



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE
HIDALGO**

FACULTAD DE CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS

“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”

**“EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE PLASMA SOBRE LAS
PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE
ZnO:Al.”**

TESIS

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA**

Presenta:

I.Q. Pablo Agustín Calderón Franco

Asesor:

Dr. Dagoberto Cardona Ramírez

CoAsesor:

Dr. José Guadalupe Quiñonez Galván

Morelia, Michoacán. Septiembre de 2023



Declaratoria de Originalidad y no plagio

Yo Pablo Agustin Calderon Franco, declaro que el contenido de la tesis titulada “Efecto de los parámetros de plasma sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de ZnO:Al.”, es original y no incurre a ningún plagio o robo de autoría.

Declaro que, toda información que fue fundamental y de apoyo para dicha investigación de otras fuentes se encuentra referenciada respetando su autoría y autenticidad.

Declaro que soy el único autor de este trabajo, las colaboraciones fueron sustentadas y señaladas respectivamente.

Declaro que dicho trabajo no ha sido presentado por ninguna otra persona para obtener un grado académico, ya sea dentro de la institución adscrita o una externa.

Declaro que soy la única persona quien porta dicha información presentada y que no se presenta en ningún otro trabajo que se haya reportado anteriormente.

AUTOR



Pablo Agustín Calderón Franco

Morelia, Michoacán a 31 de agosto del 2023

AGRADECIMIENTOS.

Me tomo este espacio para darle las gracias a todos aquellos quienes contribuyeron para poder llevar a cabo este trabajo, fruto de dos años de esfuerzos y obstáculos, pero sobre todo se lograron metas, que sin ayuda de estas grandes personas no se hubiera hecho posible.

A mi familia que nunca me dijo que no a nada, siempre me apoyaron durante todo este tiempo, agradezco su comprensión y cariño para poder lograr esta meta.

Agradecimiento especial a la Dra. Mercedes Gabriela Telles Arias quien fue la persona que me impulsó y me guio a estar con este grupo fantástico de personas, sabiendo que iba estar en buenas manos y que mi formación seria la adecuada.

Al Dr. Dagoberto Cardona por su disposición y paciencia, además de guiarme durante estos dos años como asesor, no solo para formarme en lo académico sino también como ser humano.

Dar un gran agradecimiento a la Universidad de Guadalajara y al Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, en especial al Dr. José Guadalupe Quiñonez, por permitirme estar en sus instalaciones y poder trabajar en el laboratorio de óptica y laser, e incluirme en sus actividades durante el tiempo que estuve en esta institución.

A la Dra. Maricarmen Peña Gomar por permitirme usar el laboratorio de sensores ópticos cuando lo necesité y por siempre considerarme para participar en actividades coordinadas por ella.

Agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México campus Morelia, en especial a la Dra. Yesenia Arredondo León por permitirme usar su laboratorio, por su cordialidad y disponibilidad en los momentos en los que lo necesite.

INDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. JUSTIFICACIÓN.....	5
3. HIPÓTESIS	6
4. OBJETIVOS.....	6
4.1. Objetivo General	6
4.2. Objetivos Específicos.....	6
5. ANTECEDENTES	7
5.1. Aportaciones previas.....	7
5.2. Técnica de Ablación Láser.....	12
5.3. Técnica de Diagnóstico de Plasma.....	13
5.3.1. Sonda de Langmuir.....	13
5.4. Técnicas de Caracterización.....	15
5.4.1. Espectroscopia de absorción UV-Vis.	15
5.4.1.1. Método de Tauc.....	17
5.4.2. Propiedades Eléctricas	18
5.4.2.1. Técnica de medición por cuatro puntas.....	18
5.4.3. Difracción de rayos X.	20
5.4.4. Espectroscopia XPS.....	22
6. METODOLOGÍA.....	24
6.1. Equipo utilizado	25
7. RESULTADOS Y DISCUSION	26

7.1. Parámetros de Plasma	26
7.2. Propiedades Estructurales.	31
7.3. Composición Química.....	32
7.4. Propiedades Ópticas.	34
7.4.1. Banda Prohibida.....	34
7.5. Propiedades Eléctricas	37
7.6. Tratamientos Térmicos.....	39
7.6.1. Tratamiento a 170°C.....	39
7.6.2. Tratamiento a 310°C.....	43
7.6.3. Tratamiento a 450°C.....	46
7.7. Influencia de la resistividad en la banda prohibida	50
8. CONCLUSIONES.....	51
BIBLIOGRAFÍA	53

RESUMEN

En este trabajo nos enfocaremos en un estudio sistemático acerca del Óxido de Zinc dopado con aluminio, desde su fabricación hasta su caracterización, por medio de una técnica de depósito físico llamada ablación láser y apoyada por un método de diagnóstico de plasma (Sonda de Langmuir), para determinar los parámetros de densidad de plasma y la energía cinética de las partículas, y averiguar si estas presentan alguna influencia sobre las propiedades eléctricas de dicho material.

Para ello, se sintetizaron seis muestras de óxido de zinc, cinco de ellas dopadas con aluminio a diferentes densidades de plasma de aluminio, dejando constante la densidad de plasma de zinc y una sin aluminio. Se calcularon los parámetros también como la energía cinética de las partículas, la energía del láser, el diámetro del spot y la fluencia del láser. Además, se llevó a cabo un estudio de espectroscopia UV-Vis revelando un valor de transmitancia alrededor de 95 %. En seguida se estimó el valor de banda prohibida para cada muestra donde se observó un aumento de 3.3eV a 3.48eV, esto debido a la presencia del fenómeno conocido como el efecto Burstein- Moss. Las propiedades estructurales atómicas, de composición y las eléctricas se realizaron por medio de difracción de rayos X, XPS y la técnica de cuatro puntas. El análisis de los datos obtenidos reveló una orientación preferencial en el plano (101) para todas las películas depositadas, una incorporación de Aluminio inferior al 8 %, de Zinc 50 % y de Oxígeno 50 % y una resistividad eléctrica desde $10^{-2} \Omega \text{ m}$ en la muestra de óxido de zinc sin dopar, la cual disminuye hasta $10^{-6} \Omega \text{ m}$ en las muestras dopadas con Al.

Finalmente se llevaron a cabo tratamientos térmicos donde se aprecia un cambio de tendencia en el valor de la banda prohibida y en la resistividad con una disminución considerable de la resistividad del Óxido de Zinc sin dopar de $10^{-2} \Omega \text{ m}$ a temperatura ambiente hasta $10^{-6} \Omega \text{ m}$ posterior al tratamiento.

Palabras Clave: semiconductores, parámetros de plasma, banda prohibida, ablación laser, películas delgadas.

ABSTRACT

In this work we will focus on a systematic study about Zinc Oxide doped with aluminum from its manufacture to its characterization, by means of a physical deposit technique called laser ablation and supported by a plasma diagnostic method (Langmuir Probe). to determine the parameters of plasma density and the kinetic energy of the particles, and find out if these have any influence on the electrical properties of said material.

For this, six samples of zinc oxide were synthesized, five of them doped with aluminum at different aluminum plasma densities, leaving the zinc plasma density constant and one without aluminum. Parameters such as particle kinetic energy, laser energy, spot diameter and laser fluence were also calculated. In addition, a UV-Vis spectroscopy study was carried out, revealing a transmittance value around 95%. Next, the band gap value was estimated for each sample where an increase from 3.3eV to 3.48eV was observed, this due to the presence of the phenomenon known as the Burstein-Moss effect. Atomic, compositional, and electrical structural properties were performed by means of X-ray diffraction, XPS, and the four-point technique. The analysis of the data obtained revealed a preferential orientation in the (101) plane for all the deposited films, an incorporation of less than 8 % Aluminum, 50 % Zinc and 50 % Oxygen and an electrical resistivity from $10^{-2} \Omega \text{ m}$ in the undoped ZnO sample, which decreases to $10^{-6} \Omega \text{ m}$ in the Al-doped samples.

Finally, thermal treatments were carried out where a change in the trend in the value of the forbidden band and in the resistivity was observed, with a considerable decrease in the resistivity of the undoped Zinc Oxide from $10^{-2} \Omega \text{ m}$ at room temperature to $10^{-6} \Omega \text{ m}$ after treatment.

1. INTRODUCCIÓN

Los semiconductores tienen propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y los aislantes eléctricos. Las características eléctricas de los semiconductores son sensibles a la presencia de pequeñas concentraciones de átomos de impurezas. Los semiconductores son útiles en la fabricación de dispositivos electrónicos que han revolucionado, en las últimas décadas, las industrias electrónicas y de ordenadores. (1)

Dentro de los materiales semiconductores existen dos tipos de conductividades, el tipo n y p, que se forman dependiendo de las impurificaciones o dopantes que se le agreguen al material. En el presente trabajo se incorporó aluminio a películas delgadas de óxido de zinc para obtener una conductividad tipo n, esto debido a que el aluminio presenta una valencia de +3 a comparación del zinc que contiene una valencia de +2, de este modo, el aluminio aportara un electrón por cada átomo de zinc sustituido. (2)

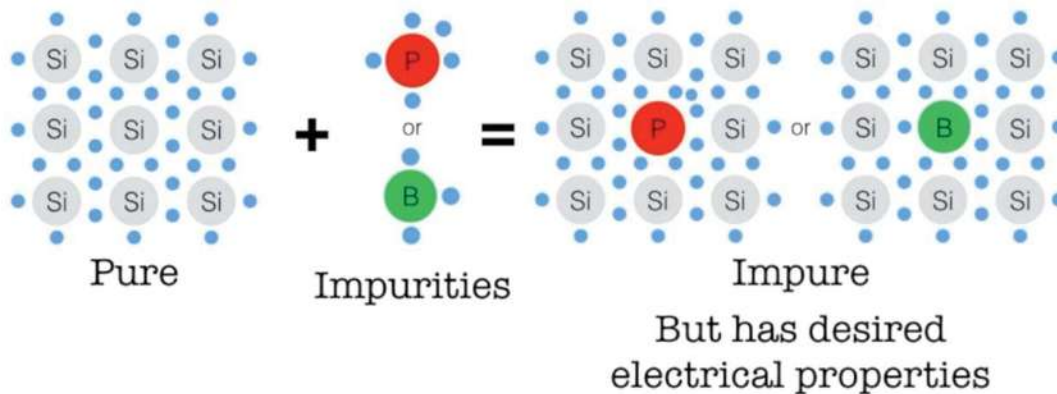


Figura 1. Impurificación o dopado de un semiconductor
<https://medium.com/@unmol.sharma/doping-combining-materials-to-create-new-material-properties-9ead92f34124>

Los electrones de los átomos pueden ocupar sólo ciertos niveles de energía en una red, sin embargo, los niveles de energía están modificados y los electrones se mueven dentro de ciertas bandas de energía (3).

Los materiales conductores son aquellos sólidos cuya banda superior (banda de conducción) sólo está ocupada parcialmente. En los aislantes, la banda de menor energía (banda de valencia) está completa y separada de la siguiente banda vacía por una banda prohibida. A

esa banda se le considera la energía necesaria para que un electrón se desprenda de la banda de valencia hacia la banda de conducción (3).

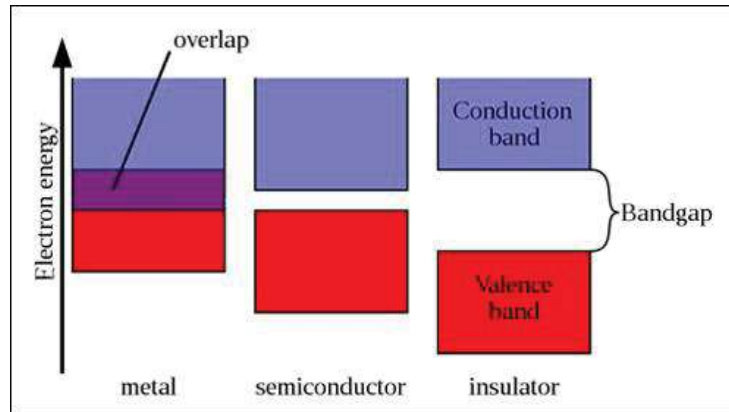


Figura 2. Diagrama de Bandas
http://solarcellcentral.com/junction_page.html

Los semiconductores presentan una banda prohibida mucho más pequeña a comparación de los aislantes. Al aumentar la temperatura también aumenta su conductividad ya que debido a la energía térmica los electrones comienzan a excitarse y son capaces de saltar de la banda de valencia a la banda de conducción (3).

Las aplicaciones electrónicas cada vez requieren de sistemas más complejos, esto significa, de materiales que cuenten con propiedades cada vez más avanzadas, es decir, en muchos casos, se requiere que los materiales tengan a su vez alta conductividad eléctrica y una alta transparencia óptica, por ejemplo, los mejores conductores eléctricos que son los metales pero no son para nada transparentes (de hecho reflejan excelentemente la luz) y los semiconductores o dieléctricos que son los materiales más transparentes tienden a ser muy buenos aislantes eléctricos.

Si logramos superar esta incompatibilidad podríamos fabricar tecnología que nos permita guiar la luz controladamente mientras manipulamos la electricidad a través de estos materiales, un ejemplo de estos materiales son los óxidos conductores transparentes.

Los óxidos conductores transparentes o también llamados TCO's son materiales eléctricamente conductores con una baja absorción dentro de la región visible del espectro. Se utilizan en una variedad de aplicaciones, particularmente para pantallas planas, células

solares, etc.... En las celdas solares, los TCO tiene varios usos, esto debido a sus propiedades anti reflectivas. El TCO permite luz para entrar en el dispositivo mientras mantiene el contacto eléctrico con la celda (24).

El ITO es un material que se fabrica en los laboratorios y está compuesto de indio, estaño y oxígeno, es el material transparente conductor por excelencia, pero el indio es un material raro y poco abundante. Por ello, se ha dado la necesidad de estudiar nuevas opciones. Por esta razón, en este trabajo nos dimos a la tarea de estudiar las propiedades ópticas y eléctricas del óxido de zinc dopado con aluminio o AZO con la finalidad de obtener propiedades similares al ITO y así proponerlo para dichas aplicaciones (24).

2. JUSTIFICACIÓN

En este trabajo se pretende estudiar las propiedades eléctricas del óxido de zinc dopadas con Aluminio en función de los parámetros experimentales con los cuales se sintetizan películas delgadas por medio de Ablación Láser. Las condiciones experimentales influyen no solo la calidad de las películas sino también sus propiedades físicas. Se pretende realizar un estudio sistemático para revelar cómo se alteran las propiedades eléctricas a través del cambio controlado en la energía cinética de los iones y la densidad del plasma, que son los parámetros experimentales utilizados en el depósito de películas depositadas por medio de PLD y aplicando un método de diagnóstico de plasma nos permitirá tener un mayor control de dichos parámetros con la finalidad de adicionar la mayor cantidad de átomos de aluminio posibles.

El método PLD nos permitirá tener un mayor control sobre la síntesis a través del amplio intervalo de variación de varios de sus parámetros experimentales como por ejemplo la presión, la densidad de plasma y la posibilidad de utilizar una gran variedad de blancos. Es bien conocido que PLD es un método eficiente para la formación de óxidos y para la preparación de otros semiconductores basados por ejemplo en carburos, nitruros e incluso materiales poliméricos.

3. HIPÓTESIS

Nuestra hipótesis se basa en el hecho de que, en la síntesis de un material semiconductor, la energía cinética de las especies que entran en reacción, así como la densidad del plasma, influyen sustancialmente las propiedades físicas del material. Entonces variando sistemáticamente la densidad de plasma y, por ende, determinar otros parámetros como la energía cinética de las partículas y lograr de una manera más eficiente la activación del elemento dopante, aluminio en nuestro caso. Esto toma relevancia ya que al aumentar la eficiencia de dopaje se requeriría menor cantidad de átomos impurificantes y esto reduciría efectos no deseados como excesos en la distorsión de la red atómica, límite de solubilidad del elemento dopante en el material matriz, así como la segregación o saturación de este mismo elemento.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

Realizar un estudio sistemático de la influencia que presentan parámetros de plasma tales como la energía cinética de los iones y la densidad de plasma, sobre las propiedades físicas de películas delgadas de AZO sintetizadas por medio de Ablación Láser.

4.2. Objetivos Específicos

- Depositar películas delgadas de óxido de zinc para determinar el material matriz más adecuado en términos de su resistividad eléctrica y transparencia óptica.
- Combinar plasmas, a partir de un blanco de zinc y otro de aluminio para variar la composición atómica de Aluminio resultante en las muestras de AZO.
- Optimizar las condiciones experimentales con el objetivo de lograr un contenido mínimo atómico de aluminio en el óxido de zinc.

-Determinar la influencia del contenido atómico de aluminio sobre las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de ZnO:Al.

5. ANTECEDENTES

El óxido de zinc es un semiconductor de banda prohibida directa con un amplio valor de unos 3.37 eV (4). Su emisión de luz en el ultravioleta cercano y su transparencia óptica en todo el intervalo de luz visible lo convierten en un importante material no solo a nivel de investigación científica sino también en el campo de aplicaciones industriales. Este material también presenta respuesta piezoeléctrica (4) gracias a su centro no simétrico, presentándolo como un material muy importante para la construcción de transductores y sensores de acoplamiento electromecánico (4). Varias técnicas de depósito han sido utilizadas para el crecimiento de este tipo de películas delgadas, Sputtering, CVD, sol-gel, MBE y Ablación Láser.

Dentro de los trabajos reportados sobre películas delgadas de AZO, se han estudiado propiedades físicas como su transparencia óptica, valor de banda prohibida, conductividad eléctrica, propiedades estructurales e incluso algunas aplicaciones como lo es la detección de gases. Estos estudios registran una transparencia óptica por arriba del 95%, valores de banda prohibida entre 3.3 y 3.6 eV, resistividad de $6 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ hasta $3.5 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ para películas AZO y valores de $8 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$ hasta $9.5 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ para películas de óxido de zinc puro, orientación preferencial en el plano (002) y una alta sensibilidad a partículas de gases como sulfuro de hidrogeno, y alcoholes como el metanol y etanol.

5.1. Aportaciones previas.

En el trabajo realizado por X.Q. Gu, et.al. (32) fabricaron películas delgadas de AZO por PLD, mediante un blanco sintetizado mediante óxido de zinc (99.9%) y óxido de aluminio (99.99%) con una proporción de radio atómico de 98:2 bajo una atmósfera de oxígeno variando la presión de trabajo para cada depósito.

La tabla 1 presenta algunos parámetros que se presentaron para cada de las películas delgadas depositadas a diferentes presiones, entre ellas el valor de la resistividad eléctrica. A bajas presiones se apreció una baja resistividad de hasta $3.25 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ para las películas dopadas con aluminio y un valor de $8.0 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ para la película de óxido de zinc puro, siendo el valor más alto reportado.

Tabla 1. Propiedades eléctricas y espesor de las películas a diferentes presiones

Sample	Oxygen pressure (Pa)	Film thickness (nm)	Resistivity ($\Omega \text{ cm}$)	Carrier concentration (cm^{-3})	Hall mobility ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
ZnO	0.02	300	8.0×10^{-2}	3.45×10^{18}	22.5
ZnO:Al	0.02	320	3.25×10^{-4}	1.18×10^{21}	16.2
ZnO:Al	0.04	306	3.06×10^{-4}	1.16×10^{21}	17.7
ZnO:Al	0.06	279	3.49×10^{-4}	1.05×10^{21}	17.1
ZnO:Al	0.08	280	3.72×10^{-4}	0.98×10^{21}	17.2
ZnO:Al	0.10	278	3.67×10^{-4}	0.99×10^{21}	17.1

Además, se determinó la transmitancia del material la cual fue superior al 90% dentro de la región visible. Por último, se estimó el valor de banda prohibida en función de la presión de trabajo, se registró que a medida que aumenta la presión, disminuye la banda prohibida. En la figura 3 se presenta el espectro de transmitancia reportado junto con la representación gráfica de la variación del valor de la banda prohibida en función de la presión.

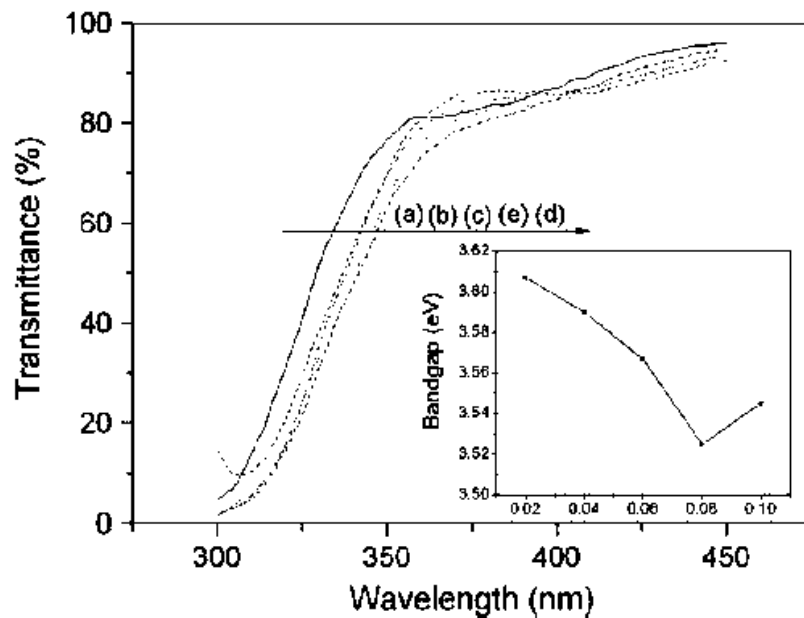


Figura 3. Espectro de transmitancia de las películas preparadas a diferentes presiones

En la investigación de M.N.H. Mia, et.al (33), se fabricaron películas delgadas de AZO a diferentes concentraciones de aluminio por medio de la técnica de sol-gel para determinar la influencia del aluminio dentro de sus propiedades estructurales y ópticas.

Dentro de las propiedades ópticas, se registró la transmitancia más alta para la película con la menor concentración de aluminio, alcanzando un valor de 97%.

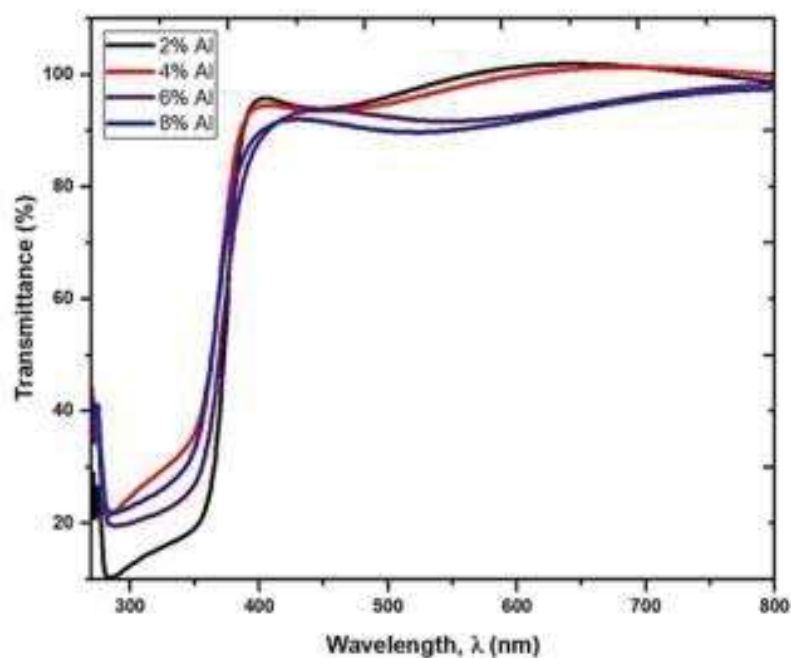


Figura 4. Espectro de Transmitancia óptica de las películas a diferentes concentraciones de Al

La figura 5 muestra los resultados de difracción de rayos x para cada una de las películas sintetizadas las cuales, presentaron una orientación preferencial en el plano (002) en contraste con nuestros resultados obtenidos y reportados en la sección 7.2.

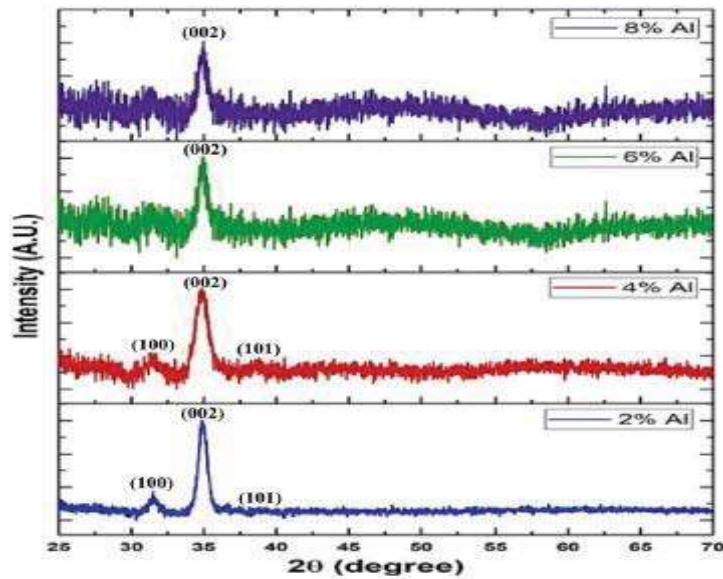


Figura 5. Difractograma de rayos X a diferentes concentraciones de Al.

En la tabla 2 se reportan algunos parámetros estructurales para cada una de las películas a diferentes concentraciones de aluminio, donde se aprecia la disminución del tamaño de grano a medida que aumenta la concentración de aluminio a causa de la sustitución de los iones zinc por los de aluminio.

Tabla 2. Valores de parámetros estructurales reportados para cada una de las películas de AZO

Al (Wt. %)	FWHM (degree)	Grain size (nm)	Lattice constant, a (nm)	Lattice constant, c (nm)	Micro strain for a	Micro strain for c	Interplanar distance, d (nm)	Lattice strain
2	0.0647 ± 0.0010	117.15	0.3275	0.5143	0.00778	-0.01224	0.2572	0.000899
4	0.0655 ± 0.0021	115.63	0.3293	0.5144	0.01342	-0.01224	0.2572	0.000903
6	0.0757 ± 0.0046	99.17	0.3347	0.5126	0.03014	-0.01552	0.2563	0.001060
8	0.0774 ± 0.0083	97.49	0.3283	0.5106	0.01028	-0.01932	0.2553	0.001080

Satish S. Badadhe, et.al (34), fabricaron películas delgadas de AZO por medio de la técnica de pirolisis y determinaron que las películas de AZO presentaban cierta selectividad para la detección de gases, en este caso fue aplicado para el H_2S . Reportaron que la cantidad de aluminio dopado y el tamaño de las partículas del gas tienen influencia en la selectividad.

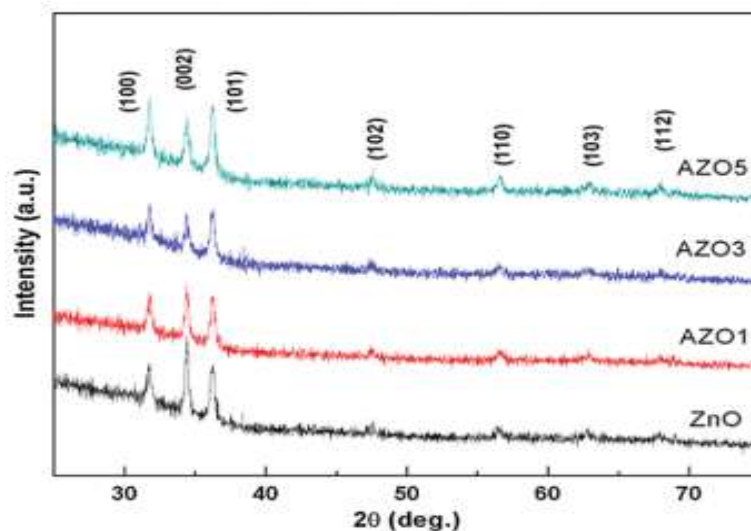


Figura 6. Difractograma de rayos x de las partículas dopadas con aluminio al 1%, 3%, 5% y ZnO sin dopar

En la figura 6 se observa los resultados del estudio de difracción de rayos x donde se nota una alta orientación preferencial en el plano (002), mientras que, para las películas dopadas con aluminio, la intensidad en este plano va disminuyendo. (34)

La figura 7 muestra que la película con un dopaje del 5% presenta una mayor respuesta y selectividad hacia el gas de ácido sulfhídrico (H_2S).

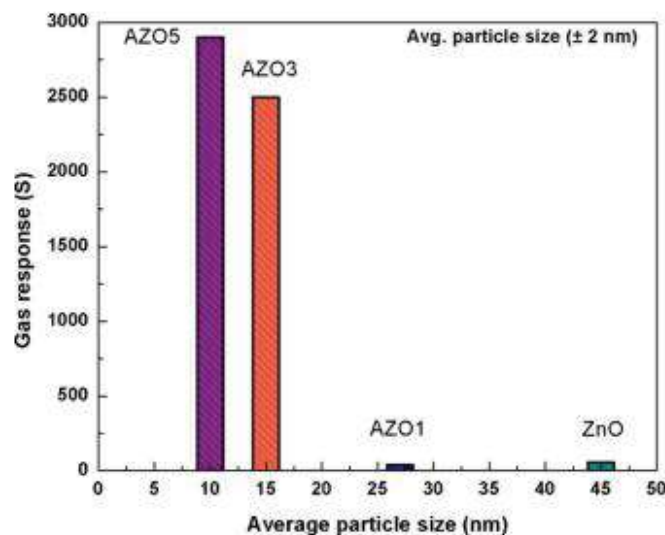


Figura 7. Correlación entre la respuesta del gas y el tamaño de las partículas de ZnO dopadas

Otra aportación similar fue la de A.A. Yousif, et.al (4) donde utilizaron películas de óxido de zinc dopadas con cobalto para la detección de gases como el etanol y metanol donde se observó que con un 3% y 5% de cobalto dopado existe una respuesta sensible para el etanol

y metanol. Respectivamente debido a la alta resistencia que presentaron las películas. En la figura 8 se observa lo mencionado anteriormente. (34)

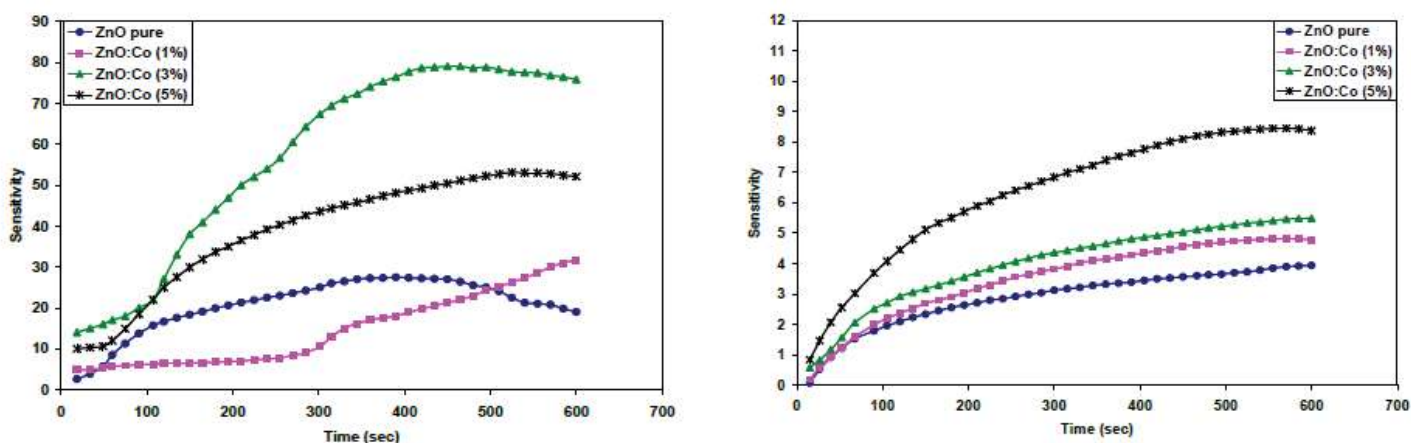


Figura 8.a) sensibilidad del etanol en función del tiempo, b) sensibilidad del metanol en función del tiempo

5.2. Técnica de Ablación Láser.

También llamada PLD consiste en separar mediante un láser continuo o pulsado con cierta intensidad átomos, electrones y iones de una superficie sólida o también llamada blanco. Al incidir el láser sobre el blanco se vaporiza dicha superficie de tal manera que se empieza a formar una nube de plasma (ablación) para después condensarse y depositarse sobre otro material sólido llamado sustrato. (5)- (6)- (7)

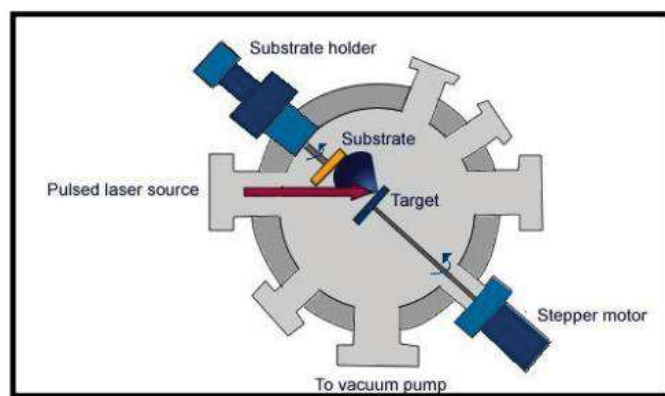


Figura 9. Esquema de configuración de depósito de ablación láser. (5)- (6)- (7)

Esta técnica suele llevarse a cabo dentro de una cámara de vacío en un amplio intervalo de presiones, pero para disminuir en determinados casos la dispersión de las partículas, se puede disminuir la presión en el proceso de síntesis, beneficiando así la formación de las películas.

Algunas de las ventajas de esta técnica es que nos permite agregar diferentes elementos para ser usados para propósitos de dopaje o aleación. También se puede llevar a cabo la preparación de materiales a altas presiones parciales de oxígeno, que para el caso de la síntesis del ZnO según una gran cantidad de trabajos relacionados, a altas presiones de alrededor de 100 mTorr, se logra el crecimiento de películas con mayor calidad en lo que respecta a la deficiencia de oxígeno.

5.3. Técnica de Diagnóstico de Plasma.

Como lo mencionamos anteriormente una característica de la técnica de ablación laser es la formación de una nube de plasma. Una característica de este plasma, es la presencia de partículas cargadas ya sean positivas o negativas las cuales nos pueden ayudar estimar propiedades y parámetros de dicho plasma mediante una técnica de diagnóstico de plasma.

5.3.1. Sonda de Langmuir

Una de las técnicas más comunes para el diagnóstico de plasma es la sonda de Langmuir. Consiste de un electrodo polarizado ya sea manera positiva o negativa que atrae las partículas del plasma y con ayuda de un osciloscopio podemos obtener la señal de ese plasma. La señal que se observa se les llama curvas de tiempo de vuelo donde se aprecia la caída del voltaje de la sonda por cada milisegundo las cuales nos permiten estimar parámetros de este plasma como lo es la energía cinética de las partículas (ecuación 1) y la densidad de plasma que en si es la variable de mayor interés (ecuación 2) (22)- (23).

$$(1) \quad N_p = \frac{i_{sat}}{0.61Ae\sqrt{\frac{kT_e}{m}}} \quad (2) \quad E_k = \frac{mL^2}{2} \frac{\int_0^t I(t)t^{-2}dt}{\int_0^t I(t)dt}$$

Donde:

m = masa del ion

L = Distancia del Blanco al sustrato

i_{sat} = Corriente de Saturación

A = Área transversal de la sonda

e = carga del electrón

k = Constante de Boltzmann

T_e = Temperatura electrónica (3eV)

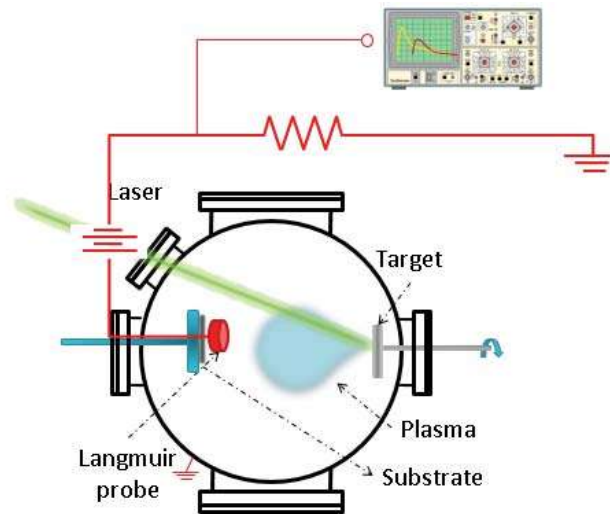


Figura 10. Esquema de una sonda de Langmuir en la técnica de ablación laser (compartida por el Dr. Dagoberto Cardona y el Dr., José Guadalupe Quiñonez)

Estas curvas las podemos leer de la siguiente manera:

- A una mayor caída de voltaje en un menor tiempo de vuelo, tendremos una mayor energía cinética y una mayor densidad de plasma.
- A una menor caída de voltaje a mayor tiempo de vuelo, tendremos una menor energía cinética y una menor densidad de plasma.

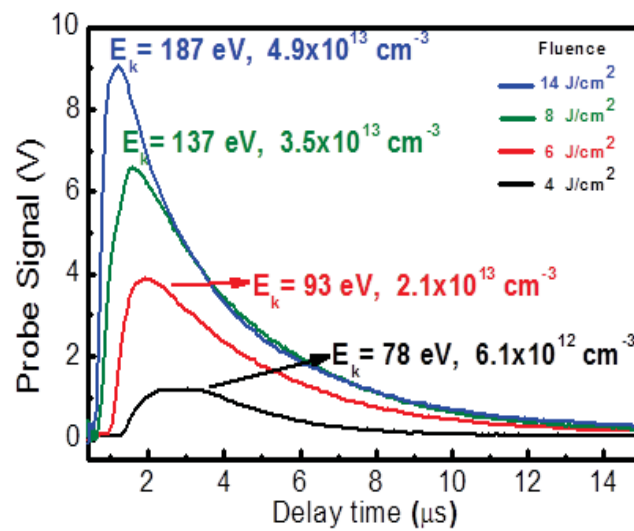


Figura 11. Esquema de una curva de tiempo de vuelo
(compartida por el M.C. Jonathan Vera)

5.4. Técnicas de Caracterización.

5.4.1. Espectroscopia de absorción UV-Vis.

Cuando hablamos de espectroscopia nos referimos a la cuantificación de la luz dentro de cualquier rango del espectro electromagnético. Este último lo podemos definir como el rango donde se puede emitir y se absorber la luz se puede medir ya sea por la frecuencia o en términos de longitud de onda ya que gracias a la física cuántica podemos considerar el comportamiento de la luz como una onda (32).

Una vez que la luz interacciona con algún material actúa como una partícula de energía como un protón o un electrón, pero en este caso a esta nueva partícula la podemos definir como fotón. Podemos estimar la energía de este fotón relacionándola ya sea con la frecuencia o con la longitud de onda mediante una constante de proporcionalidad, también conocida como la constante de Planck (ecuación 4) (31).

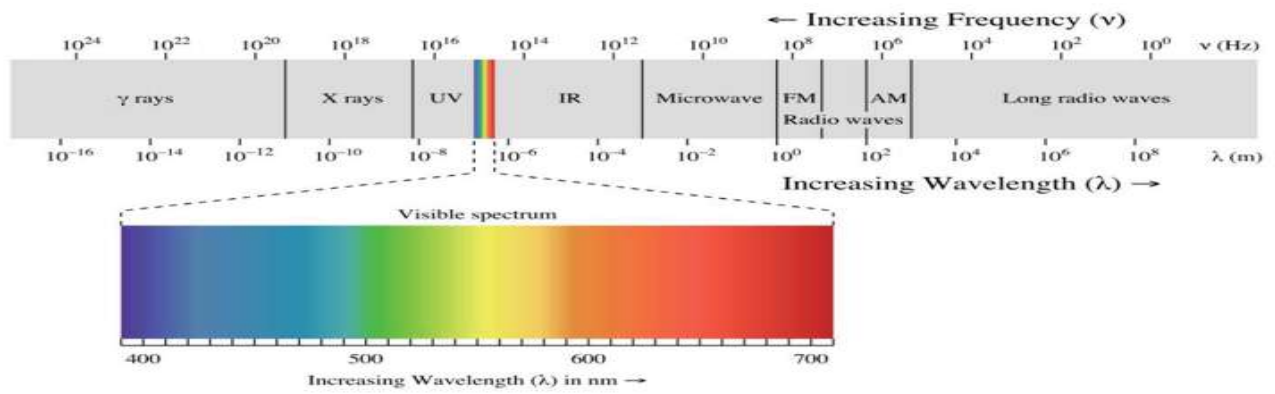


Figura 12. Espectro electromagnético de la luz <https://learn.sparkfun.com/tutorials/light/all>

$$E = h\nu \quad \text{o} \quad E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

Donde:

E = Energía del fotón (J/s)

h = Constante de Planck (6.62×10^{-34} J s)

ν = Frecuencia (Hz)

c = Velocidad de la luz (3×10^8 m/s)

λ = Longitud de onda (m)

El equipo que nos permiten medir la absorción o emisión de luz de un material se le llama espectrofotómetro y hay varios tipos para ciertas longitudes de onda, en este caso el espectro que utilizamos fue uno dentro del rango uv-visible. Dentro de estos equipos estimamos dos variables: la absorbancia que es la fracción de luz que retiene el material y la transmitancia que es la fracción de luz no retenida o que pasa a través del material. Estas dos están relacionadas mediante ley de Lambert-Beer (ecuación 5) (31).

$$A = -\log \frac{T}{T_0} = -\log T \quad (5)$$

Dentro de la caracterización de los materiales esta técnica nos permite estimar la transparencia del material mientras más alta sea la transmitancia mayor será la transparencia de nuestro material.

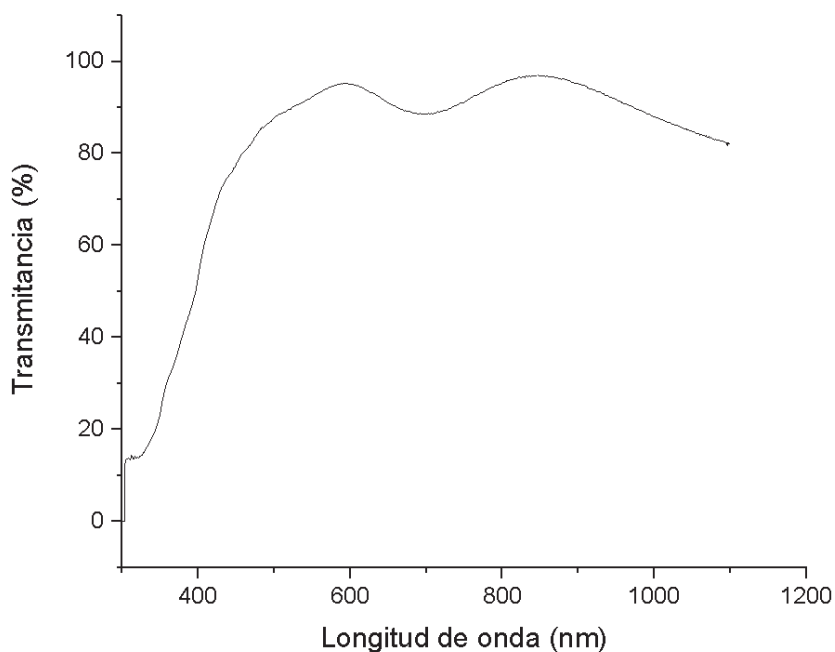


Figura 13. Ejemplo de un espectro de transmitancia Uv-Vis

5.4.1.1. Método de Tauc

La banda prohibida es una de las propiedades principales dentro de los materiales semiconductores. Los espectros de UV-Vis suelen ser muy útiles para conocer los valores de esta banda prohibida.

La teoría que nos permite realizar dicho calculo, es la teoría de tauc, donde se establece la relación del valor de la banda prohibida con el coeficiente de absorción lineal del material.
(8)- (9)- (10).

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Donde:

α = Coeficiente de absorción lineal del material

$h\nu$ = Energía del fotón

E_g = Banda prohibida

C_1 = Constante de proporcionalidad

5.4.2. Propiedades Eléctricas

Cuando hablamos de las propiedades eléctricas de los materiales nos referimos a estimar la capacidad del material para conducir una corriente eléctrica. Las variables que nos permite medir dichas propiedades son la resistividad y la conductividad, de hecho, ambas variables están relacionadas entre sí, es decir, con el simple hecho de conocer el valor de una podremos conocer el valor de la otra.

Para este trabajo, calculamos la resistividad como variable de estudio y así, analizar a conductividad de las películas: a un menor valor de resistividad, el material tendrá una mayor conductividad y, por ende, a un mayor valor de resistividad, tendremos una menor conductividad.

5.4.2.1. Técnica de medición por cuatro puntas.

Comúnmente para medir las propiedades eléctricas se utilizan dos puntas las cuales suministran corriente a la hora de estar en contacto con el material para estimar ya sea un valor de voltaje o de resistencia. Sin embargo, esta forma presenta un inconveniente, ya que al momento de estar en contacto la punta con la superficie del material se genera una corriente de contacto, la cual en algunas ocasiones suele ser considerablemente alta, la cual causa un

porcentaje de error en la medición y, por ende, en el valor de resistividad. Existe una técnica que nos permite despreciar esta resistencia y obtener valores precisos y reales, esta técnica se le llama medición por cuatro puntas. (11)

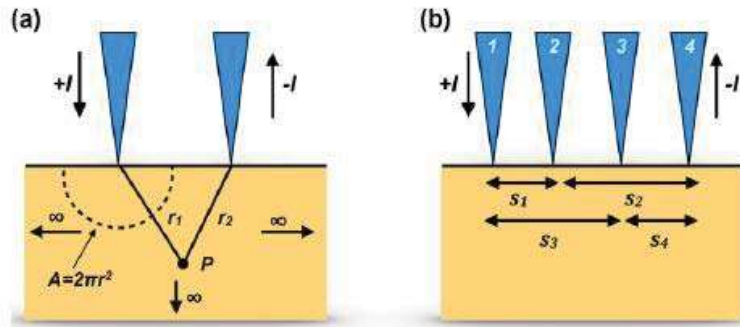


Figura 14.a). Espaciado por dos puntas, b) Espaciado por cuatro puntas. (11)

Esta técnica consiste en suministrar una corriente sobre cuatro puntas las cuales están en contacto con el material haciendo que las líneas de corriente abarquen por completo toda la superficie o solido donde a dos puntas se les hace circular corriente, mientras las otras dos miden ya sea voltaje o resistencia, logrando así, despreciar la resistencia de contacto y estimar de manera adecuada valores como son la resistividad y la conductividad eléctrica. (11)

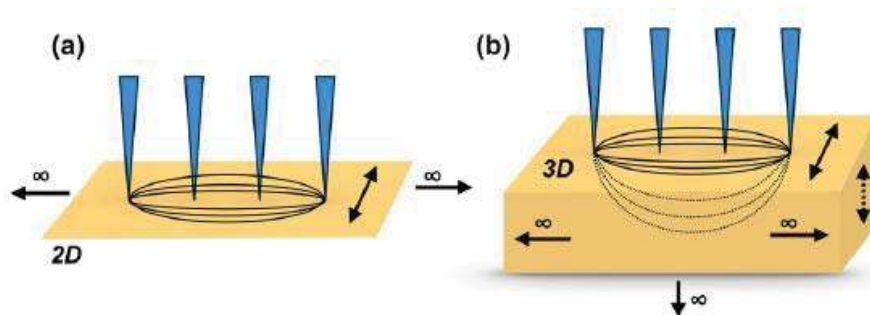


Figura 15. a) Flujo de corriente para una geometría 2D, b) Flujo de Corriente para una geometría 3D. (11)

Para medir el valor de la resistividad por medio de la técnica de 4 existen ecuaciones, las cuales, dependen de la geometría y de la posición de las puntas, donde, influyen parámetros como el espesor de la muestra y la separación entre cada punta. Para el cálculo de la

resistividad en una película delgada llegamos aplicar la ecuación para una geometría en 2D.
(11)

Tabla 3. Ecuaciones para el cálculo de la resistividad por la técnica de cuatro puntas (11)

Forma de Muestra	4P en línea	4P en cuadro
3D bulto ^a	$2\pi s \frac{V}{I}$	$\frac{2\pi s}{2 - \sqrt{2}} \frac{V}{I}$
2D hoja ^b	$\frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I}$	$\frac{2\pi}{\ln 2} \frac{V}{I}$
1D hilo ^a	$\frac{\sum V}{s} \frac{V}{I}$	

5.4.3. Difracción de rayos X.

Definimos difracción como aquel fenómeno físico donde las ondas de luz se dispersan debido a que chocan con algún obstáculo presente en este caso nos referimos al material a examinar. Como su nombre lo dice esta técnica consiste en incidir un haz de rayos X sobre el material y este debido a los átomos, electrones u otras partículas difracten dicho haz. El equipo que se utiliza para técnica se le llama difractómetro y tiene como fundamento la ley de difracción de bragg (ecuación 6) (1)

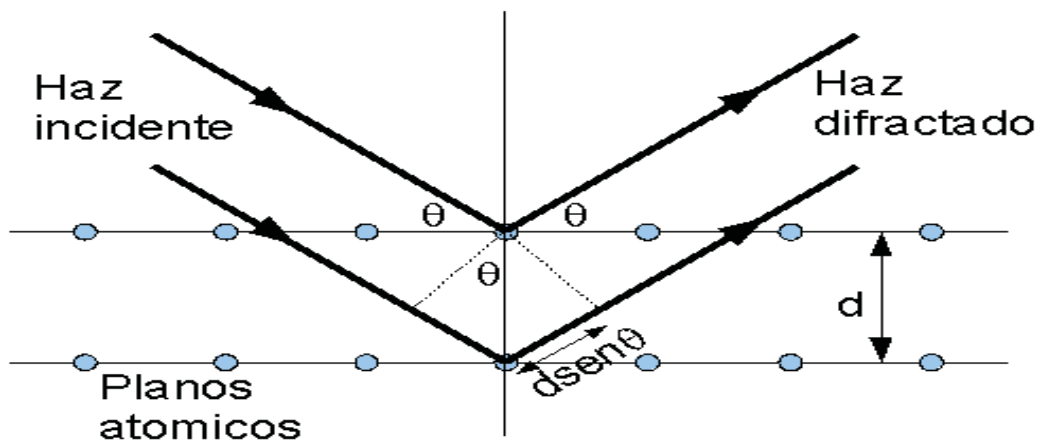


Figura 16. Diagrama de la ley de bragg <http://www.fis.puc.cl/~serv-fis/rayosx/teoria.html>

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

Donde:

n = orden de difracción (número entero)

λ = longitud de onda de los Rayos X (m)

d = distancia interplanar (Å)

θ = Angulo de difracción (°)

Algo muy importante a considerar es que dentro una red cristalina podemos tener varios planos cristalográficos por lo cual la distancia interplanar puede ser diferente. Por lo cual mediante esta ley podemos estimar el plano el cual está difractando conociendo simplemente la distancia interplanar y el parámetro de red de la celda unitaria (ecuación 7) (1).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (7)$$

Donde:

d_{hkl} = distancia interplanar

a = parámetro de red

(h k l) = Índices de Miller

Como podemos notar esta técnica se utiliza principalmente para la caracterización estructural del material ya que mediante los planos donde se difractan los rayos X podemos estimar la red cristalina y por ende la estructura del material.

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,81430	31,770	57,0
2	0	0	2	2,60332	34,422	44,0
3	1	0	1	2,47592	36,253	100,0
4	1	0	2	1,91114	47,539	23,0
5	1	1	0	1,62472	56,603	32,0
6	1	0	3	1,47712	62,864	29,0
7	2	0	0	1,40715	66,380	4,0
8	1	1	2	1,37818	67,963	23,0
9	2	0	1	1,35825	69,100	11,0
10	0	0	4	1,30174	72,562	2,0
11	2	0	2	1,23801	76,955	4,0
12	1	0	4	1,18162	81,370	1,0
13	2	0	3	1,09312	89,607	7,0
14	2	1	0	1,06384	92,784	3,0
15	2	1	1	1,04226	95,304	6,0
16	1	1	4	1,01595	98,613	4,0
17	2	1	2	0,98464	102,946	2,0
18	1	0	5	0,97663	104,134	5,0
19	2	0	4	0,95561	107,430	1,0
20	3	0	0	0,93812	110,392	3,0
21	2	1	3	0,90694	116,279	8,0
22	3	0	2	0,88256	121,572	4,0
23	0	0	6	0,86768	125,188	1,0
24	2	0	5	0,83703	133,932	3,0
25	1	0	6	0,82928	136,521	1,0
26	2	1	4	0,82370	138,513	2,0
27	2	2	0	0,81247	142,918	3,0

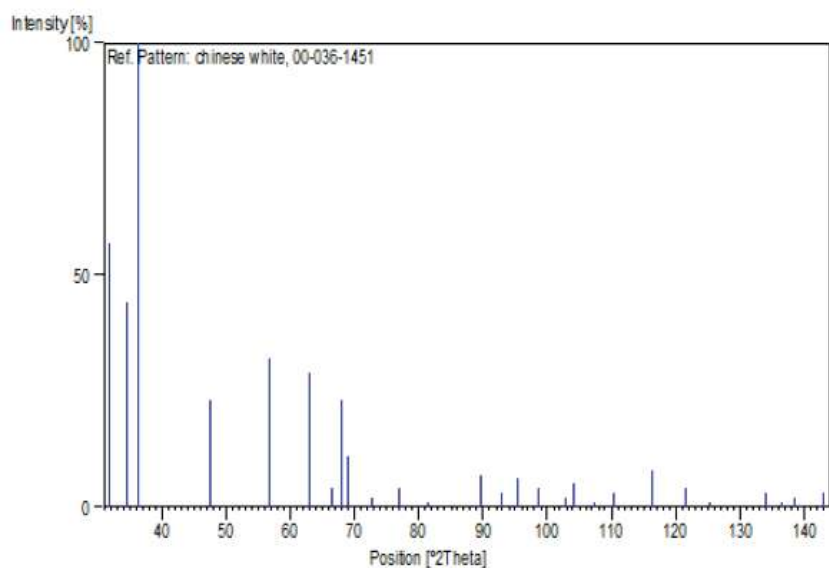


Figura 17. Ejemplo de un difractograma de Rayos X

5.4.4. Espectroscopia XPS

También conocida como espectroscopia fotoelectrónica de rayos x. Esta técnica nos ayuda a estimar la composición de manera cualitativa y cuantitativa de una superficie, es decir, el tipo de átomo, incluso el estado de oxidación en el que se encuentra como la concentración que presenta de dicho átomo.

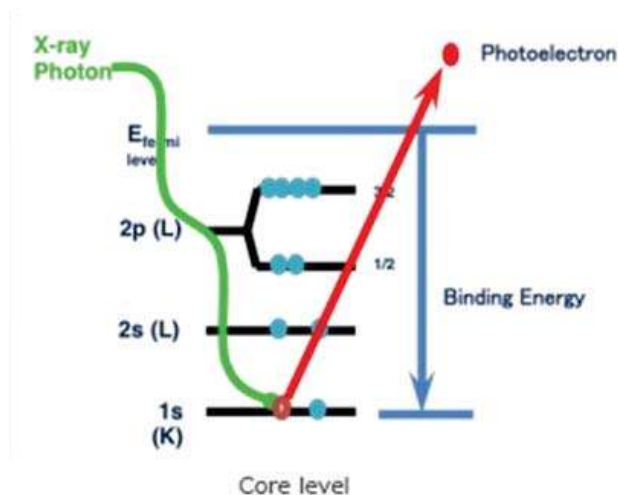


Figura 18. Esquema de un efecto de fotoemisión
<https://www.ulvac-phi.com/en/surface-analysis/xps/>

El fundamento de esta técnica consiste en excitar a los átomos mediante rayos X para que estos logren emitir fotoelectrones, que son más que nada electrones expulsados por la luz. Esto también lo podemos llamar como efecto de fotoemisión y la podemos expresar mediante la ecuación de Einstein.

$$E_B = h\nu - KE \quad (8)$$

Donde:

E_B = Es la energía de enlace del electrón

$h\nu$ = Energía de la fuente de rayos x

KE = Es la energía cinética del electrón

Un inconveniente de esta técnica es que debido a la exposición constante a los rayos x puede empezar a deteriorar las muestras, lo cual, la podemos considerar una técnica de análisis destructiva.

Esta técnica de caracterización se utiliza más que nada para conocer la composición química del material tanto su concentración como los elementos que lo componen y como se encuentran enlazados químicamente.

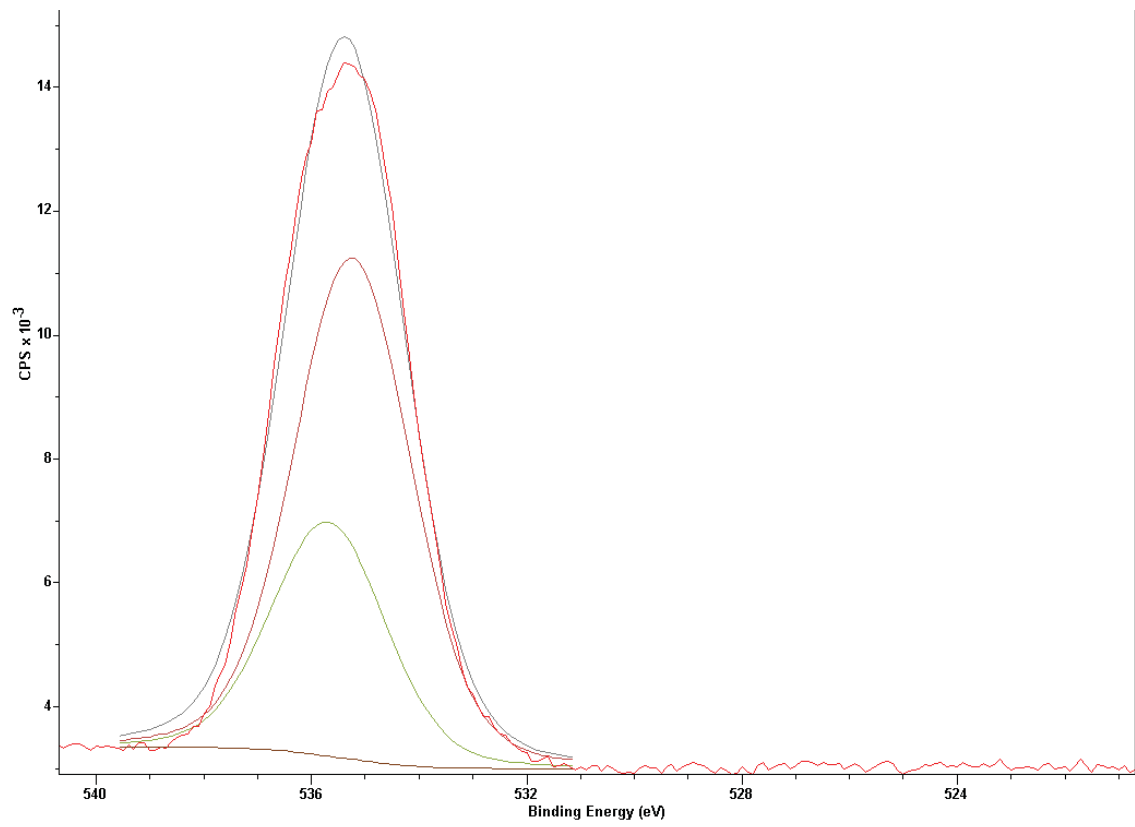


Figura 19. Ejemplo de un espectro de xps normalizado

6. METODOLOGÍA

-Se pretende depositar películas delgadas de AZO por medio de la técnica de ablación láser utilizando blancos de zinc y aluminio dentro de una atmosfera de oxígeno, creando dos plasmas de manera simultánea para obtener películas con una concentración de dopado de aluminio menor al 10%.

-Para cada blanco se calcularán los parámetros de plasma (densidad de plasma y la energía cinética de las partículas) para obtener películas delgadas de AZO a diferentes densidades de plasma de aluminio manteniendo la densidad de plasma del zinc constante.

-Se utilizará el método de sonda de Langmuir para llevar a cabo el control de las condiciones experimentales y para el cálculo de dichos parámetros.

- La caracterización estructural y composicional de las películas se llevará a cabo por medio de la técnica de difracción de rayos X y técnicas como espectroscopia XPS.
- Se llevará a cabo un análisis de espectroscopia UV-VIS para el estudio de sus propiedades ópticas, como lo son: la transmitancia, absorbancia y ancho de la banda prohibida.
- Se determinará las propiedades eléctricas, estimando el valor de resistividad con ayuda de un diagrama corriente- voltaje obtenido por medio de la técnica de cuatro puntas.
- Finalmente se realizarán tratamientos térmicos a 170°, 310°C y 450°C, para estudiar la influencia de la temperatura en las propiedades ópticas y eléctricas en las películas delgadas de AZO.

6.1. Equipo utilizado

Para el depósito de las películas utilizamos una variante de esta técnica de PLD, utilizando dos haces cruzados para ablacionar dos blancos de manera simultánea, en este caso un blanco de zinc y otro de aluminio dentro de una atmosfera de oxígeno que se suministró a la cámara. Se dejó constante la densidad de plasma del zinc y se varió la del aluminio con el objetivo de incorporar diferentes cantidades de aluminio a comparación del zinc, es decir, hacer llegar menos partículas de Aluminio que de zinc al sustrato, haciendo que la densidad de plasma del zinc fuera mayor a la densidad de plasma de aluminio.



Figura 20. Blancos de Zn y Al

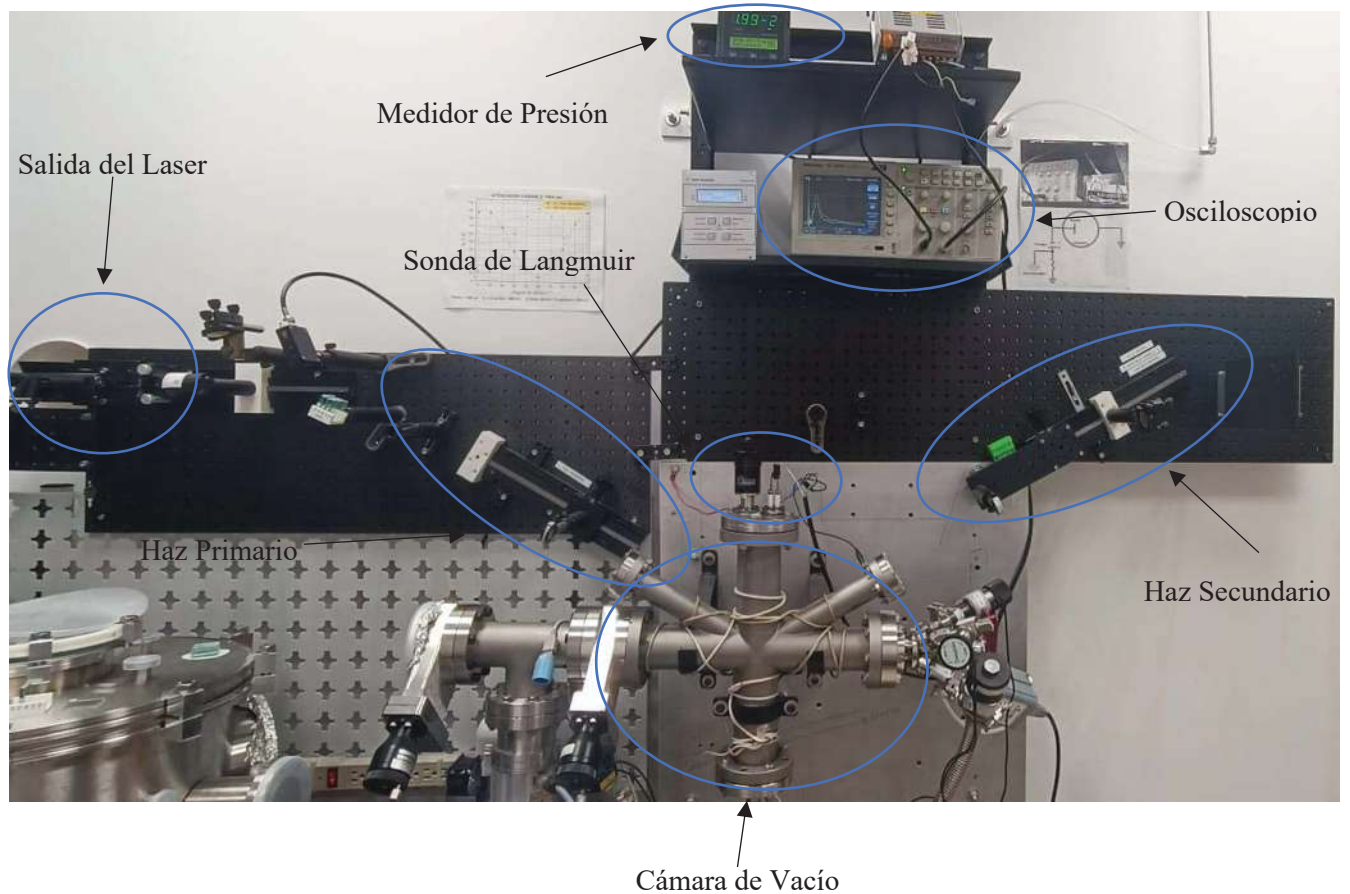


Figura 21. Equipo para síntesis por PLD con haces cruzados

7. RESULTADOS Y DISCUSION

7.1. Parámetros de Plasma

Se depositaron películas delgadas de AZO utilizando como sustrato vidrio recubierto de FTO, el cual es un material transparente y conductor haciéndolo muy apropiado para los propósitos de este trabajo. La figura 22, muestra como fueron depositadas dichas películas en este sustrato. La finalidad era utilizar un sustrato transparente para llevar a cabo el estudio de sus propiedades ópticas, haciendo pasar la mayor cantidad de luz posible y con ayuda de la película de FTO tener un contacto inferior y poder llevar a cabo la caracterización eléctrica de manera volumétrica, ya que mientras más aislante sea el material, menos corriente va circular a través de él.



Figura 22. Esquema de depósito de las películas delgadas de ZnO:Al

La síntesis se llevó a cabo en una atmósfera de Ar/O₂ (80/20) bajo una presión de trabajo de 2×10^{-2} Torr. Se usó un láser de Nd:YAG con una longitud de onda de 1064nm. Se utilizó una sonda de Langmuir de 5 mm de diámetro polarizada negativamente y mediante las siguientes ecuaciones se determinaron la densidad del plasma (ecuación 2) y la energía cinética de los iones del plasma (ecuación 1).

También, dentro de la síntesis se estimaron parámetros de laser como lo fue: la energía del láser, diámetro, área del spot y fluencia del láser (tabla 4); y se estudió el comportamiento de dichos parámetros en función de la densidad de plasma de aluminio como se muestra a continuación en la tabla 4:

Tabla 4. Parámetros obtenidos de los depósitos

Película	Energía Cinética de las Partículas, E_k (eV)	Densidad de plasma de Al^+ (cm^{-3})	Densidad de plasma de Zn^+ (cm^{-3})	Energía del láser de Al^+ (mJ)	Energía del láser de Zn^+ (mJ)	Area del Spot de Al^+ (cm^2)	Area del Spot de Zn^+ (cm^2)	Fluencia de láser para el Al^+ (j/cm^2)	Fluencia del láser para el Zn^+ (j/cm^2)
ZnO:Al-1	53	4.4×10^{11}	3.8×10^{13}	3.8	116.4	7×10^{-4}	0.042	5.4	2.7
ZnO:Al-3	52	1.2×10^{12}	3.9×10^{13}	8	161.3	8×10^{-4}	0.043	10	3.7
ZnO:Al-4	120	2.1×10^{12}	3.9×10^{13}	12.5	119.6	8×10^{-4}	0.036	15.6	3.3
ZnO:Al-5	124	2.8×10^{12}	3.8×10^{13}	20.2	132.9	1.8×10^{-3}	0.137	11.3	0.9
ZnO:Al-6	157	3.6×10^{12}	3.8×10^{13}	14	170	2.8×10^{-3}	0.132	5	1.2

Se determinaron las curvas de tiempo de vuelo, donde se aprecia la diferencia de densidad de plasma entre Zn y el Al, donde resultó ser considerablemente mayor la densidad de plasma de Zn en comparación con la del Al, por lo cual podemos decir que la sonda de Langmuir cumplió con lo esperado que era ayudar a controlar la adición de aluminio al óxido de zinc. (figura 23).

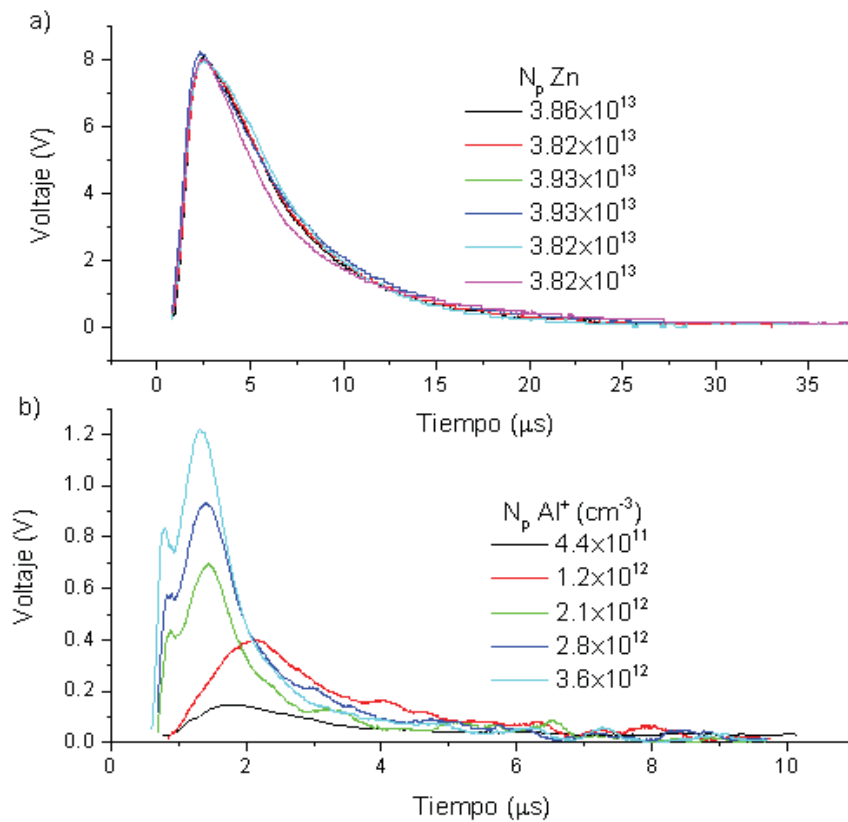


Figura 23.a) Curvas de tiempo de vuelo para Zn⁺ b) Curvas de tiempo de vuelo para Al⁺

Dentro del comportamiento de la energía cinética de las partículas se muestra una tendencia que, a medida que aumenta la densidad de plasma de aluminio aumenta la energía cinética de las partículas, aunque muestra ligeros disturbios entre una densidad de plasma de 1.2×10^{12} y $2.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. (Figura 24).

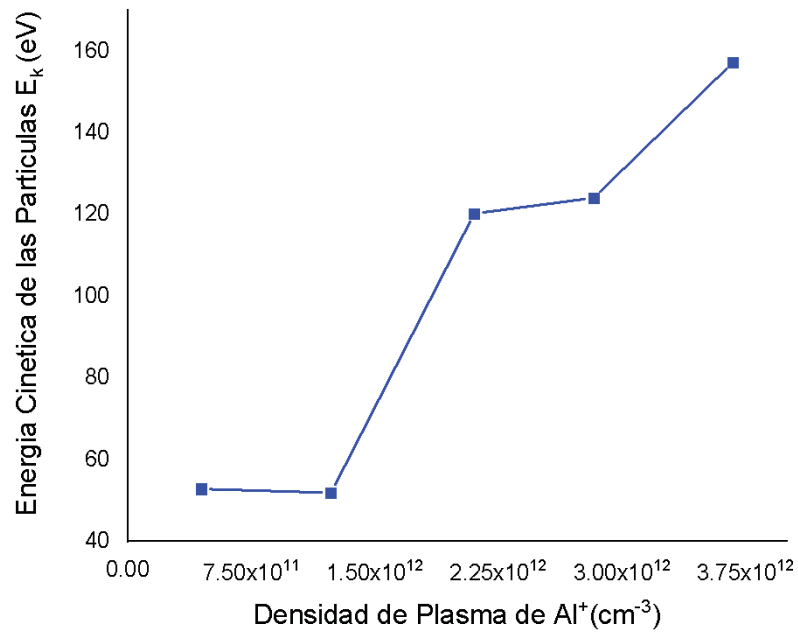


Figura 24. Energía cinética de los iones de Al⁺ en función de su densidad de plasma

Con lo que respecta al diámetro del spot, se aprecia una tendencia constante en la densidad de plasma, posteriormente presenta un aumento considerable a medida que aumenta la densidad de plasma de aluminio, por lo que podemos considerar, que a medida que aumenta la densidad de plasma aumenta el diámetro del spot. En la tabla 5 se registran los valores del diámetro del spot para densidad de aluminio y en la Figura 25 la representación gráfica de dichos valores.

Tabla 5. Diámetro del spot a diferentes densidades de Plasma de Al⁺

Densidad de Plasma de Al ⁺ (cm ³)	Diámetro del spot (mm)
4.4x10 ¹¹	0.3
1.2x10 ¹²	0.32
2.1x10 ¹²	0.32
2.8x10 ¹²	0.48
3.6x10 ¹²	0.6

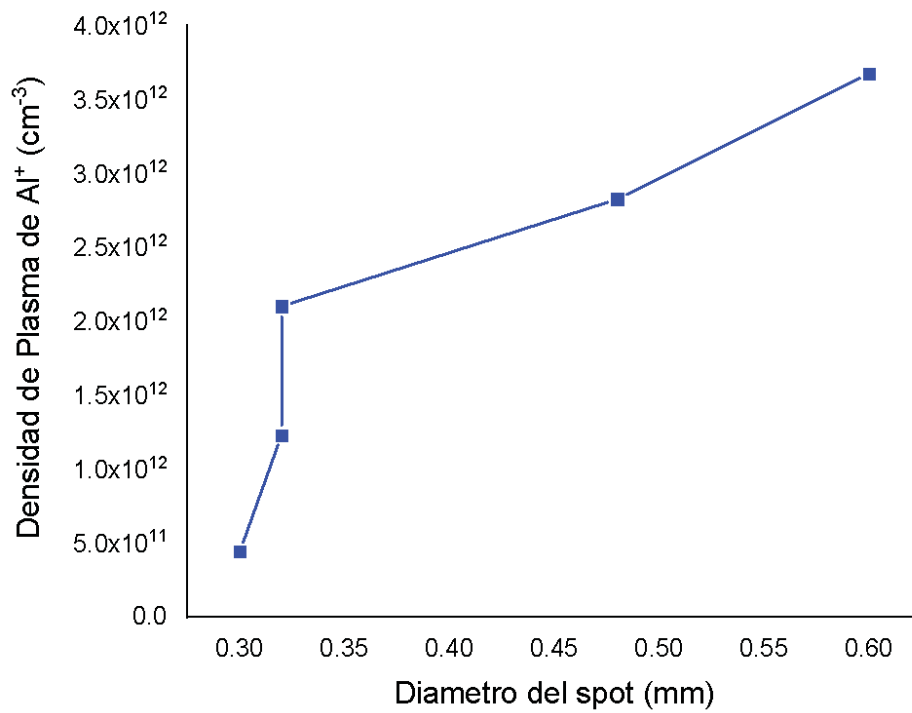


Figura 25. Densidad de plasma de Al⁺ en función del diámetro del spot

De manera similar se hizo lo mismo con el valor de la fluencia del láser sin mostrarnos una tendencia no clara debido a que depende del diámetro del spot y de igual manera de la energía del láser. (Figura 26).

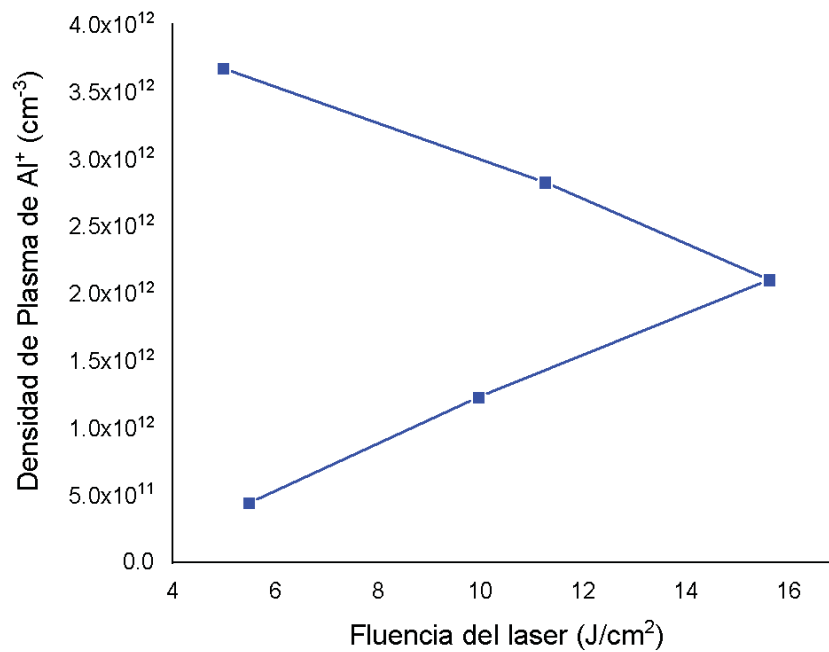


Figura 26. Densidad del plasma de Al⁺ en función de la fluencia del láser.

Hay que aclarar que estos comportamientos también pueden estar influenciados por otras condiciones experimentales como el uso de atenuadores, el tamaño del blanco, el camino óptico del láser, etc., por lo cual no es idóneo hablar de la influencia de los parámetros de laser en función de los parámetros de plasma.

7.2. Propiedades Estructurales.

Para este análisis se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X y se eligieron 3 muestras en este caso se eligieron las muestras con densidad 0, 0.4×10^{12} y $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ con la intención de ver el comportamiento estructural desde una baja densidad de plasma hasta una densidad alta moderada. Se estimaron parámetros estructurales como el tamaño del cristal mediante la ecuación de Sherrer (ecuación 9), ancho del pico (FWHM), orientación preferencial y con ayuda de la técnica de perfilometría el espesor de la película.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

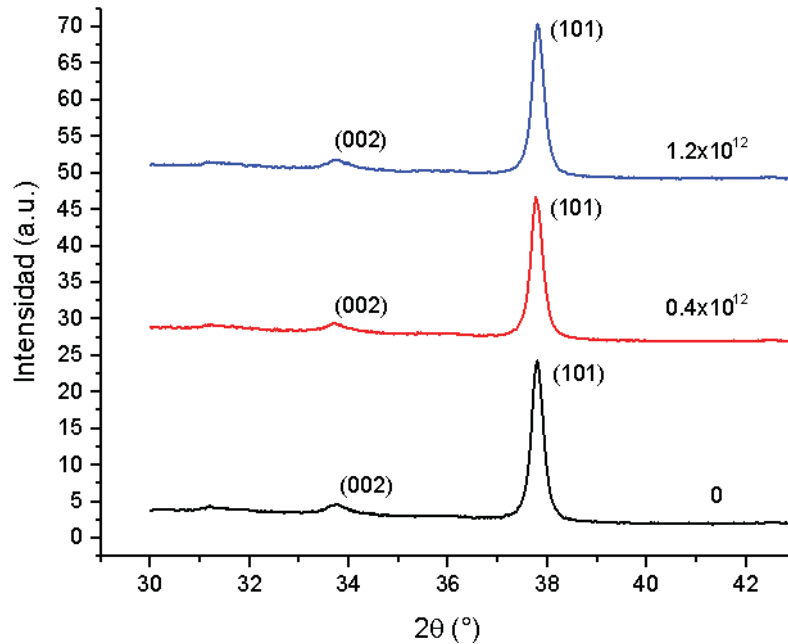


Figura 27. Difracción de rayos X para películas de ZnO: Al

Tabla 6. Propiedades Estructurales de las películas ZnO: Al

Densidad de Plasma Al ⁺	Espesor (nm)	Tamaño de Grano (nm)	FWHM (101)
0	111	26.26	0.3
0.4X10 ¹²	108	25.67	0.31
1.2X10 ¹²	111	26.66	0.3

Los resultados arrojados muestran una orientación preferencial en el plano (101) con un $2\theta = 37.7^\circ$ esto, a causa de nuestras condiciones de síntesis, como lo es la presión de trabajo a la cual se suministró la atmosfera de oxígeno, además de las condiciones a las cuales se formaron los plasmas de zinc y de aluminio. (12)-(22). En sí, el resultado que más se reporta es que las películas presenten una orientación preferencial en plano (002) como se observan en los trabajos de M.N.H. Mia, et.al. (33), X.Q. Gu, et.al. (32), entre otros.

Finalmente se calcularon los espesores para todas las películas sintetizadas, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 7. Valor de espesor para cada muestra

Película	Espesor(nm)
ZnO	111
ZnO:Al_1	108
ZnO:Al_3	111
ZnO:Al_4	114
ZnO:Al_5	107
ZnO:Al_6	108

7.3. Composición Química

Se llevo a cabo un estudio de espectroscopia Xps para estimar la concentración de aluminio incorporado al oxido de zinc; Sin embargo, no se pudo detectar el átomo de aluminio esto, posiblemente debido a la presencia de una capa oxidante de aproximadamente del mismo espesor que el nivel de profundidad que permite la técnica que es de aproximadamente 8nm.



Figura 28. Esquema de una capa oxidante en una película delgada.

Por el otro lado la muestra de óxido de zinc sin aluminio si se pudo estimar y arrojo un aproximado de 50% oxígeno y 50% de zinc, por lo cual, podemos decir que es un óxido de zinc estequiométrico (Figura 29) (25) - (26).

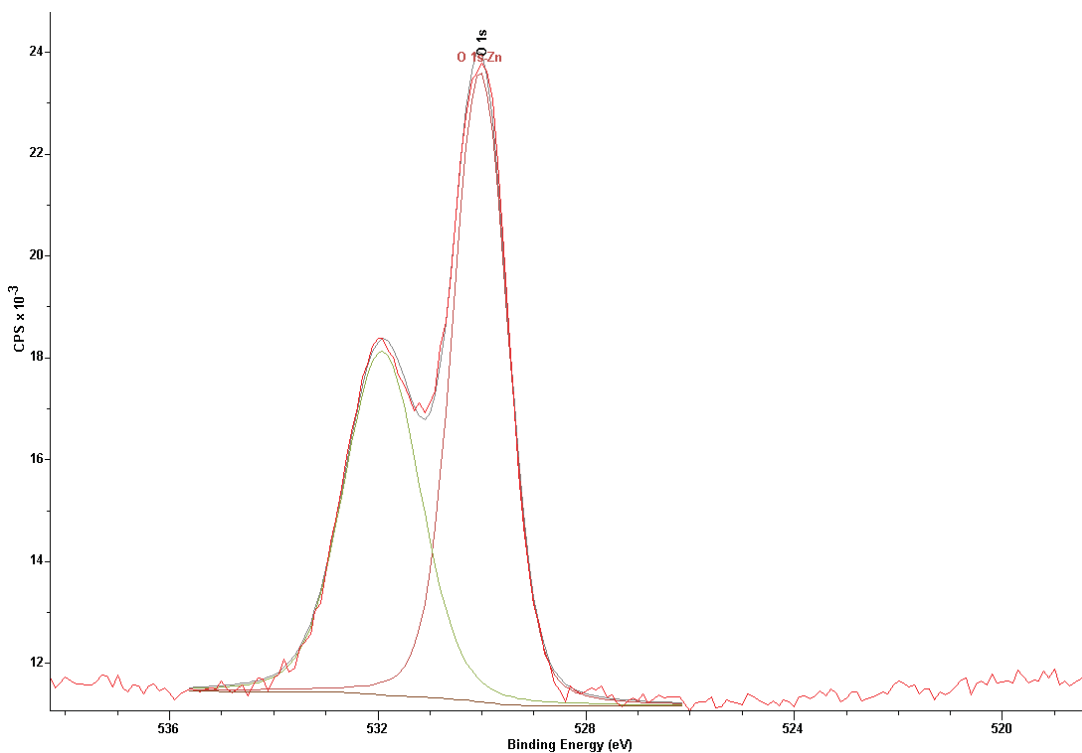


Figura 29. Espectro xps para ZnO puro

En cualquier otra aportación estudiada que se utilizó para esta investigación, era común hablar de una concentración específica de aluminio, como punto de partida para la síntesis de las películas independientemente de la técnica a utilizar. Para nosotros, nuestro punto de partida fue la densidad de plasma tanto para el zinc como para el aluminio, por lo cual, no teníamos una certeza de la cantidad de aluminio que se incorporó, por ende, la necesidad de realizar dicho estudio, pero creemos que tenemos concentraciones como las que reportan los trabajos de M.N.H. Mia, et.al. (33) y Satish S. Badadhe, et.al. (34), con concentraciones de aluminio entre 2 y 5% at.

7.4. Propiedades Ópticas.

Se llevó a cabo un estudio de espectroscopía UV-VIS donde se muestra una alta transparencia en el rango de entre 80% y 100 % de acuerdo al estudio de transmitancia y una baja absorbancia dentro de esta misma zona, lo cual era algo esperado ya que una característica de este material es su transparencia óptica. Esto se puede reflejar en todas las referencias estudiadas en esta investigación. (figura 30).

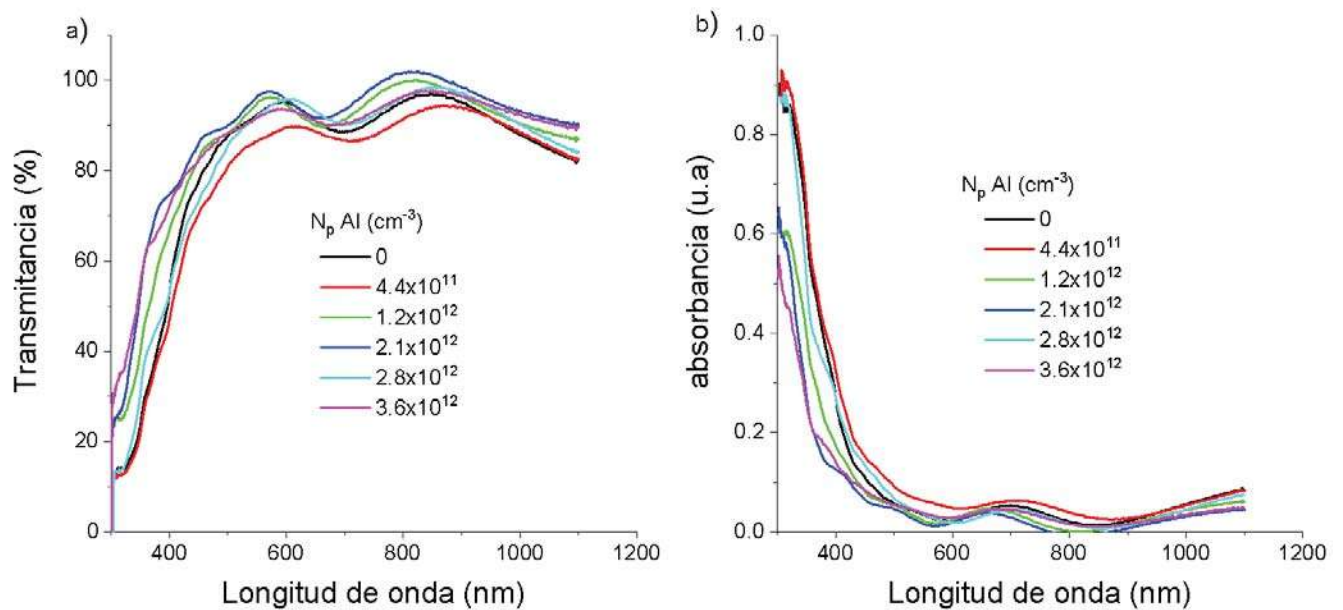


Figura 30. a) Espectro de Transmitancia de las películas ZnO:Al , b) Espectro de absorbancia de las películas ZnO:Al

7.4.1. Banda Prohibida

Para la estimación del valor de la banda prohibida se utilizaron los espectros de UV-Vis reportados en la sección 7.4, se realizaron los diagramas de tauc y mediante un ajuste lineal se determinaron los valores de banda prohibida para cada muestra.

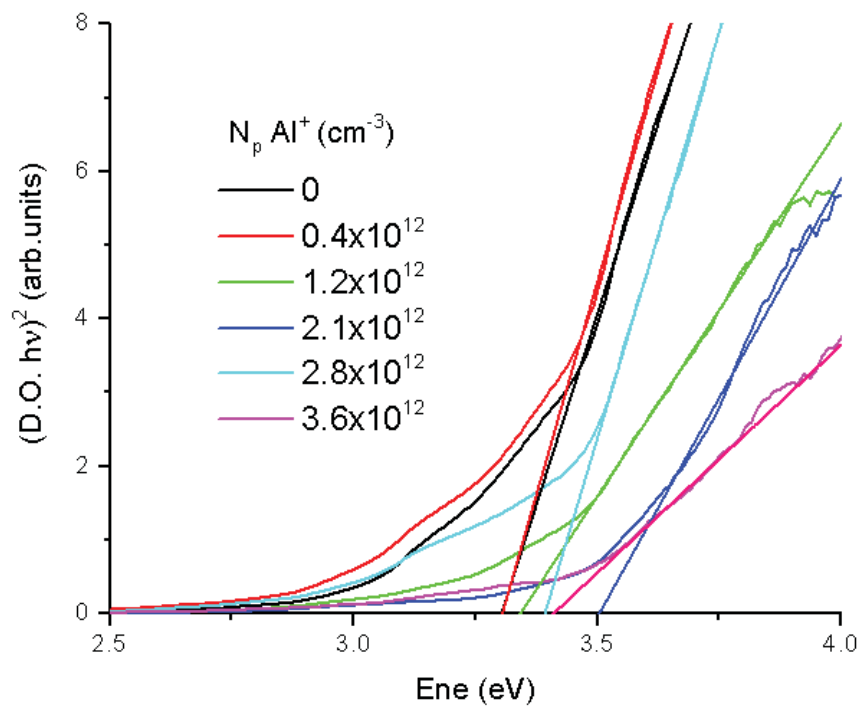


Figura 31. Diagrama de tauc para cálculo de banda prohibida

Determinando los siguientes valores (tabla 8) de banda prohibida para cada uno de las películas de AZO y para la película de óxido de zinc puro, los cuales se muestran a continuación:

Tabla 8. Valores de banda Prohibida para cada densidad de Plasma

Densidad de Plasma Al ⁺ (cm ³)	Banda Prohibida (eV)
0	3.30
4.4x10 ¹¹	3.29
1.2x10 ¹²	3.34
2.1x10 ¹²	3.48
2.8x10 ¹²	3.4
3.6x10 ¹²	3.38

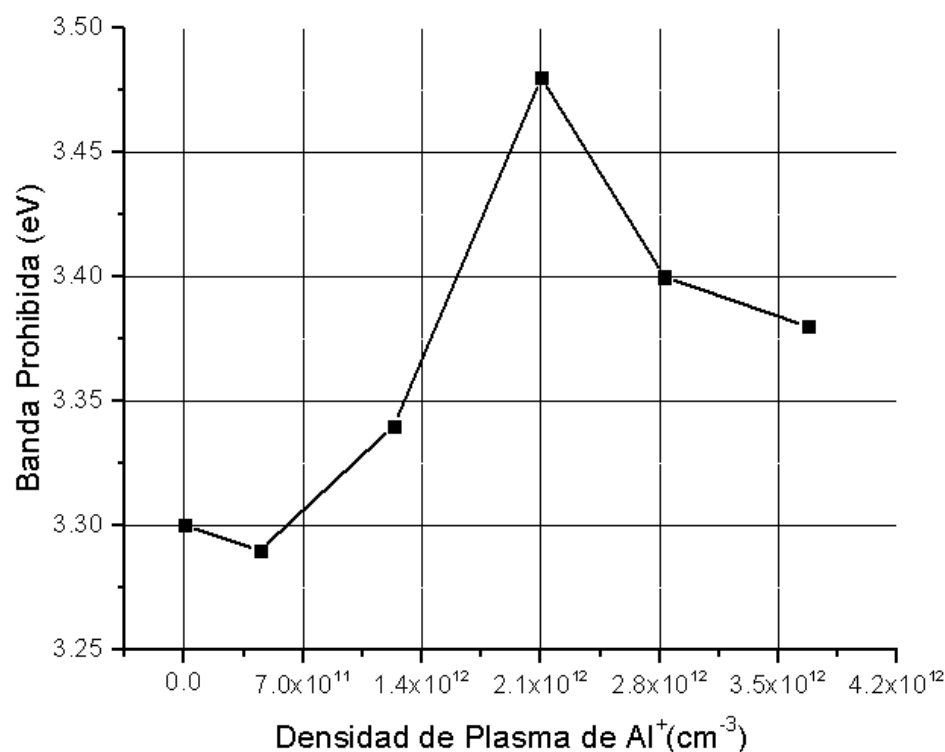


Figura 32. Banda Prohibida en función de la densidad de plasma de Al^+

En los puntos 1 y 2 se percibió una disminución, que es lo que se esperaría al momento de incorporar impurezas al material. Mientras que en los puntos 3 y 5 presenta un comportamiento inusual, a medida que crece la densidad de plasma de Al aumenta el valor de la banda prohibida, esto debido al efecto Burstein-Moss, el cual menciona desde el punto de vista cuántico, que los átomos de aluminio no permiten que nuevos estados cuánticos por arriba de la banda de valencia como por debajo de la banda de conducción sean promovidos, es decir, se bloquean, provocando un aumento en el valor de banda prohibida. Obteniendo valores entre 3.29 eV y 3.48 eV. (figura 32). (13)

En comparación con otros estudios como el de X.Q. Gu, et.al. (32) se aprecia claramente lo que ocurre a la hora de que un material semiconductor se impurifica, donde los estados cuánticos que se encuentran arriba de la banda de valencia y abajo de la banda de conducción se promueve, disminuyendo así el valor de la banda prohibida alcanzando valores entre 3.53eV y 3.61eV donde se menciona nuevamente el efecto Burstein-Moss como responsable de dicho comportamiento. (32)

Comparando valores, obtuvimos valores más bajos que los registrados por (32), por lo tanto, podemos decir que nuestras películas AZO presentan una mejor incorporación de aluminio.

7.5. Propiedades Eléctricas

Para el cálculo de la resistividad se obtuvieron los diagramas voltaje-corriente que consisten en líneas rectas las cuales mediante un ajuste lineal se obtiene el valor de la resistencia la cual es la variable para la estimación de la resistividad (Figura 33). Dichos diagramas se obtuvieron para cada una de las muestras. Cabe recordar que para estas mediciones se utilizó la técnica de medición por cuatro puntas.

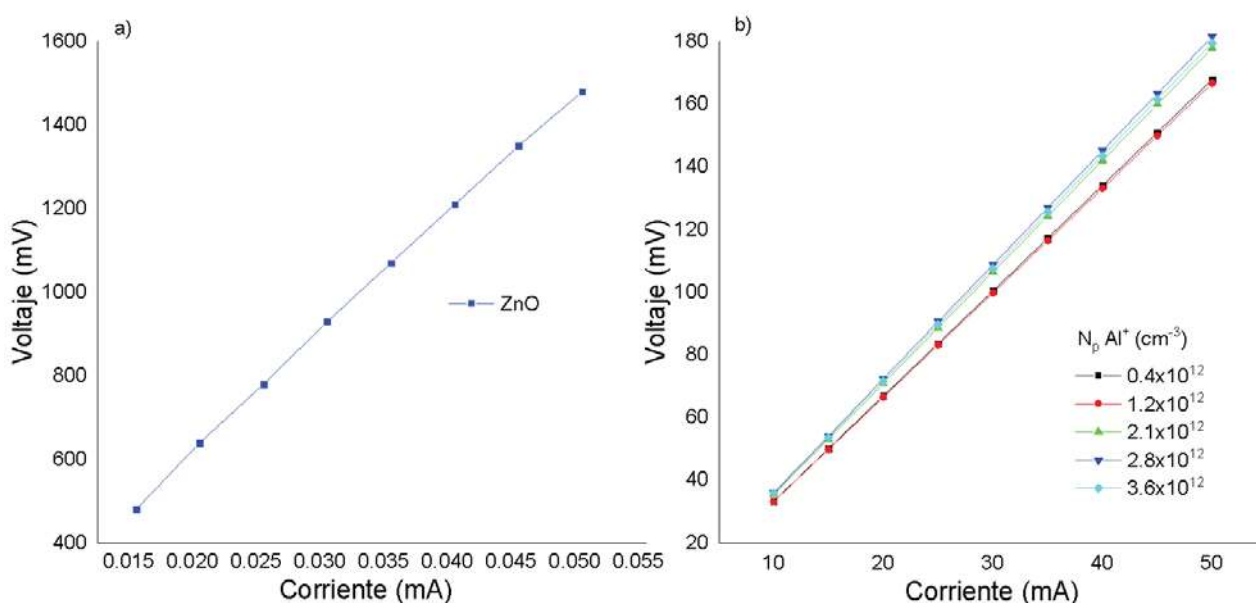


Figura 33. a). Diagrama corriente-voltaje para el ZnO, b). Diagrama corriente-voltaje para ZnO:Al.

En seguida, en la tabla 9 se reportan los valores de resistividad para cada una de las películas sintetizadas, junto con su valor de resistencias respectivamente.

Tabla 9. Valores de resistividad y resistencia para cada densidad de Plasma de Al^+

Densidad de Plasma de Al^+ (cm^{-3})	Resistividad ($\Omega \text{ m}$)	Resistencia (Ω)
0	0.015	29000
0.4×10^{12}	1.64×10^{-6}	3.36
1.2×10^{12}	1.68×10^{-6}	3.33
2.1×10^{12}	1.84×10^{-6}	3.56
2.8×10^{12}	1.77×10^{-6}	3.64
3.6×10^{12}	1.76×10^{-6}	3.59

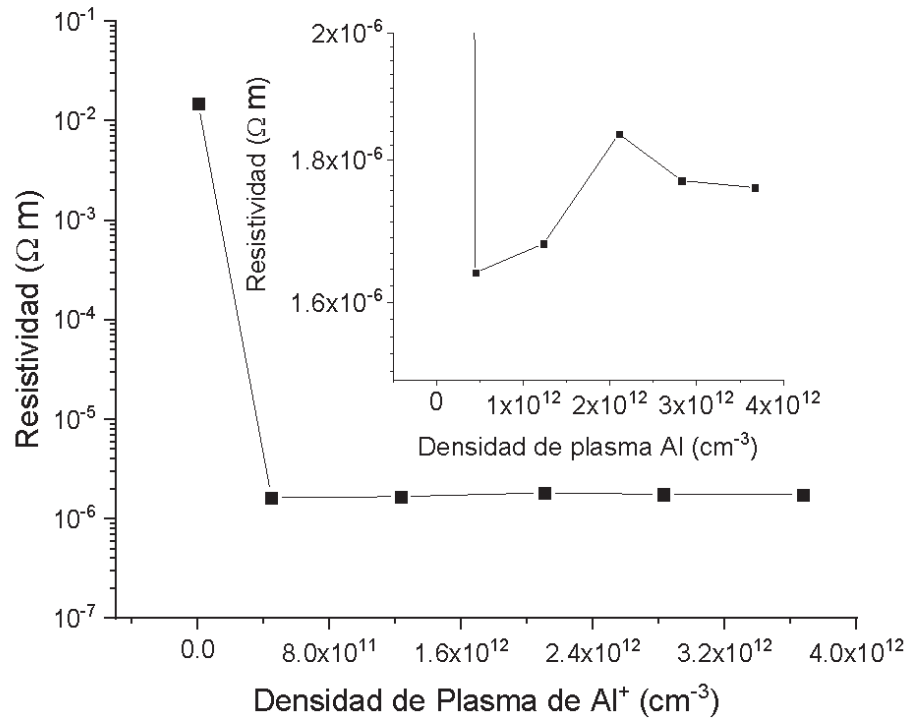


Figura 34. Resistividad en función de la densidad de plasma de Al⁺

Los resultados arrojados nos muestran (figura 34) que el valor de la resistividad disminuye hasta 5 órdenes de magnitud, desde $1.5 \times 10^{-2} \Omega \text{ m}$ hasta $1.64 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$, cuando el óxido de zinc puro se encuentra dopado con aluminio y aumenta conforme aumenta la densidad de plasma del aluminio. (14).

Dentro de lo reportado por X.Q. Gu, et.al. (32), se encuentra que para la película de óxido de zinc puro presentó una resistividad de $8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, que es igual a $8 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$, algo similar con el trabajo hecho por A.A. Yousif, et.al. (4), registrando un valor de $0.630 \Omega \text{ cm}$, siendo igual a $6.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}$. Econtraste con nuestro valor de $1.5 \times 10^{-2} \Omega \text{ m}$, obtuvimos un oxido de zinc mucho más aislante, es decir un oxido de zinc de mayor calidad.

Para las películas delgadas dopadas con aluminio, X.Q. Gu, et.al. (32) registró un valor de hasta $3.06 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, siendo un valor de $3.06 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ y comparando con nuestro $1.64 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$, concluimos que llegamos a tener valores similares a los que (32) reportó. (32)-(23).

7.6. Tratamientos Térmicos.

Se llevaron a cabo tres tratamientos térmicos, uno a 170°C, 310°C y el último a 450°C para conocer la influencia de la temperatura sobre las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de AZO, ya que varios estudios realizados muestran que se pueden mejorar sus propiedades físicas.

Dentro de los resultados que se registran, se percibe un aumento en la conductividad eléctrica, tanto para las películas de AZO como para el óxido de zinc puro entre $3.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$ y $2 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ respectivamente, manteniendo su transparencia óptica; y dentro de nuestro análisis se calculó el valor de banda prohibida obteniendo el valor más bajo de hasta 3.25eV.

7.6.1. Tratamiento a 170°C.

Se llevó a cabo un tratamiento térmico a 170°C en una atmosfera de aire por una hora y un enfriamiento a temperatura ambiente a las muestras previamente lavadas, se realizó nuevamente un estudio de espectroscopía UV-Vis, se determinó el valor de banda prohibida y finalmente se estimó la resistividad de las películas después de dicho tratamiento.

Para el primer tratamiento se llevó cabo un pretratamiento de la mufla a 350°C durante 30 min, se dejó enfriar hasta una temperatura 120°C y comenzar el tratamiento a 170°C, finalmente se dejaron enfriar las películas a temperatura ambiente.

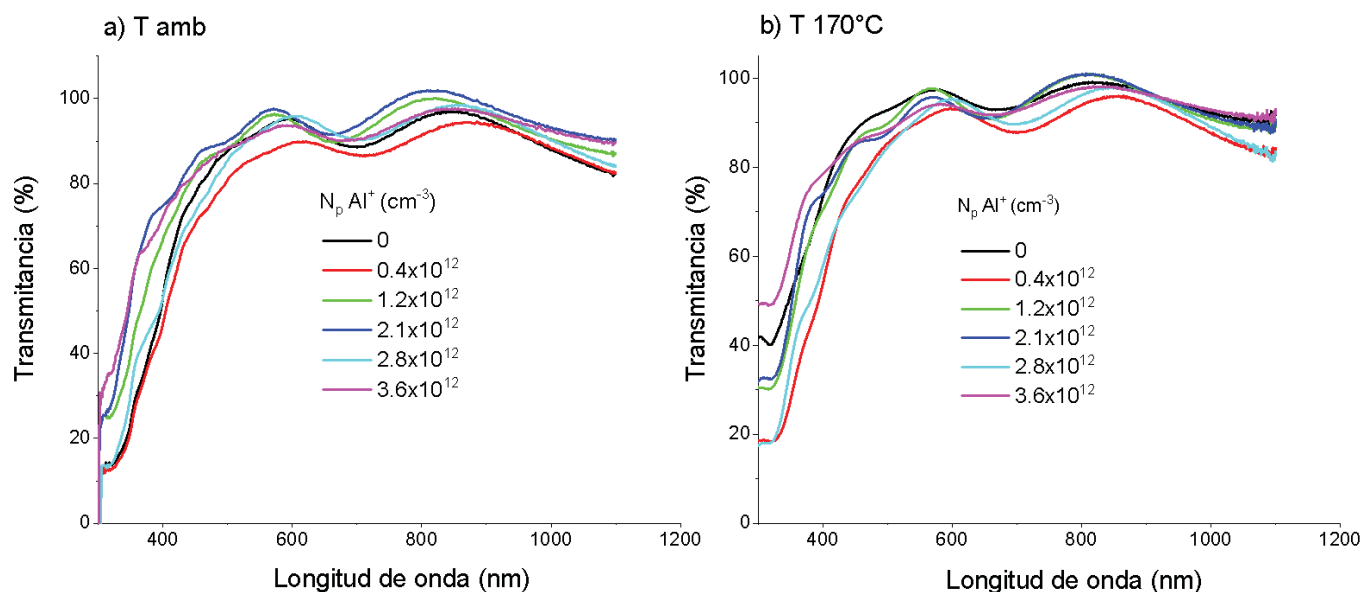


Figura 35. a) Espectro UV-Vis a T_{amb} , b) Espectro UV-Vis después de un tratamiento a 170°C en atmosfera de aire

Los resultados de UV-Vis (Figura 35) no mostraron algún cambio en la transparencia del material con respecto a los resultados a temperatura ambiente, manteniendo su transparencia óptica. Igualmente, mediante el método de tauc se estimó el valor de banda prohibida posterior al tratamiento y se compararon con los valores de banda prohibida a temperatura ambiente. Dichos valores se reportan en la tabla 10 para cada densidad de plasma y se representan gráficamente en la figura 36.

Tabla 10. Valores de banda prohibida a T_{amb} y 170°C para cada densidad de plasma de Al^+

Densidad de Plasma Al^+ (cm^{-3})	Banda Prohibida a T_{amb} (eV)	Banda Prohibida a 170°C (eV)
0	3.30	3.32
0.4×10^{12}	3.29	3.3
1.23×10^{12}	3.34	3.34
2.10×10^{12}	3.48	3.38
2.83×10^{12}	3.4	3.42
3.67×10^{12}	3.38	3.33

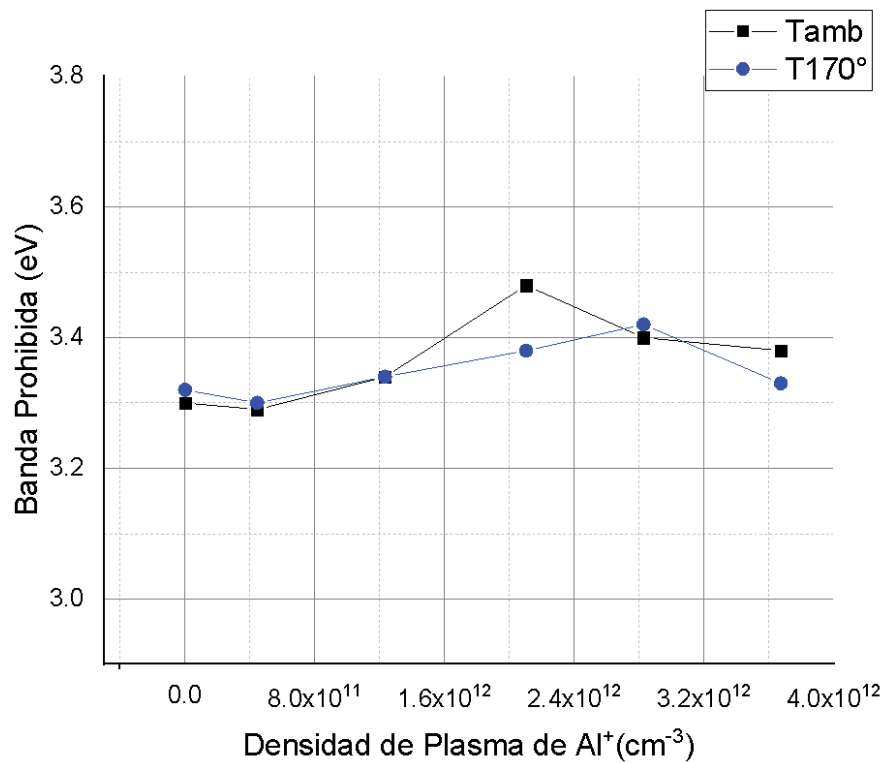


Figura 36. Comparación de la banda prohibida a Tamb y T170°C en función de la densidad de plasma de Al⁺

De igual forma se hizo para la resistividad, reportando los valores obtenidos en la tabla 11, junto con los valores de resistividad a Tamb para poder contrastarlos y analizarlos de manera grafica como se observa en a figura 37.

Tabla 11. Valores de resistividad a Tamb y a 170°C para cada densidad de plasma de Al⁺

Densidad de Plasma Al ⁺ (cm ⁻³)	Resistividad a Tamb (Ω m)	Resistividad a 170°C (Ω m)
0	0.015	2.13x10 ⁻⁶
0.4x10 ¹²	1.64x10 ⁻⁶	1.96x10 ⁻⁶
1.23x10 ¹²	1.68x10 ⁻⁶	1.83x10 ⁻⁶
2.10x10 ¹²	1.84x10 ⁻⁶	1.91x10 ⁻⁶
2.83x10 ¹²	1.77x10 ⁻⁶	1.94x10 ⁻⁶
3.67x10 ¹²	1.76x10 ⁻⁶	1.96x10 ⁻⁶

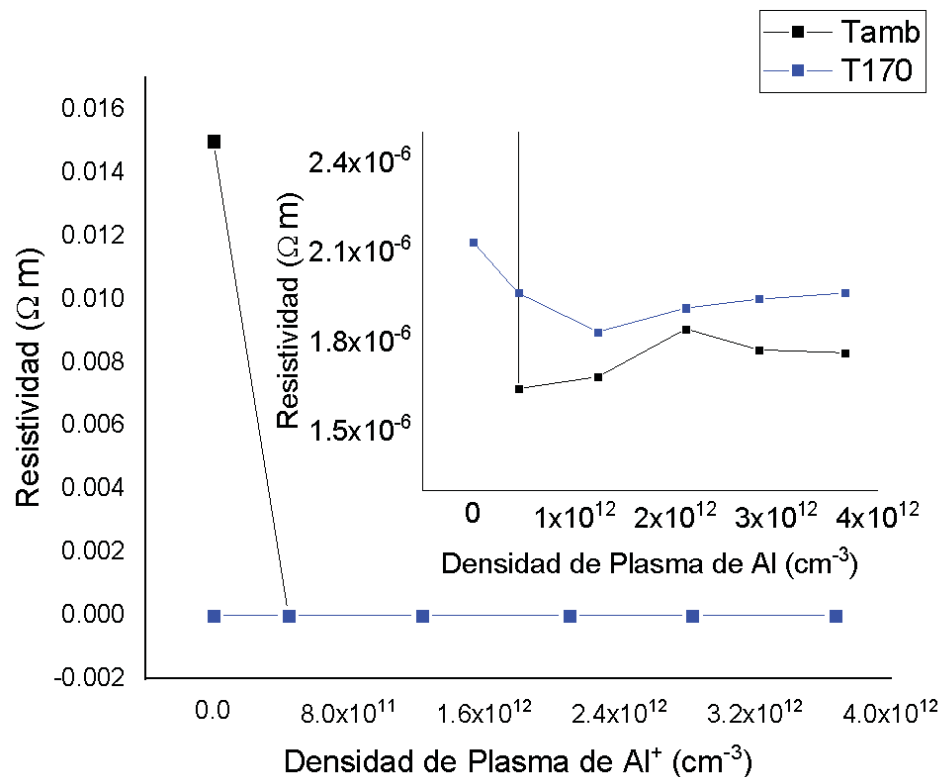


Figura 37. Comparación de la resistividad a Tamb y a 170°C en función de la densidad de plasma de Al⁺

Se observó un ligero aumento en el valor de banda prohibida, alcanzando un valor de 3.42 eV posterior al tratamiento de 170°C (figura 37) a partir del punto tres hasta el punto seis, es decir, desde la muestra tres hasta la muestra seis. Esto debido a que las muestras sufrieron un deterioro a causa del aumento de temperatura, y con ello un cambio en sus propiedades eléctricas.

En cuestión de sus propiedades eléctricas se notó de igual manera un ligero aumento en la resistividad para las películas delgadas dopadas con aluminio, pero manteniendo el orden de magnitud de $10^{-6} \Omega \text{ m}$, con ello sin afectar de una manera considerable su conductividad. Respecto a la película de óxido de zinc puro, sufrió un cambio en su conductividad, disminuyendo su resistividad de $10^{-2} \Omega \text{ m}$ hasta $10^{-6} \Omega \text{ m}$ generando impurificaciones no deseadas, además no controladas a causa del deterioro causado por la temperatura (figura 38). (15)- (16)- (14)-(19)-(25)-(26).

En lo reportado por V.Musat, et.al. (19) la resistividad más alta registrada fue de $3.2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, siendo esto $3.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$ para películas dopadas con aluminio, después de someter a las películas a un tratamiento térmico de 600°C por una hora en una atmosfera de aire, enfriando hasta 450°C, suministrando ahora gas (5% H_2 +95% N_2) por 20 min para finalmente enfriar hasta temperatura ambiente. Por otro lado, la resistividad más alta obtenida en este

tratamiento fue de $1.96 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ calentando las películas a 170°C para después enfriarlas a temperatura ambiente. Con ello, logramos registrar una menor resistividad aun después del tratamiento térmico y una mayor conductividad. (15)- (16)- (14)-(19)-(23)-(25)-(26).

Mientras que, para la película de óxido de zinc puro, et.al, Jin Ma (15) registró una resistividad de hasta $7.7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, igual a $7.7 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ después de un tratamiento térmico a 400°C por 30 min. bajo una atmosfera de hidrogeno. Junto con nuestro valor de $2.13 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$, podemos decir que obtuvimos resultados similares para esta película cuando se somete a un tratamiento térmico. (15)- (16)- (14)-(19)-(25)-(26).

7.6.2. Tratamiento a 310°C

Un segundo tratamiento se llevó a cabo a 310°C en una atmosfera de aire por una hora, con una rampa de enfriamiento a $4^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 100°C para finalmente dejarlas enfriar a temperatura ambiente. Se realizó una limpieza a las películas antes de dicho tratamiento. De igual manera se estimó las propiedades ópticas del material mediante un estudio de espectroscopía UV-Vis, el valor de banda prohibida y las propiedades eléctricas del material.

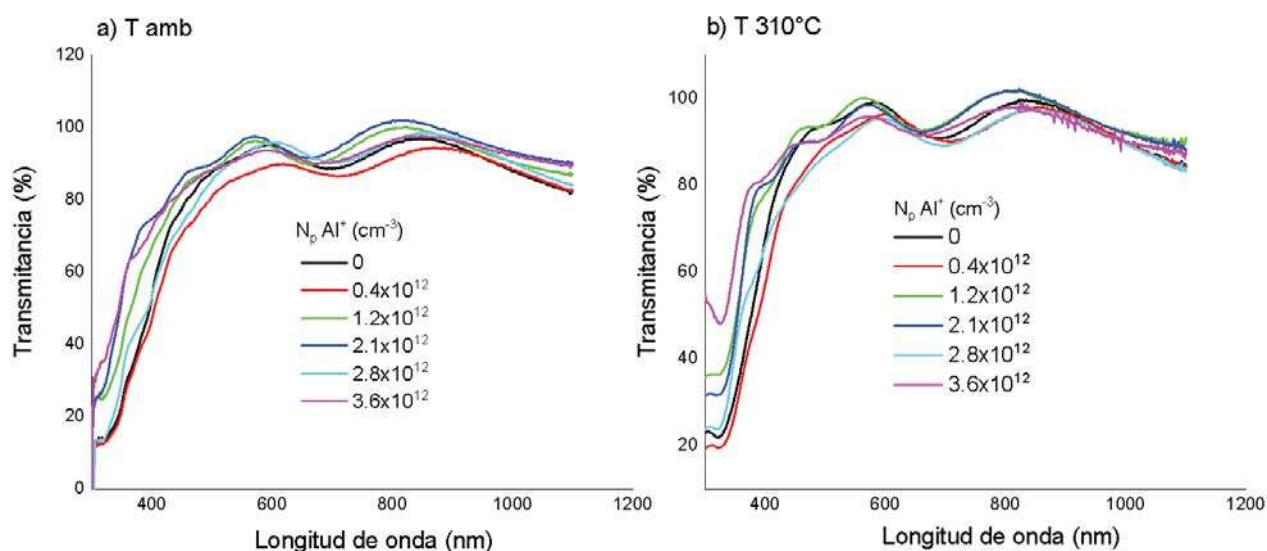


Figura 38.a) Espectro UV-Vis a T_{amb} , b) Espectro UV-Vis después de un tratamiento a 310°C en atmosfera de aire

Al igual que en el tratamiento anterior y a temperatura ambiente, las películas mantuvieron su transparencia óptica (Figura 38), con ello podemos empezar a indagar que la temperatura no está afectando a las propiedades ópticas del material, salvo la banda prohibida. Enseguida se estimó el valor de banda prohibida posterior al tratamiento y se compararon con los valores de banda prohibida a temperatura ambiente y 170°C, los cuales se muestran en la tabla 12 y su representación gráfica en la figura 39.

Tabla 12. Valores de banda prohibida a Tamb, 170°C y 310°C para cada densidad de plasma de Al⁺

Densidad de Plasma Al ⁺ (cm ⁻³)	Banda Prohibida a Tamb (eV)	Banda Prohibida a 170 °C (eV)	Band Gap a 310°C (eV)
0	3.3	3.32	3.25
0.4x10 ¹²	3.29	3.3	3.28
1.23x10 ¹²	3.34	3.34	3.33
2.10x10 ¹²	3.48	3.38	3.36
2.83x10 ¹²	3.4	3.42	3.4
3.67x10 ¹²	3.38	3.33	3.4

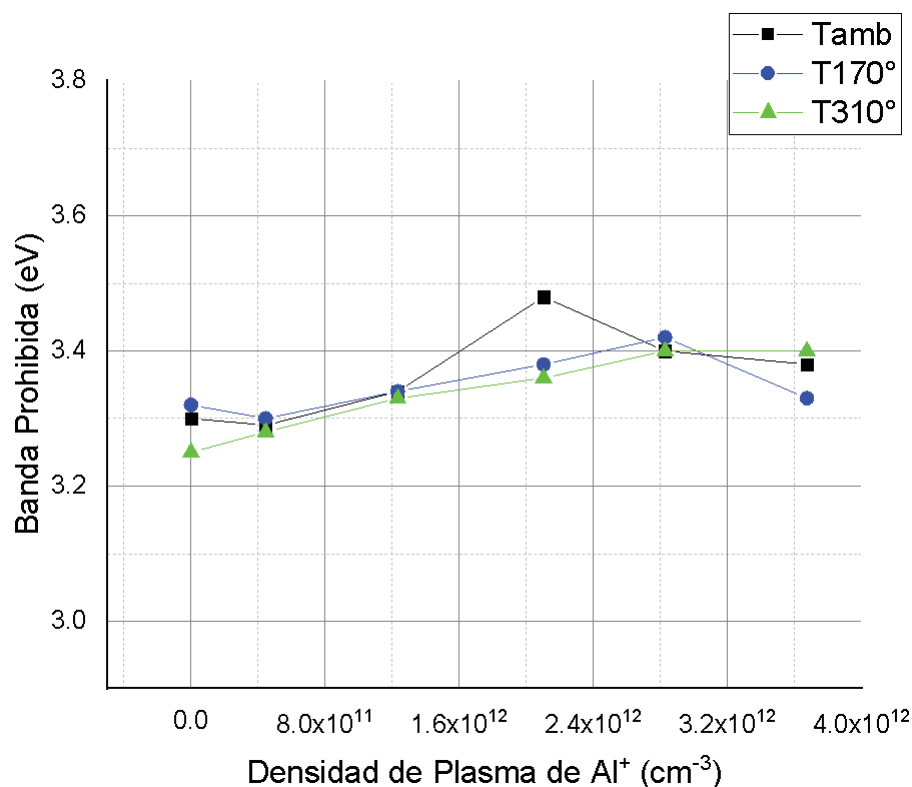


Figura 39. Comparación de la banda prohibida a Tamb, 170°C y 310°C en función de la densidad de plasma de Al⁺

Y siguiendo nuestra metodología, se estimó el valor de la resistividad después del tratamiento y se comparó con los resultados a Tamb y a 170°C, los cuales, se registran en la tabla 13 y se representan en la figura 40.

Tabla 13. Valores de resistividad a Tamb, 170°C y a 310°C para cada densidad de plasma de Al⁺

Densidad de Plasma Al ⁺ (cm ⁻³)	Resistividad a Tamb (Ω m)	Resistividad a 170°C (Ω m)	Resistividad a 310°C (Ω m)
0	0.015	2.13x10 ⁻⁶	2.01x10 ⁻⁶
0.4x10 ¹²	1.64x10 ⁻⁶	1.96x10 ⁻⁶	1.86x10 ⁻⁶
1.23x10 ¹²	1.68x10 ⁻⁶	1.83x10 ⁻⁶	1.65x10 ⁻⁶
2.10x10 ¹²	1.84x10 ⁻⁶	1.91x10 ⁻⁶	1.8x10 ⁻⁶
2.83x10 ¹²	1.77x10 ⁻⁶	1.94x10 ⁻⁶	1.79x10 ⁻⁶
3.67x10 ¹²	1.76x10 ⁻⁶	1.96x10 ⁻⁶	1.89x10 ⁻⁶

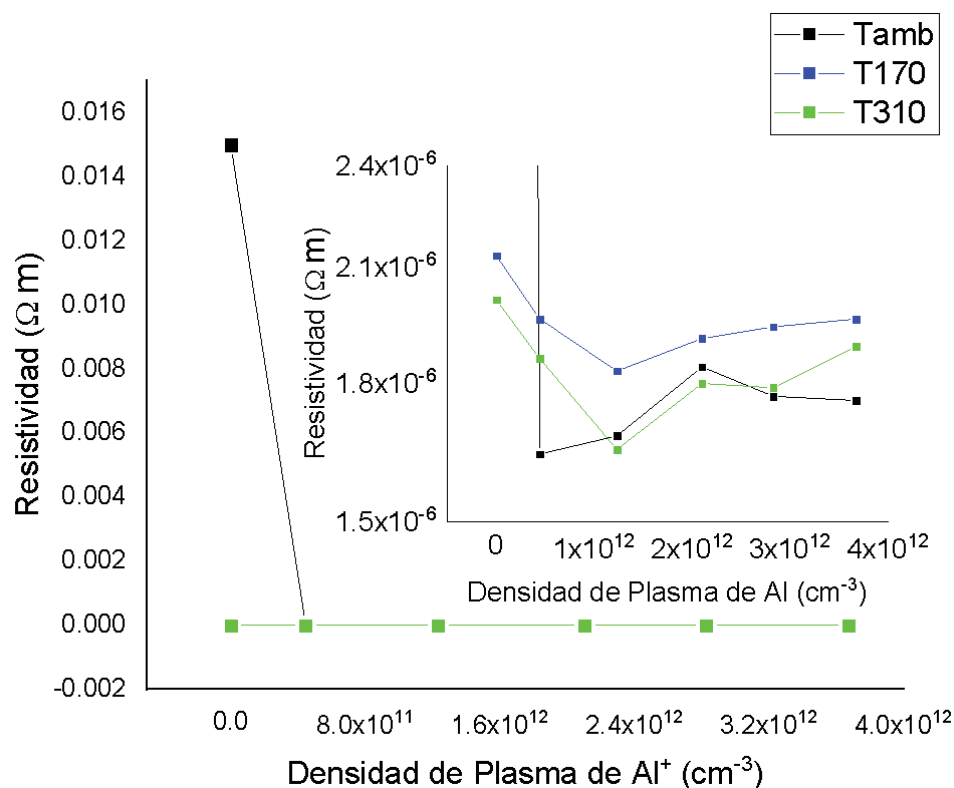


Figura 40. Comparación de la resistividad a Tamb, 170°C y a 310°C en función de la densidad de plasma de Al⁺

Se notó una disminución de la banda prohibida de hasta 3.28 eV en comparación con las demás temperaturas, esto debido a que se empezaron activar portadores de carga que no estaban activos en su momento, para el caso de la película de óxido de zinc puro se mostró una disminución de 3.32 eV hasta 3.25 eV (figura 39).

En la resistividad se muestra una disminución en comparación a 170°C y para algunas películas a Tamb (figura 39 y 40), a causa de la activación de portadores ya mencionada, junto con el deterioro sufrido a una temperatura más alta. Y siguiendo el análisis con los registros de V.Musat, et.al. (19) y nuestros resultados obtenidos después del tratamiento a 170°C comparando los valores de $3.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$ y $1.96 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$, se logró bajar ligeramente la resistividad hasta $1.65 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ a una temperatura de 310°C (figura 40). (15)- (16)- (14)- (19)-(25)-(26)

Para la muestra de óxido de zinc del valor de $7.7 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ reportado por Jin Ma, et.al.(15), nuestro valor de $2.13 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ a 170°C y junto con el valor obtenido de $2.01 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ a 310°C, podemos decir, que se mantuvo su conductividad eléctrica; pero no en el caso de banda prohibida. Esto se explica, debido a que se están formando nuevos defectos cristalinos como lo son las dislocaciones o las vacancias de oxígeno junto con impurificaciones no deseadas. (15)- (16)- (14)-(19)-(25)-(26)

7.6.3. Tratamiento a 450°C

Un tercer y último tratamiento se llevó a cabo a 450°C en una atmosfera de aire por una hora, con una rampa de temperatura a 4 °C/ min hasta llegar a la temperatura deseada con una misma rampa de enfriamiento hasta 100°C para finalmente dejarlas enfriar a temperatura ambiente. Se realizó una limpieza a las muestras antes de dicho tratamiento. De igual manera se estimó las propiedades ópticas del material mediante un estudio de espectroscopía UV-Vis, el valor de banda prohibida y las propiedades eléctricas del material.

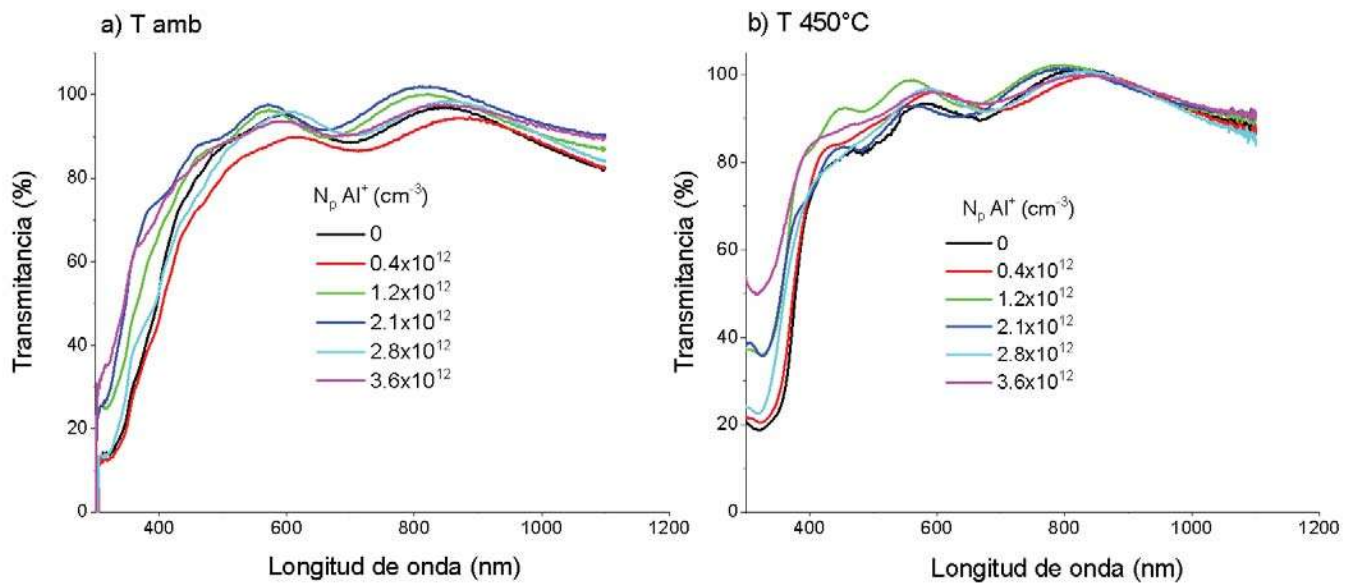


Figura 41. a) Espectro UV-Vis a T_{amb} , b) Espectro UV-Vis después de un tratamiento a 450°C en atmosfera de aire

Al igual que los demás espectros UV-Vis de las secciones anteriores (7.6.1 y 7.6.2.) se logró mantener la transparencia del material, por ende, podemos decir que la temperatura no tuvo ningún efecto en dicho parámetro (figura 41). Enseguida se estimó el valor de banda prohibida posterior al tratamiento y se compararon con los valores de banda prohibida a temperatura ambiente, 170°C , 310°C y 450°C ; Los cuales se muestran enseguida en la tabla 14 y se representan de manera grafica en la figura 42.

Tabla 14. Valores de banda prohibida a T_{amb} , 170°C , 310°C y 450°C para cada densidad de plasma de Al^+

Densidad de Plasma Al^+ (cm^{-3})	Banda Prohibida a T_{amb} (eV)	Banda Prohibida a 170°C (eV)	Banda Prohibida a 310°C (eV)	Banda Prohibida a 450°C (eV)
0	3.3	3.32	3.25	3.24
0.4×10^{12}	3.29	3.3	3.28	3.25
1.23×10^{12}	3.34	3.34	3.33	3.32
2.10×10^{12}	3.48	3.38	3.36	3.31
2.83×10^{12}	3.4	3.42	3.4	3.39
3.67×10^{12}	3.38	3.33	3.4	3.28

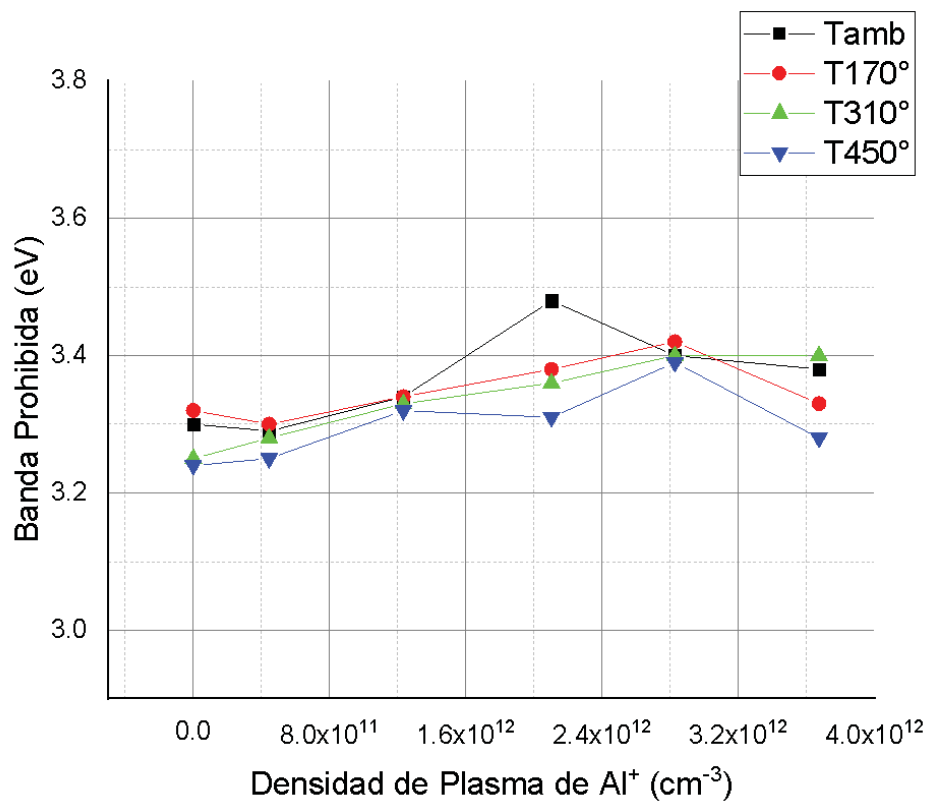


Figura 42. Comparación de la banda prohibida a Tamb, 170°C, 310°C y 450°C en función de la densidad de plasma de Al⁺

Finalmente se determinaron las propiedades eléctricas (resistividad) y compararon con el resto de los demás tratamientos térmicos como se muestra en la figura 43 y en la tabla 15, dichos valores para cada una de las temperaturas.

Tabla 15. Valores de resistividad a Tamb, 170°C, 310°C y a 450°C para cada densidad de plasma de Al⁺

Densidad de Plasma Al (cm ⁻³)	Resistividad a Tamb (Ω m)	Resistividad a 170°C (Ω m)	Resistividad a 310°C (Ω m)	Resistividad a 450°C (Ω m)
0	0.015	2.13x10 ⁻⁶	2.01x10 ⁻⁶	1.84x10 ⁻⁶
0.4x10 ¹²	1.64x10 ⁻⁶	1.96x10 ⁻⁶	1.86x10 ⁻⁶	1.69x10 ⁻⁶
1.23x10 ¹²	1.68x10 ⁻⁶	1.83x10 ⁻⁶	1.65x10 ⁻⁶	1.66x10 ⁻⁶
2.10x10 ¹²	1.84x10 ⁻⁶	1.91x10 ⁻⁶	1.8x10 ⁻⁶	1.76x10 ⁻⁶
2.83x10 ¹²	1.77x10 ⁻⁶	1.94x10 ⁻⁶	1.79x10 ⁻⁶	1.67x10 ⁻⁶
3.67x10 ¹²	1.76x10 ⁻⁶	1.96x10 ⁻⁶	1.89x10 ⁻⁶	1.95x10 ⁻⁶

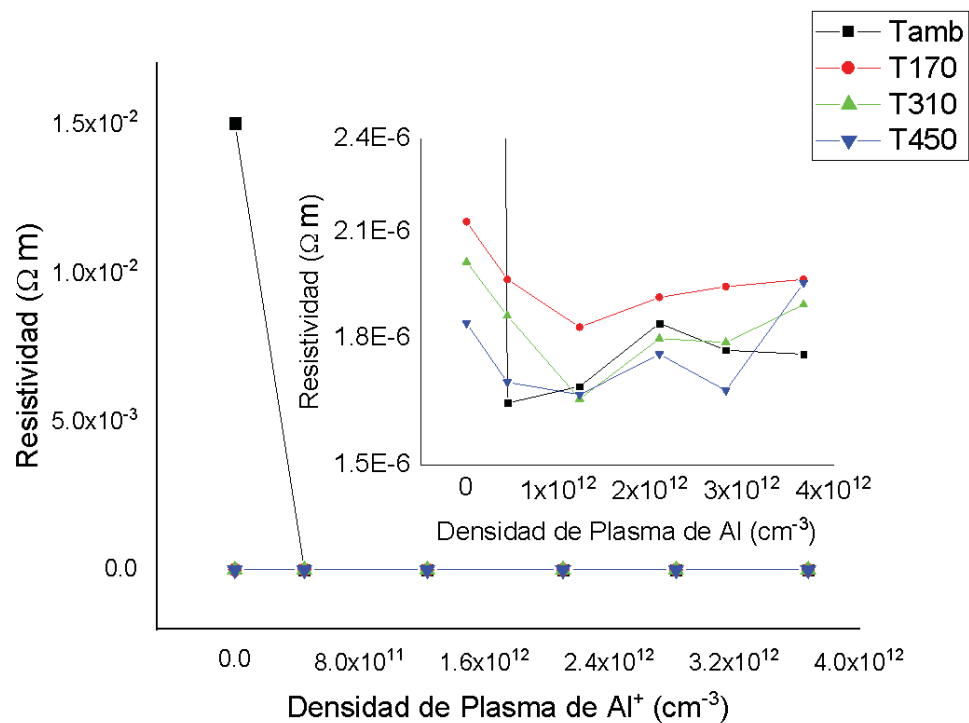


Figura 43. Comparación de la resistividad a Tamb, 170°C, 310°C y a 450°C en función de la densidad de plasma de Al⁺

En comparación con el resto de los demás tratamientos térmicos, a 450°C logramos obtener el valor de banda prohibida más bajo de 3.25 eV para las películas delgadas dopadas con aluminio, a causa de los mismos efectos ya antes mencionados en la sección (7.6.2.), pero, aun así, la tendencia de la banda prohibida no cambió, la cual es ir aumentando conforme aumenta la densidad de plasma del aluminio, sin olvidar la presencia del efecto Burstein-Moss (figura 42).

Para la resistividad, se percibió un caso similar a la banda prohibida, que fue obtener el valor más bajo de resistividad para las películas dopadas con aluminio de $1.66 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$, que es prácticamente el mismo valor de $1.65 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$; Sin embargo, se notó que hubo una ligera disminución para las películas delgadas con densidad de plasma de $2.10 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ y a $2.83 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ y con lo ya mencionado en la sección 7.6.2. volvimos a lograr un valor mucho más bajo en resistividad. A pesar de ello, se siguió registrando una disminución considerable de banda prohibida y resistividad para la película de óxido de zinc puro, debido al deterioro causado por el calentamiento. (figura 43). (15)- (16)- (14)-(25)-(26).

7.7. Influencia de la resistividad en la banda prohibida

Una vez que se estimaron todas las propiedades del material a todas las temperaturas se llevó a cabo un análisis para ver a detalle cómo era el comportamiento del band gap con respecto a la resistividad y así comprender a fondo el comportamiento de la resistividad en cada temperatura.

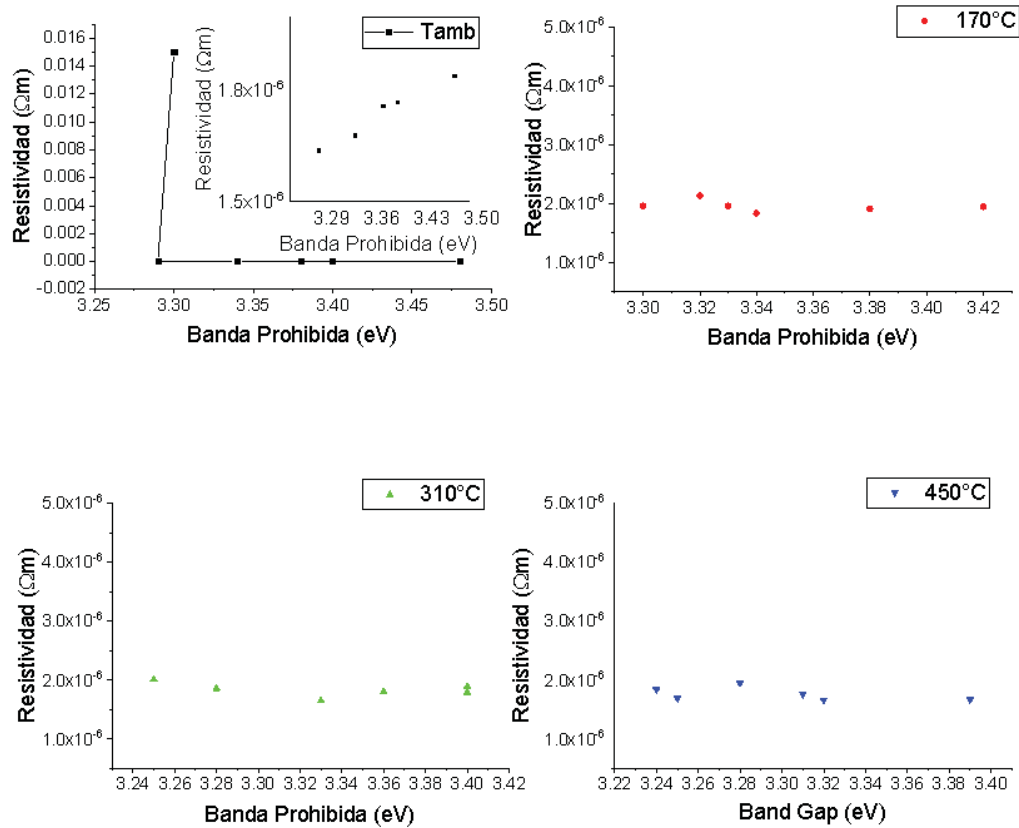


Figura 44. Influencia de la resistividad sobre la banda prohibida a Tamb, 170°C, 310°C y 450°C.

Identificamos que a temperatura ambiente se ve una clara influencia de la banda prohibida sobre la resistividad del material, mostrando que a medida que aumenta la banda prohibida aumenta la resistividad, siendo este un comportamiento típico. Mientras que para el resto de las temperaturas no hay una clara influencia de la banda prohibida hacia la resistividad, esto debido a que las muestras se deterioraron con los tratamientos térmicos, los cuales, formaron impurificaciones no deseadas, además de nuevos defectos cristalinos como son las dislocaciones y las vacancias de oxígeno. Este estudio nos permite confirmar lo ya

mencionado en cada uno de los apartados de la sección 7.6. y vale la pena la redundancia, pero tener una mejor explicación para dejar en claro los resultados reportados en esta investigación. (Figura 44) (25)-(26).

8. CONCLUSIONES

- Mediante la sonda de Langmuir se lo logró determinar los parámetros de plasma. Específicamente, a través del control de la densidad de plasma de aluminio con respecto a la del óxido de zinc, se logró manipular la incorporación de aluminio en el óxido de zinc.
- Por medio de la técnica de ablación laser se logró la incorporación atómica de aluminio adecuada en el material matriz óxido de zinc. Gracias al control sobre la densidad de plasma de aluminio y de óxido de zinc se lograron incorporar las cantidades necesarias de aluminio, que en términos de la impurificación o dopaje (para lograr un óxido de zinc tipo n) se requieren pequeñas cantidades de aluminio inferiores al 5 at%. Manteniendo, a pesar de esta impurificación una alta transparencia óptica similar a la del óxido de zinc puro.
- Los resultados indican que para las menores concentraciones de aluminio se lograron las menores resistividades eléctricas, y a medida que la incorporación de aluminio iba aumentando, aumentaba también proporcionalmente la banda prohibida. Al comparar la banda prohibida con resistividad eléctrica se nota claramente que la disminución en la banda prohibida genera una disminución en la resistividad eléctrica, efecto típico de la impurificación en los materiales semiconductores. Al incrementar a la incorporación de aluminio se percibió el efecto Burstein- Moss alterando el comportamiento de la banda prohibida.
- Se reportó la mayor resistividad eléctrica en la muestra de óxido de zinc puro a temperatura ambiente (tal cual salió del depósito) reportando un valor de $10^{-2} \Omega \text{ m}$, mientras que las muestras con densidad de plasma de aluminio hicieron que este valor disminuyera hasta $10^{-6} \Omega \text{ m}$, aumentando así su conductividad eléctrica, siendo este

un efecto común a la hora de llevar a cabo una impurificación con algún metal conductor.

- Se realizaron tres tratamientos térmicos de 170°, 310°C y 450°C. Incluso para el tratamiento a la menor temperatura se nota claramente el deterioro de las propiedades eléctricas. En la figura 44 se aprecia que la relación banda prohibida versus resistividad eléctrica ya no es proporcional como si lo fue para las películas sin tratamiento térmico (tal cual como salieron del depósito). Este deterioro de la relación banda prohibida – resistividad eléctrica, puede ser debido a que estas temperaturas son suficientes para lograr otros defectos como aumento en las vacancias de oxígeno o bien la alteración de otras como las dislocaciones, cualquiera de los casos, puede explicar la alteración de la resistividad eléctrica independiente del cambio que puede provocar en la banda prohibida.
- Se observó una disminución de la resistividad en la muestra del óxido de zinc puro, a la hora de que se les sometió a los tres tratamientos térmicos, debido al deterioro que sufrió la muestra llegando a tener un valor de resistividad similar a las muestras dopadas con aluminio como se aprecia en la tabla 16, esto causado por la activación de impurificaciones no deseadas de manera no controlada y la formación de nuevos defectos cristalinos, como son las vacancias de oxígeno.

BIBLIOGRAFÍA

1. Jr, William D. Callister. Ciencia e Ingeniería de Materiales. Barcelona : Reverté, 2016.
2. Rodriguez, Marisol Alonso. Desarrollo de películas de óxido de zinc para celdas fotovoltaicas. Tesis. Boca del Río, Veracruz, México : s.n., 2014. pág. 102.
3. MEDICIÓN DE LA BANDA PROHIBIDA DEL SILICIO. .al, Amador Ana.et. Departamento de física, Universidad de Buenos Aires, pág. 5.
4. Nanostructure Zinc Oxide with Cobalt Dopant by PLD for Gas Sensor Applications.A.A. Yousif, et.al. 2, 2012, JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS, Vol. 4, pág. 02007(6pp).
5. Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile. Hans-Ulrich Krebs, et.al. 2003, ResearchGate, pág. 14.
6. CHAPTER 3 . PULSED LASER DEPOSITION OF OXIDES.
7. Rocha, Jose Fernando Martínez. Obtención de Recubrimientos Mediante Ablación Láser a bajo Vacío. Tesis de Maestría. Cd. Altamira, Tamaulipas, México : s.n., 2015. pág. 85.
8. Use diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. et.al, A. Escobedo Morales. 18-22, Puebla : Revista mexicana de física , 2007, Vol. 53.
9. Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered. Sabiu Said Abdullahi, et.al. 241-246, s.l. : Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics, 2016, Vol. 35.
10. Orea, Jairo Enrique Moreno. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE BRECHA. Puebla : s.n., 2018.
11. et.al, Miccoli. systems, The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic. 223201, Hannover, Germany : Journal of Physics, 2015, Vol. 27.
12. ZnO thin films grown at different plasma energies by the laser ablation of metallic Zn with a 532 wavelength. J.A. Guerrero, et.al. Guadalajara, México : Materials Research Express, 2020, Vol. 7.
13. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. B.E. Sernelius et.al.17, s.l. : PHYSICAL REVIEW B, 1988, Vol. 37.
14. Mujdat Caglar et.al. film, Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin. 4491-4496, Eskişehir, Turquía : ELSEVIER, 2009, Vol. 255.
15. Preparation and characterization of ZnO films by an evaporating method. Jin Ma, et.al.1, Jinan, China : American Vacuum Society, 1994, Vol. 13.

16. Heat Treatment Effects of ZnO:Al Thin Films Prepared by Facing-Target-Type Sputtering Method. Ryosuke Konishim, et.al. 3, Koyoma : Japanese Journal of Applied Physics, 1991, Vol. 30.
17. Improvement of the thermal and chemical stability of Al doped ZnO films. I.H.Kim, et.al. 241-245, Seoul : Springer Science, 2006, Vol. 17.
18. Dagang Miao, et.al. films, Effect of heat treatment on infrared reflection property of Al-doped ZnO. 163-168, Hong Kong : ELSEVEIR, 2014, Vol. 127.
19. Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO:Al thin films. V.Musat, et.al. 219-222, Caparica, Portugal : ELSEVIER, 2006, Vol. 502.
20. Effect of heat treatment on microstructure and transparent conducting properties of sol-gel. J.L. Chen, et.al. 1, Hunan, China : s.n., 2010, Vol. 26.
21. Influence of the Zn plasma kinetics on the structural and optical properties of ZnO thin films grown by PLD. J.A. Guerrero de Leon, et.al. 475, Guadalajara, Mexico : SN Applied Sciences, 2019, Vol. 1.
22. Effect of the Cu plasma density on ZnO:Cu thin films grown by PLD. J.A. Guerrero de Leon, et.al. Guadalajara, Mexico : Material Research Express, 2018, Vol. 5.
23. Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications. Y. Ammaih, et.al. 229-234, Mohammedia, Morocco : Springer, 2013, Vol. 46.
24. Effect of annealing parameters on optoelectronic properties of highly. Gaurav Malik et.al. 200-213, Roorke : ELSEVIER, 2018, Vol. 100.
25. Study of oxygen Vacancies' influence on the lattice parameter in ZnO thin films. Xinyi Li, et.al. 25-28, Hefei : ELSEVIER, 2012, Vol. 85.
26. Lin Qi, et.al. performance, Post- annealing induced oxygen vacancy mediated non-polar ZnO films with excellent opto-electronic. 8388-8394, Shenyang : ELSEVIER, 2019, Vol. 45.
27. Microstructural, optical and electrical properties of annealed ZnO:Al thin films. C. Charpentier, et.al. 424-429, Courbevoie : ELSEVIER, 2013, Vol. 531.
28. Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique. Rozati, S.M. 319-322, Rasht : ELSEVIER, 2007, Vol. 58.
29. Effects of thermal treatment on Crystallographic and Electrical Properties of Transparent Conductive ZnO films Deposited by Spin-Spray Method. Jeong Soon Hong, et.al. 110108, Yokohama : Japanese Journal of Applied Physics , 2013, Vol. 52.
30. Highly Transparent and Conductive ZnO:Al thin films from a low temperature Aqueous Solution Approach. Harald Hagendorfer, et.al. 632-636, Zurich : ADVANCED MATERIALS, 2014, Vol. 26.

31. Kenneth A. Robinson, et.al. Analisis Instrumental. Madrid : Prentice Hall, 2001.
32. Optical and electrical properties of ZnO:Al thin films synthesized by. X.Q. Gu, et.al. 2011, ELSEVIER, Vol. 14, págs. 48-51.
33. Investigation of aluminum doping on structural and optical. M. N. H. Mia1, et.al. 2020, Springer, Vol. 162, págs. 1-12.
34. Effect of aluminium doping on structural and gas sensing properties of zinc oxide. Satish S. Badadhe, et.al. 2011, ELSEVIER, Vol. 156, págs. 943-948.