–4089, 1976. 110

- [104] D. B. Fraser and H. D. Cook, “Highly conductive, transparent films of sputtered $\text{In}_2 - x\text{Sn}_x\text{O}_3 - y.$,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 119, no. 10, pp. 1368–1374, 1972. 110
- [105] M. A. Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, and M. Abd-Lefdil, “Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis,” *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 7, pp. 1458 – 1461, 2009. 111, 112, 113
- [106] V. Vasu and A. Subrahmanyam, “Electrical and optical properties of pyrolytically sprayed SnO_2 film—dependence on substrate temperature and substrate-nozzle distance,” *Thin Solid Films*, vol. 189, no. 2, pp. 217 – 225, 1990. 111, 113
- [107] S. P. Yawale, S. S. Yawale, and G. T. Lamdhade, “Tin oxide and zinc oxide based doped humidity sensors,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 135, no. 2, pp. 388 – 393, 2007. 113
- [108] Y. Benarioua, F. Roudet, and D. Chicot, “Influence of the indenter tip defect in classical indentation: Application to the hardness determination of dlc thin films,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 662, pp. 268 – 274, 2016. 119
- [109] P. Sukwisute, R. Sakdanuphab, and A. Sakulalavek, “Hardness and wear resistance improvement of ABS surface by CrN thin film,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, no. 5, Part 2, pp. 6553 – 6561, 2017. 119
- [110] E. Villegas, R. Parra, and L. Ramajo, “Integral nanoindentation evaluation of TiO_2 , SnO_2 , and ZnO thin films deposited via spray-pyrolysis on glass substrates,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, p. 1360–1365, 2019. 119, 121

REFERENCIAS

- [111] M. Mazur, D. Wojcieszak, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, S. Song, and F. Placido, “TiO₂/SiO₂ multilayer as an antireflective and protective coating deposited by microwave assisted magnetron sputtering,” *Opto-Electronics Review*, vol. 21, no. 2, pp. 233–238, 2013. 121
- [112] T.-H. Fang and W.-J. Chang, “Nanomechanical characteristics of SnO₂:F thin films deposited by chemical vapor deposition,” *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 5, pp. 1863 – 1869, 2005. 121
- [113] S. Pat, R. Mohammadigharehbagh, S. Özen, V. Şenay, H. H. Yudar, and Şadan Korkmaz, “The Al doping effect on the surface, optical, electrical and nanomechanical properties of the ZnO and AZO thin films prepared by RF sputtering technique,” *Vacuum*, vol. 141, pp. 210 – 215, 2017. 124, 125
- [114] P. G. D. Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Capillarity and wetting phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, 2003. 135
- [115] K. H. Patel and S. K. Rawal, “Exploration of wettability and optical aspects of ZnO nano thin films synthesized by radio frequency magnetron sputtering,” *Nanomaterials and Nanotechnology*, vol. 6, p. 22, 2016. 136
- [116] B. jia Li, L. jing Huang, M. Zhou, and N. fei Ren, “Reversible wettability control of ZnO thin films synthesized by hydrothermal process on different buffer layers,” *Materials Letters*, vol. 110, pp. 160 – 163, 2013. 136
- [117] L. Hu, L. Zhu, H. He, Y. Guo, G. Pan, J. Jiang, Y. Jin, L. Sun, and Z. Ye, “Colloidal chemically fabricated ZnO:Cu-based photodetector with extended UV-visible detection waveband,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 9577–9581, 2013.
- [118] V. Bhatt, K. Pandey, S. K. Gupta, Y. Sonvane, P. Yadav, and M. Kumar, “Photodynamic response of a solution-processed organolead halide photodetector,” *RSC Advances*, vol. 6, pp. 111942–111949, 2016.